

СИНТЕЗ 2-ПРОПЕНОКСИ-5-АЦЕТОКСИ- И 2-ПРОПЕНОКСИ-5-АЦЕТОКСИМЕТИЛНОРБОРНАНОВ

В.С. Кадырлы, Э.Г. Махмудова, М.Д. Ибрагимова, Р.А. Расулова, Дж.Г. Исмаилова

Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

Аннотация. Химия ненасыщенных напряженных циклических соединений является предметом неослабевающего интереса исследователей, обусловленного высокой реакционной способностью такого рода структур. Это в полной мере относится и к производным ряда норборнена. Обладая высокой энергией напряжения, соединения указанных типов характеризуются комплексом свойств, важных как в фундаментальном, так и в практическом отношении. При синтезе бициклических диэфиров реакция присоединения спиртов к норборненовым соединениям является более выгодной по сравнению с этерификацией кислот циклическими спиртами.

Целью настоящей работы являлось изучение каталитического присоединения аллилового спирта к ненасыщенному бициклическому моноэфиром: 5-ацетокси- и 5-ацетоксиметилбицикло[2.2.1]гепт-2-енам с получением соответствующих бициклических смешанных: простых и сложных диэфиров. В качестве катализатора была использована ионообменная смола КУ-2-8 (H⁺ форма), преимуществом которого по сравнению с гомогенными катализаторами является легкость отделения от продуктов реакции, не требующая дополнительной промывки и уменьшающая риск коррозии оборудования.

Нахождение оптимальных условий синтеза диэфиров было проведено на примере реакции присоединения аллилового спирта к 5-ацетоксинорборнену. При этом было изучено влияние температуры, мольного соотношения реагирующих компонентов, количества катализатора КУ-2-8 H⁺ и продолжительности реакции на выход диэфира. При установленных оптимальных условиях реакции: температуре 110°C, мольном соотношении исходных компонентов 1:2, количестве КУ-2-8 H⁺ 5 % мас. и продолжительности реакции 5 ч. выход смешанного эфира 2-пропенокси-5-ацетоксинорборнана составляет ~72.6%. В указанных условиях проведено присоединение аллилового спирта к 5-ацетоксиметилнорборнену и получен соответствующий смешанный диэфир с выходом 70%.

Степень чистоты исходных и полученных соединений была определена с помощью ГЖХ анализа. Структура полученных бициклических диэфиров доказана современными методами анализа: ИК- и ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопией, а также изучены их физико-химические свойства. Синтезированные диэфиры представляют собой прозрачные жидкости с характерным запахом.

Ключевые слова: бициклический диэфир, катализатор КУ-2-8 H⁺, реакция присоединения.

Присоединение гидроксилсодержащих соединений к олефинам различного строения, в том числе к бициклическим, является одним из широко применяемых методов получения различного класса реакционноспособных мономеров в нефтехимическом и органическом синтезе. Структурные особенности и наличие ненасыщенных С-С-связей в молекулах моноэфиров, получаемых на основе норборнена, позволяют проводить химические превращения полученных мономеров с широким диапазоном возможностей. Моно- и диэфиры циклического строения получили применение в качестве отдушек в парфюмерной

промышленности [1-3], добавок к маслам [4, 5], пластификаторов полимерных композиций [6-8] и др. В качестве катализаторов в этих процессах применяются различные минеральные и органические кислоты Льюиса и Бренстеда и др. В то же время, подавляющее большинство известных методов синтеза характеризуется недостаточно высокой конверсией и селективностью, включает применение дорогих растворителей и сопровождается образованием значительных количеств побочных продуктов и сточных вод.

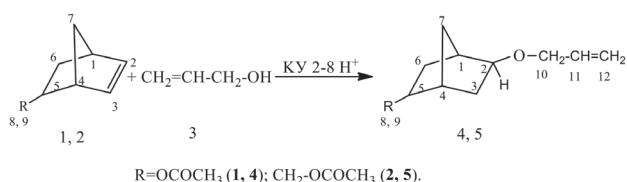
Поэтому разработка высокоэффективных синтетических методов направленного конструирования функционально замещенных би-, три и полициклических эфиров является важной и актуальной задачей современного органического синтеза.

© Кадырлы В.С., Махмудова Э.Г., Ибрагимова М.Д., Расулова Р.А., Исмаилова Дж.Г., 2023

В этой связи, с целью повышения экологической безопасности процесса, упрощения и усовершенствования технологии синтеза и выделения целевых продуктов, важным является разработка способов с использованием эффективных гетерогенных катализаторов, в частности, ионнообменных катионитов, выпускаемых в промышленном масштабе. Одним из наиболее широко известных крупнотоннажных катионитов является КУ-2-8 Н⁺, на основе которого разработаны катализаторы таких нефтехимических процессов как алкилирование и трансалкилирование ароматических углеводородов [9-13].

Учитывая изложенное, считаем, что разработка гетерогенно-каталитических эффективных способов присоединения спиртов различного строения по кратным углерод-углеродным связям норборненовых соединений актуальна и отвечает задачам развития органического синтеза и нефтехимии.

В настоящей работе с целью упрощения технологии получения бициклических диэфиров было изучено присоединение аллилового спирта (АС 3) к ненасыщенным бициклическим моноэфирам, в частности, 5-ацетокси- (АОН 1) и 5-ацетоксиметилнорборненам (АОМН 2) в присутствии катализатора КУ-2-8 Н⁺ с получением соответствующих бициклических смешанных: простых и сложных диэфиров.



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованные исходные компоненты- дициклопентадиен, аллил-, винилацетаты, ненасыщенный аллиловый спирт являются промышленными продуктами и реактивами. Все исходные соединения были химически чистыми и свежеперегнанными, их физико-химические константы совпали с литературными данными [14].

В работе использовались реагенты марки х.ч.: винилацетат ТУ 6-11-0209955-1-88; аллилацетат, аллиловый спирт «РЕАНАЛ» завод химреактивов г. Будапешт; дициклопентадиен, полученный из С₅-фракции пиролиза г. Ангарск (ТУ 38. 1021173-88); ионообменная смола катионит марки КУ-2-8 – химический реактив, выпускаемый Горьковской конторой химических реактивов по ГОСТ 13505-68, в Н⁺ форму его превращали по методике [15], активируя в концентрированной соляной кислоте 24 ч. Установлено, что при использовании это-

го катализатора именно в Н⁺ форме в количестве 2.5% от массы исходного сырья и 100 см³ бензола достигается более высокий выход акрилатов, чем в присутствии нафталиндисульфокислоты. Преимущество этого катализатора заключается в том, что после реакции он не теряет свою активность и его можно многократно использовать.

Степень чистоты, изомерный состав и структура синтезированных диэфиров, а также использованных исходных соединений изучены с помощью ГЖХ, ИК и ЯМР ¹H, ¹³C спектральных методов анализа. Чистота синтезированных эфиров по данным ГЖХ анализа составляет 98-99%. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8 МД, длина колонки 1.5 м, жидкая фаза 10% мас. полиэтиленгликольсукцината на сферохроме, температура испарителя 200-250°С, колонки 120-150°С, ток детектора 100 мА, газ-носитель – гелий, скорость подачи гелия 45 см³/мин.

ИК-спектры поглощения исходных реагентов и диэфиров снимали с помощью спектрофотометра «ALPHA IQ Fure» немецкой фирмы „Bruker” в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹. Для измерений порошки прессовали в таблетки с КВг.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C снимали на спектрометре высокого разрешения Bruker AVANCE-300 в дейтерированном бензоле (C₆D₆) с рабочей частотой 300 МГц по одноимпульсной методике с широкополосным подавлением протонов. Длительность импульса возбуждения составляла 4 мкс, с периодом следования 1 с, число накопленных – 4000-6000 сканов. В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилендисилоксан. Точность определения химических сдвигов составляет ±0.5 м.д.

Ранее нами было установлено, что *эндо*-замещенные норборнены термодинамически неустойчивы и под влиянием температуры легко переходят в термостабильный *экзо*-изомер [16]. Поэтому была проведена термическая изомеризация полученной смеси *эндо*- и *экзо*-соединений АОН 1, АОМН 2 в *экзо*-изомер. ГЖХ анализ показал, что в полученных соединениях преобладают *экзо*-изомеры, 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 [17].

ЯМР ¹³C химические сдвиги атомов карбонильной группы проявляются в области 160.87-165.24 м.д.

В ИК спектрах синтезированных бициклических сложных диэфиров наряду с интенсивными полосами поглощения в области 2846-2954 (-CH), 1443 (-CH₂) и 1375 см⁻¹ (-CH₃), наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1727-1740 (C=O) и 1180-1230 см⁻¹ (-COO-), характеризующие наличие сложноэфирной группы.

5-Ацетоксинорборнен (АОН 1). Смесь 66 г трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3,8-диена и 86 г винилацетата перемешивали 3 ч при 180°C в стальной герметично закрытой ампуле. Реакционную смесь фракционировали при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Выход целевого продукта 149.8 г (98.5%), т.кип. 63-65°C (10 мм рт.ст.), d₄²⁰ 1.0302, n_D²⁰ 1.4670. ИК спектр, см⁻¹: 1239 (C-O), 1374 (CH₃), 1441 (CH₂), 1646 (-CH=CH-), 1732 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.4-2.6м (6H, 2CH+2CH₂), 3.8-4.1 т (1H, 1CH), 2.1с (3H, CH₃), 5.9-6.3м (2H, 2CH=) (рис. 1). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.5 (C⁹), 32.5 (C⁶); 40.1 (C¹); 45.1 (C⁴); 45.1 (C⁷); 75.1 (C⁵); 131.6 (C³); 137.2 (C²), 169.9 (C⁸); Найдено, %: С 70.94; Н 7.52. C₉H₁₂O₂. Вычислено, %: С 71.05; Н 7.89.

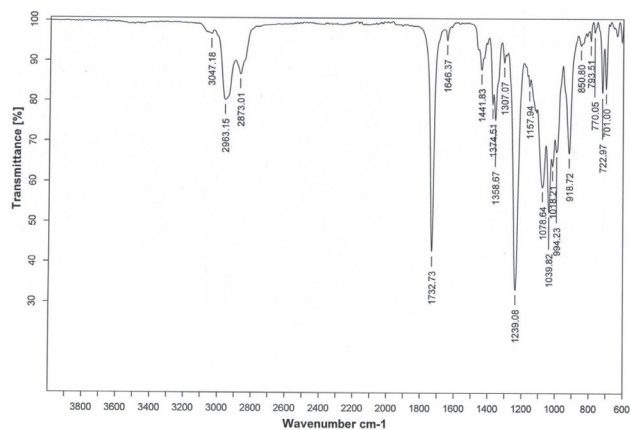


Рис. 1. ИК спектр АОН 1

5-Ацетоксиметилнорборнен (АОМН 2). Смесь 66 г трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3,8-диена и 100 г аллилацетата перемешивали 3 ч при 180°C в стальной герметично закрытой ампуле. Реакционную смесь фильтровали и фракционировали при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Выход 147 г (88.5%), т.кип. 67-68°C (10 мм рт.ст.), d₄²⁰ 1.0301, n_D²⁰ 1.4728. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1050-1250 (C-O), 1380 (CH₃), 1458 (CH₂), 1735 (C=O), 2860-3000 (CH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.4-2.6м (6H, 2CH+2CH₂), 3.8-4.1 т (3H, 1CH+1CH₂), 2.1с (3H, CH₃), 5.9-6.3м (2H, 2CH=). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.3 (C¹⁰), 28.5 (C⁶), 40.8 (C⁵), 41.3 (C¹), 42.1 (C⁴), 44.8 (C⁷), 65.7 (C⁸), 134.8 (C^{2,3}), 170.2 (C⁹). Найдено, %: С 72.11; Н 8.14. C₁₀H₁₄O₂. Вычислено, %: С 72.29; Н 8.43.

2-пропенокси-5-ацетоксинорборнан (ПО-АОН 4). Смесь 76 г реагента 1, 58 г АС 3, 6,7 г катализатора КУ 2-8 Н⁺ перемешивали 4 - 5 ч при 110°C в стальной герметично закрытой ампуле. Реакционную смесь фильтровали и фракционировали в вакууме. Выход 76.23 г (72.6%), т.кип. 106-108°C (7 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1.1243, n_D²⁰ 1.4922. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1240 (C-O-C), 1375 (CH₃), 1440 (CH₂), 1734 (C=O), 1646, 852, 917 (CH₂=CH-), 2873-3045 (CH) (рис. 2). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.4-2.3м (8H, 2CH+3CH₂), 2.8-3.9 т (4H, 2CH+CH₂), 2.1с (3H, CH₃), 5.3д (2H, CH₂=), 5.9 т (1H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.5 (C⁹), 32.6 (C⁶), 34.9 (C³), 36.7 (C⁴), 38.9 (C¹), 41.3 (C⁷), 71.1 (C¹⁰), 73.5 (C⁵), 81.9 (C²), 115.1 (C¹²), 131.3 (C¹¹), 170.0 (C⁸) (рис. 3). Найдено, %: С 68.46; Н 8.52. C₁₂H₁₈O₃. Вычислено, %: С 68.57; Н 8.57.

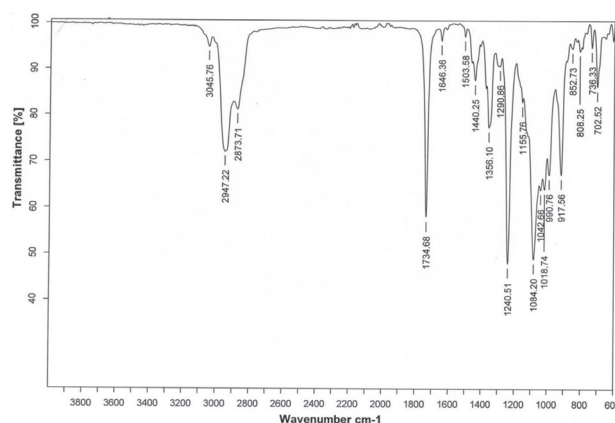


Рис. 2. ИК спектр ПОАОН 4

2-пропенокси-5-ацетоксиметилнорборнан (ПОАОМН 5). Смесь 83 г реагента 2, 58 г АС 3, 7,1 г катализатора КУ 2-8 Н⁺ перемешивали 4 ч при 110°C в стальной герметично закрытой ампуле. Реакционную смесь фильтровали и фракционировали в вакууме. Выход 78.4 г (70%), т.кип. 120-122°C (7 мм рт.ст.), d₄²⁰ 1.1239, n_D²⁰ 1.5001. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1228-1235 (C-O-C), 1385 (CH₃), 1460 (CH₂), 1735 (C=O), 1648, 854, 915 (CH₂=CH-), 2855-3000 (CH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.4-2.3м (8H, 2CH+3CH₂), 2.8-4.2 т (6H, 2CH+2CH₂), 2.1с (3H, CH₃), 5.3д (2H, CH₂=), 5.9 т (1H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.7 (C¹⁰), 27.9 (C⁶), 34.5 (C⁷), 35.6 (C³), 36.1 (C⁴), 38.8 (C⁵), 41.2 (C¹), 65.5 (C⁸), 72.5 (C¹¹), 84.1 (C²), 116.2 (C¹³), 135.1 (C¹²), 170.2 (C⁹). Найдено, %: С 69.42; Н 8.52. C₁₃H₂₀O₃. Вычислено, %: С 69.64; Н 8.93.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные соединения АОН 1 и АОМН 2 были синтезированы [4+2]-циклоприсоединением ал-

лил- и винилацетатов к циклопентадиену в момент его образования из димера при повышенной температуре [18, 19]. Реакции проводились в стальной герметично закрытой ампуле.

С целью нахождения оптимальных условий синтеза диэфира (ПОАОН 4) изучено влияние температуры, мольного соотношения реагирующих компонентов, количества катализатора и продолжительности реакции на выход диэфира. При установленных оптимальных условиях реакции: температуре 110°C, мольном соотношении исходных компонентов АОН1:АС3 равном 1:2, количестве КУ-2-8 Н⁺ 5 мас.% и продолжительности реакции 5 ч. выход смешанного эфира ПОАОН 4 составляет ~72.6%. В указанных условиях проведено присоединение АС 3 к АОМН 2 и получен соответствующий смешанный диэфир ПОАОМН 5 с выходом 70%. По данным ГЖХ анализа содержание 2,5 замещенных регио-изомеров составляет 94.1-96.7%, а 2,6 замещенных – 3.3-5.9%.

В реакции применяли также 0,1% гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации образующихся в процессе бициклических смешанных: простых и сложных диэфиров (ПОАОН 4, ПОАОМН 5), а также исходных соединений (АОН1, АОМН2, АС3).

Для нахождения оптимальных условий реакции образования диэфиров нами изучено влияние мольного соотношения реагирующих компонентов на выход целевого продукта на примере присоединения АС3к АОН1 в пределах 1:1-1:2.5 моль, температуры 90-120°C, продолжительности реакции 3-6 ч и количества катализатора КУ-2-8 Н⁺ 3-6 % от общей массы. Полученные результаты приведены в таблицах 1-4.

Из таблицы 1 видно, что температура реакции является основным фактором образования целевого продукта ПОАОН 4. Так, при увеличении

температуры от 90°C до 110°C выход увеличивается от 35.6% до 41.4 %. Дальнейшее повышение температуры до 120°C отрицательно влияет на выход целевого бициклического диэфира и приводит к снижению выхода продукта до 40.2%, за счет образования в системе нежелательных продуктов полимеризации.

При найденной оптимальной температуре 110°C были изучены другие параметры реакции. Выход 4 во многом зависит от мольного соотношения реагирующих компонентов 1 и 3, поэтому было изучено влияние мольного соотношения 1:3 в пределах 1:1-2.5 моль.

Результаты полученных данных показали, что при соотношении АОН1 к АС3 равном 1:2 выход ПОАОН 4 достигает 47.6 %, а при дальнейшем увеличении количества АС3 наблюдается снижение выхода целевого продукта в результате полимеризации исходных веществ (табл.2). Изучено также влияние на выход ПОАОН 4 количества катализатора в пределах 1-6% мас. Экспериментальные данные показали, что наиболее высокий выход бициклического диэфира 64.2% получается при применении катализатора в количестве 5% мас., дальнейшее же повышение способствует уменьшению выхода целевого продукта до 62.7% (табл. 3).

Изучение влияния на выход ПОАОН 4 продолжительности реакции от 1 до 6 ч позволило выявить оптимальное время реакции - 5 ч. При продлении времени протекания реакции выход целевого продукта практически не изменяется (табл. 4).

При установленных оптимальных условиях реакции: температуре 110°C, мольном соотношении исходных компонентов 1:2, количестве КУ-2-8 Н⁺ 5 % от мас. АОН 1 и продолжительности реакции 5 ч выход смешанного эфира ПОАОН 4 составляет 72.6%. В указанных условиях прове-

Таблица 1

Влияние температуры реакции на выход 2-пропенокси-5-ацетоксинорборнан 4(продолжительность 3 ч)

Т _{кнп.} , °	Количество исходных веществ, г		Мол.соот. АОН 1:АС 3	Количество катализатора, %	Получено 4, %
	АОН 1	АС 3			
90	76	29	1:1	3	35.6
100	76	29	1:1	3	39.2
110	76	29	1:1	3	41.4
120	76	29	1:1	3	40.2

Таблица 2

Влияние мольных соотношений АОН 1:АС 3 на выход 4

Мол.соот. АОН 1:АС 3	Количество исходных веществ, г		Количество катализатора, %	Получено 4, %
	АОН 1	АС 3		
1:1.5	76	43.5	1	44.6
1:2	76	58.0	1	47.6
1:2.5	76	72.5	1	47.9

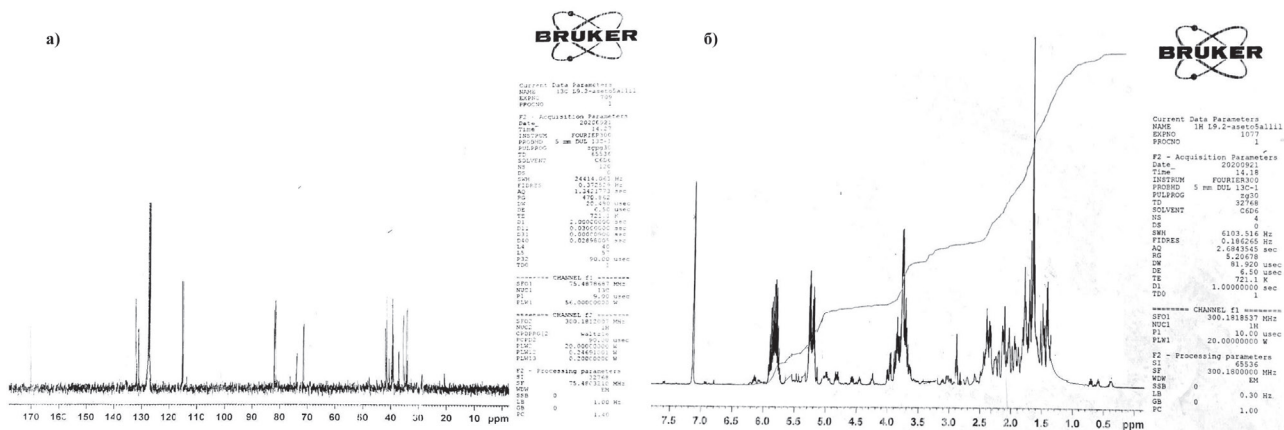


Рис. 3. ¹³C (а) и ¹H (б) ЯМР спектры ПОАОН 4 дено присоединение АС3 к АОМН 2 и получен соответствующий смешанный диэфир ПОАОМН 5 с выходом 70%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данном исследовании была проведена реакция каталитического присоединения аллилового спирта к ненасыщенным бициклическим моноэфиром: 5-ацетокси- и 5-ацетокси-метилбицикло-[2.2.1]гепт-2-енам в присутствии катализатора КУ-2-8 Н⁺, с получением соответствующих бициклических смешанных - простых и сложных диэфиров с выходами 70-72.6%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asada T., Ataka Y., Koshino J., Takase H. Пат. Япония, 5811610, 1998.
2. Kitamura M., Kojima T., Ataka Y., Kubota T., Kato K., Fukuda K. Пат. США, 7253300 В2, 2007.
3. Братус И.Н. Химия душистых веществ, Москва, Агропромиздат. 1992, 420 с.

4. Miyamatsu T., Nemoto H., Wang Y. Пат. США, 7580111, 2009.
5. Weippert H.-J. Пат. США, 5817256, 1996.
6. Smirnova D., Dakka J.M., Baugh L.S., Godwin A., Mozeleski E.J. Пат. США, 2011005822 А1, 2011
7. Matsukawa K., Hayashiya T., Takabatake K., Hayashi K., Funaki H. Пат. США, 6384151, 2002.
8. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2014. Т. 60. Вып. 4. С. 335-338.
9. Нагиева М.В., Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Алекперова И.И. // Нефтегазохимия. 2018. № 4. С 30-33.
10. Гайфуллин Р.Р. // «Инновационные процессы в научной среде», Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. под общей редакцией А.И. Вострцова. Нефтекамск. 2021. С 13-18.
11. Вагапов А.В., Клементьев А.Н., Журавлева М.В., Климентова Г.Ю. // Южно-Сибирский научный вестник. 2019. Vol. 26. № 2. С 33-40.

Таблица 3

Влияние количества катализатора на выход ПОАОН 4 при 180°C

Количество катализатора, % на АОН 1	Количество исходных веществ, г		Мол.соот. ОН 1:АС 3	Получено 4, %
	АОН 1	АС 3		
2	76	58	1:2	50.4
3	76	58	1:2	55.3
4	76	58	1:2	60.7
5	76	58	1:2	64.2
6	76	58	1:2	62.7

Таблица 4

Влияние продолжительности реакции на выход ПОАОН 4

Время, ч	Количество исходных веществ, г		Мол. соот. АОН 1:АС 3	Количество катализатора, %	Получено, 4 %
	АОН 1	АС 3			
2	76	58	1:2	5	66.7
3	76	58	1:2	5	67.1
4	76	58	1:2	5	69.5
5	76	58	1:2	5	72.6
6	76	58	1:2	5	72.68

12. Чукичева И.Ю. Диссертация на соис. уч. ст. кандидата химических наук. 2003. 151 с.
13. Исагулянц В.И., Преображенская Н.В., Гаврыш Г.Н. // Сб.тр. Московского института нефтехимической и газовой промышленности им. И.М.Губкина. 1967. Вып.72. С. 100-101.
14. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев, Наукова думка, 1974, 992 с.
15. Салдадзе К.М., Пашков А.П., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Москва, Хим. литература, 1960, 112 с.
16. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Алнагиева Н.Г. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 6. С. 871-873.
17. Мамедов М.К., Ибрагимова М.Д., Исмаилова Дж.Г. // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация, 2020, № 1, С. 11-17.
18. Mamedov M.K., Rasulova R.A., Ismailova C.G. // *Proses of petrochemistry and oil refining*. 2016. Vol. 3. No. 3, pp. 250-255.
19. Saisuke W., Yutaka N., Seiya S., Kiyoshi T. Пат. США, 7550546, 2009.
20. Pat. 0113664 A16 USA. Asymmetric cyclic diesters compounds. Bradshaw J.D, Schaefer G.F., Baldwin L.J., Raleigh R.J. 2010.

Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева

Кадырлы В. С., доктор философии, ведущий научный сотрудник

E-mail: qedirlivusale@mail.ru

Махмудова Э. Г., доктор философии, ведущий научный сотрудник

E-mail: elnaramahmudova79@gmail.com

Ибрагимова М. Д., доктор химических наук, профессор, зав. отдел.

E-mail: minaver-ibrahimova@ramler.ru

Расулова Р. А., доктор философии, ведущий научный сотрудник

E-mail: rena.rasulova@mail.ru

Исмаилова Д. Г., старший научный сотрудник

Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y.H.Mammadaliyeva

Kadyrly V. S., PhD., Leading Researcher

E-mail: qedirlivusale@mail.ru

Makhmudova E. G., PhD., Leading Researcher,

E-mail: elnaramahmudova79@gmail.com

Ibragimova M. J., PhD., DSci., Full Professor, Head of the Department

E-mail: minaver-ibrahimova@ramler.ru

Rasulova R. A., PhD., Leading Researcher

E-mail: rena.rasulova@mail.ru

Ismailova J. G., Senior Researcher

SYNTHESIS OF 2-PROPENOXY-5-ACETOXY- AND 2-PROPENOXY-5-ACETOXYMETHYLNORBORNANES

V.S. Kadyrly, E.G. Makhmudova, M.D. Ibragimova, R.A. Rasulova, J.G. Ismailova

Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y.H. Mammadaliyev

Abstract. The chemistry of unsaturated strained cyclic compounds is the subject of unrelenting interest of researchers due to the high reactivity of such structures. This fully applies to derivatives of the norbornene series. Possessing a high voltage energy, the compounds of these types are characterized by a set of properties that are important both in fundamental and practical terms. In the synthesis of bicyclic diesters, the addition reaction of alcohols to norbornene compounds is more favorable than the esterification of acids with cyclic alcohols. The aim of this work was to study the catalytic addition of allyl alcohol to unsaturated bicyclic monoesters: 5-acetoxy- and 5-acetoxymethylbicyclo[2.2.1]hept-2-enes to obtain the corresponding bicyclic mixed: simple and complex diesters. The KU-2-8 ion-exchange resin (H⁺ form) was used as a catalyst, the advantage of which, compared with homogeneous catalysts, is the ease of separation of the reaction products from the catalyst, which does not require additional washing and reduces the risk of equipment corrosion. Finding the optimal conditions for the synthesis of diesters was

studied using the example of the addition reaction of allyl alcohol to 5-acetoxynorbornene. In this case, the influence of temperature, the molar ratio of reacting components, the amount of KU-2-8 H⁺ catalyst, and the duration of the reaction on the diester yield was studied. Under the established optimal reaction conditions: a temperature of 110°C, a molar ratio of the initial components of 1:2, an amount of KU-2-8 H⁺ of 5 wt.%, and a reaction time of 5 h, the yield of mixed ester of 2-propenoxy-5-acetoxynorbornane is ~72.6 %. Allyl alcohol was added to 5-acetoxymethylnorbornene under the indicated conditions, and the corresponding mixed diester was obtained in 70% yield. The purity of the starting and obtained compounds was determined by GLC analysis. The structure of the obtained bicyclic diesters was proved by modern methods of analysis: IR and NMR ¹H and ¹³C spectroscopy, and their physicochemical properties were also studied. The synthesized diesters are transparent liquids with a characteristic odor; they are reactive monomers for obtaining polymers of various structures.

Keywords: bicyclic diester, catalyst KU-2-8 H⁺, reaction of addition

REFERENCES

1. Asada T., Ataka Y, Koshino J., Takase H. Pat. Japan, 5811610, 1998.
2. Kitamura M., Kojima T., Ataka Y., Kubota T., Kato K., Fukuda K. Pat. USA, 7253300 B 2, 2007.
3. Bratus I.N. Ximiya dushistix veshestv, M. 1992, 420 p.
4. Miyamatsu T., Nemoto H., Wang Y. Pat. USA, 7580111, 2009.
5. Weippert H.-J. Pat. USA, 5817256, 1996.
6. Smirnova D., Dakka J.M., Baugh L.S., Godwin A., Mozeleski E.J. Pat. USA 2011005822, 2011.
7. Matsukawa K., Hayashiya T., Takabatake K., Hayashi K., Funaki H. Pat. USA, 6384151, 2002.
8. Mamedov M.K., Makhmudova E.Q., Processes of petrochemistry and oil refining, 2014, Vol. 60, No. 4, pp. 335-338.
9. Naqiyeva M.V., Rasulova Ch. K., Aqamaliyeva Z.Z., Alekperova I.I., Nefteqazokhimiya, 2018, Vol. 4, pp. 30-33.
10. Qayfullin R.R., «Innovatsionniye protsessi v nauchnoy srede» Materiali Mejdunarodnoy (zaочноy) nauchno-prakticheskoy konferentsii pod obshey redaktsiyei A.I. Vostretsova. Neftekamsk, 2021, pp. 13-18.
11. Vaqapov A.V., Klementyev A.N., Juravleva M.V., Klimentova Q.Yu., Yujno-Sibirskiy nauchniy vestnik, 2019, Vol. 26, No. 2, pp. 33-40.
12. Chuchiyeva I.Yu., Dissertatsiya na kandidat khimicheskix nauk, 2003, 151 p.
13. Isaqulyants V.I., Preobrajenskaya N.V., Qavrish Q.N., Sb. tr. Moskovskogo instituta neftekhimicheskoy i qazovoy promishlennosti im. I.M. Qubkina 1967, Vol. 72, pp. 100-101.
14. Qoronovskiy I.T., Nazarenko Yu. P., Nekryach E.F. Kratkiy spravochnik po khimii. Kiyev, Naukova Dumka, 1974, 992 p .
15. Saldadze K.M., Pashkov A. P., Titov V.S. Ionoobmenniye visokomolekulyarniye soedineniya. Moscow, Khim. literatura, 1960, 112 p.
16. Mamedov M.K., Kadirli V.S. B.C. Sintez nasishennikh bitsiklicheskhix diefirov, Jurnal Obshey Khimii, 2017, Vol. 87, No. 6, pp. 910-915
17. Mamedova M.K., Makhmudova E.Q., Ismailova R.A., Ucheniye zapiski, 2016, No. 2, pp. 225-229.
18. Mamedov M.K., Ibragimova M.D., Ismailova Dzh.G., Vestnik VGU, Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya, 2020, Vol. 1, pp. 11-17.
19. Saisuke W., Yutaka N., Seiya S., Kiyoshi T..Pat. SSHA, 7550546, 2009.
20. Pat. 0113664 A16 USA. Asymmetric cyclic diesters compounds. Bradshaw J.D, Schaefer G.F., Baldwin L.J., Raleigh R.J. 2010.