

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ДЛЯ СИНТЕЗА 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДА N-ЭТИЛАЦЕТАТА

В.А. Пылев

Научные руководители: доцент Л.С. Сорока, доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

К одному из основных процессов переработки углеводородного сырья относится пиролиз, в результате которого, кроме основных непредельных газообразных соединений, образуется до 20 % жидких побочных продуктов. Одним из побочных продуктов высокотемпературного пиролиза нефтяных фракций производства этилена и пропилена является дициклопентадиен.

Выделяемую из продуктов пиролиза фракцию C₅, содержащую циклопентадиен, нагревают в течение 2-3 часов при температуре 100-130 °С для более полного превращения циклопентадиена в дициклопентадиен, отгоняют более низкокипящие компоненты и выделяют фракцию, содержащую 60-70 % дициклопентадиен [1]. Более чистый продукт получают дополнительной перегонкой или через стадии деполимеризации и последующей димеризации.

Дициклопентадиен может использоваться в качестве мономера в процессе полимеризации. Например, образует сополимеры с олефинами, а при метатезисной полимеризации с раскрытием цикла – полидициклопентадиен [3]. Также дициклопентадиен может использоваться в качестве промежуточного соединения для синтеза мономеров на основе норборнендикарбоновых кислот и соответствующих полимеров.

Содержащие кислород мономеры на основе норборнена, такие как 5-норборнен-2-карбоновая кислота, 5-норборнен-2,3-дикарбоновая кислота и их производные, имеют важное значение в качестве промежуточных соединений для получения фармацевтических и биологически активных веществ, а также усовершенствованных полимеров [1, 4]. Наиболее часто используемыми мономерами на основе норборнена в последнее время являются N-замещенные норборнендикарбоксимиды [2].

Настоящая работа посвящена получению мономера 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида N-этилацетата трёхстадийным синтезом, где на первой стадии получают эндиковый ангидрид из дициклопентадиена и малеинового ангидрида. Из синтезированного мономера, в результате метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, будет получен полимер, ожидаемыми свойствами которого являются механическая прочность, твёрдость, термостойкость, стойкость к агрессивным средам и ультрафиолетовому облучению.

Синтез эндикового ангидрида проводили по методике, описанной в работе [5]. Полученный продукт перекристаллизовали из кипящего хлорбензола. Получили белые мелкие кристаллы. Выход полученного продукта составил 63 % от теоретически возможного. Его структура была подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии.

Далее, в результате реакции аминокислоты с этиловым спиртом, получили ещё один промежуточный продукт - гидрохлорид этилового эфира аминокислоты. Для синтеза тионил хлорид в течение 30 минут прикапывали при температуре 0 °С к этиловому спирту. После того как раствор достиг комнатной температуры, добавляли аминокислоту. Смесь перемешивали в течение 48 часов, избыток спирта удаляли под вакуумом. Выход полученного продукта составил 82 % от теоретически возможного.

Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида N-этилацетата на основе эндикового ангидрида и гидрохлорида этилового эфира аминокислоты проводили в присутствии триэтиламина в растворе толуола. Для этого реагенты выдерживали в течение 15 часов при кипении. По окончании реакции смесь охлаждали, промывали соляной кислотой и водой и отгоняли растворитель под вакуумом. Выход продукта составил 64 % от теоретически возможного.

Структура полученного мономера подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии. На ИК-спектре присутствуют полосы поглощения в области 2900 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям связей С-Н. Деформационные колебания С-Н в области 1400-1410 см⁻¹. Валентные колебания С=О в области 1700 см⁻¹.

Химические сдвиги двух олефиновых протонов на ЯМР ¹H-спектре эквивалентны, сигнал наблюдается при 6,3 м.д., сигналы алифатических протонов находятся в области сильных полей. Сигнал метиленовой группы наблюдается в виде мультиплета в областях 1,6 и 1,8 м.д. Алифатические протоны, находящиеся ближе к кислороду, попадают под его электроакцепторное влияние и становятся более дезэкранированными, их сигнал смещается в область слабых полей (4,3 м.д.). Сигналы С-Н групп дают два сигнала при химических сдвигах 2,8 и 3,4 м.д. Протоны метильной группы дают один интенсивный сигнал с химическим сдвигом 1,3 м.д.

Литература

1. Adekunle O., Tanner S., Wolfgang H.B. Synthesis and crossover reaction of TEMPO containing block copolymer via ROMP // Beilstein J. Org. Chem. – 2010. – V. 6. – №59. – P. 1 – 11.
2. Cetinkaya S., Ozker T., Bayram R. Application of well-defined ruthenium alkylidenes to the ROMP of norbornene derivatives: methoxyphenyl-substituted polynorbornene dicarboximides // Appl. Catal. A: General. – V. 393. – P. 24 – 28.
3. Cheung T. T. P. Cyclopentadiene and dicyclopentadiene // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. – 2002. – Т. 5. – С. 759-776.
4. Karabulut S. et al. Ruthenium-initiated ring opening metathesis polymerization of O- containing norbornene derivatives // J. Biol. Chem. – 2012. – V. 40. – №1. – P. 75 – 84.
5. Vargas J. et al. Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups // Macromolecules. – 2007. – Т. 40. – №. 3. – С. 563-570.