

СИНТЕЗ АНГИДРИДА БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ЕН-ЭНДО,ЭНДО-5,6-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.Г. Зайкова

Научный руководитель - старший преподаватель А.А. Мананкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Дициклопентадиен является побочным продуктом производства этилена и пропилена, содержание его во фракциях жидких продуктов пиролиза может достигать 56 % [1,2]. Одним из наиболее рациональных путей применения дициклопентадиена, освоенных за последнее десятилетие в мире, является его метатезисная полимеризация, в результате которой получается полидициклопентадиен – термореактивный полимер с уникальными потребительскими свойствами: низкой плотностью, высокой прочностью, устойчивостью при высоких и низких температурах, стойкостью к воздействию химических реагентов [3]. Полимеры на основе дициклопентадиена имеют ряд недостатков: токсичность, способность к окислению, недостаточная термостойкость. Поэтому необходимо разрабатывать новые мономеры на основе дициклопентадиена, позволяющие свести к минимуму указанные недостатки. Такими мономерами могут выступать производные норборненовых соединений, а именно замещенные бицикло[2.2.1]гептены. Норборненовые соединения являются универсальными мономерами и отличаются высокой реакционной способностью. При взаимодействии дициклопентадиена и диметилмалеата получают диметилловый эфир бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты. Полимер, полученный из такого мономера, характеризуется более низкими физико-механическими свойствами и температурой стеклования по сравнению с полидициклопентадиеном [4].

Норборненовые соединения в основном получают по реакции Дильса-Альдера. По данному способу диен взаимодействует с диенофилом, образуя реакционноспособное соединение. В качестве диена могут выступать: дициклопентадиен, циклопентадиен, бутадие и т.д. В качестве диенофила в основном выступает малеиновый ангидрид, являющийся крупнотоннажным продуктом основного органического синтеза, получаемый путем парофазного каталитического окисления бензола воздухом и парофазного окисления н-бутана. В обоих способах сначала выделяют малеиновую кислоту, затем малеиновый ангидрид получают путем дегидратации. Малеиновый ангидрид применяют для получения ненасыщенных полиэфирных смол, инсектицидов, как модификатор алкидных смол, в качестве смазочного масла и т.д. [5].

Целью данной работы является получение ангидрида 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты из циклопентадиена и малеинового ангидрида.

Эндиковый ангидрид, представленный на рисунке 1, является доступным и мало изученным соединением. Имеет широкое применение, в частности, в качестве отвердителя для эпоксидных смол, как компонент в жидкой композиции для аккумуляции тепла, как связующее для получения антифрикционных материалов. В качестве многоцелевых присадок (противозадирных, противоизносных, антифрикционных и антиоксидантных) запатентованы сложные тиоэфиры на основе эндикового ангидрида [6].

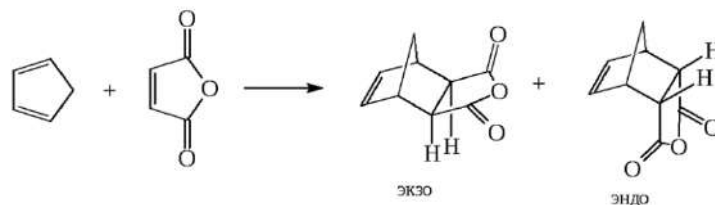


Рис.1 Образование эндикового ангидрида

Циклопентадиен получают путем нагревания при высокой температуре дициклопентадиена, способствующему его разложению. Однако хранение и транспортировка осуществляется в виде димера. Циклопентадиен обладает свойствами диеновых углеводородов, поэтому легко вступает в реакцию диенового синтеза [2]. Конденсация циклопентадиена с малеиновым ангидридом явилась первым примером, когда было доказано, что диеновый синтез с участием циклопентадиена приводит к производным бицикло[2.2.1]гептена, в результате образуются эндо,экзо-изомеры [7]. Получение различных изомеров было доказано в позиции вторичных орбитальных взаимодействий. В результате взаимодействия реализуется эндо-правило. Согласно этому правилу в реакциях Дильса-Альдера основным стереоизомером является продукт с максимальным накоплением двойных связей. Таким образом установлено, что при взаимодействии малеинового ангидрида и циклопентадиена преимущественно образуется эндо-изомер, причем кинетическое отношение эндо:экзо изомеров составляет 91 : 9. В результате исследования эндо и экзо изомеров эндикового ангидрида установлено, что эндоизомеры кинетически более стабильны, чем экзоизомеры, примерно на 3,2-4,2 кДж/моль [8].

Отличим изомерных форм эндикового ангидрида являются различные $T_{кип}$ [9]. $T_{кип}$ для эндоизомера составляет 164 °С, тогда как у экзоизомера – 143 °С. Однако в процессе синтеза может образовываться смесь изомеров с соотношением эндо:экзо 45 : 55, имеющая $T_{кип}$ 108-112 °С.

Важным свойством соединений из серии бицикло [2.2.1] гепт-2-ен является повышенная реакционная способность внутрициклической двойной связи. В частности, это свойство наиболее ярко проявляется в реакциях полимеризации, метатезиса и широко используется в каталитическом синтезе [10].

В результате взаимодействия цикlopentадиена и малеинового ангидрида получены белые кристаллы с $T_{пл}$ 165 °С. Структура продукта подтверждена методом ИК (рис.2) и ЯМР 1H -спектроскопией.

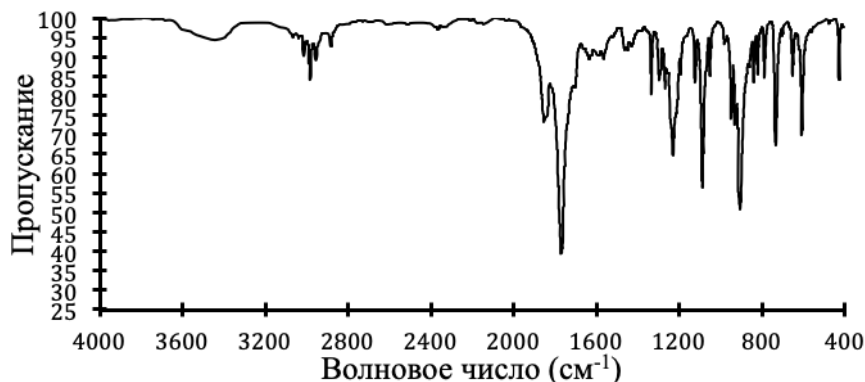


Рис.2 ИК-спектр, полученного эндикового ангидрида

Таким образом, получение эндикового ангидрида из цикlopentадиена и малеинового ангидрида является экономически целесообразно. Так как цикlopentадиен является побочным продуктом процесса пиролиза нефтяных фракций, а малеиновый ангидрид является крупнотоннажным продуктом основного органического синтеза.

Литература

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Мананкова А.А. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции под действием хлорида и алкоксилоридов титана (IV): автореф. дисс.... канд. хим. наук. – Тюмень, 2011. –21 с
3. Teixeira A. Use od DCPD/RIM on exterior panels for the automotive industry / A. Teixeira, B. Ribeiro // Rapid Product Development. – 2010. – Vol.2. – P.1-5.
4. Боженкова Г.А. Дисс. ...канд. хим. наук. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2016. – 125 с.
5. Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. – Л.: Химия, 1976. – 88 с.
6. Крищик О.В. Дисс. ...канд. хим. наук. – Днепропетровск: Днепропетровский национальный университет, 2002. – 150 с.
7. David Huertas, Melinda Florscher and Veljko Dragojlovic Solvent-free Diels–Alder reactions of in situ generated cyclopentadiene // GreenChemistry. – 2009. – Vol.11. – P.91-95.
8. Ana Arrieta, Fernando P. Cossi'o Direct Evaluation of Secondary Orbital Interactions in the Diels-Alder Reaction between Cyclopentadiene and Maleic Anhydride // Journal Org. Chem. – 2001. – Vol.66. – P.6178-6180.
9. Richard E. Pincock, Keith R. Wilson, Thomas E. Kiovsky Thermal isomerization in polycrystalline exo- and endo-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydrides // Journal of the American Chemical Society. – 1967. – Vol.89. – P.6890-6897.
10. Michael B. Smith, Jerry March March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure // Molecules. – 2011. – Vol.6. – P.2374.