

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛКОКСИКАРБОНИЛНОРБОРН-2-ИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ

В. С. Кадырлы, М. К. Мамедов, М. Д. Ибрагимова, Дж. Г. Исмаилова

Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева

Поступила в редакцию 8.05.2019 г.

Аннотация. В данной статье изложены результаты исследований по синтезу новых бициклических акриловых мономеров который осуществлялся в два этапа. На первом этапе изучены реакции [4+2]-циклоприсоединения циклопентадиена с алкилакрилатами с различной длиной алкильного фрагмента (C_1-C_5) с применением в качестве исходного компонента дициклопентадиена. В ходе экспериментов было установлено, что выход целевых продуктов с ростом длины указанного алкильного фрагмента от CH_3 до C_5H_{11} полученных 5-алкоксикарбонилнорборн-2-енов снижается с 94 % до 65.4% масс в расчете на дициклопентадиен. Была проведена термическая изомеризация полученной смеси эндо- и экзо-соединений в экзо-изомер, максимальное превращение которого достигается за 2 часа при $200^\circ C$. На втором этапе проведено каталитическое присоединение акриловых кислот к синтезированным 5-алкоксикарбонилнорборн-2-енам в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и осуществлен синтез новых представителей- акриловых мономеров, диэфиров оксикислот норборнана. Изучено влияние различных факторов на процесс присоединения: температуры реакции, мольного соотношения исходных компонентов, количества катализатора, продолжительности реакции и определены оптимальные условия реакции позволяющие достижения максимального выхода (72.2 %) бициклических акриловых диэфиров (мольное соотношение исходных компонентов 1:1.5, количество $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 0.15 мас %, $80^\circ C$ и продолжительность процесса 4 ч.). Идентификация синтезированных соединений проводилась методом ИК-, ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии. Далее была исследована реакция радикальной полимеризации 5-этоксикарбонилнорборн-2-ил-акрилата в массе и в растворе метилэтилкетона с использованием в качестве радикального инициатора ди-трет-бутилпероксида. Процесс осуществлен при $140^\circ C$ в течение 3 ч с достижением максимального выхода полимера при количестве 0.1 мас% инициатора. Полученный полимерный продукт характеризовался молекулярной массой 10000-12000. Покрытие на основе синтезированного полимера, полученного методом налива имело гладкую, прозрачную поверхность без дефектов и характеризовалось достаточно высокой твердостью, эластичностью, адгезионной прочностью и прочностью на удар. На основании проведенных исследований и характеристик полученного гомополимера можно сделать предположение о возможности использования таких полимеров в качестве покрытий.

Ключевые слова: реакционноспособный мономер, дициклопентадиен, алкоксикарбонилнорборн-2-илакрилат.

Химия ненасыщенных напряженных циклических соединений является предметом неослабевающего интереса исследователей, что обусловлено высокой реакционной способностью такого рода соединений [1–3]. Это в полной мере относится к производным ряда норборнена, характеризующимся комплексом свойств, интересных в фундаментальном и прикладном отношении. Высокая энергия напряжения придает соединениям указанного типа повышенную активность в реакциях, протекающих по различным механизмам, в

сравнении с открытоцепными аналогами или менее напряженными гомологами [4–7].

Интерес к изучению превращений соединений норборненового ряда особенно возрос после того, как были разработаны достаточно эффективные методы их синтеза [8–10]. Что касается химии норборнена и его функционально замещенных производных, то она имеет богатую историю исследований реакции присоединения, димеризации, полимеризации и др.

Открытие новых реакций, разработка эффективных катализаторов, развитие сырьевой базы, необходимость поиска новых материалов с важ-

© Кадырлы В. С., Мамедов М. К., Ибрагимова М. Д., Исмаилова Дж. Г., 2020

ными для практического использования свойствами являются факторами и движущей силой научного и прикладного интереса к химии норборненов в настоящее время. Появление методов получения функционально замещенных норборненов, особенно акриловых мономеров на базе нефтехимического сырья стало важной основой для научных исследований, направленных на прикладное использование указанных напряженных структур [11-13].

В значительной степени интерес к норборнилсодержащим акрилатам обусловлен тем, что они являются активными мономерами, способными полимеризоваться по различным механизмам [14-16]. Норборнилакрилаты обладают очень высокой прозрачностью в диапазоне видимого спектра, хорошими механическими и пленкообразующими свойствами, высокими температурами стеклования, а также адгезионными свойствами. Поэтому синтез новых мономеров данного типа и получение из них полифункциональных полициклических полимеров являются важной задачей современной полимерной химии [17-20]. Целью настоящей работы является получение новых бициклических акриловых мономеров и подтверждение их реакционной способности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Состав и чистоту синтезированных бициклических моно- и диэфиров определяли с помощью ГЖХ на хроматографе [длина колонки – 1.5 м, жидкая фаза – 10.0% полиэтиленгликольсукцината на сферохроме, температура колонки, детектора и испарителя – 140–150, 180–200 и 220–230 °С соответственно, ток детектора – 120 мА, скорость газа-носителя (гелий) – 45 мл/мин].

ИК спектры снимали на спектрометре «ALPHA IQ FURYE» (фирма «Bruker», Германия) в диапазоне чисел 600-4000 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе Bruker AV-300 на частоте 300 МГц. В качестве растворителя использовали ацетон-*d*₆.

Синтез соединений 7–11 проводили в автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали.

5-Метоксикарбонилнорборн-ен (7). Смесь 66.0 г дициклопентадиена, 129 г метилакрилата, 0.66 г катализатора нано-TiO₂ и 0.066 г гидрохинона нагревали при 185 °С в течение 3 ч. Вакуумной перегонкой выделяли 102.46 г (94%) соединения 7. Спектр ИК (ν, см⁻¹) 1200-1210 (C-O-C), 1380 (CH₃), 1460 (CH₂), 1640 (CH=CH-), 1730 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д. J, Гц): 1.70-1.92 (4H, м,

2CH₂), 2.40-3.50 (2H, м, 2CH), 2.90 (1H, д, CH, J 4.6 Гц), 3.58 (3H, с, CH₃), 6.54-6.00 (2H, д, 2CH=, J 5,8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δс, м.д.: 174.5 (C⁸), 135.9 (C²), 42.6 (C¹), 129.3 (C³), 35.92 (C⁴), 36.57 (C⁷), 43.0 (C⁵), 29.0 (C⁶), 52.3 (C⁹).

5-Этоксикарбонилнорборн-ен (8). Получали аналогично. Выход 103.82 г (89,5 %) . Спектр ИК (ν, см⁻¹) 1200-1210 (C-O-C), 1380 (CH₃), 1460 (CH₂), 1640 (CH=CH-), 1730 (C=O), 3000(CH): Спектр ЯМР ¹H(δ, м.д. J, Гц): 1.27 (3H, т, CH₃, J 5.8 Гц), 1.70-1.92 (4H, м, 2CH₂), 2.40-3.50 (2H, м, 2CH), 2,90 (1H, д, CH, J 4.6 Гц), 4.8 (2H, к, CH₂, J 5.8 Гц), 6.54-6.00 (2H, д, 2CH=, J 5.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (δс, м.д.): 174.5 (C⁸), 135.9 (C²), 42.6 (C¹), 129.3 (C³), 35.92 (C⁴), 36.57 (C⁷), 43.0 (C⁵), 29.0 (C⁶), 61.6 (C⁹), 14.1 (C¹⁰).

Каталитическое присоединение акриловых кислот к соединениям 7–11 осуществляли в емкостном аппарате, снабженном механической мешалкой и термометром. После окончания реакции с целью удаления катализатора из реакционной массы ее промывали дистиллированной водой, сушили безводным MgSO₄ и вакуумной перегонкой выделяли целевой продукт.

5-Метоксикарбонилнорборн-илакрилат (14). Смесь 253 г соединения 7, 108 г акриловой кислоты 0.162 г BF₃·O(C₂H₅)₂, 0.11 г гидрохинона нагревали при 80 °С в течение 4 ч. Вакуумной перегонкой выделяли 234.65 г (72.2%) соединения 14. Спектр ИК (ν, см⁻¹): 1200-1210 (C-O-C), 1380 (CH₃), 1460 (CH₂), 1730 (C=O), Спектр ЯМР ¹H(δ, м.д. J, Гц): 1.61-2.11 (6H, м, 3CH₂), 2.10-2.47 (2H, м, 2CH), 2.53 (1H, д, CH, J 4,6 Гц), 3.58 (3H, с, CH₃), 3.81 (1H, д, CH, J 4,6 Гц), 5.34-6.13 (2H, м, CH₂=), 6.25 (1H, с, CH=). Спектр ЯМР ¹³C (δс, м.д.): 174.5 (C⁸), 44.7 (C²), 40.6 (C¹), 30.7 (C³), 40.8 (C⁴), 36.57 (C⁷), 46.0 (C⁵), 30.6 (C⁶), 52.3 (C⁹), 174.7 (C¹⁰), 141.2 (C¹¹), 97.4 (C¹²).

5-Метоксикарбонилнорборн-илметакрилат(19). Смесь 253 г соединения 7, 129 г метакриловой кислоты, 0.2 г катализатора BF₃·O(C₂H₅)₂ и 0.13 г ингибитора полимеризации гидрохинона нагревали при 80 °С в течение 4 ч. Вакуумной перегонкой выделяли 239.3 г (70.6 %) соединения 19. Спектр ИК (ν, см⁻¹): 1200-1210 (C-O-C), 1380 (CH₃), 1460 (CH₂), 1730 (C=O), 3000(CH), 815, 890 (CH₂=CH-). Спектр ЯМР ¹H(δ, м.д. J, Гц): 2.10-2.47 (2H, м, 2CH), 2.53 (1H, д, CH, J 4,6 Гц), 3.81 (1H, д, CH, J 4,6 Гц), 1.61-2.11 (6H, м, 3CH₂), 3.58 (3H, с, CH₃), 5.34-6.13 (2H, т, CH₂=), 2.2 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (δс, м.д.): 174.5 (C⁸), 44.7 (C²), 40.6 (C¹), 30.7 (C³), 40.8 (C⁴), 36.57 (C⁷), 46.0 (C⁵),

30.6 (C⁶), 52.3 (C⁹), 174.7 (C¹⁰), 152.8 (C¹¹), 101.2 (C¹²), 19.3 (C¹³)

Полимеризация синтезированных акрилатов проводилась в атмосфере инертного газа в запаянных стеклянных ампулах, погруженных в термостатированную баню (температура бани регулировалась с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$) в отсутствие кислорода и влаги.

Полученные полимеры выделялись переосаждением из этилового спирта и фильтрованием, сушились до постоянной массы в термостате с доступом воздуха при температуре 100°C . Образцы взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Физико-химические константы исходных акриловых кислот и алкилакрилатов совпали с литературными данными [21]. Все синтезированные диэфиры – бесцветные прозрачные жидкости с характерным запахом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе приведены результаты исследований по синтезу новых мономеров присоединением акриловой и метакриловой кислот к 5-алкоксикарбонилнорборн-2-енам. С этой целью сначала были синтезированы алкоксикарбонилнорборн-2-ены **7–11** с применением в качестве исходных компонентов дициклопентадиена и алкилакрилатов (схема 1). Следует отметить, что дициклопентадиен в условиях опыта распадается на циклопентадиен, последний вступает в реакцию с алкилакрилатами с образованием соединений **7–11**, которые могут существовать в виде двух *эндо*- и *экзо*-стереоизомеров, отличающихся реакционной способностью.

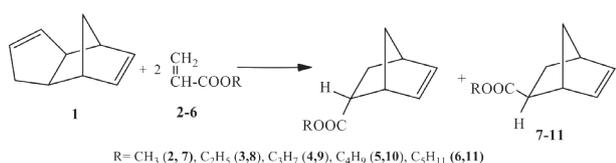


Схема 1

Выявлено, что при мольном соотношении реагирующих компонентов **1:2–6** = 1:3 при 185°C в присутствии 1.5 мас% катализатора нано-TiO₂ (в расчете на дициклопентадиен) и продолжительности реакции 4 ч наблюдается снижение выхода целевых продуктов с увеличением молекулярной массы заместителей от CH₃ до C₅H₁₁ в алкилакриловых эфирах **2–6** и составляет 94 и 65.4% соответственно: CH₃ > C₂H₅ > C₃H₇ > C₄H₉ > C₅H₁₁.

По-видимому, увеличение длины цепи углеводородного радикала отрицательно влияет на реакционную способность π -связи в молекуле эфиров.

Хроматографический анализ показал, что в полученных соединениях преобладают *экзо*-изомеры, так как реакция протекает преимущественно с *экзо*-ориентацией кольца относительно норборненового фрагмента, на что указывает сопоставление времен удерживания пиков *эндо*- и *экзо*- изомеров на хроматограмме. Так как, температура кипения *экзо*- изомеров ниже температуры кипения *эндо*- изомеров на хроматограмме сначала появляется пик *экзо*- изомера.

Возможно преимущественное преобладание *экзо*- изомера связано с пространственными затруднениями, создаваемыми метиленовой группой при двойной связи в соединениях **2–6** и метиленовой группой циклопентадиена. Предполагается, что в реакции [4+2]-циклоприсоединения образуется несимметричное переходное состояние, в котором скорость образования *экзо*-изомера превалирует над скоростью образования *эндо*-изомера. Это особенно важно для вовлечения этих мономеров в полимеризацию, поскольку *экзо*-замещенные норборнены гораздо активнее в полимеризации, чем *эндо*-изомеры, которые вследствие стерических затруднений менее реакционноспособны, что приводит к снижению скорости полимеризации, а также выхода и молекулярной массы полимерного продукта. *Эндо*-изомеры в дальнейшем дезактивируют катализатор, поэтому при синтезе функционально замещенных полинорборненов обычно требуется разделение *эндо*- и *экзо*- стереоизомеров. Такая процедура разделения достаточно трудоемка, отнимает много времени и приводит к накоплению *эндо*-стереоизомеров как ненужных отходов.

Ранее нами было установлено, что *эндо*-5-бутилоксибицикло[2.2.1]гепт-2-ен термодинамически неустойчив и под влиянием температуры легко переходит в термостабильный *экзо*-изомер [22]. Поэтому была проведена термическая изомеризация полученной смеси *эндо*- и *экзо*-соединений в *экзо*-изомер. Для осуществления данного превращения смесь изомеров нагревали при 200°C в течение 2 ч (схема 2). После завершения реакции полученный продукт подвергали вакуумной разгонке и выделяли *экзо*-изомер. Оказалось, что при этом *эндо*-изомер почти полностью переходит в *экзо*-изомер, чистота которого, по данным ГЖХ, составляла 99.5%. Физико-химические свойства полученных алкоксикарбонилнорборненов представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические константы и выходы экзо-алкоксикарбонилнорборненов 7–11

№	Т. кип., °С (10 мм рт. ст.)	d_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}	Выход, %
7	55–56	1.0411	1.4695	94
8	69–70	1.0401	1.4705	89.5
9	95–96	1.0361	1.4725	82.3
10	108–109	1.0200	1.4744	73.5
11	121–122	1.0191	1.4798	65.4

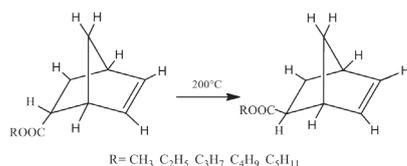


Схема 2

С целью получения новых мономеров проводили реакцию присоединения акриловой и метакриловых кислот к полученным экзо-алкоксикарбонилнорборненам с участием гомогенного катализатора - эфирата трехфтористого бора. Установлено, что $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ способствует присоединению акриловых кислот к 7–11 с образованием сложных диэфиров 2,5-оксикислот норборнана 14–23 с выходами 64.5–72.2% (схема 3, табл. 2).

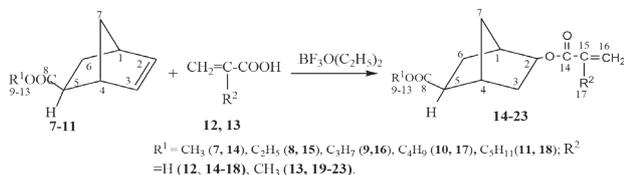


Схема 3

С целью выявления оптимальных условий синтеза экзо-5-метоксикарбонилнорборн-2-ил-акрилатов было изучено влияние на их выход различных факторов на примере реакции соединения 7 с акриловой кислотой 12. Мольное соотношение

Таблица 2.
Физико-химические константы и выходы экзо-алкоксикарбонилнорборнилакрилатов и –метакрилатов 14–23

№	Т. кип., °С (2 мм рт. ст.)	d_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}	Выход, %
14	90–92	1.1230	1.4699	72.2
15	104–106	1.1125	1.4755	70.1
16	120–122	1.1010	1.4770	69.5
17	134–136	1.0724	1.4792	68.3
18	150–152	1.0520	1.4825	64.5
19	112–114	1.1017	1.4714	70.6
20	127–129	1.0996	1.4726	68.1
21	142–144	1.0895	1.4732	66.8
22	157–159	1.0692	1.4759	65.4
23	172–174	1.0212	1.4772	62.1

7:12 изменяли от 1:1.0 до 1:1.5, количество катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ варьировали в пределах 0.05–0.2% в расчете на массу соединения 7, температуру реакции изменяли от 60 до 110°C, также изменяли продолжительность реакции. Были найдены оптимальные условия реакции: мольное соотношение 7:12=1:1.5, количество $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 0.15 мас%, 80°C и продолжительность процесса 4 ч. Выход соединения 14 в этих условиях составил 72.2 %.

В аналогичных условиях было изучено также каталитическое присоединение метакриловой кислоты к норборнену 7. Оказалось, что метакриловая кислота стерео- и региоселективно присоединяется к неопределенному бициклическому эфиру с образованием экзо-5-метоксикарбонилнорборн-2-илметакрилата с выходом 70.6%.

В указанных реакциях для предотвращения полимеризации акриловой и метакриловой кислот, а также полученных мономеров нами был использован ингибитор гидрохинон в количестве 0.1 мас%.

Чистота синтезированных мономеров, по данным ГЖХ, составлял 98.6–99.0%. Структура полученных соединений доказана с помощью ИК и ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии.

Была проведена радикальная полимеризация одного из полученных мономеров - 5-этоксикарбонилнорборнилакрилата 15 в присутствии различных инициаторов. Установлен наиболее эффективный радикальный инициатор - ди-*т*реп-бутилпероксид, способствующий достижению максимального выхода полимеров. Изменением концентрации применяемого инициатора, температуры и продолжительности реакции определены оптимальные условия реакции полимеризации, обеспечивающие максимальный выход полимеров. Практически полная конверсия мономера в присутствии инициатора в концентрации 0.1% при 140°C достигается за 3 ч. Молекулярная масса полученного полимера, определенная криоскопическим методом составляет 10000–12000.

При изучении влияния концентрации инициатора на конверсию этоксикарбонилнорборнилакрилата 15 было выявлено, что с уменьшением количества указанного инициатора в исходной реакционной смеси выход полимера снижается и за 3 ч полимеризации составляет 78%. В условиях проведения термической полимеризации без введения инициатора за указанное время выход полимера составил всего 37.4%. Полученный полимер растворяется в полярных растворителях.

Радикальная полимеризация этоксикарбонилнорборнилакрилата 15 была проведена также в

40%-ном растворе метилэтилкетона в присутствии ди-*трет*-бутилпероксида в количестве 0.1 мас% в течение 3 ч при 140°C. В указанных условиях выход полимера составил 80%.

Элементарное звено полученных полимеров можно охарактеризовать следующей структурой (схема 4).

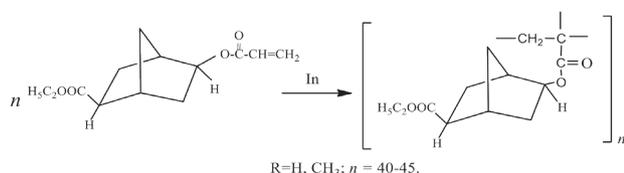


Схема 4

Физико-химические свойства полученного полимера в виде покрытия изучены в Институте полимерных материалов НАНА. Полученный полимер образовывал гладкую, без дефектов, прозрачную поверхность. Основные характеристики полученного гомополимера: скорость высыхания при комнатной температуре – 12–13 ч, адгезия – 1 балл, прочность на изгиб – 2 мм, ударопрочность – 40 см, твердость – 0.88.

Были определены молекулярная масса полимера (криоскопическим методом), а также его твердость (маятниковый прибор М-3), эластичность (шкала ШГ-1, ГОСТ 6806-73), прочность на удар (прибор У-1А) и адгезионная прочность (метод решетчатого надреза).

Полученный нами полимер по свойствам близок к применяемому в этих целях промышленному аналогу - дивинил стирольному полимеру (25% бутадиен, 75% стирол). По сравнению с последним он за счет норборненового кольца, имеет большую твердость, ударопрочность и меньшее время высыхания.

Нанесение покрытий осуществляли следующим образом: синтезированный полиэтоксикарбонилнорборнилакрилат растворяли в метилэтилкетоне с получением 40 % раствора и наносили на металлическую (марки СТ-3) и стеклянную поверхности. При этом использовали метод налива (ГОСТ 8832-76). Испытуемый материал наливали на пластинку, быстро и равномерно разливая его по всей поверхности пластинки. Затем пластинку ставили под углом 45° окрашенной поверхностью вверх для стекания избытка испытуемого материала.

Прежде чем определить физико-механические свойства покрытия (табл. 3) его сушили при комнатной температуре 12-13 ч. Перед нанесением

материала пластинку тщательно очищали от загрязнений и обезжиривали многократным промыванием в растворителе. Жесть имела гладкую поверхность без раковин, ржавых пятен, расслоений и загрязнений. Испытание проводили при 20 (± 2) °С и относительной влажности воздуха 65 (± 5) %. Как видно из таблицы, полимер на основе этоксикарбонилнорборнилакрилата обладает оптическими (полимер прозрачный) и пленкообразующими свойствами.

Пластинку накладывали на стержень наибольшего диаметра (20 мм) покрытием наружу и, плотно прижимая ее к стержню, плавно изгибали в течение 1-2 с на 180° вокруг стержня, затем покрытие в месте изгиба рассматривали в лупу на наличие трещин и отслаивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены оптимальные условия синтеза 5-алкоксикарбонилнорборн-2-енов в присутствии катализатора нано-TiO₂ с выходом 65.4-94.0%. Проведена термическая изомеризация смеси эндо- и экзо- изомеров в экзо-. В результате каталитического присоединения акриловых кислот к синтезированным 5-алкоксикарбонилнорборн-2-енам синтезированы представители акриловых диэфиров оксикислот норборнана. В присутствии радикального инициатора ди-трет-бутилпероксида была проведена радикальная полимеризация 5-этоксикарбонилнорборн-2-илакрилата в массе, а также в среде 40%-ном растворе метилэтилкетона. Проведенные исследования по синтезу и изучению физико-химических свойств полимера на примере этоксикарбонилнорборнилакрилата указывают на перспективность применения таких полимеров в качестве покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маковецкий К.Л., Быков В.И, Багдасарьян А.Х., Финкельштейн Е.Ш., Бондаренко Г.Н., Бутенко Т.А. // Высокомолекулярные соединения. 2005. Т. 47 А. № 2. С. 197-204.
2. Ding L., Cheng H., Li Y., Tanaka R., Shiono T., Z. Cai // Polym. Chem., 2018, Vol. 9, pp. 5476-5482.
3. Ravichandran H., Thakur K. // Designed Monomers and Polymers Volume 2018, Vol. 21, No 1, pp. 1-8.
4. Delaude L., Demonceau A., Noels A. F. // Macromolecules. 2003, Vol. 36. № 5, pp. 1446-1456.
5. Woodman T. J., Sarazin Y., Garratt S., Fink G., Bochmann M. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. Vol. 2, pp. 88-97.

6. Mi X., Ma Z., Wang L., Ke Y., Hu Y. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2003. Vol. 56, pp. 868-876.
7. Ma R., Song Z., Hou Y., Feng J., Xing B., Bao F. // *Applied Organometallic Chemistry*. 2008. Vol. 22, № 6, pp. 346-351.
8. Kanao M., Otake A., Tsuchiya K., Ogino K. // *International Journal of Organic Chemistry*. 2012. Vol. 2, pp. 26-30.
9. Mitsubishi Rayon Co. Ltd. Pat. JP, 160712, 2006.
10. Kinsman A. C. and Kerr M. A. // *Organic Letters*. 2000. Vol. 2. Vol. 22, pp. 3517-3520.
11. Kanao M., Otake A., Tsuchiya K., Ogino K. // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2009. Vol. 22, № 3, pp. 365-370.
12. Kawamura M., Kudo K. // *Chirality*. 2002. Vol. 14. № 9, pp. 727-730.
13. Niwayama S. and Hiraga Y. // *Tetrahedron Letters*. 2003. Vol. 44, pp. 8567-8570.
14. Janiak C., Lassahn P. G. // *Journal of Molecular Catalysis*. 2001. Vol. 166, № 2, pp. 193-209.
15. Bielawski C. W. and Grubbs R. H. // *Progress in Polymer Science*. 2007. Vol. 32. № 1, pp 1-29.
16. Rahman M. D., McKenzie D. S., Bae J. B., Kudo T., Kim W. K., Padmana-ban M., Dammel R. // *Proceedings of the 18th International Society for Optical Engineering, Advances in Resist Technology and Processing*. 2001, Vol. 4345, pp. 159-167.
17. Gu B., Liu S., Leber J. D., Sen A. // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. No 14, pp. 5142-5144.
18. Elyashiv-Barad S., Greinert N., & Sen A. // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, pp. 7521-7526.
19. Xiang P., Ye Z. // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, № 5, pp. 429-436.
20. Chen B., Fang J., Cong Y., Shao D., Hu M., Wang J., Gao H. // *Polymer Bulletin*. 2011. Vol. 67. № 6, pp. 975-983.
21. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. *Краткий справочник по химии*. Киев, Наукова думка, 1974, 991 с.
22. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Алнагиева Н.Г. *ЖОрХ*. 2012. Т.48. Вып. 6. С. 871-873.

ИНХП НАНА

Кадырлы В. С., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
e-mail: qedirlivusale@mail.ru

Мамедов М. К., доктор химических наук, главный научный сотрудник
e-mail: markazmamedov@mail.ru

Ибрагимова М. Д., доктор химических наук, главный научный сотрудник
e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

Исмаилова Дж. Г., научный сотрудник

IPCP ANAS

Кадырлы В. С., PhD., DSci., leading researcher
e-mail: qedirlivusale@mail.ru

Mammadov M. K., PhD., DSci., Chief Researcher
e-mail: markazmamedov@mail.ru

Ibrahimova M. J., PhD., DSci., Chief Researcher
e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

Ismailova J. H., Researcher

SYNTHESIS AND RESEARCH OF PROPERTIES OF ALCOXYCARBONYLNORBORN-2-IL (MET)ACRYLATE

V. S. Kadyrly, M. K. Mamedov, M. D. Ibrahimova, J. H. Ismailova

Institute of Petrochemical Processes by acad. Y. H. Mamedaliyev

Abstract. The results of studies on the synthesis of new bicyclic acrylic monomers presents in this article, which was carried out in two stages. At the first stage, the reactions of [4 + 2] cycloaddition of cyclopentadiene with alkyl acrylates with different lengths of the alkyl fragment (C₁-C₃) using dicyclopentadiene as an initial component have been studied. During the experiments, it was found that the yield of the target products with an increase in the length of the indicated alkyl fragment from CH₃ to C₃H₁₁, the yield of the obtained

5-alkoxycarbonylnorborn-2-enes decreases from 94 % to 65.4 % of the mass based on dicyclopentadiene. Thermal isomerization of the resulting mixture of endo- and exo-compounds into the exo-isomer was carried out, the maximum conversion of which is achieved in 2 hours at 200 °C. At the second stage, catalytic addition of acrylic acids to the synthesized 5-alkoxycarbonylnorborn-2-enes in the presence of a $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ catalyst was carried out and new representatives, acrylic monomers, diesters of norbornane hydroxyacids were synthesized. The influence of various factors on the addition process was studied: the reaction temperature, the molar ratio of the starting components, the amount of catalyst, the duration of the reaction, and the optimal reaction conditions were determined to achieve the maximum yield (72.2%) of bicyclic acrylic diesters (molar ratio of the starting components 1: 1.5, amount of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 0.15 % wt, 80 °C and the duration of the process is 4 hours). The synthesized compounds were identified by IR, ^1H , and ^{13}C NMR spectroscopy. Next, the radical polymerization reaction of 5-ethoxycarbonylnorborn-2-yl-acrylate in bulk and in a solution of methyl ethyl ketone using di-tert-butyl peroxide as a radical initiator was studied. The process was carried out at 140 °C for 3 h with reaching the maximum polymer yield at an amount of 0.1 % wt initiator. The resulting polymer product was characterized by a molecular weight of 10000-12000. The coating based on the synthesized polymer obtained by pouring had a smooth, transparent surface without defects and was characterized by a sufficiently high hardness, elasticity, adhesive strength and impact resistance. Based on the studies and characteristics of the obtained homopolymer, we can make an assumption about the possibility of using such polymers as coatings.

Keywords: reactive monomer, dicyclopentadiene, alcoxycarbonyl norborn-2-ylacrylate

REFERENCES

1. Makovetski K.L., Bykov V.I., Bagdasaryan A.Kh., Finkelshtein E.Sh., Bondarenko G.N., Butenko T.A. *Vysokomolekulyarnye sojedineniya*, 2005, Vol. 47 A, No. 2, pp. 197-204.
2. Ding L., Cheng H., Li Y., Tanaka R., Shiono T., Cai Z. *Polym. Chem.*, 2018, Vol. 9, pp. 5476-5482. DOI: 10.1039/C8PY01292J.
3. Ravichandran H., Thakur K. *Designed Monomers and Polymers*, 2018, Vol. 21, No 1, pp. 1-8. DOI.org/10.1080/15685551.2017.1409475.
4. Delaude L., Demonceau A., Noels A. F. *Macromolecules*, 2003, Vol. 36, No 5, pp. 1446-1456. DOI: 10.1021 / ma021315x.
5. Woodman T. J., Sarazin Y., Garratt S., Fink G., Bochmann M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, Vol. 23, pp. 88-97. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.03.017.
6. Mi X., Ma Z., Wang L., Ke Y., Hu Y. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, Vol. 56, pp. 868-876. DOI: 10.1002/macp.200390057.
7. Ma R., Song Z., Hou Y., Feng J., Xing B., Bao F. *Applied Organometallic Chemistry*, 2008, Vol. 22, No 6, pp. 346-351. DOI: 10.1002/aoc.1399.
8. Kanao M., Otake A., Tsuchiya K., Ogino K. *International Journal of Organic Chemistry*. 2012, Vol. 2, pp. 26-30. DOI. org/10.4236/ijoc.2012.21005.
9. Mitsubishi District Co. Ltd. Pat. JP, No 160712, 2006.
10. Kinsman A.C., Kerr M. A. *Organic Letters*. 2000, Vol. 2, No 22, pp. 3517-3520. DOI: 10.1021/ol0065773.
11. Kanao M., Otake A., Tsuchiya K. and Ogino K. *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2009, Vol. 22, No. 3, pp. 365-370. DOI: 10.2494/photopolymer.22.365.
12. Kawamura M. and Kudo K. *Chirality*. 2002, Vol. 14, No. 9, pp. 727-730. DOI: 10.1002/chir.10130.
13. Niwayama S., Hiraga Y. *Tetrahedron Letters*. 2003, Vol. 44, pp. 8567-8570. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.09.131.
14. Janiak C., Lassahn P. G. *Journal of Molecular Catalysis*. 2001, Vol. 166, No. 2, pp. 193-209. DOI: 10.1016/S1381-1169 (00) 00475-1.
15. Bielawski C. W. and Grubbs R. H. *Progress in Polymer Science*. 2007, Vol. 32, No. 1, pp. 1-29. DOI: 10.1016 / j.progpolymsci.2006.08.006.
16. Rahman M. D., McKenzie D. S., Bae J. B., Kudo T., Kim W. K., Padmana-ban M., Dammel R.R. *Proceedings of the 18th International Society for Optical Engineering, Advances in Resist Technology and Processing*. 2001, Vol. 43, pp. 159-167.
17. Gu B., Liu S., Leber J. D., Sen A. *Macromolecules*, 2004, Vol. 37, No 14, pp. 5142-5144. DOI: 10.1021/ma049395n.
18. Elyashiv-Barad S., Greinert N., Sen A. *Macromolecules*, 2002, Vol. 35, No 19, pp.7521-7526. DOI:10.1021/ma020487r.
19. Xiang P., Ye Z. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, No 5, pp. 429-436. DOI:10.1016/j.jorganchem.2015.05.018.
20. Chen B., Fang J., Cong Y., Shao D., Hu M., Wang J., Gao H. *Polymer Bulletin*, 2011, Vol. 67, No 6, pp. 975-983. DOI:10.1007/s00289-010-0437-0.
21. Qoronovskiy I.T., Nazarenko Y.P., Nekryac E.F. *Kratkiy spravocnik po ximii. Kiyev, Naukova Dumka*, 1974, 991 p.
22. Mamedov M.K., Kadyrly V.S., Alnagieva N.Q. *Russian J. of Organic chemistry*, 2012, Vol. 48, No. 6, pp. 871-873. DOI: 10.1134/S107042801206022X.