

УДК 547.461.2+547.599

ПОЛУЧЕНИЕ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЭФИРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

М.К.Мамедов, Ф.С.Керимова

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Мамедалиева НАН Азербайджана

fax_8181@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2015

Изучены реакция термического присоединения бицикло[2.2.1]гепт-2-ена и его 5-метилзамещенного производного с щавелевой кислотой, а также реакция этерификации полученного моноэфира насыщенными спиртами C_2-C_6 с образованием соответствующих диэфиров щавелевой кислоты. Синтезированные сложные диэфиры обладают приятным бальзамическим запахом и могут быть использованы в качестве компонента для приготовления синтетических душистых веществ.

Ключевые слова: бицикло[2.2.1]гепт-2-ен, 5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен, щавелевая кислота, насыщенные спирты.

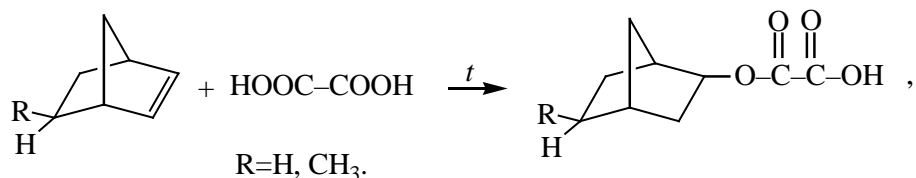
Известно получение диэфиров бициклических диолов монокарбоновых насыщенных (C_1-C_5) и ненасыщенных (мет)акриловых кислот, которые являются новыми соединениями в парфюмерной промышленности и мономерами для получения полимерных продуктов [1–4].

В настоящем исследовании разработан двухстадийный способ получения новых бициклических диэфиров. В первой стадии проведены реакции присоединения щавелевой кислоты (ЩК) к бицикло[2.2.1]гепт-2-ену (БЦГ) и 5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-

ену (МБЦГ). Во второй стадии полученные бициклогептиловый эфир щавелевой кислоты (БЦГЭЩК) и его 5-метилзамещенное производное (5-МБЦГЭЩК) подвергали этерификации насыщенными спиртами C_2-C_6 в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 Н-формы.

Экспериментальная часть

Установлено, что ЩК термически присоединяется к БЦГ, и в результате образуется бициклогептиловый эфир щавелевой кислоты (БЦГЭЩК) по схеме:



Синтез БЦГЭЩК и 5-МБЦГЭЩК проводили в автоклаве в присутствии растворителя (CCl_4). Продукты реакции перегоняли сначала при атмосферном давлении для удаления непрореагировавших исходных соединений и растворителя, а затем – под вакуумом для выделения целевых продуктов.

Реакция этерификации была проведена на установке Дина–Старка при 80–85⁰С в присутствии бензола в качестве растворителя до прекращения выделения образовавшейся в результате реакции воды.

Состав и степень чистоты синтезированных соединений определены с помощью

ГЖХ-анализа на хроматографе ЛХМ-8МД (длина колонки – 1.5 м, жидкая фаза – 10% полиэтиленгликольсукцината на сферохроме, температуры испарителя, колонки и детектора – 250, 180, 120⁰С соответственно, ток детектора – 120 мА, скорость газоносителя гелия – 50 мл/мин.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20, спектры ЯМР ¹H и ¹³C – на приборе "Bruker AV 300" на частоте 300 мГц. В качестве растворителя использован ацетон-d₆.

Для получения высокого выхода продукта нами изучено влияние различных параметров – температуры реакции в интерва-

ле 100–170⁰С, мольного соотношения БЦГ:ЩК от 0.5:1 до 2.5:1 и продолжительности реакции от 1 до 6 ч – на выход целевого продукта – моноэфира.

В табл. 1 показано влияние температуры на выход БЦГЭЩК.

Таблица 1. Влияние температуры на выход БЦГЭЩК

Температура, °С	Исходные соединения, г		Выход БЦГЭЩК	
	БЦГ	ЩК	г	%
110	94	90	62.1	33.8
130	94	90	94.5	51.4
150	94	90	121.8	66.2
170	94	90	73.6	40.0

Как видно из полученных данных, выход моноэфира сильно зависит от температуры. При повышении температуры от 110 до 150⁰С выход моноэфира резко увеличивается от 33.8 до 66.2%, а дальнейшее ее повышение приводит к уменьшению выхода продукта до 40.0%. Поэтому оптимальной температурой считали 150⁰С. При этом выход моноэфира щавелевой кислоты составил 66.2%.

При найденной оптимальной температуре было изучено влияние мольного соотношения БЦГ:ЩК. Результаты полученных данных представлены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость выхода БЦГЭЩК от мольного соотношения БЦГ и ЩК (T=150⁰С)

Исходные соединения, г		Мольное соотношение БЦГ:ЩК	Выход БЦГЭЩК	
БЦГ	ЩК		г	%
47	90	0.5:1	44.4	48.3
141	90	1.5:1	191.8	69.5
188	90	2:1	291.4	79.2
235	90	2.5:1	367.0	79.8

Как видно, при мольном соотношении 2:1 наблюдается наибольший выход продукта,

равный 79.2%. Дальнейшее увеличение этого параметра приводит к незначительному повышению выхода БЦГЭЩК. Поэтому оптимальным соотношением считали 2:1.

При изучении влияния продолжительности опыта от 1 до 6 ч было установлено, что максимальный выход БЦГЭЩК образуется в течение 4 ч (табл. 3). Результаты исследования показали, что выход БЦГЭЩК составил 90%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к снижению выхода целевого продукта до 82.0%.

Таблица 3. Зависимость выхода моноэфира от продолжительности реакции

Продолжительность, ч	Исходные соединения		Получено БЦГЭЩК	
	БЦГ	ЩК	г	%
1	188	90	167.8	45.6
2	188	90	222.2	60.4
3	188	90	289.9	78.8
4	188	90	331.2	90.0
5	188	90	313.5	85.2
6	188	90	301.7	82.0

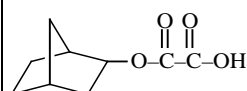
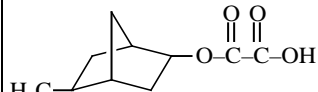
Таким образом, найдены оптимальные условия реакции:

мольное соотношение БЦГ:ЩК 2:1
 температура 150⁰С
 продолжительность 4 ч
 выход 90.0%

При найденных оптимальных условиях синтеза БЦГЭЩК проводили также реакцию присоединения щавелевой кислоты к 5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ену, в результате которой получен МБЦГЭЩК.

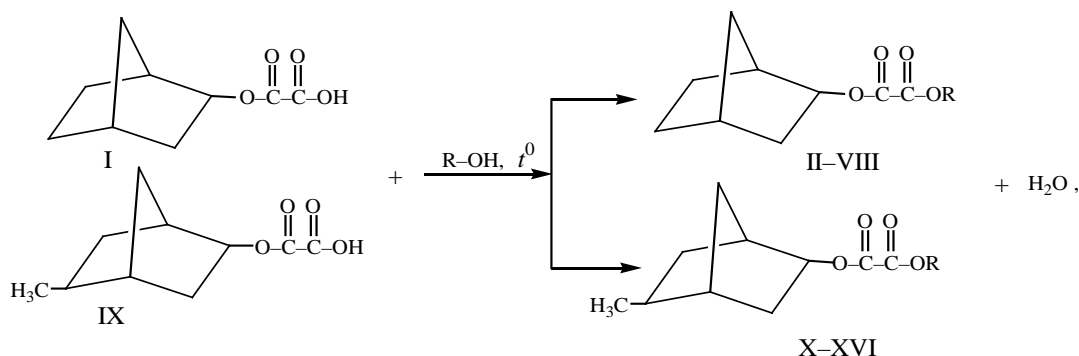
Определены физико-химические константы БЦГЭЩК и 5-МБЦГЭЩК, которые представлены в табл. 4.

Таблица 4. Физико-химические константы синтезированного БЦГЭЩК, 5-МБЦГЭЩК

Строение соединений	Мол. масса	T _{кип} , °С/10 мм рт.ст.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Выход, %
	184.19	99–100	1.0418	1.4690	90.0
	198.22	109–110	1.0192	1.4725	89.5

С целью получения диэфиров, как отмечалось выше, проведены реакции этерификации полученных БЦГЭЩК и его 5-метил-

замещенного производного насыщенными спиртами C₂-C₆ в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 Н-формы по схеме:



R=C₂H₅ (II, X), n-C₃H₇ (III, XI), i-C₃H₇ (IV, XII), n-C₄H₉ (V, XIII), i-C₄H₉ (VI, XIV), n-C₅H₁₁(VII, XV), n-C₆H₁₃(VIII, XVI).

Структура и физико-химические константы синтезированных диэфиров приведены в табл. 5 и 6.

Структуры полученных моно- и диэфиров доказаны с помощью методов ИКС и ЯМР.

На рисунке представлен ИК-спектр бицикло[2.2.1]гепт-2-илового эфира щавелевой кислоты.

В ИК-спектре наблюдаются следующие полосы поглощения: область 1050 см⁻¹ соот-

ветствует деформационному колебанию гидроксильной группы; 1302, 1357, 1443, 2956 см⁻¹ – деформационному и валентному колебаниям С-Н-связи в СН-, СН₂-группах; С-О-связь эфирной группы проявляется в области 1164 см⁻¹, а карбонильных групп СО, СО – при 1717, 1740 см⁻¹.

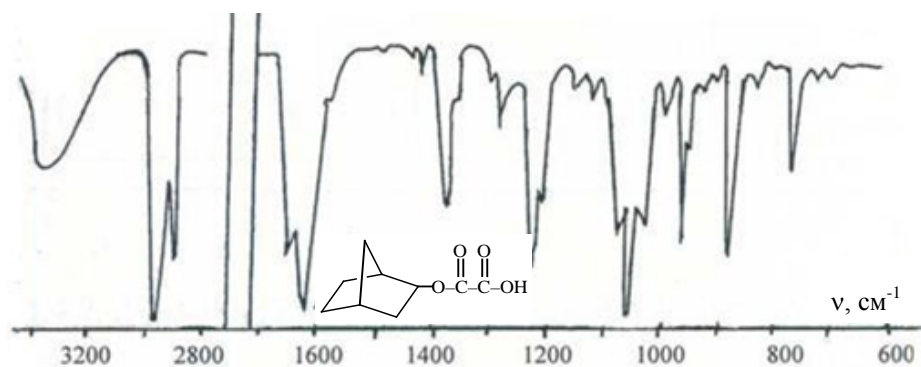
В табл. 7 приведен химический сдвиг спектров ЯМР ¹Н полученного бицикло[2.2.1]гепт-2-ил этилового диэфира щавелевой кислоты (БЦЭГДЩК).

Таблица 5. Условия проведения синтеза и физико-химические константы БЦГДЭЩК

Взято, г		Получено				
БЦГЭЩК	Спирт	№ диэфиров	T _{кип} , °C/5мм рт.ст.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Выход, %
92	23	II	69–70	1.1428	1.4938	91.0
92	30	III	79–80	1.1380	1.4994	90.5
92	30	IV	73–74	1.1401	1.4982	89.9
92	37	V	89–90	1.0670	1.5029	87.1
92	37	VI	74–75	1.0981	1.5019	87.8
92	44	VII	100–102	1.0441	1.5045	86.5
92	51	VIII	119–121	1.0403	1.5186	85.6

Таблица 6. Условия проведения синтеза и физико-химические константы 5-МБЦГДЭЩК

Взято, г		Получено				
5-МБЦГЭЩК	Спирт	№ диэфиров	T _{кип} , °C/5мм рт.ст.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Выход, %
99	23	X	81–82	1.1100	1.5048	91.0
99	30	XI	89–90	1.1020	1.5081	90.0
99	30	XII	78–79	1.0116	1.5086	89.1
99	37	XIII	100–101	1.0404	1.5101	90.6
99	37	XIV	95–96	1.0091	1.5008	89.0
99	44	XV	115–116	1.0011	1.5185	92.0
99	51	XVI	125–127	0.9981	1.5201	92.5



ИК-спектр бицикло[2.2.1]гепт-2-илового эфира щавелевой кислоты.

Таблица 7. Спектр ЯМР ¹H БЦГДЭЩК

Строение диэфира	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д.
	1.0–1.41 д (8H, CH ₂) 2.20–2.22 м (2H, 2CH) 4.60 д (1H, CH) 3.38 д (2H, CH ₂) 4.20 т (3H, CH ₃)

Физико-химические константы исходных соединений совпали с литературными данными [5–7].

Синтезированные сложные диэфиры являются вязкими жидкими продуктами с бальзамическим запахом, которые могут быть использованы в качестве компонентов для приготовления синтетических душистых веществ.

Список литературы

1. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. Синтез уксусно-(мет)акриловых диэфиров норборнан-2,5-диола и 2-гидроксинонб-5-ил-метанола // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 11. С. 1846–1849.
2. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Керимова Ф.С., Исмаилова Дж.Г. Синтез диэфиров присоединением кислот к ацетокси- и ацетоксиметилбициклопентену // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2010. Т. 11. № 3. С. 245–250.
3. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. Синтез диэфиров оксикислот метилбициклопентана // Азерб. хим. журн. 2011. № 4. С. 132–135.
4. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Махмудова Е.Г., Гаджиев О.Ш. Синтез октилоксикарбонилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил(мет)акрилатов // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 3. С. 441–445.
5. Мамедов М.К. Непрерывный процесс получения 5-метилнорборнена // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 3. С. 350–354.
6. Fluka Chemika-BioChemika. 1993/94. P. 179.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 1978. С. 376.

OKSALAT TURŞUSUNUN BİTSİKLİK DİEFİRLƏRİNİN ALINMASI

М.К.Мəmmədov, F.S.Kərimova

Bitsiklo[2.2.1]hept-2-enə və onun 5-metiləvzəli törəməsinə oksalat turşusunun termiki yolla birləşdirilməsi, həmçinin alınmış monoefirin doymuş C₂–C₆ spirtlərlə efirləşmə reaksiyaları öyrənilmiş və nəticədə müvafiq oksalat diefirləri alınmışdır. Sintez olunmuş mürəkkəb diefirlər xoş iylidir və sintetik ətirli maddələrin hazırlanmasında komponent kimi istifadə oluna bilər.

Açar sözlər: bitsiklo[2.2.1]hept-2-en, 5-metilbitsiklo[2.2.1]hept-2-en, oksalat turşusu, doymuş spirtlər.

PREPARATION OF BICYCLIC DIESTERS OF OXALIC ACIDS

М.К.Mamedov, F.S.Kerimova

The reaction of thermal addition of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene and its 5-methyl substituted derivative with oxalic acid and the reaction of esterification of the obtained monoester with C₂–C₆ saturated alcohols to form the corresponding diesters of oxalic acid have been studied. Synthesized diesters have a pleasant balsamic odor and can be used as a component for the preparation of synthetic fragrances.

Keywords: bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, oxalic acid, saturated alcohols.