

ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (on-line)



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

1•2014

Низкомолекулярные соединения

УДК 547.221:547.792

ЭТЕРИФИКАЦИЯ МАЛЕОПИМАРОВОГО АДДУКТА α, α, ω -ТРИГИДРОПЕРФТОРАЛКАНОЛАМИ

© Л.М. Попова^{1*}, С.В. Вершилов², А.Ю. Селиванова¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: logarorova@mail.ru

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

Взаимодействием малеопимарового аддукта с α, α, ω -тригидроперфторалканоллами без растворителя при катализе концентрированной серной кислотой синтезированы новые тризамещенные полифторалкиловые эфиры.

Ключевые слова: малеопимаровый аддукт, три(полифторалкиловые) эфиры малеопимаровой кислоты.

Введение

Моно-, ди- и триалкилзамещенные эфиры малеопимарового аддукта (МПА), синтезированные еще в начале XX в. при действии одно- и многоатомных спиртов [1, 2], в дальнейшем нашли свое применение в технике в качестве компонентов быстровысыхающих лаков, обладающих устойчивостью к окислению и облучению, типографских красок, водоустойчивых покрытий для бумаги [2]. В настоящее время исследования в этой области продолжаются [3], не теряя своей значимости и актуальности. В последнее время в литературе появились примеры получения эфиров малеопимаровой кислоты со смешанными алкиловыми, бензиловыми [4, 5], а также с ненасыщенными углеводородными остатками: виниловыми, диаллиловыми, пропаргиловыми [4] и эфиры на основе эпоксипроизводных МПА [3, 4].

Однако практически отсутствуют данные о три(полифторалкиловых) эфирах МПК, исключая работу [4], в которой описан синтез полифторалкоксил(алкил)замещенного эфира триола, полученного восстановлением МПА. Продолжая исследование по синтезу новых перспективных фторПАВ [6], мы провели этерификацию малеопимарового аддукта α, α, ω -тригидроперфторалканоллами (спиртами-теломерами $n = 2-4$).

Экспериментальная часть

Ход реакции и чистоту исходных и полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Sorbfil, элюент: гексан – метилхлорид – ацетон (1 : 1 : 0,5).

Спектр ЯМР ¹H и ¹⁹F регистрировали на приборе Bruker 500 с рабочей частотой 500 МГц (470 МГц – для ¹⁹F), в растворе CDCl₃ внешний стандарт – CCl₃F.

Попова Лариса Михайловна – профессор кафедры органической химии, доктор химических наук, тел.: (812) 786-66-57, e-mail: logarorova@mail.ru
Вершилов Сергей Вячеславович – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (812) 786-66-57, e-mail: sversh63@mail.ru
Селиванова Алена Юрьевна – студентка кафедры органической химии

ИК-спектры регистрировали на приборе Specord M80 в диапазоне 4000–900 см⁻¹, в растворе CCl₄, толщина поглощающего слоя 200 мкм.

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

* Автор, с которым следует вести переписку.

В качестве исходных использованы свежеперегранные спирты: 1Н,1Н,5Н-октафторпентан-1-ол (т. кип. 141 °С) (Ia), 1Н,1Н,7Н-перфторгептан-1-ол (т. кип. 171,8 °С) (Iб) и 1Н,1Н,9Н-перфторнонан-1-ол (т. кип. 200 °С) (Iв) [7]. Другим объектом исследования явился малеопимаровый аддукт талловой канифоли, синтезированный по методу [8] и пересажженный из горячего диэтилового эфира в соответствии с процедурой [9]. По данным ЯМР ^1H полученный МПА содержал около 50% дегидроабетиновой кислоты.

Три(1Н,1Н,5Н-перфторпентилловый) эфир малеопимаровой и 1Н,1Н,5Н-перфторпентилловый эфир дегидроабетиновой кислот (IIa). К 4,45 г (11 ммоль) МПА прибавили 8,42 г (36 ммоль) 1Н,1Н,5Н-перфторпентан-1-ола (Ia), 4 капли конц. H_2SO_4 и кипятили в течение 6 ч. Контроль за ходом реакции проводили методом ТСХ. По окончании процесса в реакционную массу последовательно добавляли 30 мл диэтилового эфира и 10 мл 1%-ного NaHCO_3 и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Затем отделяли органический слой, высушивали Na_2SO_4 (прок.), отгоняли растворитель и сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 6,45 г (70%), смолообразный продукт, т. разм. 40 °С. УФ-спектр (этанол), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 225 (5,74). ИК спектр (р-р CCl_4), ν , см^{-1} : 1700, 1780 (C=O); 2865, 2950 (CH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4,58 м ($J=14,8$ Гц, 2Н, CH_2O); 5,53 с (1Н, C^{14}H); 6,06 т.т ($J=50,7$, $J=5,4$ Гц, 1Н, CF_2H); 6,89 с (1Н, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$); 7,01 д ($J=8,2$ Гц, 1Н, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$); 7,15 д (1Н, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -116,36 (2F, C^3F_2); -121,92 (2F, $\text{CH}_2\text{-C}^4\text{F}_2$); -126,74 (2F, C^2F_2); -133,90 д ($J=52,5$ Гц, 2F, $\text{C}^1\text{F}_2\text{H}$). R_f 0,87; 0,68 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{COCH}_3$, 1 : 1 : 0,5). КЧ 26,85.

Три(1Н,1Н,7Н-перфторгептилловый) эфир малеопимаровой кислоты и 1Н,1Н,7Н-перфторгептилловый эфир дегидроабетиновой кислот (IIб). Синтез проводили аналогично соединению (IIa) из 4,54 г (11 ммоль) МПА и 12,05 г (36 ммоль) 1Н,1Н,7Н-перфторгептан-1-ола (Iб). Выход (IIб) составил 4,32 г (55%), смолообразный продукт, т. разм. 40 °С. УФ-спектр (этанол), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 225 нм (5,45). ИК спектр (р-р CCl_4), ν , см^{-1} : 1700, 1780 (C=O); 2865, 2950 (CH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4,58 м ($J=14,8$ Гц, 2Н, CH_2O); 5,53 с (1Н, C^{14}H); 6,04 т.т ($J=50,7$, $J=5,4$ Гц, 1Н, CF_2H); 6,88 с (1Н, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$); 7,00 д ($J=8,2$ Гц, 1Н, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$); 7,17 д ($J=8,2$ Гц, 1Н, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -119,10 (4F, 2CF_2); -120,38 (2F, CF_2); -126,36 (2F, $\text{CH}_2\text{-C}^6\text{F}_2$); -133,89 д ($J=53,3$ Гц, 2F, $\text{C}^1\text{F}_2\text{H}$). R_f 0,85; 0,64 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{COCH}_3$, 1:1:0,5). КЧ 28,07.

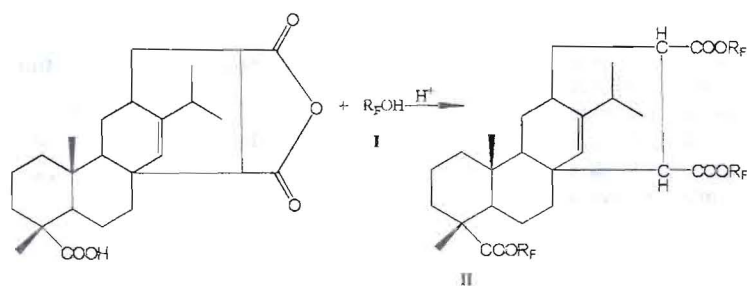
Три(1Н,1Н,9Н-перфторнонилловый) эфир малеопимаровой кислоты и 1Н,1Н,9Н-перфторнонилловый эфир дегидроабетиновой кислот (IIв). Синтез проводили аналогично соединению (IIa) из 4,33 г (10,8 ммоль) МПА и 15,4 г (36 ммоль) 1Н,1Н,9Н-перфторнонан-1-ола (Iв). Выход (IIв) составил 16,0 г (55%), смолообразный продукт, т. разм. 45 °С. УФ-спектр (этанол), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 220 нм (5,5). ИК спектр (р-р CCl_4), ν , см^{-1} : 1700, 1780 (C=O); 2865, 2950 (CH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4,58 м ($J=14,8$ Гц, 2Н, CH_2O); 5,53 с (1Н, C^{14}H); 6,03 т.т ($J=50,7$, $J=5,4$ Гц, 1Н, CF_2H); 6,88 с (1Н, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$); 7,01 д ($J=8,2$ Гц, 1Н, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$); 7,17 д ($J=8,2$ Гц, 1Н, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -118,86 (6F, 3CF_2); -119,27 (2F, CF_2); -120,19 (2F, CF_2); -120,42 (2F, $\text{CH}_2\text{-C}^8\text{F}_2$); -126,26 (2F, C^2F_2); -133,90 д ($J=52,7$ Гц, 2F, $\text{C}^1\text{F}_2\text{H}$). R_f 0,83; 0,57 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{COCH}_3$, 1 : 1 : 0,5). КЧ 26,14.

Обсуждение результатов

Взаимодействие малеопимарового аддукта с α, ω -тригидро-перфторалканолами (Ia-в) (спирт взят с избытком) проводили аналогично [10] в присутствии каталитических количеств (1% от массы МПА) концентрированной серной кислоты без растворителя при температуре от 150 до 220 °С в течение 6 ч. Температура реакции в каждом конкретном случае определялась температурой кипения спирта [7]. Контроль за ходом процесса осуществляли методом ТСХ. После выделения и осушки выходы смолообразных продуктов (II а-в) составили 55–70%. Синтезированные триэфиры (II а-в) из смеси не выделяли.

Состав и строение полифторалкиловых эфиров подтверждены данными ИК, УФ и ЯМР ^1H и ^{19}F спектроскопии и результатами аналитических измерений.

Кислотное число (КЧ) у синтезированных эфиров составили соответственно 20,85 (IIa), 28,07 (IIб) и 26,14 (IIв).



где $R_F = \text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2$ (Ia, IIa); $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2$ (Iб, IIб); $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2$ (Iв, IIв)

В ИК-спектрах продуктов (IIa-в) имеются полосы валентных колебаний C-H связей в области 2950–2865 см⁻¹, а также карбонильных групп ν_{C=O} при 1780 и 1700 см⁻¹.

В УФ-спектрах полифторалкиловых эфиров (IIa-в) в этанольном растворе проявляется один максимум поглощения в интервале 220–225 нм (lgε 5,45–5,74) (π→π*-переход).

В спектрах ПМР продуктов (IIa-в) имеются мультиплетные сигналы полифторалкильных фрагментов с химическим сдвигом 4,58 м.д., соответствующие протонам эфирной группы –OCH₂, сигналы протонов концевых групп –CF₂H в виде триплета триплетов в интервале 6,03–6,05 м.д., сигнал, соответствующий протону кратной связи при C-14 в виде синглета при 5,53 м.д. На образование дегидроабьетатов указывают сигналы ароматических протонов при 6,89 (C¹⁴H), 7,00–7,01 (J=8,2 Гц, C¹²H) и 7,16–7,17 (J=8,2 Гц, C¹¹H) м.д., а также сигналы протонов –OCH₂ и –CF₂H с химическими сдвигами соответственно при 4,58 и 6,03–6,05 м.д., подобные сигналам, приведенным в работе [11]. По данным спектров соотношение триэфира и дегидроабьетата составляет примерно 1 : 1.

В спектрах ЯМР ¹⁹F продуктов (IIa-в) наблюдаются резонансные сигналы по химическим сдвигам, мультиплетности и интегральным интенсивностям соответствующие полифторалкиловым фрагментам в интервале –133,90 ÷ –116,31 м.д.

Выводы

Показано, что при этерификации смеси малеопимарового аддукта и дегидроабьетинової кислоты α,α,ω-тригидроперфторалканами соотношение (МПА и ДеАК) : спирт – теломер, 1 : 3,25) в условиях катализа концентрированной серной кислотой, при нагревании от 150 до 220 °С в течение 6 ч образуются новые полифторалкиловые триэфиры малеопимаровой кислоты.

Список литературы

1. Simonsen J., Barton D.H.R. The Terpenes. V. III. Cambridge: University Press, 1952. 579 p.
2. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М., 1964. 576 с.
3. Толстикова Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстикова С.Е., Хвостов М.В. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология. Новосибирск, 2011. 396 с.
4. Бей М.П., Азарко В.А., Ювченко А.П. Синтез и пленкообразующие и светочувствительные свойства аллиловых и пропаргиловых эфиров малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот // Журнал органической химии. 2010. Т. 80, №5. С. 770–773.
5. Толстикова А.Г., Карпышев Н.Н., Толстикова О.В. и др. Производные левопимаровой кислоты в синтезе хиральных фосфорорганических лигандов декагидрофенантронового ряда // Журнал органической химии. 2001. Т. 37, №8. С. 1193–1207.
6. Попова Л.М., Вершилов С.В., Горбенко А.Н. Этерификация 5,9-диметил-16-изопропил-5,13β,14β-тригидроксиметилтетрацикло-[10.2.2.0^{1,10}.0^{4,9}]гексадец-15-ена перфтор(2-метил-3-оксагексаноил)-фторидом // Фторные заметки. 2013. №1. [Электронный ресурс] URL: http://notes.fluorine1.ru/public/2013/1_2013/letters/rusletter3.html
7. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.И. и др. Промышленные фторорганические продукты: справочник. СПб., 1996. 544 с.
8. Калниньш А.И., Добелис Ю.Я. Диеновый синтез в области смоляных кислот. Применение катализаторов при получении аддуктов смоляных кислот с диенофилами // Известия АН Латв.ССР. 1969. №5. С. 54–57.
9. Арбузов Б.А. О присутствии конъюгированных связей в абьетинової кислоте // Журнал органической химии. 1932. Т. 2, №8. С. 806–813.
10. Ruzicka L., Ankersmit P.J., Frank B. Polyterpene und Polyterpenoide LXXIII. Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure und Dextro-pimarsäure // Helv. Chim. Acta. 1932. Bd. 15, N5-6. S. 1289–1294.
11. Попова Л.М., Гайдуков И.Н. Получение 1,1,5-тригидро-октафторамилового эфира дегидроабьетинової кислоты // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, №2. С. 338–339.

Поступило в редакцию 15 марта 2013 г.

Popova L.M.^{1*}, Vershilov S.V.², Selivanova A.U.¹ ESTERIFICATION OF MALEOPIMARIC ADDUCT WITH α,α,ω -TRIHYDROPERFLUOROALKANOLS

¹St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Ivana Chernykh st., 4, St. Petersburg, 198095 (Russia), e-mail: lorapopova@mail.ru

²Research Institute of Synthetic Rubber Academician SV Lebedev, Gapsal'skaia st., 1, St. Petersburg, 198035 (Russia)

The esterification of maleopimaric acid with α,α,ω -trihydroperfluoroalkanoles (1 : 3.25) and H₂SO₄ conc. as a catalyst was carry out. The corresponding tripolyfluoroalkyl esters were formed after the heating of the reaction mixtures (150-220°C, 6 h) in a good yields (55-70%).

Keywords: maleopimaric acid, tri(polyfluoroalkyl)-containing esters.

References

1. Simonsen J., Barton D.H.R. The Terpenes. V. III. Cambridge: University Press, 1952. 579 p.
2. Zandermann V. *Prirodnye smoly, skipidary, tallovoe maslo*. [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, 1964, 576 p. (in Russ.).
3. Tolstikov G.A., Tolstikova T.G., Shul'ts E.E., Tolstikov S.E., Khvostov M.V. *Smoliane kisloty khvoynykh Rossii. Khimiia, farmakologiiia*. [Conifer resin acids Russia. Chemistry, pharmacology]. Novosibirsk, 2011, 396 p. (in Russ.).
4. Bei M.P., Azarko V.A., Iuvchenko A.P. *Zhurnal organicheskoi khimii*, 2010, vol. 80, no. 5, pp. 770-773. (in Russ.).
5. Tolstikov A.G., Karpyshev N.N., Tolstikova O.V. i dr. *Zhurnal organicheskoi khimii*, 2001, vol. 37, no. 8, pp. 1193-1207. (in Russ.).
6. Popova L.M., Vershilov S.V., Gorbenko A.N. *Ftornye zametki*, 2013, no. 1. URL: http://notes.fluorine1.ru/public/2013/1_2013/letters/rusletter3.html. (in Russ.).
7. Maksimov B.N., Barabanov V.G., Serushkin I.L. *Promyshlennye ftorganicheskie produkty: spravochnik*. [Industrial organofluorine products: a handbook]. St. Petersburg, 1996, 544 p. (in Russ.).
8. Kalnin'sh A.I., Dobelis Iu.Ia. *Izvestiia AN Latv.SSR*, 1969, no. 5, pp. 54-57. (in Russ.).
9. Arbuzov B.A. *Zhurnal organicheskoi khimii*, 1932, vol. 2, no. 8, pp. 806-813. (in Russ.).
10. Ruzicka L., Ankersmit P.J., Frank B. *Helv. Chim. Acta.*, 1932, bd. 15, no. 5-6, pp. 1289-1294.
11. Popova L.M., Gaidukov I.N. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2008, vol. 81, no. 2, pp. 338-339. (in Russ.).

Received March 15, 2013

* Corresponding author.