

Поступило в редакцию: февраль 2015

УДК 661.185.2

АЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ 6,6,7,7,8,8,9,9-ОКТАФТОРПЕНТОКСИПРОПЕНА-1 СМОЛЯНЫМИ КИСЛОТАМИ

Л.М. Попова¹, С.В. Вершилов²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 198095, Россия, Санкт-Петербург, улица Ивана Черных, дом 4
e-mail: lorapopova@mail.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева», 198035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1

Аннотация. Взаимодействие 6,6,7,7,8,8,9,9-октафторпентоксипропена-1 со смоляными кислотами в условиях кислотного катализа приводит к образованию продуктов ацетоксилирования. Процесс протекает преимущественно против правила Марковникова.

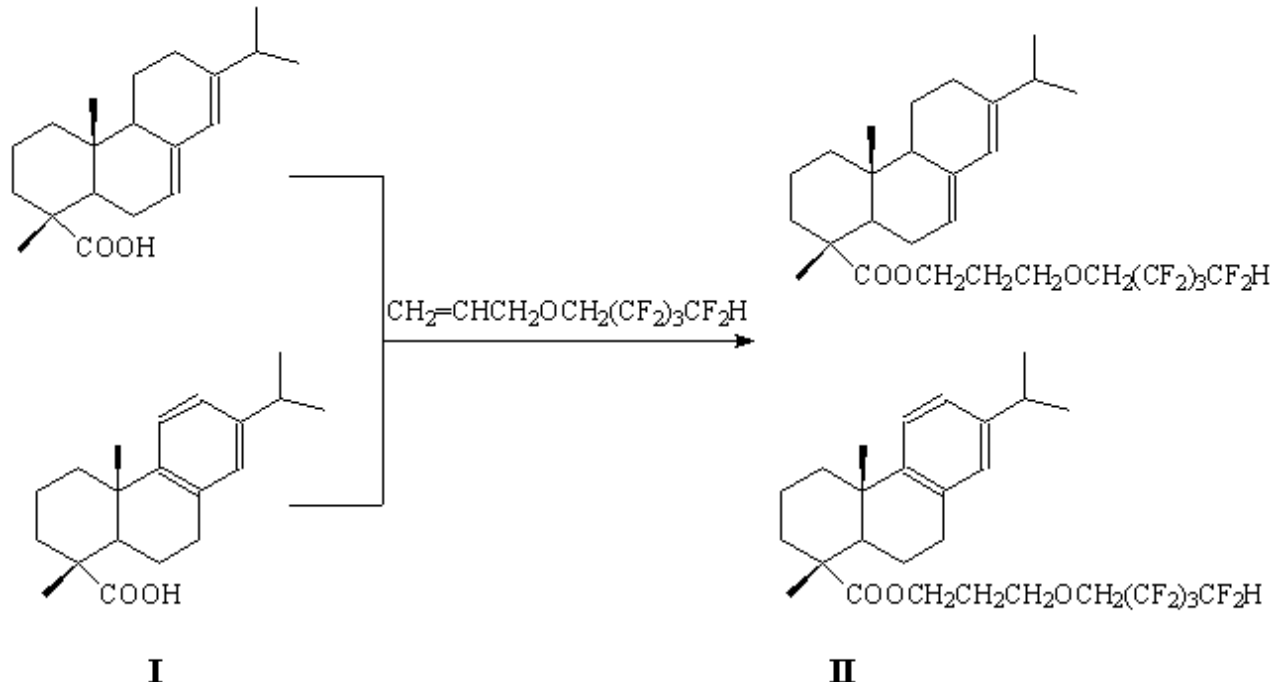
Ключевые слова: ацетоксилирование, 6,6,7,7,8,8,9,9-октафторпентоксипропен-1, смоляные кислоты, 3-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)пропилабиетат и –дегидроабиетат

Смоляные кислоты являются основными компонентами канифоли. Формально смоляные кислоты относятся к полиненасыщенным монокарбоновым кислотам ряда фенантрена. Присутствие карбоксильной группы, а также нескольких (от 1 до 3) двойных связей в структуре этих соединений, открывает широкие возможности для получения продуктов, использующихся во многих областях промышленности. В результате химической модификации различными методами (диспропорционирование, гидрирование, димеризация, диеновый синтез, этерификация) значительно улучшаются такие потребительские характеристики канифоли, как свето- и химическая устойчивость, повышение температуры размягчения (плавления), способность к кристаллизации, совместимость с другими материалами, клейкость и т.п.

Продукты на основе канифоли и модифицированной канифоли применяются для проклейки бумаги и картона, в рецептурах клеев и ЛКМ, в производстве синтетических каучуков и РТИ, в электротехнике и многих других областях. Каждая область применения предъявляет специфические требования. Так, для целлюлозно-бумажной и лакокрасочной промышленности, прежде всего важны клейкость, свето- и химическая стойкость, отсутствие кристаллизации. Эмульгаторы для производства синтетических каучуков методом эмульсионной полимеризации не должны содержать лабильных двойных связей. Компаунды для изоляции высоковольтных кабелей должны обеспечивать в течение срока эксплуатации изделий высокие изоляционные свойства (влагозащиту, высокие диэлектрические характеристики, отсутствие кристаллизации) [1].

Известно, что введение фторсодержащего фрагмента в органические молекулы в ряде случаев приводит к повышению термической и химической стойкости, появлению новых практически ценных, а, иногда, уникальных, свойств [2].

Данная работа посвящена изучению основных закономерностей взаимодействия смеси абиетиновой (АК) и дегидроабиетиновой кислот (I) с 6,6,7,7,8,8,9,9-октафторпентоксипропеном-1 в условиях кислотного катализа.



Реакцию 6,6,7,7,8,8,9,9-октафторпентоксипропена-1 со смоляными кислотами (I) проводили при кипячении в толуоле или без растворителя при катализе концентрированной серной кислотой или ZnCl_2 , при 110-115 или 140-145°C в течение 3, 10, 20 и 50 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. По окончании процесса реакционную массу растворяли в диэтиловом эфире (в случае необходимости), промывали дистиллированной водой для удаления катализатора и сушили прокаленным сульфатом натрия. После отгонки растворителя и высушивания в вакууме над P_2O_5 получены аморфные вещества светло-коричневого цвета (II) (выходы 23-75%). Температура размягчения продукта (II) находится в интервале от 115 до 140°C.

Состав и строение смеси 3-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-пропилабиетата и – дегидроабиетата (II) были охарактеризованы аналитическими данными и данными ИК, УФ и ЯМР ^1H и ^{19}F спектроскопии.

В спектрах ПМР сохраняются сигналы диеновых протонов АК с химическими сдвигами 5.80 (с, C^7H) и 5.40 (с, C^{14}H) м.д. Однако, нами установлено, что образование сложного эфира сопровождается дегидрированием АК до дегидроабиетиновой. Это подтверждается возрастанием интенсивности сигналов ароматических протонов при 6.91 (с, C^{14}H), 7.02 (д, J 8 Гц, C^{12}H) и 7.19 (д, J 8 Гц, C^{11}H) м.д. с 20% (в исходной смеси) до 50% (по окончании процесса).

Образование продуктов ацетоксилирования подтверждают следующие сигналы протонов фрагмента $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$: $\text{-OC}^1\text{H}_2$ (т) при 3.95 м.д., C^2H_2 при 1.82 м.д., C^3H_2 при 4.15 м.д., OC^5H_2 при 3.75 м.д. (к) и концевая группа $\text{-C}^9\text{HF}_2$ при 6.09 м.д. в виде триплет триплетов с $J=53$ и $J=6$ Гц, соответственно. Анализ спектров ЯМР ^1H свидетельствует, что ацетоксилирование протекает против правила Марковникова.

По данным спектров ЯМР ^1H было найдено, что наибольшая конверсия достигает 90% при проведении реакции в течение 20 ч (отношение реагентов, 1 : 1, катализатор H_2SO_4 , без растворителя), за 10 ч конверсия исходных веществ составляет 70% (в тех же условиях). При поведении реакции в кипящем толуоле (110-115°C), конверсия снижалась до 20%. Изменение отношения АК к алкену до 1 : 2 и увеличение продолжительности реакции до 50 ч в среде толуола приводит к усложнению состава: наряду с продуктами ацетоксилирования появляются сигналы, принадлежащие димерным структурам (δ 5.24 м.д.).

В ИК спектрах продукта (II) имеются полосы $\nu_{\text{C-H}}$ в области 3004-2870 cm^{-1} , а также наблюдали $\nu_{\text{C=O}}$ при 1695 cm^{-1} и практически отсутствуют полосы валентные колебания гидроксильной группы. Валентным колебаниям связи C-F соответствуют полосы при 1190-1132 cm^{-1} .

В УФ спектрах продукта (II) в спиртовом растворе проявляется два максимума поглощения соответствующий $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу при $\lambda_{\text{макс}}$ 210 (lg ϵ 3.61) и 243 нм (lg ϵ 3.38) и подтверждающие

наличие кратных связей.

В спектре ЯМР ^{19}F продукта (II) имеются следующие резонансные сигналы: $\text{C}^6\text{F}_2\text{CH}_2$ при – 122.75 м.д., C^7F_2 при – 125.73 м.д., C^8F_2 при – 130.33 м.д., $\text{C}^9\text{F}_2\text{H}$ в виде дублета с химическим сдвигом при – 137.29 м.д. (J 42 Гц).

Экспериментальная часть

УФ спектры спиртовых растворов веществ получены на спектрофотометре СФ-2000 при концентрации соединений 10^{-4} моль/л, толщина поглощающего слоя 1 см.

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 .

ИК спектры регистрировали на приборе Shimadzu IRPrestige-2. Измерения проводились на стеклах KBr (растворы в CCl_4).

Ход реакции и чистоту исходных и полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Сорбфил, элюент: гексан – метиленхлорид – ацетон, (1 – 1 – 0.3).

В качестве исходного в работе был использован свежеперегнанный 6,6,7,7,8,8,9,9-октафторпентоксипропен-1 (т.кип. 141°C), синтезированный аналогично методике [3].

Другим объектом исследования явилась смесь абиединовой и дегидроабиединовой кислот (I), выделение которой производилось согласно методу [4] из талловой канифоли марки SYLVAROS[®] 85 (фирмы Arizona Chemical): температура размягчения 63°C, кислотное число 168, эфирное число 175, температура вспышки 225°C, зола < 0.05%, содержание абиединовой кислоты 38%, неоабиединовой кислоты 3%, палюстровой кислоты 8%, пимаровой кислоты 2%, изопимаровой кислоты 3%, дегидроабиединовой кислоты 21%, другие смоляные кислоты.

Общий методика проведения синтеза 3-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторпентокси)пропилабиетата (II) состояла в следующей процедуре: в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружали смесь смоляных кислот (I), 6,6,7,7,8,8,9,9-октафторпентоксипропен-1, толуол (или без растворителя), 3–4 капли конц. серной кислоты (или ZnCl_2) и нагревали при 140–145°C. По окончании в реакционную массу добавляли диэтиловый эфир, переносили в делительную воронку, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, органическую фазу сушили прок. Na_2SO_4 , затем отфильтровывали, оставляли на воздухе и сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход (II) составил от 23 до 75%, аморфные вещества светло-коричневого цвета, т.разм. 120–126°C. ИК спектр (пленка), см^{-1} : 2955, 2930, 2870 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1695 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1456 ($\nu_{\text{Cар.}}$), 1277 ($\nu_{\text{C-O-C}}$), 1173–1132 (ν_{CF}). УФ спектр (EtOH), нм ($\lg \epsilon$): 210 (3.77); 243 (3.53). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.95 т ($J=14$ Гц), 4.07–4.17 м, 5.29–5.37 м, 5.40 (с. 1H, C^7H), 5.80 (с. 1H, C^{14}H), 6.09 т.т. ($J=53$ и $J=6$ Гц), 6.91 (с. 1H, C^{14}H), 7.02 (д. 1H, C^{12}H , $J=9.6$ Гц), 7.19 (д. 1H, C^{11}H , $J=9.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 122.32 (2F, CF_2CH_2); 125.73 (2F, C^7F_2), 130.33 (2F, C^8F_2), 137.29 (д., 2F, CF_2H , $J=42$ Гц).

Выводы

Установлено, что основным направлением взаимодействия 6,6,7,7,8,8,9,9-октафторпентоксипропена-1 с смоляными кислотами является ацетоксилирование, протекающее, против правила Марковникова. Найдено, что максимальная конверсия реагентов (до 90%) достигается за 20 ч, при эквимольном соотношении реагентов, в отсутствие растворителя и катализе конц. H_2SO_4 . Образование продуктов ацетоксилирования сопровождается повышением содержания ароматического компонента смеси.

Показано, что при проведении реакции между абиединовой кислотой и 6,6,7,7,8,8,9,9-октафторпропоксипропеном-1 при отношении реагентов 1 : 2 в толуоле и катализе ZnCl_2 в течение 50 ч происходит усложнение состава реакционной смеси, в которой кроме продуктов ацетоксилирования (около 30%) и диспропорционирования, обнаружены димерные структуры.

Список литературы

1. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная промышленность, 1964. 200 с.
2. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Н. Исикавы. М.: Мир, 1984. 592 с.
3. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. М.: Госхимиздат, 1961. 373 с.
4. Г.В.Лазурьевский, И.В.Терентьева, А.А.Шамшурин. Практические работы по химии природных соединений. Методы выделения, разделения и идентификация. Вып. 1. М.: Высш. шк., 1966. С. 158.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии В.В. Корниловым