

УДК 547.291/293-547.599.2

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЭФИРОВ

© 2020 г. Э. Г. Махмудова*, Р. А. Расулова, В. С. Кадырлы, М. Д. Ибрагимова

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы 30
e-mail: meh_nur@mail.ru

Поступила в редакцию 25 декабря 2019 г.
После доработки 29 декабря 2019 г.
Принята к публикации 31 декабря 2019 г.

Изучено присоединение одноосновных C_3 – C_5 насыщенных карбоновых кислот к ненасыщенному трициклическому эфиру – 8-пропилокситрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ену – в присутствии катализатора $BF_3 \cdot OEt_2$ и синтезированы соответствующие трициклические диэфиры с выходом 76.8–88.5 масс %. Структура полученных диэфиров доказана современными ИК, ЯМР 1H и ^{13}C методами анализа изучены их физико-химические свойства. Синтезированные диэфиры обладают приятным запахом и могут быть рекомендованы для применения в качестве синтетических душистых веществ в парфюмерно-косметической промышленности.

Ключевые слова: насыщенные карбоновые кислоты, трициклический эфир, 8-пропилокситрициклодец-3-ен, катализатор, эфират трехфтористого бора, синтез, трициклические диэфиры.

DOI: 10.31857/S0514749220100195

Постоянный интерес к химии сложных моно- и диэфиров циклического строения обусловлен широким диапазоном применения этих соединений. Их используют в качестве отдушек в парфюмерной промышленности [1–3], добавок к маслам [4, 5], пластификаторов полимерных композиций [6, 7] и др.

С целью упрощения технологии получения трициклических эфиров было изучено присоединение насыщенных карбоновых – муравьиной и уксусной – кислот к двойным связям дициклопентадиена, в результате получены соответствующие трициклические диэфиры, из которых диацетат имеет приятный цитрусовый запах [8].

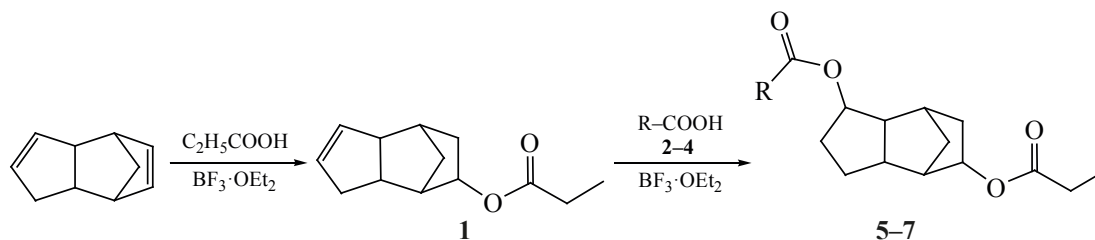
В настоящей работе исследована реакция присоединения одноосновных C_3 – C_5 насыщенных карбоновых кислот к 8-пропилокси[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ену (**1**) в присутствии катализатора $BF_3 \cdot OEt_2$ и осуществлен синтез соответствующих новых трициклических диэфиров (схема 1).

Исходное соединение **1** было синтезировано присоединением пропионовой кислоты к трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диену в присутствии катализатора $BF_3 \cdot OEt_2$ [9].

С целью нахождения оптимальных условий синтеза 8-пропилокси[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-илпропионата изучено влияние температуры (60–90°C), мольного соотношения реагирующих компонентов (1:1–1:1.75), количества катализатора (0.2–0.8%) и продолжительности реакции (2–5 ч) на выход эфира. Оптимальными условиями реакции являются: температура 80°C, мольное соотношение исходных компонентов **1:2** = 1:1.5, количество $BF_3 \cdot OEt_2$ 0.6 масс %, продолжительность реакции 4 ч. При этом выход эфира **5** составляет ~89%. В найденных условиях проведено присоединение масляной **3** и валериановой **4** кислот к соединению **1** и получены соответствующие сложные эфиры с выходом 77 и 80%.

Чистота, изомерный состав и структура синтезированных эфиров изучены с помощью ГЖХ,

Схема 1.



R = C₂H₅ (2, 5), C₃H₇ (3, 6), C₄H₉ (4, 7).

ИК и ЯМР ¹H, ¹³C спектральных методов анализа. Чистота эфиров, по данным ГЖХ анализа, составляет 98–99%. Спектральными методами ЯМР было доказано, что каталитическое присоединение насыщенных одноосновных кислот к соединению **1** протекает стереоселективно с образованием *экзо-экзо*-диэфиров. В спектрах ЯМР ¹³C химические сдвиги атомов карбоксильной группы проявляются в области 160.87–165.24 м.д. В ИК спектрах синтезированных трициклических сложных эфиров, наряду с интенсивными полосами поглощения в области 3000–2860 (СН), 1458 (СН₂) и 1380 (СН₃) см⁻¹, имеются интенсивные полосы поглощения в области 1727–1740 (С=О) и 1180–1230 см⁻¹ (СОО), характеризующие наличие сложноэфирной группы.

Физико-химические константы используемых насыщенных кислот **2–4** совпали с физико-химическими константами этих кислот, приведенными в литературе [10].

8-Пропилокси трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен (1). Смесь 132 г (1 моль) трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диена, 74 г (1 моль) пропионовой кислоты и 0.22 г BF₃·OEt₂ перемешивали 3 ч при 100°C. Реакционную смесь промывали водой, сушили сульфатом магния и фракционировали в вакууме. Выход целевого продукта 194.5 г (94.3%), т.кип. 132–134°C (10 мм рт.ст.), *d*₄²⁰ 1.0545, *n*_D²⁰ 1.5046. ИК спектр, см⁻¹: 3046 (СН и СН₂), 1730 (С=О), 1619 (СН=СН), 1464 (СН и СН₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.14 т (3Н, СН₃), 1.32–2.15 м (4Н, 2СН₂), 1.35–1.89 м (2Н, СН₂), 2.18 д (2Н, 2СН), 2.30 с (2Н, СН₂), 2.49 д (2Н, 2СН), 4.75 д (1Н, СН), 5.62 к (2Н, 2СН=). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 9.4 (С¹³), 27.9 (С¹²), 31.81 (С¹⁰), 41.88 (С⁵), 44.10 (С⁶), 46.17 (С²), 46.82 (С⁷), 47.49 (С¹), 49.39 (С⁹), 60.41 (С⁸), 130.99 (С⁴), 134.39 (С³), 172.9 (С¹¹). Найдено, %:

С 75.60; Н 8.1. С₁₃H₁₈O₂. Вычислено, %: С 75.69; Н 8.8.

8-Пропилокси трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-иловый эфир пропионовой кислоты (5). Смесь 103.1 г (0.5 моль) реагента **1**, 55.5 г (0.75 моль) пропионовой кислоты **2**, 0.7 г BF₃·OEt₂ перемешивали 4 ч при 80°C. Реакционную смесь промывали водой, сушили сульфатом магния и фракционировали в вакууме. Выход 140.4 г (88.5%), т.кип. 159–160°C (3 мм рт.ст.), *d*₄²⁰ 1.0933, *n*_D²⁰ 1.5086. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2860–3000 (СН), 1729 (С=О), 1458 (СН₂), 1380 (СН₃), 1188–1230 (С–О–С). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.14 т (6Н, 2СН₃), 1.40–2.00 м (2Н, 2СН), 1.60–2.13 м (8Н, 4СН₂), 1.43–2.02 м (2Н, 2СН), 2.30 с (4Н, 2СН₂), 3.92 д (2Н, 2СН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 9.1 (С¹³), 9.4 (С¹⁶), 23.8 (С⁵), 27.5 (С¹²), 27.9 (С¹⁵), 30.1 (С¹), 32.8 (С⁴), 35.7 (С¹⁰), 39.2 (С⁹), 45.2 (С⁶), 46.5 (С⁷), 54.9 (С²), 75.6 (С³), 77.9 (С⁸), 172.9 (С¹¹), 173.1 (С¹⁴). Найдено, %: С 68.46; Н 8.52. С₁₆H₂₄O₄. Вычислено, %: С 68.55; Н 8.63.

8-Пропилокси трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-иловый эфир масляной кислоты (6). Смесь 103.1 г (0.5 моль) реагента **1**, 66 г (0.75 моль) масляной кислоты, 0.8 г BF₃·OEt₂ перемешивали 4 ч при 80°C. Реакционную смесь промывали водой, сушили сульфатом магния и фракционировали в вакууме. Выход 135.5 г (80.1%), т.кип. 170–171°C (3 мм рт.ст.), *d*₄²⁰ 1.0748, *n*_D²⁰ 1.5053. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2860–3000 (СН), 1729 (С=О), 1458 (СН₂), 1380 (СН₃), 1188–1230 (С–О–С). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.89 т (3Н, СН₃), 1.13 т (3Н, СН₃), 1.40–2.08 м (2Н, 2СН), 1.60–2.13 м (8Н, 4СН₂), 1.61–1.84 м (2Н, СН₂), 1.41–2.00 м (2Н, 2СН), 2.30 с (4Н, 2СН₂), 3.92 д (2Н, 2СН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 9.4 (С¹³), 12.9 (С¹⁷), 17.9 (С¹⁶), 23.8 (С⁵), 27.9 (С¹²), 30.1 (С¹), 32.8 (С⁴), 35.3 (С¹⁵), 35.7 (С¹⁰), 39.2 (С⁹), 45.2 (С⁶), 46.5 (С⁷), 54.9 (С²), 75.6 (С³), 77.9 (С⁸),

170.2 (C¹⁴), 172.9 (C¹¹). Найдено, %: С 69.28; Н 8.76. С₁₇Н₂₆О₄. Вычислено, %: С 69.36; Н 8.90.

8-Пропил окситрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-иловый эфир валериановой кислоты (7). Смесь 103.1 г (0.5 моль) реагента **1**, 76.5 г (0.75 моль) валериановой кислоты, 0.92 г ВF₃·OEt₂ перемешивали 4 ч при 80°C. Реакционную смесь промывали водой, сушили сульфатом магния и фракционировали в вакууме. Выход 131.1 г (76.8%), т.кип. 182–183°C (3 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.0557, n_D^{20} 1.5011. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2860–3000 (СН), 1729 (С=О), 1458 (СН₂), 1380 (СН₃), 1188–1230 (С–О–С). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.90 т (3Н, СН₃), 1.14 т (3Н, СН₃), 1.31–1.64 м (4Н, 2СН₂), 1.40–2.00 м (2Н, 2СН), 1.60–2.13 м (8Н, 4СН₂), 1.41–2.00 м (2Н, 2СН), 2.30 с (4Н, 2СН₂), 3.92 д (2Н, 2СН). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м.д.: 9.4 (С¹³), 12.9 (С¹⁸), 21.9 (С¹⁷), 23.8 (С⁵), 26.9 (С¹⁶), 27.9 (С¹²), 30.1 (С¹), 32.8 (С⁴), 34.1 (С¹⁵), 35.7 (С¹⁰), 39.2 (С⁹), 45.2 (С⁶), 46.5 (С⁷), 54.9 (С²), 75.6 (С³), 77.9 (С⁸), 170.2 (С¹⁴), 172.9 (С¹¹). Найдено, %: С 70.0; Н 9.08. С₁₈Н₂₈О₄. Вычислено, %: С 70.10; Н 9.15.

Состав и степень чистоты синтезированных эфиров, а также использованных исходных соединений определены с помощью ГЖХ анализа. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8 МД, длина колонки 1.5 м, жидкая фаза 10 масс % полиэтиленгликольсукцината на сферохроме, температура испарителя 200–250°C, колонки 120–150°C, ток детектора 100 мА, газ-носитель – гелий, скорость подачи гелия 45 мл/мин.

ИК спектры сняты на спектрофотометре «ALPHA IQ Furu» (Bruker, Германия), спектры ЯМР ¹Н и ¹³С – на приборе Bruker AV-300 (300 МГц) в ацетоне-*d*₆, в качестве внутреннего стандарта был использован гексаметилендисилоксан.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asada T., Ataka Y, Koshino J., Takase H. Пат. 5811610 (1998). Япония.
2. Kitamura M., Kojima T., Ataka Y., Kubota T., Kato K., Fukuda K. Пат. 253300 (2007). США.
3. Братус И.Н. *Химия душистых веществ*. М.: Агропромиздат, 1992.
4. Miyamatsu T., Nemoto H., Wang Y. Пат. 7580111 (2009). США.
5. Weippert H.-J. Пат. 5817256 (1996). США.
6. Smirnova D., Dakka J.M., Baugh L.S., Godwin A., Mozeleski E.J. Пат. 005822 (2011). США.
7. Matsukawa K., Hayashiya T., Takabatake K., Hayashi K., Funaki H. Пат. 6384151 (2002). США.
8. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г. *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. 2014, 15, 335–338.
9. Мамедов М.К., Махмудова Э.Г., Исмаилова Р.А. *Ученые записки*. Баку. 2016, 2, 225.
10. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. *Краткий справочник по химии*. Киев: Наукова думка. 1974.

Synthesis of Tricyclic Diesters

E. K. Makhmudova*, R. A. Rasulova, V. S. Kadyrly, and M. J. Ibrahimova

*Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Science,
1025, Republic of Azerbaijan, Baku, pr. Khojaly 30*

**e-mail: meh_nur@mail.ru*

Received December 25, 2019; revised December 29, 2019; accepted December 31, 2019

The addition of monobasic C₃–C₅ saturated carboxylic acids to unsaturated tricyclic ester – 8-propyloxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-ene in the presence of BF₃·OEt₂ catalyst was studied and the corresponding tricyclic diesters were synthesized with a yield of 76.8–88.5%. The structure of the obtained diesters is proved by modern methods of analysis – IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and their physicochemical properties were studied. The synthesized diesters have a pleasant smell and can be recommended for use as synthetic aromatic substances in the perfumery and cosmetics industry.

Keywords: saturated carboxylic acids, tricyclic ester, 8-propyloxytricyclodec-3-ene, catalyst, boron trifluoride etherate, synthesis, tricyclic diesters