

УДК 541.64:543.943.5

ОЗОНОЛИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВЫХ ОЛИГОЭФИРОВ¹

© 2001 г. Н. Н. Шугурова, Е. И. Григорьев, И. С. Докучаева, В. В. Сякаев,
Я. Д. Самуилов, А. Г. Лиакумович

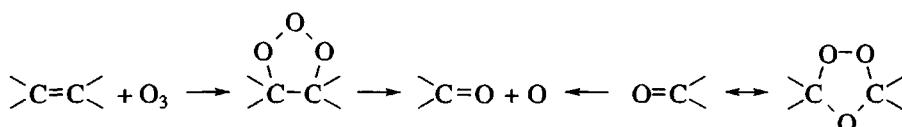
Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 16.02.2000 г.
Принята в печать 28.09.2000 г.

Поликонденсация эндикового ангидрида с диэтиленгликолем описывается кинетическим уравнением второго порядка и протекает по механизму A_{Ac1} . Кислотный катализ озонолиза ненасыщенных норборненовых олигоэфиров в присутствии перехватчиков карбонилоксидов сопровождается рядом процессов: сшивкой олигомерных цепей, образованием альдегидоалкоксигидропероксидов, разложением надкислот до карбоновых кислот. Двойная углерод–углеродная связь в ходе озонолиза в присутствии этилового спирта превращается в моноэфиры дикарбоновых кислот.

Озонолиз ненасыщенных соединений является одним из эффективных методов их функционализации [1–3]. Основная схема взаимодействия озона с алканами включает реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием первичных озонидов, реакцию ретро-1,3-диполярного циклоприсоединения

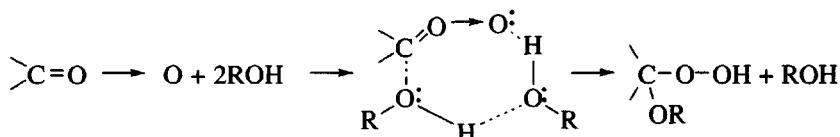
динения с образованием первичных озонидов, реакцию ретро-1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием карбонильных соединений и оксидов карбонилов, реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения карбонильных соединений с оксидами карбонилов с образованием вторичных озонидов [4]



Согласованное протекание всех рассматриваемых реакций разрешено правилами орбитальной симметрии, поэтому в ходе таких превращений не возникает интермедиатов ионной или радикальной природы [5, 6].

Синтетическая важность реакции озонолиза непредельных соединений в существенной степени

обусловлена тем, что промежуточно образующиеся оксиды карбонилов могут быть уловлены в конкурентных реакциях с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. Указанные реакции также могут протекать по согласованному механизму, как это изображено ниже на примере реакции карбонилоксида со спиртами



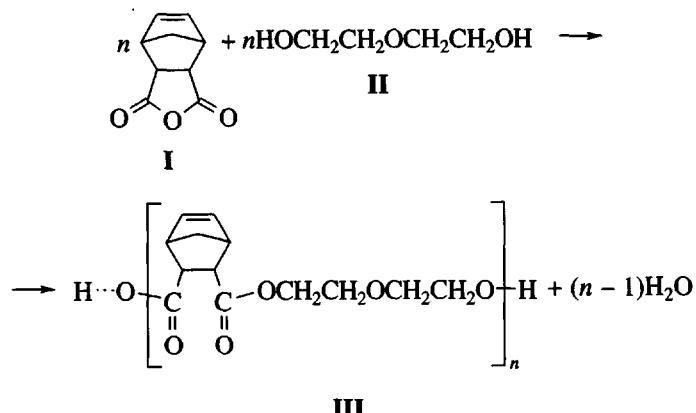
Дальнейшая трансформация гидропероксидных и альдегидных групп в новые функциональные группы расширяет синтетические возможности реакции озонолиза. Отметим, что озонолиз

циклогодекатриена лежит в основе промышленного метода получения 12-аминододекановой кислоты, мономера для получения полиамида-12, обладающего рядом ценных свойств [7, 8].

В настоящей работе изучен озонолиз ненасыщенных норборненовых олигоэфиров, полученных реакцией поликонденсации эндикового ангидрида (ЭА) с диэтиленгликолем (ДЭГ)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Межвузовской научно-технической программы “Перспективные материалы”, раздел “Полимерные материалы”.

E-mail: grig@cnit.ksu.ras.ru (Григорьев Евгений Иванович).



Ряд вопросов получения, строения и синтеза ненасыщенных норборненовых олигоэфиров обсуждены в работах [9–11].

Наш интерес к озонолизу указанных олигоэфиров был обусловлен тем, что реакционный центр – двойная углерод-углеродная связь в данных соединениях находится в бициклическом фрагменте. В связи с этим озонолиз двойных связей не должен сопровождаться нарушением целостности цепи олигоэфира. Существенное байеровское напряжение валентных углов в норборненовом фрагменте [12], которое исчезает в ходе реакции, обуславливает повышенную реакционную способность рассматриваемых соединений. Таким образом, озонолиз ненасыщенных норборненовых олигоэфиров принципиально должен был бы позволить получать более высокофункционализированные соединения с тем же количеством атомов в основной цепи, что и в исходной молекуле. Реакция поликонденсации ангидрида I с гликолем II описывается кинетическим уравнением второго порядка.

На рис. 1 приведена кинетическая кривая исчезновения карбоксильных групп в ходе реакции и ее линейная анаморфоза. Факт получения прямой в координатах величина, обратная кислотному числу – время указывает на общий второй порядок поликонденсации. Для подобного типа взаимодействий более логичным было бы ожидать описание реакций кинетическим уравнением первого порядка, тем не менее, многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что второй порядок по реагентам в реакциях поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями встречается очень часто [13]. Наблюдаемое явление указывает на протекание реакции по механизму первоначальной генерации ацильных катионов (механизм A_{Ac1}) [13].

Экспериментально определенная константа скорости реакции поликонденсации эндикового

ангидрида с диэтиленгликолем при 200°C составляет 2.1×10^{-2} г/моль COOH × с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в настоящей работе ненасыщенный норборненовый олигоэфир имел кислотное число 50 мг KOH/g, что соответствует средней MM, равной 1100.

Олигоэфир на основе ДЭГ : ЭА с мольным соотношением 1 : 1 синтезировали в атмосфере азота методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве при 195–200°C по методике [9].

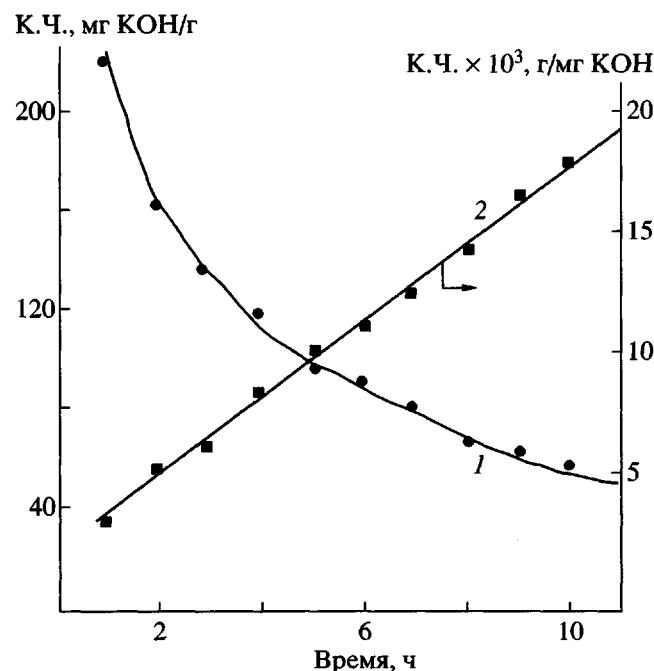


Рис. 1. Кинетическая кривая изменения кислотного числа (К. Ч.) в реакции поликонденсации ЭА ДЭГ (1) и ее линейная анаморфоза (2).

Отнесение сигналов ДЭГ и олефиновых групп ЭА в спектрах ЯМР¹³C полиэфира

Группа	δ_{C} , м. д.
ДЭГ связанный	
$-\text{CH}_2 \cdot \text{OC(O)}-$	64.31 (63.85)
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)}-$	69.31
ДЭГ концевой	
$-\text{CH}_2\text{OH}$	61.94
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	73.08
Экзо-ЭА	
Связанный	138.3
Концевой	138.8
Эндо-ЭА	
Связанный	135.7
Концевой	136.1

Синтез контролировали по кислотному числу реакционной смеси (ГОСТ 22304-77).

В работе использовали хлороформ квалификации ч. д. а., ТУ 2631-020-11291058-96; спирт этиловый марки "Экстра", ГОСТ 18300-87, содержание основного вещества 96.2%.

Строение полученных олигоэфиров устанавливали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Спектры ЯМР снимали на приборе "Gemini-200" фирмы "Varian" с рабочей частотой 50 МГц для ядер ¹³C и 200 МГц для протонов. Применяли растворы в дейтероактоне и дейтерохлороформе, растворитель одновременно использовали для дейтериевой стабилизации поля и в качестве внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ¹³C регистрировали при полном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами в режиме WALTZ и мощности 1 Вт. ИК-спектры записывали на фурье спектрометре "Perkin-Elmer" (модель 16 PC FI-IR) с разрешающей способностью $\leq 2 \text{ см}^{-1}$. Спектры продуктов снимали в растворе CHCl₃ на пластине из KBr.

Озон получали пропусканием струи кислорода через зону тлеющего разряда при 6–11 кВ. Концентрацию его изменяли в пределах 0.001–0.060 кг/м³, варьируя напряжение на электродах разрядника.

Озонолиз проводили в стеклянном реакторе барботажного типа, пропуская смесь озон-кисло-

род (0.001–0.012 м³/ч) через раствор олигоэфира (3 мас. %) в CHCl₃ при –18...0°C. Пока в растворе присутствовали двойные углерод-углеродные связи, озон поглощался полностью. Об исчерпании двойных связей судили по появлению озона на выходе из реактора – "проскок озона", фиксируемый по выделению I₂ из водного раствора KI. В ходе реакции отбирали пробы для химического анализа (содержание пероксидных и карбоксильных групп) по методике [14], а также снимали ИК- и ЯМР-спектры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ПМР можно условно разделить на несколько областей: область олефиновых протонов норборненовых групп (6.4–5.9 м. д.), пики гликоловых фрагментов (5–3.4 м. д.) и область протонов при *sp*³-гибридных атомах углерода (3.4–1 м. д.). Из соотношения интегральных интенсивностей сигналов олефиновых групп и фрагментов протонов остатков диэтиленгликоля сравнительно легко можно определить соотношение в полиэфире гликоловых и ангидридных звеньев, которое в исследованном образце составило 1.43 : 1.

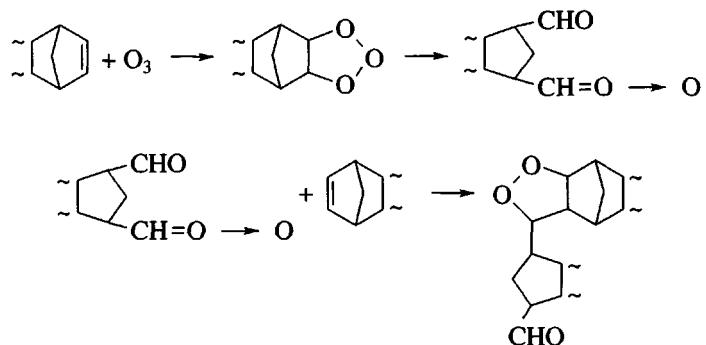
Спектр ЯМР ¹³C полиэфира можно условно разделить на четыре области: область сигналов групп CH₂ и CH норборненового фрагмента (40–55 м. д.), групп –CH₂OH, –CH₂O–, –CH₂OC(O) остатка диэтиленгликоля (71–86 м. д.), сигналы групп CH=CH (125–140 м. д.) и карбонильных углеродов фрагментов норборненового ангидрида (171–175 м. д.). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹³C полиэфира приведено в таблице. По соотношению интегральных интенсивностей сигналов была рассчитана среднечисленная ММ, которая оказалась равной 1100.

В ИК-спектрах олигоэфира (образец 1 – исходный олигоэфир) присутствуют полосы поглощения (cm⁻¹), которые можно отнести к колебаниям =C–H норборненового кольца (3090), колебаниям карбонильной группы >C=O(1740) и колебаниям гидроксогруппы в области 3530 cm⁻¹.

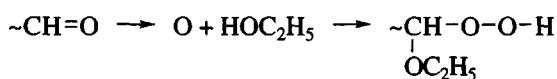
Озонолиз олигоэфира III в хлороформе приводит к образованию менее растворимого, по сравнению с исходным, продукта, образование которого, по всей видимости, обусловлено взаимодействием

карбонилоксидов, возникающих при распаде первичных озонидов на центрах одной олигомерной

молекулы, с напряженными углерод-углеродными двойными связями другой молекулы



С целью предотвращения явления озонной вулканизации дальнейшие эксперименты проводили в присутствии перехватчика оксидов карбонилов – этилового спирта. Отчетливо выраженный электрофильный характер оксидов карбонилов приводит к легкому их взаимодействию со спиртами с образованием алcoxигидроперексидов



Если бы реакция озонолиза олигоэфиров III сопровождалась бы только этой реакцией, то мож-

но было бы ожидать монотонного увеличения в реакционной смеси до определенного предела концентрации активного кислорода при постоянстве содержания карбоксильных групп. Однако проведенные исследования выявили существенно более сложную картину. На рис. 2 приведены кинетические кривые изменения содержания активного кислорода и карбоксильных групп в реакции озонолиза олигоэфира III в присутствии этилового спирта. Оказалось, что кинетическая кривая, характеризующая содержание активного кислорода, имеет экстремальный характер, а кинетическая кривая образования карбоксильных групп имеет S-образную форму. Характер рассматрива-

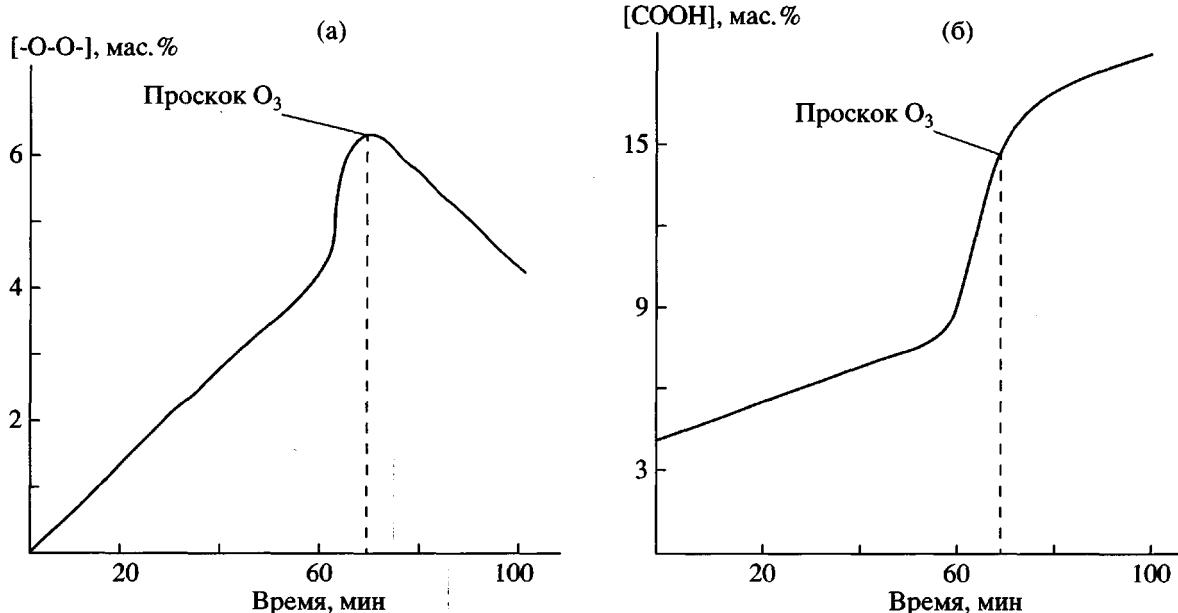
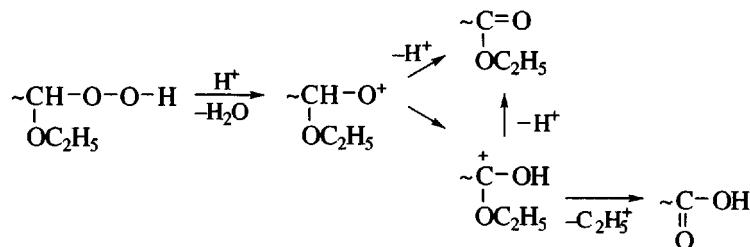


Рис. 2. Изменение содержания активного кислорода (а) и накопления карбоксильных групп (б). В процессе озонолиза олигоэфиров III. Условия реакции: раствор олигоэфира в CHCl_3 (3 мас. %) мольное соотношение этанол: $-\text{C}=\text{C}- = 10 : 1$; температура -10°C , концентрация озона $0.025 \text{ кг}/\text{м}^3$; скорость подачи озоно-кислородной смеси $3.2 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$.

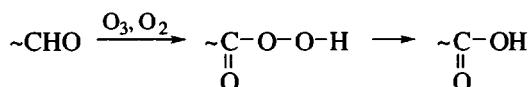
емых кривых дает основание утверждать, что процессы накопления и расходования пероксидных групп и накопления карбоксильных групп взаимосвязаны. Можно было полагать, что в ходе реакции идет кислотно катализируемое разрушение ал-

коксигидропероксидов, обусловленное наличием концевых карбоксильных групп в олигоэфире III. Аллоксигидропероксиды при этом могут разрушаться с образованием карбоновых кислот или их эфиров



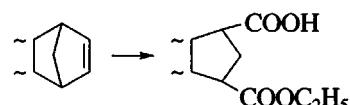
Эта версия позволяет понять автокаталитический характер кинетики образования карбоксильных групп: в ходе разложения аллоксигидропероксидов могут образовываться карбоксильные группы. Чем больше их концентрация, тем, в соответствии с законом действия масс, выше катализитический эффект. Становится понятной экстремальная зависимость на кривой накопления и расходования пероксидных групп: на первых стадиях, когда концентрация карбоксильных групп мала, скорость накопления гидропероксидных групп преобладает над скоростью их распада; при возрастании концентрации карбоксильных групп соотношение скоростей становится обратным. Однако рассматриваемая версия не согласуется с количественными характеристиками изучаемого процесса. Если предположить, что из каждого норборненового звена олигоэфира генерируется одна аллоксигидропероксидная группа и в ходе реакции реализуется только карбоксилатный путь их разрушения, то максимально возможное содержание активного кислорода составляет 4.57%, а максимальное содержание карбоксильных групп равно 18.2%. Если меньшее содержание карбоксильных групп можно объяснить существованием сложноэфирного пути распада аллоксигидропероксидов, то существенно более высокие экспериментально наблюдаемые количества активного кислорода (рис. 2а) в рамках рассматриваемых превращений объяснить нельзя.

Возникающее противоречие можно преодолеть, если учсть, что в ходе реакции образующиеся альдегидные группы могут претерпевать инициированное озоном окисление до надкислот, расщепление которых приводит к образованию карбоновых кислот



Окисление альдегидов до карбоновых кислот включает в себя свободнорадикальные стадии и имеет автокаталитический характер [15, 16], что проявляется на кривой накопления пероксидных групп (рис. 2а) на участке до достижения экстремума.

Возможное максимальное содержание активного кислорода при учете этого механизма составляет 8.38%. Содержание карбоксильных групп, если полагать, что каждая альдегидная группа превращается в карбоксильную, а этоксигидропероксидная группа – в сложноэфирную, составляет 21.6%. Эти данные указывают на то, что озонолиз двойной связи норборненового цикла олигоэфиров III в присутствии спирта приводит к образованию сложноэфирных и карбоксильных групп



Интересные данные получены при исследовании озонолиза олигоэфиров III методом ЯМР- и ИК-спектроскопии. По изменению соотношения интегральных интенсивностей сигналов олефиновых протонов норборненовых групп и метиленовых протонов остатков ДЭГ при сложноэфирной группе в образцах 1 (исходный олигоэфир) и 2 (15 мин озонолиза) можно сделать вывод об относительном уменьшении количества двойных связей на 55%. При этом появляются сигналы в районе 1.8–3.5 м. д. в протонном спектре. Следует отметить, что в углеродных спектрах не видно изменений в области сигналов оксиметиленовых групп. В ИК-спектрах образца 2 наблюдаются следующие полосы поглощения (cm^{-1}): карбонильной группы (1740) $>\text{C}=\text{O}$, колебания гидроксогруппы при максимуме 3530 cm^{-1} ; интенсивность полосы $=\text{C}-\text{H}$ норборненового кольца (1740) уменьшается,

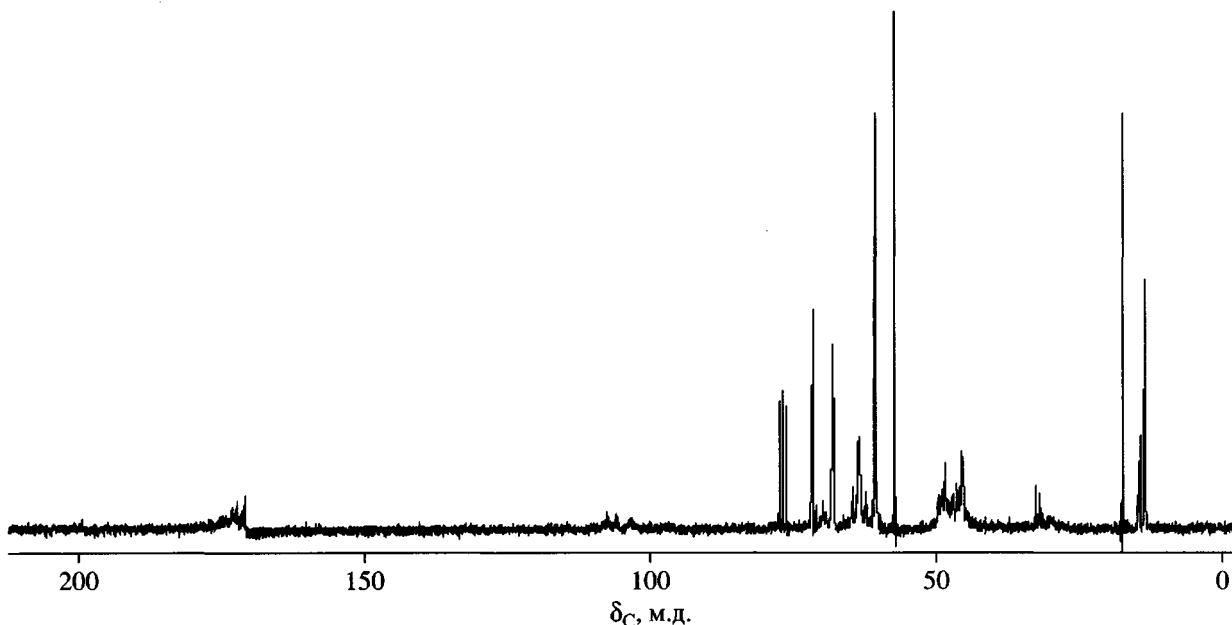


Рис. 3. Спектр ЯМР ¹³С образца 3 (30 мин озонолиза).

но вид полос, характерных для норборненового кольца, неизменен (1400–900).

В образце 3 (30 мин озонолиза, растворимая часть) можно отметить продолжение сшивания полимера – сильно уширены сигналы в районе 1.8–3.5 м. д. в ПМР-спектре. Двойные связи про-реагировали полностью – отсутствуют сигналы 130–138 м. д. в спектре ЯМР ¹³С (рис. 3). Сигналы, появившиеся в области 103–108 м. д., следует, по-видимому, отнести к атомам углерода, связанными с аллоксигидропероксидными группами, а в области 31–33 м. д. – к метиленовой группе в циклопентановом цикле. О факте присоединения этинальных фрагментов свидетельствуют сигналы CH₃–CH₂–O– (64 м. д.) и CH₃–CH₂–O– (~ 15 м. д.).

В ИК-спектрах образца 3 (см⁻¹) присутствуют колебания гидроксогрупп, пик которых смещается (3480), и карбонила (1740). Отсутствие полосы поглощения в области 3090 см⁻¹ указывает на полное разрушение двойной углерод–углеродной связи, а отсутствие характерных полос поглощения в области (1400–900), см⁻¹ – на полное разрушение норборненового кольца.

Таким образом, озонолиз ненасыщенных норборненовых олигоэфиров включает сложный комплекс превращений. Даже в присутствии перехватчиков карбонилоксидов полностью избежать сшивки олигомерных молекул не удается. Исчерпание кратных углерод–углеродных связей в реакции с озоном происходит задолго до его проскока через

реакционную массу. Учет количества вводимого в реакционную среду озона позволяет остановить реакцию на стадии образования альдегидо-алкокси-гидропероксидов. Их дальнейшее взаимодействие с озоно-кислородной смесью приводит к окислению альдегидной группы до надкислотной. Образующиеся надкислоты распадаются до карбоновых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Одиноков В.Н., Толстиков Г.А. // Успехи химии. 1981. Т.40. № 7. С. 1207.
2. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1980. Т. 59. № 12. С. 2344.
3. Глазомицкий К.П., Поляков Ю.Н., Смирнов Р.Ф., Пушкинская М.И., Роскин Е.С. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 10. С. 2348.
4. Химия алканов / Под ред. Патая С. Л.: Химия, 1969.
5. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1974.
6. Leroy G., Sana M. // Tetrahedron. 1976. V. 32. № 12. P. 1379.
7. Rossi П.П., Маньони Ф., Далл Аста Дж. // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1979. № 8. С. 96.
8. Magnoni F., Rossi P.P. // 5 Ozon-Weltkongr. "Wasser Berlin '81". Berlin, 1981. P. 314.

9. Самуилов Я.Д., Будкин В.А., Згадзай О.Э., Лексин В.В., Соловьева Н.Б. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 781.
10. Сякаев В.В., Лексин В.В., Самуилов Я.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 7. С. 1245.
11. Будкин В.А., Соловьева Н.Б., Самуилов Я.Д., Лиакумович А.Г., Старовойтов В.И., Нуруллина Е.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 4. С. 657.
12. Мортимер К. Теплоты реакций и кратность связей. М.: Мир, 1964.
13. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968.
14. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1972.
15. Нонхивел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. / Под ред. Белецкой Н.П. М.: Мир, 1977.
16. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.

Ozonolysis of Unsaturated Norbornene Oligoesters

N. N. Shugurova, E. I. Grigor'ev, I. S. Dokuchaeva, V. V. Syakaev,
Ya. D. Samuilov, and A. G. Liakumovich

*Kazan State Technological University,
ul. Karla Marksа 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia*

Abstract—It was shown that polycondensation of endic anhydride with diethylene glycol is described by the second-order kinetic equation and proceeds according to the A_{Ac_1} mechanism. The acidic catalysis of ozonolysis of unsaturated norbornene oligoesters in the presence of carboxyl oxide catchers is accompanied by the occurrence of several processes: crosslinking of oligomeric chains, formation of aldehyde alkoxyhydroperoxides, and decomposition of peracids to the carboxylic ones. When the ozonolysis reaction is carried out in the presence of ethyl alcohol, a carbon–carbon bond double transforms into monoesters of dicarboxylic acids.