

Ф. С. Керимова (с.н.с.), М. К. Мамедов (д.х.н., проф.),
М. Д. Ибрагимова (д.х.н., проф., зав.лаб.), Дж. Г. Исмаилова (с.н.с.)

СИНТЕЗ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ МОНО- И ДИЭФИРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

*Институт Нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева,
лаборатория полифункциональных олигомеров и мономеров
AZ 1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: fax_8181@mail.ru*

F. S. Kerimova, M. K. Mamedov, M. D. Ibrahimova, J. H. Ismayilova

SYNTHESIS OF TRICYCLIC MONO- AND DIESTERS OF OXALIC ACID

*Institute of Petrochemical Processes named by Y.H.Mammadaliyev
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: fax_8181@mail.ru*

Исследована реакция синтеза трициклических моно- и диэфиров щавелевой кислоты. Синтез моноэфира щавелевой кислоты с трицикло[5.2.1.0-2,6]дец-3-ен-8(9)-олом (ТЦД) осуществлен реакцией этерификации в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 с выходом 84.2%. Хроматографическим методом анализа установлено, что щавелевая кислота стереоселективно присоединяется к ТЦД с образованием смеси 2-х *экзо-экзо* региомеров: трицикло[5.2.1.0.2.6]дец-3-ен-8-ил- и трицикло[5.2.1.0.2.6]дец-3-ен-9-иловых моноэфиров с преимущественным преобладанием содержания первого изомера (92–97 %). Диэфиры с выходом в пределах 67.2–82.5 % синтезированы взаимодействием полученного моноэфира с насыщенными одноатомными спиртами ряда C₂–C₆ в присутствии указанного катализатора КУ-2-8. Структуры полученных моно- и диэфиров подтверждены ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C методами анализа, определены их физико-химические константы.

Ключевые слова: гетерогенный катализатор; диэфир; моноэфир; одноатомные насыщенные спирты; трицикло[5.2.1.0.2.6]дец-3-ен-8(9)-ол; щавелевая кислота; этерификация.

Эфиры дикарбоновых кислот нашли широкое применение в агрохимической и фармацевтической промышленности, в качестве биологически активных веществ, компонентов присадок к смазочным маслам, а также пластификаторов, стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов, поверхностно-активных, а также душистых веществ и т.д.^{1–5} В частности, высококипящие эфиры ди-(трициклодеканметилол)а, полученные реакцией этерификации гидроксиметил-

In the presented work, the reaction of the synthesis of tricyclic mono- and diesters of oxalic acid was studied. Synthesis of oxalic acid monoester with tricyclo[5.2.1.0.2.6]dec-3-en-8(9)ol (TCD) was carried out by esterification in the presence of heterogeneous catalyst KU-2-8 with a yield of 84.2%. It was found by chromatographic method of analysis that oxalic acid stereoselectively adds to TCD with the formation of a mixture of 2 *exo-exo* regiomers: tricyclo[5.2.1.0.2.6]dec-3-en-8-yl- and tricyclo[5.2.1.0.2.6]dec-3-en-9-yl monoesters with predominant content of the first isomer (92–97 %). Diesters with a yield in the range of 67.2–82.5 % were synthesized by the interaction of the obtained monoester with saturated monohydric alcohols of the C₂–C₆ series in the presence of the specified catalyst KU-2-8. The structures of the obtained mono- and diesters were confirmed by IR, ¹H and ¹³C NMR methods of analysis, and their physicochemical constants were determined.

Key words: diester; esterification; heterogeneous catalyst; monoether; monohydric saturated alcohols; oxalic acid; tricyclo [5.2.1.0.2.6] dec-3-ene-8 (9)-ol.

трицикло[5.2.1.0.2.6]декана с малеиновой, адипиновой, малоновой, фталевой, терефталевой, янтарной и себаценовой кислотами, полученные с 50–60 % выходом, рекомендованы в качестве добавок к маслам^{6,7}. Синтезированные ранее нами бициклические моно- и диэфиры дикарбоновых кислот также рассматривались в качестве добавок к синтетическим маслам для улучшения их эксплуатационных свойств^{8–10}.

В данной статье приведены результаты исследований по синтезу моно- и диэфиров щавелевой кислоты реакцией этерификации трицикло-

Дата поступления 28.06.22

[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)ола с щавелевой кислотой и далее полученного моноэфира с одноатомными насыщенными спиртами C_2-C_6 в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 H^+ формы. В ранее проводимых исследованиях в ИНХП под руководством проф. М.К. Мамедова синтез трициклического моноэфира щавелевой кислоты осуществлен взаимодействием трицикло[5.2.1.02,6]дека-3.8-диена с щавелевой кислотой термически при высокой температуре ($140^\circ C$) и показано, что некоторые синтезированные моноэфиры обладают приятным запахом и могут быть применены в качестве синтетических душистых веществ ¹¹. Нами синтез указанного моноэфира осуществлен взаимодействием трициклического спирта с двухосновной кислотой в присутствии катализатора КУ-2-8 H^+ -формы при относительно низкой температуре.

Материалы и методы исследования

Получение трициклического моноэфира осуществлено реакцией этерификации трицикло[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)-ола (ТЦД) с щавелевой кислотой (ЩК) в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 H^+ -формы с получением трицикло[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)-илового моноэфира щавелевой кислоты (ТЦДМЭЩК) с 84.2% выходом. Исходный компонент трицикло[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)-ол в свою очередь был синтезирован гидролизом трициклодец-3-ен-8(9)-ил формиата по известному методу ¹² в присутствии 20%-ного раствора гидроксида натрия по схеме 1.

Реакция этерификации проводилась на экспериментальной установке, снабженной ловуш-

кой Дина-Старка, с использованием в качестве реакционной среды бензола (рис. 1). Окончание реакции определяли по прекращению выделения рассчитанного количества воды. Гетерогенный катализатор отделяли от смеси фильтрованием, далее катализат подвергали сначала атмосферной перегонке для удаления растворителя-бензола, а затем вакуумной – для выделения полученного моноэфира.

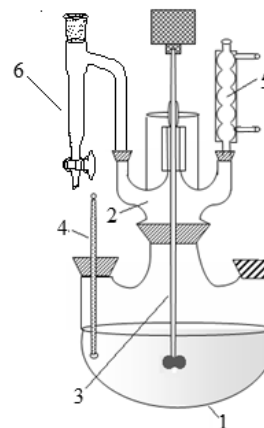


Рис. 1. Установка с насадкой Дина-Старка: 1 – колба; 2 – затвор; 3 – мешалка; 4 – термометр; 5 – обратный холодильник; 6 – насадка Дина-Старка

Для установления оптимальных условий реакции этерификации нами были проведены ряд опытов с изучением влияния мольного соотношения реагирующих компонентов **2** и **3**, количества катализатора КУ-2-8 H^+ -формы, взятого в расчете 2.5–4.0 % от массы трициклического спирта, и продолжительности реакции 2–5 ч на выход ТЦД эфира щавелевой кислоты. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1.

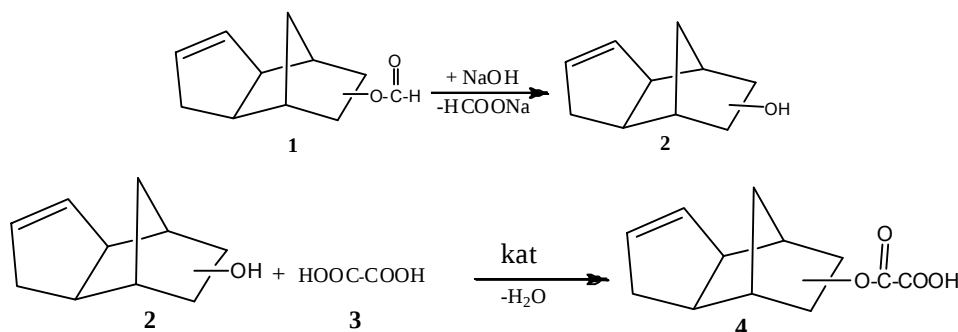


Схема 1

Таблица 1

Получение трицикло[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)-илового моноэфира этерификацией ТЦД с ЩК при мольном соотношении 0.5:0.5

Взято в реакцию, г/моль				Условия реакции		
КУ-2-8 H-формы, % мас.	ТЦД, г	ЩК, г	Бензол, мл	Температура, °C	Время реакции, ч	Выход ТЦДЩК, %
2.5	75	45	150	80-85	2	66.3
3.0	75	45	150	80-85	3	73.5
3.5	75	45	150	80-85	4	84.2
4.0	75	45	150	80-85	5	84.7

Степень чистоты синтезированных соединений определена с помощью ГЖХ анализа на хроматографе ЛХМ-8МД (длина колонки 1.5 м, жидкая фаза-10% полиэтиленгликольсукцинат на сферохроме, температура испарителя, колонки и детектора 250, 180, 120 °С соответственно, ток детектора 120 мА, скорость газа-носителя гелия – 60 мл/мин). Хроматографическим методом установлено, что щавелевая кислота стереоселективно присоединяются к ТЦД с образованием смеси 2-х экзо-экзо региомеров: трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8-ил и трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-9-иловых

Для нахождения оптимальных условий реакции этерификации синтезированных диэфиров **11–16** на второй стадии изучены влияния мольного соотношения реагирующих компонентов **4** с **5–10**, количество катализатора КУ-2-8Н⁺-формы и продолжительности реакции на выход **11–16** и определены оптимальные условия синтеза соответствующих диэфиров: мольное соотношение ТЖД:НС 1:1, температура 80–85 °С, количество катализатора 5% мас. от массы моноэфира и продолжительность реакции 4 ч, до полного прекращения выделения воды. При этом выход диэфира достигает 82.5%. В табл. 3 показаны условия получения экзо-трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-этилового диэфира щавелевой кислоты (ТЖДЭДЩК) на примере реакции этерификации с этиловым спиртом.

Физико-химические свойства трициклических диэфиров щавелевой кислоты

№	$T_{\text{пл}},$ °C / 5 мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Выход, %
				C	H		C	H	
11	74-75	1.0258	1.5124	67.15	6.72	$C_{14}H_{17}O_4$	67.45	6.87	82.5
12	78-79	1.0233	1.5132	66.67	7.02	$C_{15}H_{19}O_4$	66.89	7.11	80.4
13	81-82	1.0221	1.5178	66.62	7.04	$C_{15}H_{19}O_4$	66.89	7.11	78.3
14	84-85	1.0208	1.5102	66.10	7.35	$C_{16}H_{21}O_4$	66.29	7.63	77.6
15	87-88	1.0186	1.5216	69.60	7.62	$C_{17}H_{23}O_4$	70.08	7.95	74.2
16	90-92	1.0145	1.5235	69.70	7.95	$C_{18}H_{25}O_4$	70.79	8.25	69.2

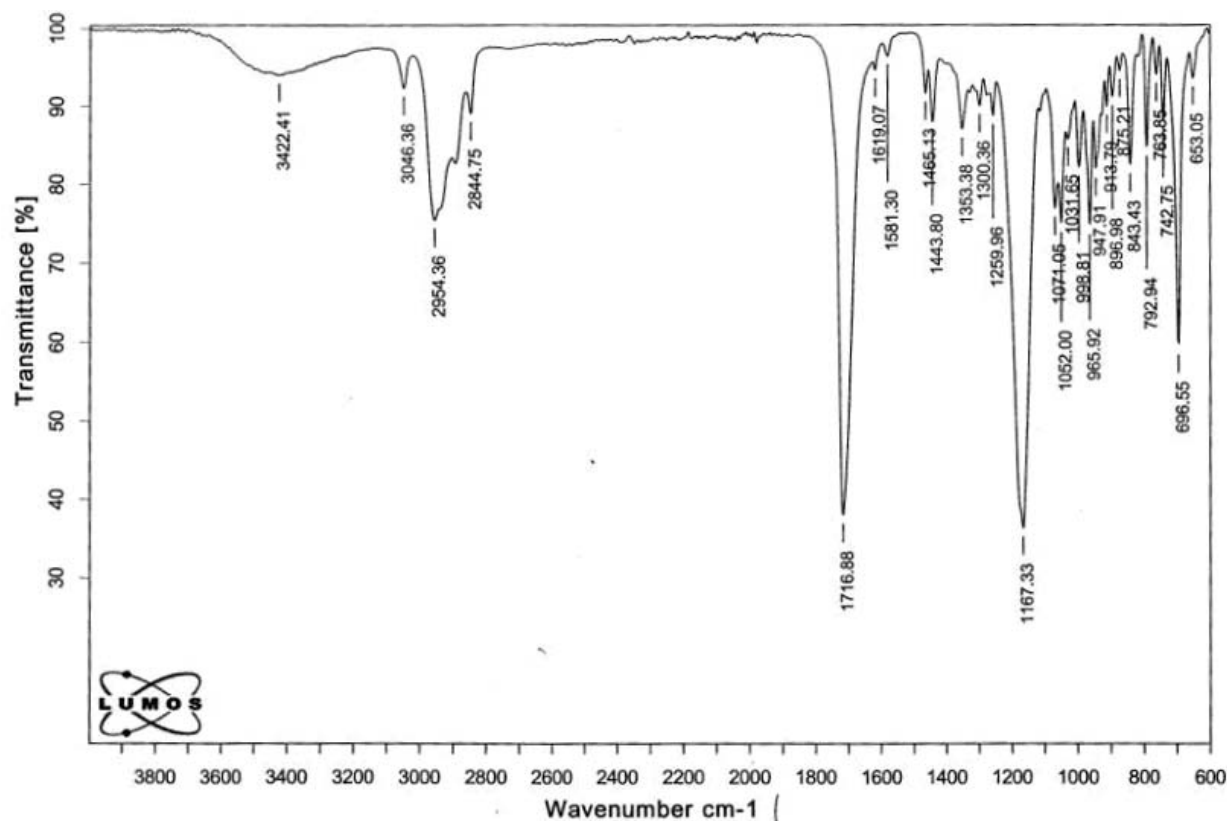


Рис. 2. ИК-спектр экзо-трицикло[5.2.1.0.2.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-этилового моноэфира щавелевой кислоты

В найденных оптимальных условиях осуществлен синтез и других диэфиров и определены также физико-химические константы (табл. 4).

Результаты и обсуждение

Структура синтезированных моно- и диэфиров подтверждены ИК- и ЯМР спектральными анализами. Спектры сняты на спектрофотометре LUMOS (фирма «Bruker», Германия), спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – на приборе «Bruker AV 300» на частоте 300 МГц. В качестве растворителя использовали ацетон- d_6 .

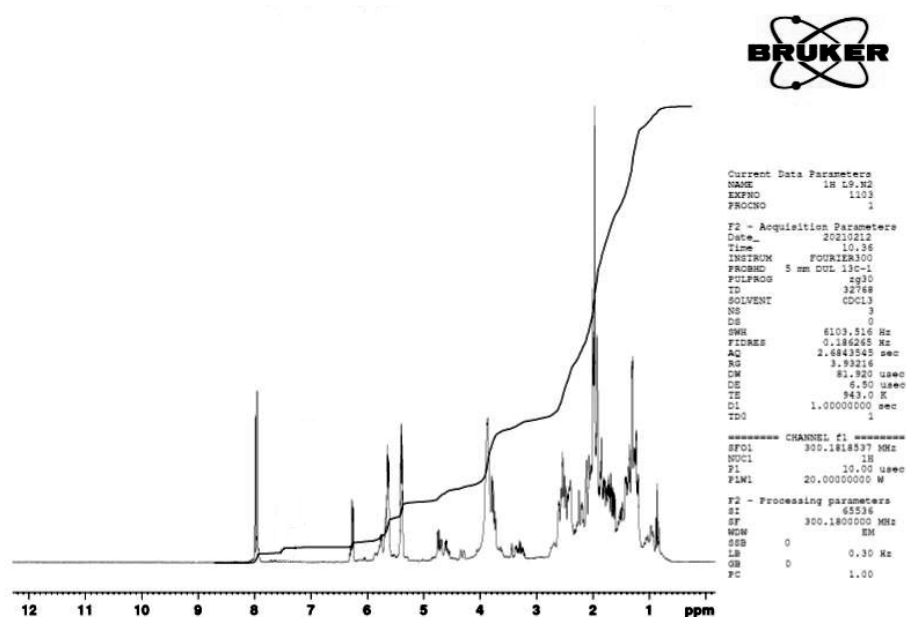
На рис. 2 приведен ИК-спектр трицикло[5.2.1.0.2.6]дец-3-ен-8(9)-илового моноэфира щавелевой кислоты. В ИК спектре моноэфира наблюдались следующие полосы поглощения: деформационные (1052, 1300, 1353 cm^{-1}) и валентные колеба-

ния (3422 cm^{-1}) ОН-групп, деформационные (696, 792, 846, 965 cm^{-1}) колебания С–Н-связи в циклическом кольце, деформационные (1300, 1353, 1443 cm^{-1}) и валентные (2844, 2954 cm^{-1}) колебания С–Н-связи CH_3 - и CH_2 - групп, валентные (1167 cm^{-1}) колебания С–О связи, а также валентные (1716 cm^{-1}) колебания -СО–СО- связи сложного эфира.

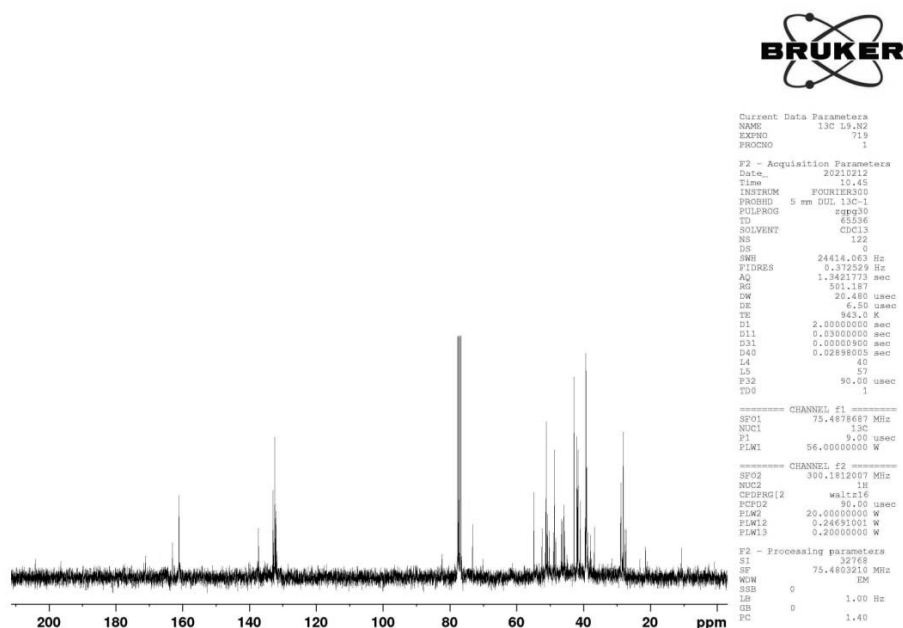
На рис. 3 в ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) спектрах экзо-трицикло[5.2.1.0.2.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-этилового диэфира щавелевой кислоты наблюдаются:

ЯМР ^1H , δ , м.д.: H^1 – 1.94, H^2 – 2.53, H^{3-4} – 5.38-5.64, H^5 – 2.38, H^6 – 1.49, H^7 – 2.05, H^8 – 4.60, H^9 – 1.96, H^{10} – 2.21, H^{13} – 3.86, H^{14} – 0.85;

ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: C^1 – 39.07, C^2 – 51.14, C^3 – 132.16, C^4 – 132.42, C^5 – 39.23, C^6 – 42.83, C^7 – 48.66, C^8 – 77.15, C^9 – 39.00, C^{10} – 28.01, C^{11-12} – 161.09, C^{13} – 54.78, C^{14} – 10.69.



a



б

Рис. 3. ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) экзо-трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-этилового диэфира щавелевой кислоты

Таким образом, реакцией этерификации трициклического спирта с щавелевой кислотой и далее полученного моноэфира с насыщенными одноатомными спиртами осуществлен синтез экзо-трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-иловых моно- и диэфиров с выходом 69.2–82.5 % в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 H^+ -формы.

В присутствии указанного катализатора реакция этерификации осуществляется при 80–85 °С с получением как моно-, так и диэфиров с количественным выходом. Синтезированные соединения, представляющие собой прозрачные вязкие жидкости с бальзамическим запахом, могут быть предложены в качестве добавок к душистым веществам.

Литература

1. Iqbal M., Bakhsh Baloch I., Kaleem Baloch M. Preparation of Novel Monoesters of Succinic Acid from Succinic Anhydride using *p*-Toluensulphonic Acid as a Catalyst // *Chemistry Journal*.– 2012.– V.2, №2.– Pp.87-90.
2. Gryglewicz S., Oko F.A. Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils // *Industrial Lubrication and Tribology*.– 2005.– V.57, №3.– Pp.128-132.
3. Kandeel E.M. Synthesis and Performance of Glycerol Ester-Based Nonionic Surfactants // *Der Chemica Sinica*.– 2011.– V.2, №3.– Pp.88-98.
4. Salimon J., Ahmed W. A., Salih N., Ambar Yarmo M., Derawi D. Lubricity and Tribological Properties of Dicarboxylic Acid and Oleyl Alcohol Based Esters // *Sains Malaysiana*.– 2015.– V.44, №3.– Pp.405-412.
5. Ivleva E.A., Baimuratov M.R., Gavrilova V.S., Zhuravleva Y.A., Klimochkin Y.N., Kulikova I.A., Pozdnyakov V.V., Sheikina N.A., Tyshchenko V.A., Rudyak K.B. Diesters of Dicarboxylic Acids of the Adamantane Series: Synthesis, Physicochemical Properties, and Thermo-Oxidative Stability // *Petroleum Chemistry*.– 2015.– V.55, №8.– Pp.673-678.
6. Patent USA №20090305161A1. Liquid immersion lithography / Atsushi Nakamura, Yong Wang, Takayuki Tsuji // 2009.
7. Patent USA 7580111B2. Liquid for immersion exposure and immersion exposure method / Takashi Miyamatsu, Hiroaki Nemoto, Yong Wang // 2009.
8. Мамедов М.К., Исмаилова Дж. Г., Керимова Ф.С. Синтез бициклических диэфиров малоновой и янтарной кислот // *ЖОХ*.– 2017.– Т.87, №1.– С.17-19.
9. Мамедов М.К., Керимова Ф.С. Получение бициклических диэфиров щавелевой кислоты // *Azerbaijan Chemical Journal*.– 2016.– №2.– С.63-66.
10. Mamedov M.K., Yusifli V.S., Ismayilova R.A., Ismayilova J.G. Synthesis of bicyclic diesters of maleic acid // *Processes of Petrochemistry and oil Refining*.– 2017.– V.18, №3.– С.239-242.
11. Мамедов М.К. Получение и превращения трициклических сложных эфиров моно-карбоновых кислот // *ЖОрХ*.– 1995.– Т.31, №4.– С.528-532.
12. Мамедов М.К., Расулова Р.А., Синтез би- и трициклических моноэфиров дикарбоновых кислот // *ЖОрХ*.– 2006.– Т.42, №8.– С.1159-1162.

References

1. Iqbal M., Bakhsh Baloch I., Kaleem Baloch M. [Preparation of Novel Monoesters of Succinic Acid from Succinic Anhydride using *p*-Toluensulphonic Acid as a Catalyst]. *Chemistry Journal*, 2012, vol.2, no.2, pp.87-90.
2. Gryglewicz S., Oko F.A. [Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2005, vol.57, no.3, pp.128-132.
3. Kandeel E.M. [Synthesis and Performance of Glycerol Ester-Based Nonionic Surfactants]. *Der Chemica Sinica*, 2011, vol.2, no.3, pp.88-98.
4. Salimon J., Ahmed W. A., Salih N., Ambar Yarmo M., Derawi D. [Lubricity and Tribological Properties of Dicarboxylic Acid and Oleyl Alcohol Based Esters]. *Sains Malaysiana*, 2015, vol.44, no.3, pp.405-412.
5. Ivleva E.A., Baimuratov M.R., Gavrilova V.S., Zhuravleva Y.A., Klimochkin Y.N., Kulikova I.A., Pozdnyakov V.V., Sheikina N.A., Tyshchenko V.A., Rudyak K.B. [Diesters of Dicarboxylic Acids of the Adamantane Series: Synthesis, Physicochemical Properties, and Thermo-Oxidative Stability]. *Petroleum Chemistry*, 2015, vol.55, no.8, pp.673-678.
6. Atsushi Nakamura, Yong Wang, Takayuki Tsuji. [Liquid immersion lithography]. Patent USA no.20090305161A1, 2009.
7. Takashi Miyamatsu, Hiroaki Nemoto, Yong Wang. [Liquid for immersion exposure and immersion exposure method]. Patent USA no.7580111B2, 2009.
8. Mamedov M.K., Kerimova F.S., Ismailova J.G. [Synthesis of Bicyclic Diesters of Malonic And Succinic Acids]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol.87, no.1, pp.13-15.
9. Mamedov M.K., Kerimova F.S. *Polucheniye bitsiklicheskikh diefirov shchavелевой kisloty* [Synthesis of bicyclic diesters of oxalic acid]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2016, no.2, pp.63-66.
10. Mamedov M.K., Yusifli V.S., Ismayilova R.A. [Synthesis of bicyclic diesters of maleic acid]. *Processes of Petrochemistry and oil refining*, 2017, vol. 8, no.3, pp.239-242.
11. Mamedov M.K. Obtaining and transformation of tricyclic esters of mono-carboxylic acids // *Russian Journal of Organic Chemistry*, 1995, vol.31, no.4, pp.528-532.
12. Mamedov M.K., Rasulova P.A. [Synthesis Of Bi-And Tricyclic Monoesters Of Dicarboxylic Acids]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2006, vol.42, no.8, pp.1137-1140.