

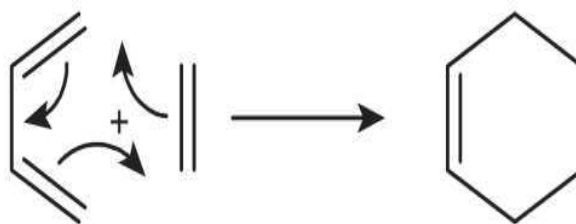
**ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА АНГИДРИДА  
БИЦИКЛООКТЕН ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ  
ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА**

Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез) – реакция [4+2]-циклоприсоединения диенофилов и сопряжённых диенов с образованием шестичленного цикла.

В реакцию вступают циклические и ациклические сопряжённые диены, енины ( $-C=C-C\equiv C-$ ) или их гетероаналоги — соединения с фрагментами  $-C=C-C=O$ ,  $-C=C-C\equiv N$ . Диенофилами обычно являются алкены и алкины с кратной связью, активированной электроноакцепторными заместителями. В роли диенофилов также могут выступать соединения, содержащие двойные связи с гетероатомом (например  $>C=O$ ,  $>C=N-$ ,  $-CN$ ,  $-N=O$ ,  $-S=O$ ,  $-N=N-$ ).

В 1902 году в лаборатории И. Тиле аспирантом В. Альбрехтом была проведена реакция между циклопентадиеном и бензохиноном с целью получения сопряжённого полиена, однако вместо ожидаемого продукта конденсации было получено два дикетона – продукты присоединения одной или двух молекул циклопентадиена по двойным связям хинона. Строение полученных веществ не было установлено, а реакция не получила дальнейшего развития в этой лаборатории.

Также протекание реакции Дильса-Альдера наблюдали в 1910 году Лебедев (при димеризации изопрена), а в 1920 году – Эйлер и Джозефсон (при взаимодействии изопрена с бензохиноном). Простейший пример реакции Дильса-Альдера:



Систематическое изучение реакции между 1,3-диенами и сопряжёнными кетонами было проведено Отто Дильсом и Куртом Альдером в 1928 году и опубликовано в научном журнале. Авторы статьи привели свидетельства общего характера реакции, а также с уверенностью указали на возможность её использования в синтезе природных соединений, при этом заявив: «Мы со всей

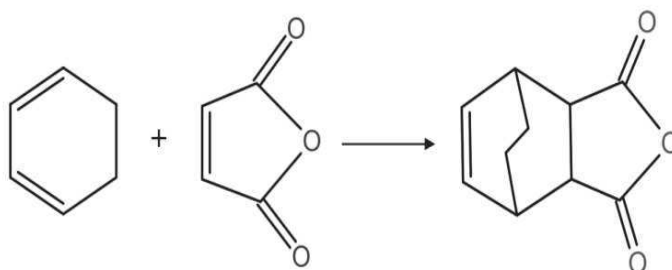
определённостью оставляем за собой права на использование открытой нами реакции для решения многих синтетических проблем».

В следующие за открытием годы были изучены основные закономерности протекания реакции и показана широкая область её применимости, а авторы открытия Дильс и Альдер в 1950 году были удостоены Нобелевской премии по химии.

Реакция Дильса—Альдера используется для получения полициклических соединений, в том числе стероидов. С помощью этой реакции, также возможно получение многих хлорорганических пестицидов циклодиенового ряда: альдрин и его производных, гептахлора, наохла, хлордана, мирекса и так далее.

Реакция Дильса—Альдера имеет место и при синтезе алкидно-стирольных олигоэфиров – плёнообразователей для лакокрасочных материалов. Например в основе процесса получения алкидно-стирольных сополимеров лежит реакция сополимеризации стирола с двойными связями жирнокислотных остатков растительных масел. Стирол хорошо сополимеризуется с жирными кислотами, имеющими сопряжённые двойные связи (жирные кислоты тунгового и дегидратированного касторового масел).

В данной работе нами осуществлён синтез ангидрида бицикло/2,2,2/-окт-5-ен-2,3 дикарбоновой кислоты или просто АБОК, путём конденсации циклогексадиена-1,3 с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера. Реакция проводилась следующим образом: в реактор, снабжённый мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой вводили расчётное количество малеинового ангидрида, растворённого в 300 мл свежеперегнанного бензола. Затем медленно по каплям прибавляли из капельной воронки циклогексадиен (60 мл). Температуру реакционной среды поддерживали при  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ . После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы ангидрида бицикло/2,2,2/-окт-5-ен-2,3 дикарбоновой кислоты отфильтровывали, а затем перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир (1 : 1) и получали 60 г (58%) АБОК с  $T_{\text{пл.}} 147\text{--}149^\circ\text{C}$ .

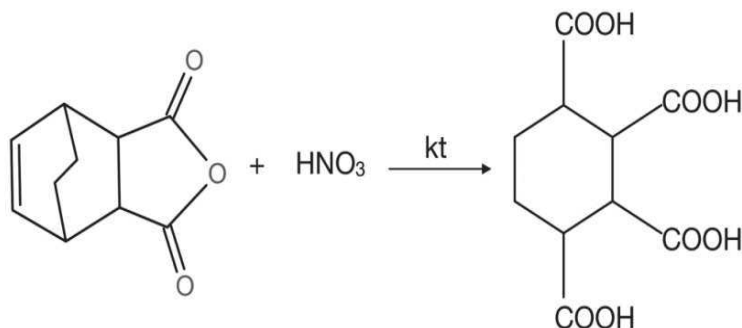


Для увеличения выхода АБОК нами исследована возможность использования другого растворителя для синтеза. Из ряда растворителей, которые использовались для синтеза АБОК, такие как толуол, гексан, дибутиловый эфир фталевой кислоты, наиболее подходящим оказался дибутиловый эфир фталевой кислоты. Выход целевого продукта составил 68%, что на 10% выше, чем при использовании в качестве растворителя бензола, толуола и гексана.

При использовании дибутилфталата в качестве растворителя при синтезе аддукта Дильса-Альдера АБОК, удалось вдвое сократить время синтеза (с 1 часа до 30 минут), и увеличить выход целевого продукта до 68%.

Температура процесса синтеза при использовании дибутилового эфира фталевой кислоты составляла  $60 \pm 1^\circ\text{C}$ . С увеличением температуры сокращалось время проведения синтеза. При температуре  $160^\circ\text{C}$  процесс конденсации циклогексадиена с малеиновым ангидридом протекал в течение 3–5 минут. Образовавшийся аддукт получался с выходом 58–60%.

Полученный ангидрид затем окисляли в 1,2,3,4-циклогексантетракарбоновую кислоту, а из неё синтезировали диангидрид циклогексантетракарбоновой кислоты для синтеза циклоалифатического полиамида.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая модификация пленкообразующих веществ : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2012. – 381 с.

2. Щербина А. Э., Матусевич Л.Г., Сенько И. В., Звонко А. М. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений. Учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей. Мн.: БГТУ, 2000. 624 с.

3. Химическая энциклопедия. В пяти томах. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. – Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – С. 54–55.