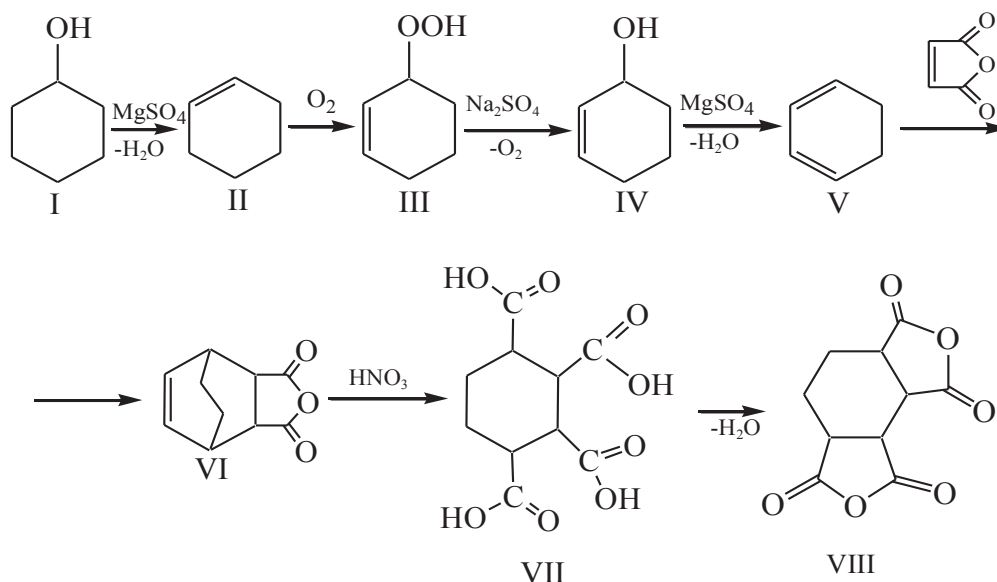


Э.Т. Крутько, д-р техн. наук, проф.;  
А.И. Глоба, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

## СИНТЕЗ ДИАНГИДРИДА ЦИКЛОГЕКСАНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЦЕЛЬЮ МОДИФИКАЦИИ СЛОЖНЫХ НАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

Одним из перспективных применений ароматических и циклоалифатических диангидридов тетракарбонowych кислот является использование их для синтеза термостойких полимерных материалов. Но наряду с этим они могут являться эффективными модифицирующими добавками промышленно-производимых олигомеров и полимеров, в частности они могут использоваться, как модифицирующие добавки сложноэфирных олигомеров [1]. Как известно, большинство способов получения тетракарбонowych кислот основано на окислении различных органических соединений. Нами осуществлен синтез циклоалифатического диангидрида 1,2,3,4-циклогексантиетракарбоновой кислоты многостадийным способом, используя в качестве исходного компонента промышленно-производимый в Республике Беларусь на ОАО «ГродноАзот» циклогексанол (I).

Синтез осуществляли по следующей схеме:



Циклогексен (II) с температурой кипения 82–83°C, плотностью 0,811–0,814 г/см<sup>3</sup>, получали дегидратацией циклогексанола при 135–150°C в присутствии свежепрокаленного сульфата магния. Выход

циклогексена составлял 60%.

Гидропероксид циклогексена получали путем окисления циклогексена, следующим образом: в реактор окисления, снабженный мешалкой, обратным холодильником и устройством для ввода кислорода вводили 1500 мл очищенного циклогексена (II), 3 г резината марганца в качестве катализатора окисления и пропускали через раствор кислород. Окисление проводили при 47–53°C до накопления в смеси  $\approx 40$  мас. % гидропероксида циклогексена (III).

Резинат марганца, который использовали в качестве катализатора процесса окисления циклогексена, получали путем взаимодействия щелочного раствора смоляных кислот, содержащихся в канифоли, с раствором хлористого марганца. Навеску канифоли массой 10 г растворяли в 140 мл 1 %-ного едкого натра. Полученный раствор смешивали с 42 мл 50%-ного раствора хлористого марганца. Выпадающий аморфный осадок отмывали от щелочи до нейтральной реакции. Осадок отделяли, высушивали вначале на воздухе при 20°C, а затем при температуре 50–60°C.

Циклогекс-2-ен-1-ол (IV) получали из гидропероксида циклогексена (III) в реакторе, снабженном мешалкой и капельной воронкой. В реактор вводили 126 г кристаллогидрата сульфата натрия и 1230 мл дистиллированной воды (для получения насыщенного раствора) и медленно по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли 750 мл окисленной реакционной массы, содержащей 40% гидропероксида циклогексена (III). Температуру реакционной среды поддерживали в интервале 0–10°C. По окончании процесса (отсутствие реакции на гидропероксид) реакционную массу помещали в делительную воронку для отделения углеводородного слоя от водного. Углеводородный слой сушили прокаленным сульфатом магния, затем перегоняли под вакуумом при остаточном давлении 2 мм рт. ст. Циклогекс-2-ен-1-ол отгоняли при 48–50°C.

Для синтеза циклогекса-1,3-диена (V) проводили реакцию дегидратации циклогекс-2-ен-1-ола. В реактор с обратным холодильником вводили 98 г циклогекс-2-ен-1-ола, 120 г свежепрокаленного сернокислого магния и нагревали на масляной бане при температуре 120–180°C. После перегонки осушенного сульфатом магния продукта выделяли 60 г (73%) циклогекса-1,3-диена с температурой кипения 78,5–79,5°C, плотностью 0,8435–0,8440 г/см<sup>3</sup>.

Конденсацию циклогекса-1,3-диена (V) с малеиновым ангидридом осуществляли следующим образом: в реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, вводили 61,2 г малеинового ангидрида, растворенного в 300 мл свежеперегоненного бензола. Затем медленно, по каплям прибавляли из капельной воронки циклогексадиен (60 мл). Температуру реакционной среды

поддерживали при 39-41°C. После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (VII) отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир (1:1) и получали 60 г (58%) АБОК с температурой плавления 147–149°C.

В литературе имеются сведения о возможности получения 1,2,3,4-циклогексантадикарбоновой кислоты путем окисления ангидрида бицикло/2,2,2/окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (АБОК) различными приемами. Так, например, Фармер и Уаррен проводили окисление АБОК перманганатно-щелочным раствором и получили ЦГТК с небольшим выходом из-за образования различных продуктов окисления и осмоления исходного продукта. Известен способ получения ЦГТК с выходом примерно 50% путем окисления АБОК 70%-ной азотной кислотой при 150°C. В данной работе предложено использовать окисление АБОК 70%-ной кислотой, но в присутствии катализаторов окисления – ванадата аммония, молибдата аммония, азотнокислого индия. Как показали результаты исследований, использование отдельных катализаторов не приводит к существенному увеличению выхода ЦГТК, но существенный эффект проявляет их смесь в массовом соотношении ванадат аммония : молибдат аммония : азотнокислый индий 3 : 1 : 1 соответственно.

Кипячением 10 г ЦГТК в течение 8 часов в 100 мл хлористого ацетила получено 7,8 г (97%) соответствующего диангидрида.

Результаты проведенных экспериментальных исследований возможности использования диангидрида циклогексантадикарбоновой кислоты в качестве модификатора алкидной и меламиналкидной смол [2] свидетельствуют о положительном модифицирующем эффекте на эксплуатационные характеристики получаемых покрытий из пленкообразующих композиций этих.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крутько, Э.Т. Химия и технология пленкообразующих веществ и композиций: учебник для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» : в 2 ч. / Э.Т. Крутько, А.И. Глоба, Н.Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2021.

2. Композиция для получения меламиналкидного полуфабрикатного лака: пат. 21035 РБ, МПК С08L 61/28, С08L 67/082/ Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, М.В. Журавлева, Т.А. Жарская, Л.Г. Шишканова; заявитель Белорусский государственный технологический университет. заявка №20131232 от 26.01.2017 г. Опубл. Афіцыйны бюл. (Нац.Цэнтр інтэлектуальнай уласнасці 2017).