

Поступило в редакцию: март, 2012

УДК 661.185.2

ЭТЕРИФИКАЦИЯ СПИРТОВ-ТЕЛОМЕРОВ (n= 3 и 4) АБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Л.М.Попова¹, С.В.Вершилов²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 198095, Россия, Санкт - Петербург, улица Ивана Черных, дом 4

²ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад.С.В. Лебедева, 198035, Россия, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1

e-mail: lorapopova@mail.ru

Аннотация. Этерификацией 1Н,1Н,7Н-перфторгептан-1-ола и 1Н,1Н,9Н-перфторнонан-1-ола абиетиновой кислотой без растворителя в условиях кислотного катализа синтезированы новые полифторалкиловые эфиры.

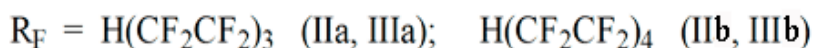
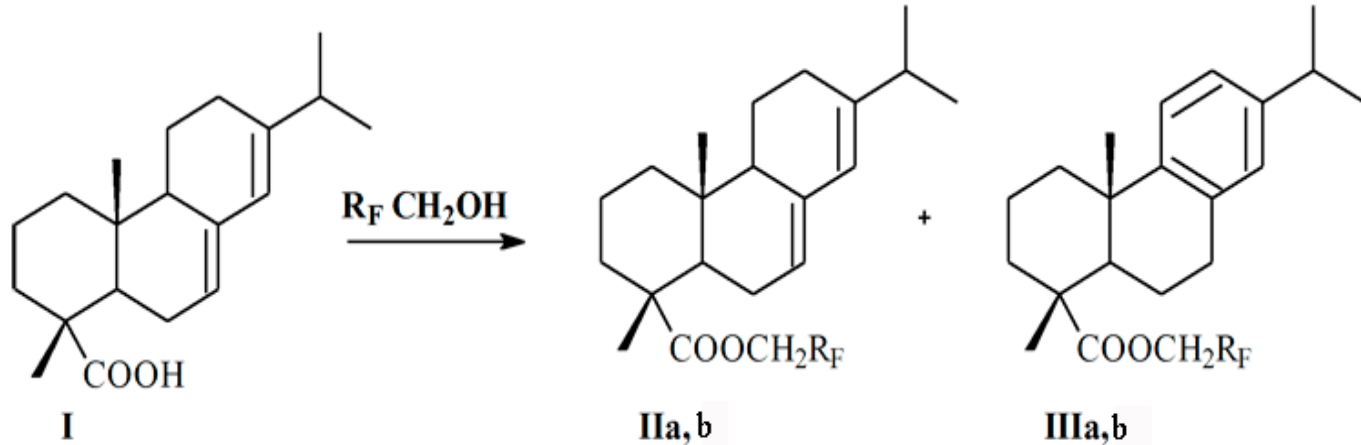
Ключевые слова: Абиетиновая кислота; полифторалкилзамещенные абиебаты и дегидроабиебаты.

В настоящее время в связи с удорожанием углеводов исследования по комплексной переработке растительного сырья получили дополнительный импульс. Так, перспективной для получения новых веществ является живичная и талловая канифоль как богатый источник трициклических карбоновых кислот.

Одним из способов модификации канифоли является ее этерификация, продукты которой, в зависимости от вида используемой канифоли и спирта, перспективны в производстве синтетических смол, сложэфирных пластификаторов, термоплавких агентов липкости, лаков, красок, клеев для пищевой упаковки, удовлетворяющих новейшим экологическим требованиям [1,2] и проч. Принимая во внимание поверхностно-активные свойства соединений с длинноцепочечными фторалкильными группами [3], сложные эфиры канифоли и фторсодержащих спиртов могут являться ценными гидро- и олеофобизирующими агентами для волокнистых композиционных материалов.

Ранее нами был получен 1Н,1Н,5Н-тригидрооктафторпентилдегидроабиеат [4] путем этерификации 1Н,1Н,5Н-тригидрооктафторамилового спирта дегидроабиетиновой кислотой в присутствии H₂SO₄ конц. Кроме того, 2,2,2-трифторэтил-, 1Н,1Н,3Н-тригидротетрафторпропил-, 1Н,1Н,5Н-тригидро-октафторпентилабиеаты и – дегидроабиеаты; а также пентафторфенилабиеат и -дегидроабиеат синтезированы взаимодействием хлорангидрида абиетиновой кислоты и натриевых солей соответствующих фторсодержащих спиртов [5].

Аналогично проведенной этерификации талловой канифоли [6] нами синтезированы полифторалкилсодержащие эфиры (II и III) путем взаимодействия 1Н,1Н,7Н-додекафторгептан-1-ола и 1Н,1Н,9Н-гексадекафторнонан-1-ола с абиетиновой кислотой (I) по схеме:



Реакцию этерификации проводили без растворителя в присутствии каталитических количеств концентрированной серной кислоты при эквимольном соотношении реагентов при 170-200°C в течение 5-6 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). По окончании процесса реакцию массу растворяли в 50 мл диэтилового эфира и промывали 5%-ым раствором гидрокарбоната натрия и затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, эфирный раствор сушили прокаленным сульфатом натрия, растворитель отгоняли. Образовались стеклообразные смолы, выходы продуктов составил около 90%.

Для доказательства состава и структуры полученных соединений были проведены аналитические и спектральные исследования.

В ИК спектрах продуктов (II и III) наблюдали полосы валентных колебаний C-H связей в области 2997-2322 см^{-1} , скелетные колебания ароматического кольца ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\delta_{\text{C-H}}$) при 1488-1385 см^{-1} , а также полосы валентных колебаний карбонильной группы C=O при 1749-1695 см^{-1} , а интенсивные сигналы в интервале 1200-1134 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи C-F (табл.).

Таблица. Аналитические и спектральные данные абиетиновой кислоты I и продуктов этерификации II и III.

Продукт	Выход, %	Т.разм. °С	К.ч.	ЯМР ^1H , δ , м.д	ЯМР ^{19}F , δ , м.д	ИК, ν , cm^{-1}
I	-	154 – 162	185	0.86 (с. 3H, C^{20}H_3), 1.01 и 1.02 (6H, $\text{C}^{16,17}\text{H}_3$), 1.26 (с. 3H, C^{19}H_3), 5.36 (с. 1H, ^7H), 5.78 (с. 1H, ^{14}H)	-	3420 2957 2932 2869 2649 2525 1698 1449 1386 1279
IIa и IIIa	90	60-66	41	0.87 (с. 3H, C^{20}H_3), 1.21 (с. 6H, $\text{C}^{16,17}\text{H}_3$), 1.23 (с. 6H, $\text{C}^{16,17}\text{H}_3$), 1.28 (с. 3H, C^{19}H_3), 2.86, 4.16 (м. 2H, CH_2O), 5.36 (с. 1H, ^7H), 5.77 (с. 1H, ^{14}H), 6.08 (т.д. $J=50.7$, $J=5.4$ Гц, 1H, CF_2H), 6.89 (с. 1H, ^{14}H), 7.01 (д. 1H, ^{12}H), 7.19 (д. 1H, ^{11}H)	-133.75 (д. $J=53.3$ Гц, 2F, $\text{C}^1\text{F}_2\text{H}$), -126.2 (2F, C^2F_2), -120.3 (2F, $\text{CH}_2\text{-C}^6\text{F}_2$), -120.2 (2F, CF_2), -119.0 (4F, 2CF_2)	2958 2934 2871 2650 1786 1754 1695 1677 1460 1386 1279 1200 1140
IIб и IIIб	89	58-64	45	0.88 (с. 3H, C^{20}H_3), 1.21 (с. 6H, $\text{C}^{16,17}\text{H}_3$), 1.23 (с. 6H, $\text{C}^{16,17}\text{H}_3$), 1.28 (с. 3H, C^{19}H_3), 2.86, 4.16 (м. 2H, CH_2O), 5.38 (с. 1H, ^7H), 5.77 (с. 1H, ^{14}H), 6.08 (т.д. $J=50.7$, $J=5.4$ Гц, 1H, CF_2H), 6.89 (с. 1H, ^{14}H), 7.01 (д. 1H, ^{12}H), 7.19 (д. 1H, ^{11}H)	-133.7 (д. $J=52.7$ Гц, 2F, $\text{C}^1\text{F}_2\text{H}$), -126.1 (2F, C^2F_2), -120.1 (2F, $\text{CH}_2\text{-C}^8\text{F}_2$), -120.3 (2F, CF_2), -119.1 (2F, CF_2), -118.7 (6F, 3CF_2)	2960 2932 2870 2530 1765 1693 1676 1639 1461 1374 1214 1148

В спектрах ПМР соединений (II и III) наблюдается характерный сигнал протонов в виде мультиплета вместо ожидаемого триплета, что, вероятно, связано с образованием диастериомерных продуктов, группы $-\text{OCH}_2-$ полифторалкилового фрагмента с химическими сдвигами 4.16 м.д. Сигналы олефиновых протонов наблюдали при 5.36 (IIб) и 5.38 (IIa) (C^7H) и 5.78 (C^{14}H) (II) м.д. О наличии в молекулах (III) ароматического кольца свидетельствуют сигналы протонов при 6.89 (C^{14}H) в виде синглета, а также два дублета при 7.01 (C^{12}H) и 7.19 (C^{11}H) м.д. Кроме того, в спектрах продуктов наблюдали сигналы метиновых протонов концевых групп $-\text{CF}_2\text{H}$ спиртов-теломеров в виде триплета триплетов с химическим сдвигом 6.08 м.д. (табл.). Если в исходной абиетиновой кислоте (I) по данным спектров содержалось около 10% дегидроабиетиновой кислоты, то по завершении процесса в образовавшихся эфирах (II и III) преобладали производные дегидроабиетиновой кислоты (III) (до 90%), аналогично [6, 7], когда имеет место диспропорционирование абиетиновой кислоты под действием концентрированной серной кислоты и температуры.

В спектрах ЯМР ^{19}F синтезированных продуктов (II и III) резонансные сигналы фтора группы CF_2H представлены дублетами с химическими сдвигами: -133.75 м.д. ($J_{\text{HF}} 53.3$ Гц) (IIa и IIIa) и -133.7 ($J_{\text{HF}} 52.7$ Гц) (IIб и IIIб). Сигналы атомов фтора метиленовой группы C^2F_2 проявляются в виде синглетов при -126.2 м.д. для (IIa и IIIa) и -126.1 м.д. для (IIб и IIIб); сигналы остальных атомов фтора CF_2 групп наблюдаются в интервале $-120.3 \div -118.7$ м.д., их мультиплетность и интегральные интенсивности соответствуют полифторалкиловым фрагментам спиртов-теломеров (табл.).

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Сорбфил, элюент: гексан–метиленхлорид–ацетон (1–1–0.5). ИК спектры регистрировали на приборе Shimadzu IRPrestige-2 (растворы в CCl_4). Спектр ЯМР ^1H и ^{19}F регистрировали на приборе Bruker 500 с рабочей частотой 500 МГц (470 МГц – для ^{19}F), в растворе CDCl_3 , внешний стандарт – CCl_3F .

В качестве исходных использованы спирты-теломеры (n = 3 и 4): 1H,1H,7H-перфторгептан-1-ол (а) и 1H,1H,9H-перфторнонан-1-ол (б).

1Н,1Н,7Н-Додекафторгептилабиетат (IIa) и -дегидроабиетат (IIIa). К 5.0 г (17 ммоль) абиетиновой кислоты (I) при перемешивании добавляли 6,0 г (18 ммоль) 1Н,1Н,7Н-додекафторгептан-1-ола (IIa) и 2-3 капли конц. H₂SO₄ в токе аргона. По окончании добавления смесь выдерживали 5 ч при 170°C. Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (3 x 20 мл), экстракт промывали 5%-ым раствором соды и дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным Na₂SO₄. Затем растворитель отгоняли, остаток выдерживали в вакууме над P₂O₅. Выход 9.0 г (90%), светло-желтые аморфные кристаллы, т.разм. 60-66°C. Аналитические и спектральные данные представлены в табл.

1Н,1Н,9Н-Гексадекафторнонилабиетат (IIб) и – дегидроабиетат (IIIб). Синтез проводился аналогично соединению (IIIa) из 7,8 г (18 ммоль) 1Н,1Н,9Н-гексадекафторнонан-1-ола (IIв) 6 ч при 200°C. Выход 10.5 г (89%), светло-желтые аморфные кристаллы, т.разм. 58-64°C. Аналитические и спектральные данные представлены в табл.

Выводы

При взаимодействии полифторалкиловых спиртов с абиетиновой кислотой без растворителя в присутствии каталитических количеств концентрированной серной кислоты при 170-200°C за 5-6 ч происходит диспропорционирование абиетиновой кислоты до дегидроабиетиновой и этерификацией последней с образованием соответствующих производных с выходами около 90%.

Список литературы

1. Владимирова Т.М., Третьяков С.И., Жабин В.И., Коптелов А.Е. Получение и переработка талловых продуктов: моногр. Архангельск.: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2008. 155 с.
2. А.М. Al-Sabagh, Т.Т. Khidr, А.М. Atta // *Petroleum Science and Technology*. 2002. V. 20. N 7-8. P. 693-711.
3. Исикава Н., Кобаяси Ё. Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982. 276 с.
4. Л.М. Попова, И.Н. Гайдуков // *ЖПХ*. 2008. Т. 81, № 2. С. 338–339.
5. И.Н. Гайдуков, Л.М. Попова // *ЖПХ*. 2008. Т. 81, № 12. С. 2065–2067.
6. Л.М.Попова, Ю.А.Дмитриева, С.В.Вершилов // *ЖПХ*. 2011. Т. 84. № 2. С. 329-332.
7. Крячко Е.Н., Тришин Ю.Г., Попова Л.М. / Материалы V Всерос. науч. конф. «Химия и технология растительных веществ». Уфа, 8-12 июня 2008 г. С. 171.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии В.В. Корниловым