

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ХИМИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 547.327+547.326+547.677

БЕИ
Максим Петрович

**СИНТЕЗ НОВЫХ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.03 – органическая химия

Минск, 2015

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Научный руководитель: **Ювченко Анатолий Петрович**, кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией лесо- и нефтехимических продуктов Государственного научного учреждения «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»

Официальные оппоненты: **Хрипач Владимир Александрович**, академик, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией химии стероидов Государственного научного учреждения «Институт биоорганической химии НАН Беларуси»

Антоневич Инесса Петровна, кандидат химических наук, доцент, УО «Белорусский государственный технологический университет», кафедра органической химии

Оппонирующая организация: Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»

Защита состоится « » _____ 2015 г. в ____ на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.21.01 при Государственном научном учреждении «Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Адрес: 220141, г. Минск, ул. академика В.Ф.Купревича, 5/2, в зале заседаний Ученого Совета, e-mail: babitskaya@iboch.bas-net.by, тел. (017)267-85-53.

E-mail: beumaksim@gmail.com

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке им. Я.Коласа НАН Беларуси, г.Минск, ул.Сурганова, 15.

Автореферат разослан « » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций
Д 01.21.01,
кандидат химических наук

С.В. Бабицкая

ВВЕДЕНИЕ

Республика Беларусь, имея большую территорию лесных угодий, располагает значительной базой лесохимического сырья, одним из важных преимуществ которого является возобновляемость и экологическая безопасность. Основными лесохимическими продуктами, производимыми на одном из старейших химических предприятий Беларуси – ОАО «Лесохимик», являются канифоль и скипидар – продукты переработки сосновой живицы. В то же время получение и использование только канифоли и скипидара экономически нецелесообразно. В настоящее время технологии их дальнейшей переработки в современные наукоемкие материалы, необходимые народному хозяйству Республики Беларусь, практически отсутствуют, что делает перспективным поиск новых материалов на основе лесохимического сырья.

Особый интерес представляют индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из канифоли или получены на её основе и их производные. Наиболее доступным из них является малеопимаровая кислота (МПК), выделяемая из аддукта канифоли и малеинового ангидрида. Это соединение нашло применение при производстве типографских красок, алкидных смол, смазывающих материалов, получении бумаги, а производные на его основе проявляют выраженную биологическую активность. МПК содержит две реакционноспособные группы – кислотную и ангидридную, что делает её удобным и доступным синтоном для получения различных соединений с широким спектром свойств и применения. Разработка эффективных методов получения новых вторичных терпеноидных продуктов на основе МПК и её аналогов, установление зависимостей «структура-свойство» синтезированных соединений имеет важное научное и практическое значение, так как относится к исследованиям в интенсивно развивающейся области химической переработки возобновляемых ресурсов и может повысить эффективность использования лесохимического сырья Республики Беларусь.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг. утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 г. № 585 «2. Супрамолекулярная химия, химический синтез новых веществ и материалов с заданной структурой, функциональными и физико-химическими свойствами. Новые химические продукты и технологии – 2.1. Направленный синтез новых функциональных химических

соединений и исследование зависимостей «структура-свойство», супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров; 2.9. Модифицированные химические продукты для нужд различных отраслей народного хозяйства».

Диссертационная работа выполнена по плану НИР Государственного научного учреждения «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» в рамках научных программ: ГППИ «Полимерные материалы и технологии» на 2006–2010 гг., задание 3.02 «Разработка и исследование аддитивов на основе функционализированных полимеров и сополимеров олефинов и вторичных терпеноидных продуктов для управления технологическими, адгезионными и механическими свойствами полимерных материалов» (№ гос. регистрации 20063003); ГПОФИ «Физиологически активные вещества» на 2006–2010 гг., задание 1.12 «Разработка методов получения биологически активных гетерозамещенных производных карборанов» (№ гос. регистрации 2006652); грант БРФФИ на 2006–2008 гг. Х06М-150 «Разработка метода синтеза октадецилимида малеопимаровой кислоты и получение на его основе аминовых и фосфиновых солей – потенциальных биологически активных соединений» (№ гос. регистрации 20062076); ГПНИ «Фундаментальная и прикладная медицина и фармация» (подпрограмма «Химфармсинтез») на 2011–2013 гг., задание 2.09 «Синтез новых биологически активных производных ряда тетразолилбифенила, 2-ариламинопиримидина и терпеноидных кислот для создания потенциальных субстанций лекарственных препаратов различного терапевтического действия» (№ гос. регистрации 20112013); ГПНИ «Химические технологии и материалы» (подпрограмма «Полимеры и композиты») на 2011–2013 гг., задание 2.15 «Синтез и исследование полимерных композиций на основе производных канифоли и ароматических дикарбоновых кислот для создания новых полиоксадиазольных сополимеров, ориентантов жидких кристаллов и основ флексографических красок» (№ гос. регистрации 20112009).

Цель и задачи исследования. Целью работы является синтез новых кислород- и азотсодержащих производных малеопимаровой кислоты и ее структурных аналогов и изучение возможности их практического использования в качестве модифицирующих добавок к промышленным полимерам, хиральных добавок к ЖК-материалам, ТВН-пленок.

Указанная цель достигалась решением следующих задач:

- синтезировать новые ненасыщенные сложные эфиры, амиды, имидазы, имидазоэфиры малеопимаровой кислоты;
- разработать метод получения индивидуальных N-арилимидов малеопимаровой кислоты непосредственно из канифольномалеинового аддукта;

- синтезировать моноамиды фумаропимаровой кислоты с *транс*-1,2-дикарбоксильным фрагментом из моноамидов малеопимаровой кислоты;
- разработать метод синтеза цитраконопимаровой кислоты и её производных;
- изучить реакцию малео- и цитраконопимаровой кислот с вторичными алифатическими аминами и выявить влияние структуры терпеноидной кислоты и амина на селективность и выход продуктов реакции;
- изучить возможность практического применения ряда синтезированных соединений в качестве модифицирующих добавок к промышленным полимерам, хиральных добавок к ЖК-материалам, ТВН-пленок.

Научная новизна. Впервые разработаны эффективные методы синтеза неизвестных ранее производных малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот – сложных эфиров, амидов, имидов, имидодиэфиров; терпеноидных диимидодикислот, в том числе:

- эффективный метод синтеза новых N-арилимидов непосредственно из канифольномалеинового аддукта без выделения малеопимаровой кислоты в индивидуальном виде;
- метод получения нового типа терпеноидных соединений из амидов малеопимаровой кислоты – моноамидов фумаропимаровой кислоты с *транс*-1,2-дикарбоксильным фрагментом, синтез хиральных 1,4-дииодида и 1,4-диамина на их основе;
- метод синтеза цитраконопимаровой кислоты в виде двух изомеров и метода выделения изомера с метильной группой у C-15.

Впервые выявлено образование циклических N-алкилимидов в реакции малео- и цитраконопимаровой кислот с вторичными аминами и установлено влияние структуры терпеноидной кислоты и амина на селективность образования циклических имидов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Усовершенствованный синтез длинноцепных алифатических имидов (C₁₂, C₁₈) малеопимаровой кислоты, основанный на взаимодействии кислоты и амина в расплаве; новые ненасыщенные сложные эфиры, амиды, имиды, имидоэфиры малеопимаровой кислоты.
2. Эффективный метод получения N-арилимидов малеопимаровой кислоты непосредственно из канифольномалеинового аддукта без выделения малеопимаровой кислоты.
3. Синтез моноамидов фумаропимаровой кислоты с *транс*-1,2-дикарбоксильным фрагментом, заключающийся в щелочном гидролизе ангидридной группы моноамидов малеопимаровой кислоты и последующей изомеризации образующихся *цис*-1,2-дикарбоновых кислот.

4. Метод синтеза цитраконопимаровой кислоты, включающий получение диенового аддукта из канифоли и цитраконового ангидрида (образующегося *in situ* из итаконовой кислоты), содержащего смесь двух изомеров, из которых изомер с метильной группой у С-15 выделен в индивидуальном виде.
5. Неожиданное образование циклических N-алкилимидов в реакции малео- и цитраконопимаровой кислот с вторичными алифатическими аминами и влияние структуры терпеноидной кислоты и амина на селективность реакции.

Личный вклад соискателя заключается в поиске, систематизации и анализе научной и патентной литературы по теме диссертации, проведении синтетической работы, разработке методов и методик, установлении закономерностей протекания реакций и строения полученных соединений. Постановка задач, планирование экспериментов, обсуждение полученных результатов и оформление их в виде научных статей и докладов проводилось совместно с научным руководителем к.х.н. Ювченко А.П. Изучение свойств полученных продуктов в процессах модификации полимеров выполнено вместе с сотрудниками Института механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, член-корр., д.т.н. профессором Песецким С.С., к.т.н. Кривогузом Ю.М. и Белорусского государственного технологического университета, к.т.н., доцентом Яценко В.В. Запись ЯМР спектров осуществлялась сотрудником Института физико-органической химии НАН Беларуси, зав. лаб., к.х.н. Скаковским Е.Д. Исследование двумерных спектров ЯМР цитраконопимаровой кислоты и продуктов реакции малео- и цитраконопимаровой кислот с вторичными аминами выполнено совместно с сотрудником Института биоорганической химии НАН Беларуси, зав. лаб., к.х.н. Барановским А.В.

Апробация результатов диссертации и информация об использовании её результатов. Результаты работы были представлены на международных конференциях, в том числе на 20-й, 23-й, 25-й, 26-й Международных научно-технических конференциях «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Минск, 2007, 2010, 2012, Уфа, 2011), Международной конференции молодых ученых «Молодежь в науке–2007» (Минск, 2007), Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, 2009), Международном симпозиуме «Advanced Science in Organic Chemistry» (Крым, 2010), Международной конференции «Химия и полная переработка биомассы леса» (Санкт-Петербург, 2010), 19-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Международной конференции «Renewable Wood and Plant Resources : Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine» (Санкт-Петербург, 2011), Международной научно-практической конференции молодых ученых «Научные стремления–2011» (Минск,

2011), Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» (Екатеринбург, 2012), XX Международном симпозиуме «Передовые дисплейные и световые технологии» (Ялта, 2012), Международной конференции «Возобновляемые растительные ресурсы и органическая химия, RR-2013» (Санкт-Петербург, 2013), Международной конференции «Molecular Complexity in Modern Chemistry, МСМС-2014» (Москва, 2014).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 10 научных статьях в рецензируемых научных журналах общим объемом 4 авторских листа, 4 статьях в сборниках трудов конференций, тезисах 11 докладов конференций и 3 патентах Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, трех глав основной части, заключения, библиографического списка и трёх приложений. Диссертация изложена на 155 страницах, включает 9 таблиц на 4 страницах, 80 схем на 18 страницах, 3 приложения на 4 страницах и 2 рисунка. Библиографический список состоит из списка использованных источников, включающего 210 работ и списка публикаций соискателя ученой степени (28 работ) на 21 странице.

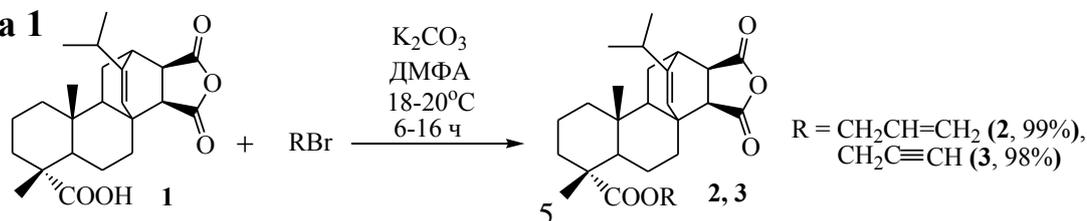
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Глава 1. Синтез и свойства малеопимаровой кислоты и её производных (обзор литературы). Обобщены литературные данные по синтезу, свойствам и реакциям малеопимаровой кислоты (МПК) и её производных.

Глава 2. Синтез новых кислород- и азотсодержащих производных малеопимаровой кислоты. Разработка метода синтеза цитраконопимаровой кислоты (обсуждение результатов).

2.1 Синтез аллилового и пропаргилового эфиров малеопимаровой кислоты. МПК **1** содержит карбоксильную и ангидридную группы, поэтому осуществить избирательную этерификацию карбоксильной группы спиртами затруднительно. Получить целевые ненасыщенные сложные эфиры МПК **2, 3** с выходами до 99% удалось только при обработке МПК аллилбромидом (20%-ный избыток) или пропаргилбромидом (50%-ный избыток) в присутствии K_2CO_3 в ДМФА, при этом реакция протекает региоселективно по кислотной группе [7] (схема 1).

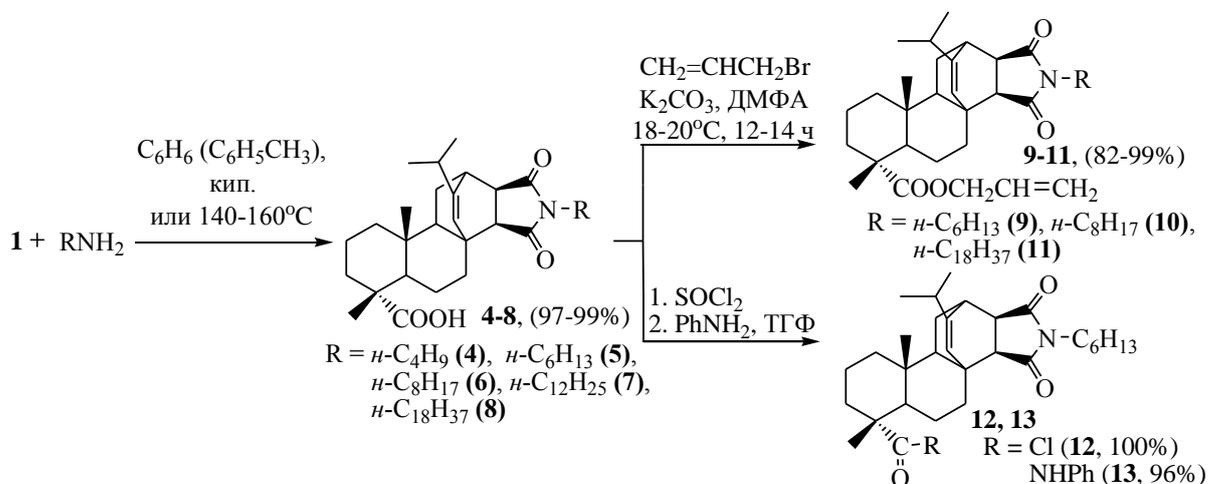
Схема 1



При обработке аллилбромидом канифольномалеинового аддукта (КМА) с содержанием МПК 57% в присутствии K_2CO_3 в ДМФА при $60^\circ C$ в течение 12 ч целевой эфир **2** выделен с выходом 58% (в расчете на МПК).

2.2 Синтез N-*n*-алкилимидов малеопимаровой кислоты. Разработана методика синтеза ранее неизвестных N-*n*-алкилимидов МПК **4–8** взаимодействием первичных алифатических аминов с МПК в расплаве или в растворе [1, 5, 10, 17]. Оптимальными условиями реакции *n*-бутиламина по ангидридной группе МПК в растворе являются: молярное соотношение исходных реагентов 1:1, кипячение в бензоле 6–8 ч. При этом выход N-*n*-бутилимида **4** достигает 98%. В случае *n*-гексиламина предпочтительно использовать толуол и 20%-ный избыток амина, реакция в кипящем толуоле завершается за 4–5 ч с образованием имида **5** (выход 97%). Следует отметить, что проведение реакции *n*-гексиламина с МПК при эквимольном соотношении реагентов в толуоле (кипячение) в течение 8 ч не приводит к полному реагированию МПК. Установлено, что скорость реакции образования имидов МПК в растворе уменьшается с ростом длины алкильного радикала. Так, при взаимодействии МПК с октадециламином (молярное соотношение 1:1) в бензоле (кипячение) целевой имид **8** с выходом до 96% получен только через 40–48 ч [1] (схема 2).

Схема 2



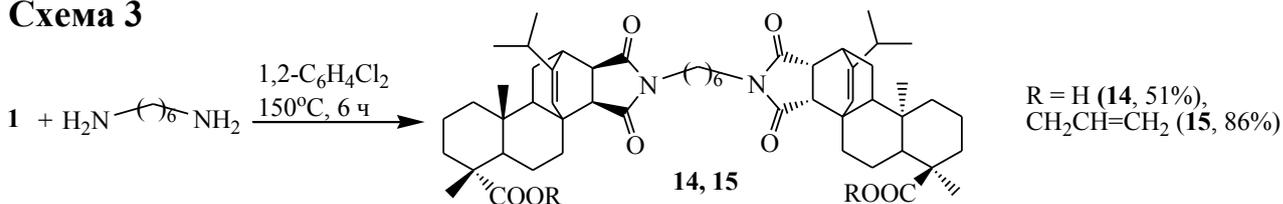
С целью усовершенствования методики получения длинноцепных (C_{12} , C_{18}) имидов **7, 8** исследована реакция МПК с аминами в расплаве. Установлено, что реакция МПК с додециламином и октадециламином (эквимольное соотношение реагентов) при $140-160^\circ C$ в течение 10–12 ч приводит к образованию целевых имидов МПК **7, 8** с выходами до 98–99% (схема 2). Разработанная методика обладает значительным преимуществом перед методикой с использованием растворителя, так как позволяет сократить в ~4 раза время реакции (с 40–48 ч до 10–12 ч), не требует избытка амина и дополнительной стадии удаления непрореагировавших реагентов.

Установлено, что в отсутствие растворителя можно проводить также реакции МПК с *n*-гексиламином и *n*-октиламином при 140–160°C, при этом время реакции составляет 4–6 ч (гексиламин) и 10 ч (октиламин), выходы целевых имидов **5**, **6** – 97%. При синтезе имидов **5–8** в отсутствие растворителя в реакцию можно вводить не только индивидуальную МПК, но и её сольват с уксусной кислотой, образующийся при выделении МПК из КМА.

Взаимодействием имидов **5**, **6**, **8** с аллилбромидом (молярное соотношение 1 : 1.2–1.5) синтезированы аллиловые эфиры **9–11** [7] (схема 2). На основе имида **5** получен хлорангидрид **12** и амидоимид **13** (схема 2). Реакцией имидов **5**, **8** с *втор*-бутиламином, диэтилентриамином, пиперидином, имидазолом, 8-оксихинолином в хлороформе синтезирован ряд аммониевых солей [2, 12].

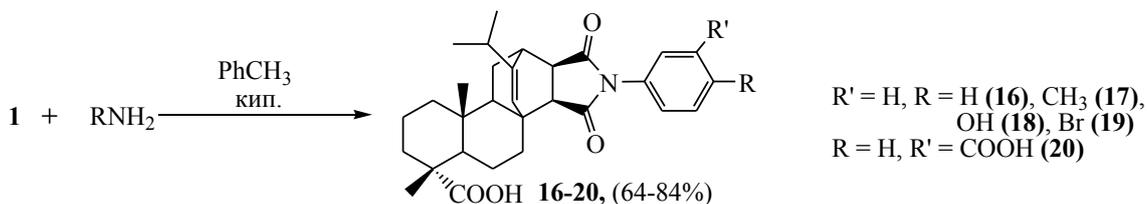
Исследована возможность получения N,N'-гексаметилендиимида МПК **14** из МПК и 1,6-гександиамина. Определены оптимальные условия реакции: молярное соотношение реагентов 1:0.45–0.48, растворитель – 1,2-дихлорбензол, температура – 150°C, время – 6 ч. Диимид **14** выделен из реакционной смеси с выходом 51% [7]. Обработка диимида **14** аллилбромидом в ДМФА в присутствии K₂CO₃ приводит к образованию диаллилового эфира N,N'-гексаметилендиимида МПК **15** с выходом 86% [7] (схема 3).

Схема 3



2.3 Синтез ароматических имидов малеопимаровой кислоты. Разработаны методики получения неизвестных ранее ароматических имидов из МПК. Установлено, что предпочтительным растворителем для проведения реакции между МПК и анилином, *n*-толуидином, *n*-гидроксианилином, *n*-броманилином является толуол. Реакция МПК с приведенными аминами по ангидридной группе в толуоле (кипячение) завершается за 4–16 ч, при этом с высокими выходами (64–84%) выделены соответствующие N-арилимиды МПК **16–19**. Продолжительность реакции зависит от типа заместителя (R) в аминах и увеличивается в ряду R=OH(4 ч)<CH₃(6 ч)<Br(10 ч)<H(16 ч), что соответствует активирующей способности этих групп [4] (схема 4).

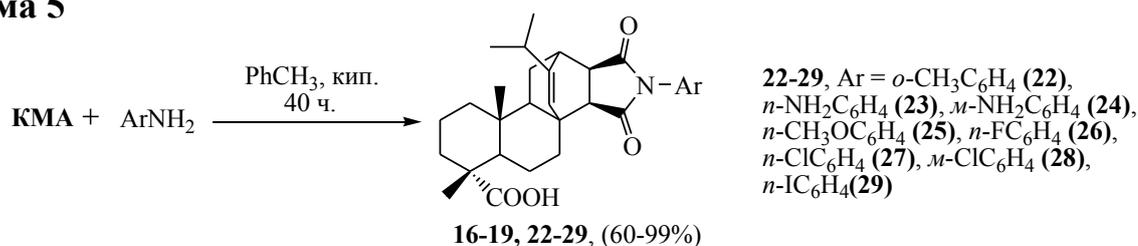
Схема 4



Показано, что кипячение МПК и *m*-аминобензойной кислоты в толуоле и в *n*-ксилоле не приводит к образованию имида **20**. Реакцией этих реагентов в кипящем пиридине в течение 8 ч удалось получить имид **20** с выходом 83% [4] (схема 4). Такой характер процесса, вероятно, связан с тем, что в пиридине карбоксильная группа аминокислоты переходит в карбоксилат-ион, который обладает меньшими электроноакцепторными свойствами и в меньшей степени дезактивирует аминогруппу, что позволяет ей атаковать ангидридную группу МПК с последующим образованием имида **20**. Реакцией дикислоты **20** с аллилбромидом (50 мол. %) в ДМФА в присутствии K_2CO_3 в течение 18 ч при температуре 18–20°C синтезирован с выходом 93% диаллиловый эфир **21**.

Разработан эффективный метод синтеза *N*-арилимидов МПК из КМА без выделения МПК в чистом виде, основанный на обработке КМА первичными ароматическими аминами в среде толуола (кипячение) с образованием *N*-арилимидов МПК **16–19**, **22–29** в виде нерастворимых осадков, легко выделяемых из реакционной смеси с препаративными выходами (60–99% в расчете на МПК) [10, 13, 14] (схема 5).

Схема 5

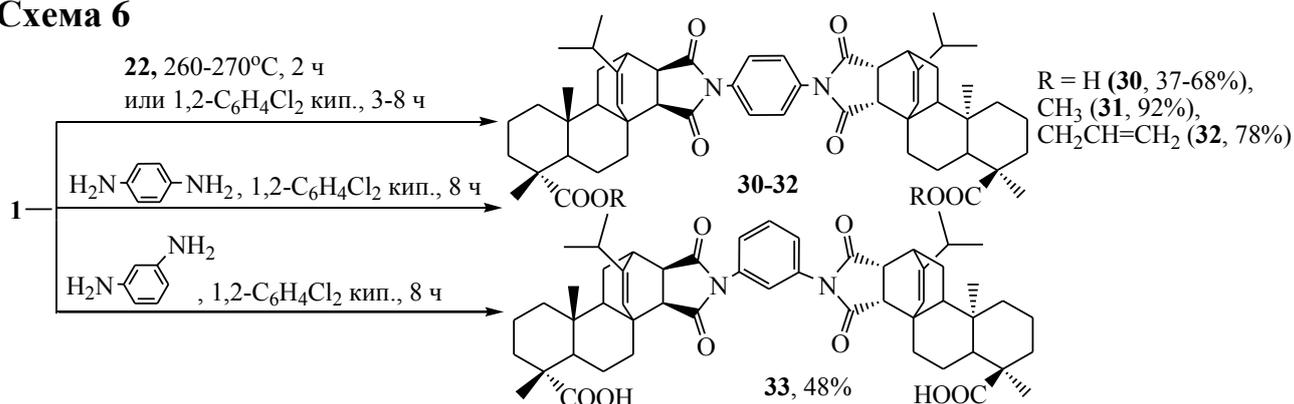


В целом, разработанный способ позволяет существенно сократить продолжительность процесса получения ароматических имидов МПК за счёт исключения стадии выделения и очистки МПК из КМА с применением уксусной кислоты, уменьшает общее количество органических растворителей и позволяет получать в чистом виде новые ароматические имиды МПК.

Исследована реакция *n*-аминофенилимида МПК **23** с МПК в растворе и расплаве [4, 18, 19]. Установлено, что проведение реакции аминокимида **23** с МПК (молярное соотношение 1:1.5) приводит к образованию с выходами 44–47% диимидодикислоты **30**. Проведение реакции аминокимида **23** с МПК (молярное соотношение 1:5) в расплаве при 260–270°C не приводит к увеличению выхода целевого продукта, выход диимидодикислоты **30** составил 37%. Установлено, что взаимодействие МПК с *n*-фенилендиамином (молярное соотношение 3:1) в 1,2-дихлорбензоле (кипячение) в течение 8 ч приводит к образованию диимидодикислоты **30** с выходом 68%. Более высокие выходы диимидодикислоты **30** в реакции МПК с *n*-фенилендиамином по сравнению с взаимодействием МПК с аминокимидом **23**, по-видимому, связаны с возможным образованием полимерных продуктов на основе аминокимида **23** при температурах 180–260°C. Обработкой диимидодикислоты **30** диметилсульфатом или алли-

лбромидом в ДМФА в присутствии K_2CO_3 синтезированы диметилловый **31** и диаллиловый **32** эфиры (схема 6) [4, 19].

Схема 6



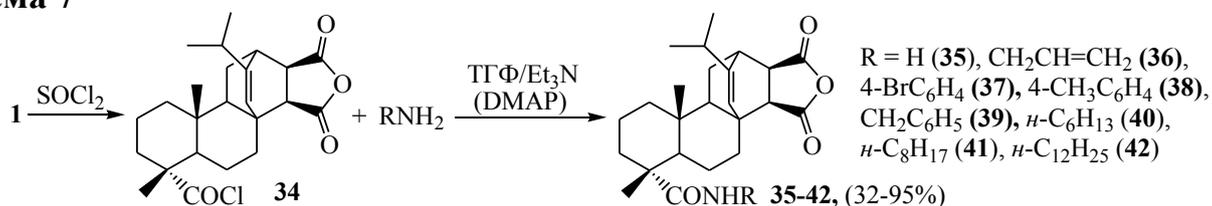
Из продукта реакции МПК с *m*-фенилендиамином (молярное соотношение 3:1) в 1,2-дихлорбензоле при 180°C в течение 8 ч методом препаративной ТСХ удалось выделить диимид **33** с выходом 48% (схема 6).

На основе *m*-аминофенилимида МПК **24** и замещенных альдегидов ванилинового ряда, в том числе, содержащих *o*- и *m*-карборан-*S*-карбоксильные фрагменты, кипячением смеси исходных реагентов с использованием их стехиометрического соотношения в смеси метанола и ДМФА (1:1) в течение 3–4 ч с выходами 78–88% синтезированы функционально замещенные ароматические азометины, содержащие фрагмент МПК – потенциальные биологически активные соединения [8].

2.4 Синтез новых амидов малеопимаровой кислоты и моноамидов фумаропимаровой кислоты.

2.4.1 Синтез новых амидов малеопимаровой кислоты. Разработана методика синтеза новых алифатических и ароматических амидов МПК **35–42** взаимодействием аммиака и первичных аминов (аллиламин, *n*-толуидин, *n*-броманилин, бензиламин, *n*-гексил-, *n*-октил-, *n*-додeciламин) с хлорангидридом МПК **34** в растворе ТГФ с выходами 32–95%. При получении алкиламидов использовали катализатор – *N,N*-диметиламинопиридин (DMAP) [4] (схема 7).

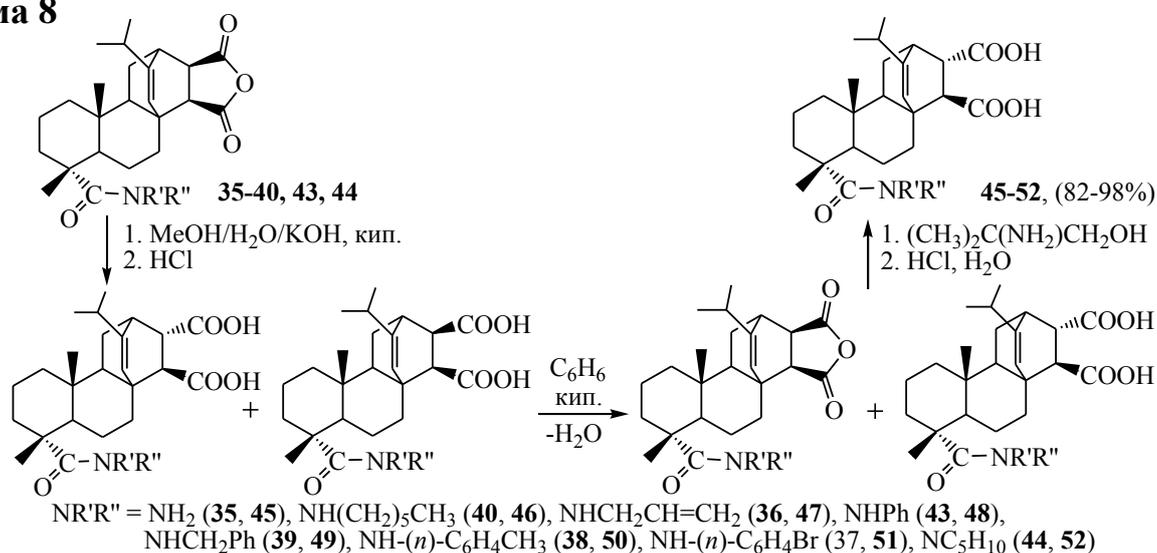
Схема 7



2.4.2 Синтез моноамидов фумаропимаровой кислоты с *транс*-1,2-дикарбоксильным фрагментом из амидов малеопимаровой кислоты. Разработан эффективный метод синтеза новых алифатических, ароматических и алкилароматических, гетероциклических моноамидов фумаропимаровой кислоты (ФПК) **45–52**, содержащих *транс*-1,2-дикарбоксильный фрагмент, с выходами 82–98% кипячением амидов МПК **35–40**, анилида МПК **43** и пипериди-

ниламида МПК **44** в течение 2 ч в водно-метанольном растворе КОН [6, 21]. После обработки реакционной смеси 20%-ным раствором HCl образуется продукт, представляющий собой *транс*-1,2-дикарбоновые кислоты **45–52** с примесью *цис*-изомеров, который кипятили 30–40 мин в растворе бензола. При этом *цис*-1,2-дикислоты дегидратируются с образованием исходных амидов МПК **35–40, 43, 44**. Выделение *транс*-1,2-дикислот **45–52** из смеси с исходными амидами проводили путем их превращения в водорастворимые соли с 2-амино-2-метилпропанолом, отделения нерастворимых амидов МПК **35–40, 43, 44** фильтрованием и последующим подкислением полученного водного раствора соли целевой дикислоты. Следует отметить, что в разработанных условиях щелочной гидролиз амидной группы не наблюдался для всех исследованных амидов (схема 8).

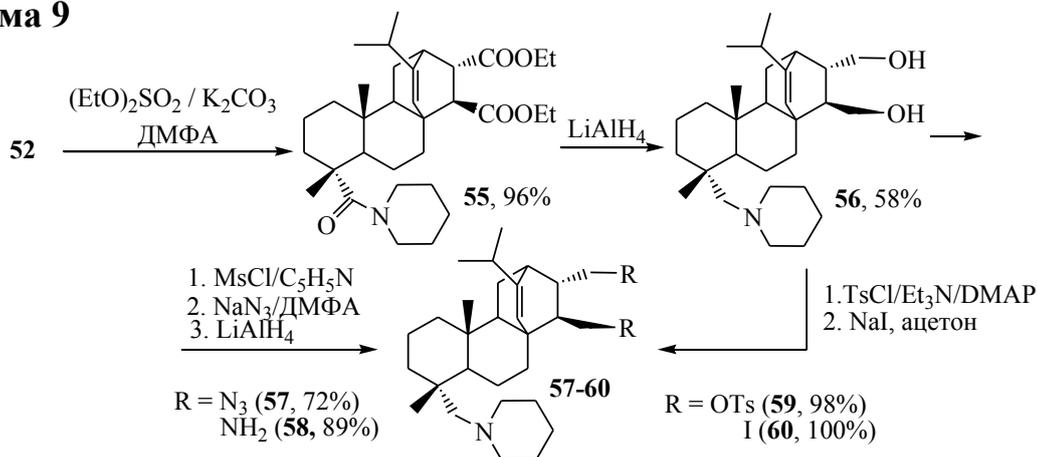
Схема 8



Реакцией анилада ФПК **48** с диметилсульфатом или аллилбромидом в присутствии K_2CO_3 в ДМФА получены диметилловый **53** и диаллиловый эфиры **54** с выходом 88% и 74% соответственно.

На основе пиперидиниламида ФПК **52** разработаны методики синтеза 1,4-диамина **58** и 1,4-диодида **60**, перспективных соединений для использования в качестве исходных синтонов для синтеза хиральных лигандов (схема 9).

Схема 9

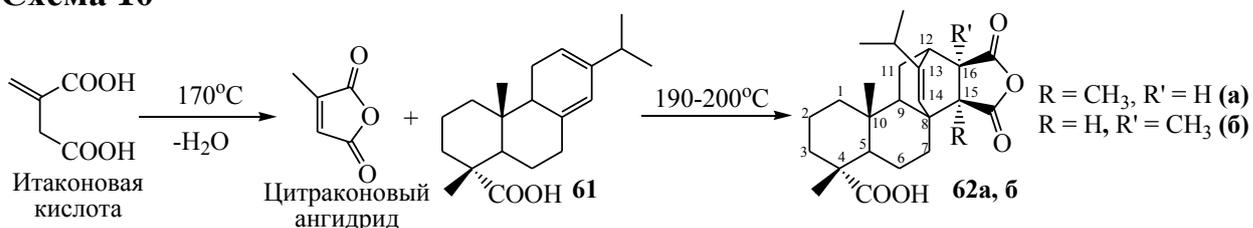


Действием диэтилсульфата в ДМФА в присутствии K_2CO_3 на пиперидиниламид ФПК **52** получен диэтиловый эфир **55**, его восстановление $LiAlH_4$ приводит к образованию аминокдиола **56**. Обработкой аминокдиола **56** метансульфохлоридом и последующей реакцией с NaN_3 синтезирован диазид **57**, восстановление которого $LiAlH_4$ в ТГФ дало диамин **58** [16] (схема 9).

Реакция аминокдиола **56** с *n*-толуолсульфохлоридом приводит к образованию дитозилата **59**, его взаимодействием с NaI получен диодид **60** (схема 9).

2.5 Разработка метода синтеза цитраконопимаровой кислоты и её производных. С целью синтеза цитраконопимаровой кислоты (ЦПК) (структурного аналога МПК) изучена реакция цитраконового ангидрида, образующегося *in situ* из доступной итаконовой кислоты (промышленный химический продукт, получаемый ферментацией углеводов) при нагревании выше температуры плавления ($172^\circ C$), и канифоли. Установлено, что выдерживание реакционной смеси смоляных кислот и итаконовой кислоты при $180\text{--}200^\circ C$ в течение 8–12 ч приводит к образованию аддукта, представляющего собой сложную смесь целевых продуктов присоединения (данные ИК, ЯМР 1H спектров) и не вступивших в реакцию смоляных кислот канифоли. В ИК спектрах продуктов реакции присутствуют полосы $1850, 1785\text{ см}^{-1}$, характерные для циклических ангидридов. При кристаллизации реакционного продукта из CCl_4 при $18\text{--}20^\circ C$ в течение 48 ч выпадает сольват ЦПК с CCl_4 , при его разложении ($130^\circ C$) получена ЦПК в виде смеси двух изомеров **62a, б** в соотношении $\sim 1:0.36$ (данные ЯМР 1H и ^{13}C спектров). Изомеры ЦПК отличаются расположением метильной группы в α -положении ангидридного цикла и имеют практически одинаковую хроматографическую подвижность в различных системах. Дробной кристаллизацией из бензола изомер **62a** был выделен в индивидуальном виде с выходом 36% в расчете на смесь изомеров [3, 11, 26] (схема 10).

Схема 10

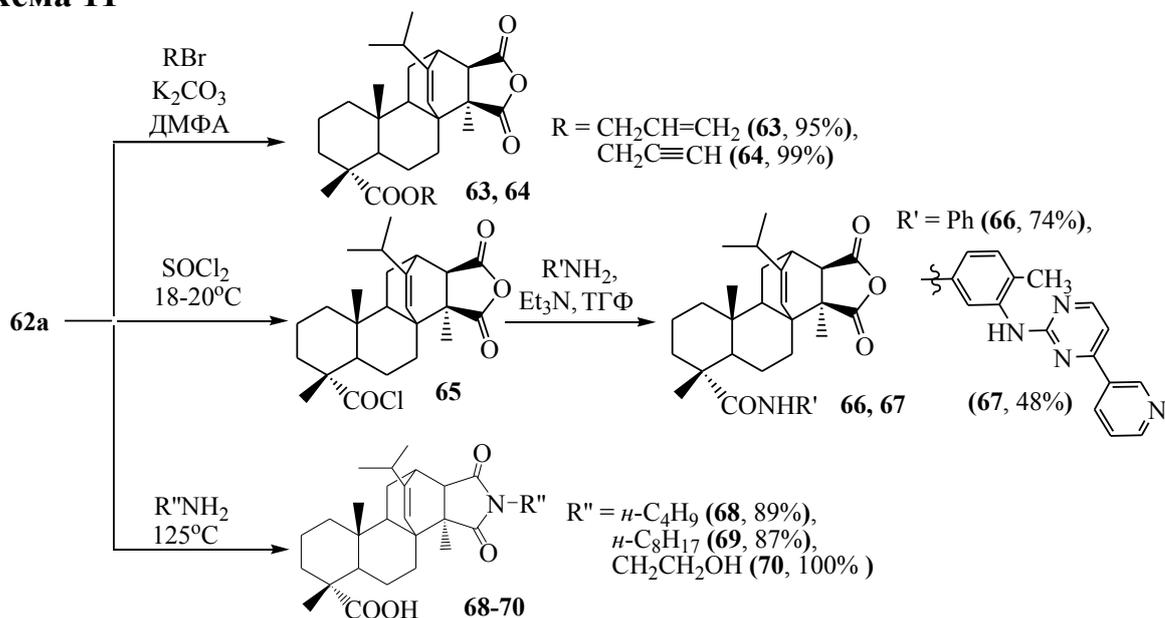


Методом двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР выполнено полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C изомера **62a** и установлено, что он представляет собой продукт присоединения цитраконового ангидрида и левопимаровой кислоты – ЦПК, ангидридный цикл находится в *эндо*-конфигурации, а CH_3 группа в α -положении ангидридной группы у C^{15} [3].

Взаимодействием изомера ЦПК **62a** с аллилбромидом или пропаргилбромидом в присутствии K_2CO_3 синтезированы ненасыщенные эфиры **63, 64** [22] (схема 11), реакцией с хлористым тионилом получен хлорангидрид ЦПК **65**, его

взаимодействие с анилином или *N*-(2-метил-5-аминофенил)-4-(пирид-3-ил)пиримидин-2-амином приводит к образованию анилида **66** [22] и гетероциклического амида **67**.

Схема 11

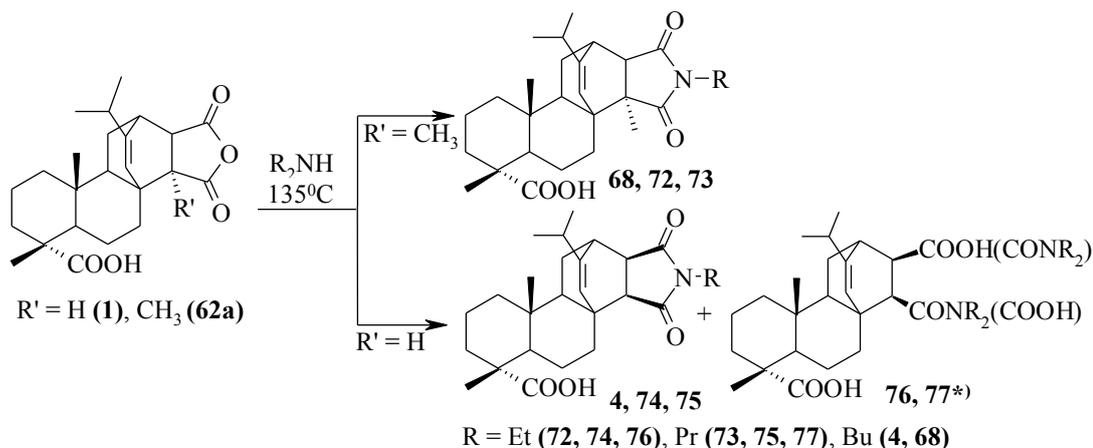


Взаимодействием ЦПК **62a** с *n*-бутиламином, *n*-октиламином, этаноламином при 125°C синтезированы *N*-алкилимиды ЦПК **68–70** [22] (схема 11). Обработкой *N*-(2-гидроксиэтил)имида ЦПК **70** диметилсульфатом в присутствии карбоната калия в ДМФА при 50°C получен метиловый эфир *N*-(2-гидроксиэтил)имида ЦПК **71** (выход 73%).

2.6 Исследование реакции малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот с вторичными алифатическими аминами. Исследована реакция МПК **1** и ЦПК **62a** с некоторыми вторичными аминами (диэтил-, дипропил-, дибутил-, метил-(2-гидроксиэтил)-, этил-(2-гидроксиэтил)аминами) с целью получения соответствующих амидокислот [9, 25]. В результате ряда экспериментов было установлено, что нагревание раствора изомера ЦПК **62a** в диэтилаmine в автоклаве при 135°C в течение 40 ч приводит к образованию единственного продукта (содержание 81% по данным спектра ЯМР ^1H). В спектре ЯМР ^1H полученного продукта наблюдаются сигналы пяти протонов, которые могут быть отнесены к фрагменту диэтиламина. Аналогичные результаты были получены при нагревании кислоты **62a** в растворе ди-*n*-пропил- и ди-*n*-бутиламинов при 135°C : в обоих случаях образовывался единственный продукт, и интегральная интенсивность протонов, относящихся к предполагаемой алкиламидной группе, в спектре ЯМР ^1H составляла только половину ожидаемой. После анализа спектральных данных полученных соединений (ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР, масс-спектрометрии) и элементного анализа было установлено, что продукты взаимодействия ЦПК **62a** с вторичными аминами: диэтил-, ди-*n*-пропил-, ди-*n*-

бутиламином вместо ожидаемых амидодикислот представляют собой N-этил-, N-*n*-пропил-, N-*n*-бутилимиды ЦПК **68**, **72**, **73** (схема 12).

Схема 12

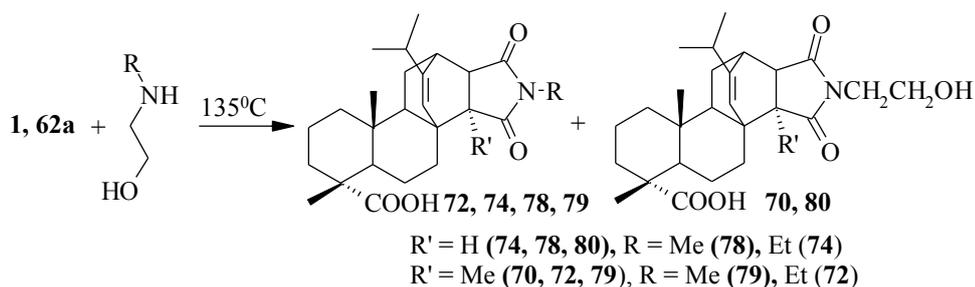


*) Точное положение амидной группы в соединениях **76**, **77** не установлено

В отличие от ЦПК **62a**, при реакции МПК **1** с диэтил-, дипропил- и дибутиламинами установлено, что только в случае взаимодействия с дибутиламином образуется один продукт – N-бутилимид МПК **4**. В реакции МПК **1** с диэтил-, дипропиламинами наряду с соответствующими N-этил-, N-пропилимидами МПК **74**, **75** (выход 33–84%) образуются и выделены в чистом виде (выход 10–15%) соответствующие амидодикислоты **76**, **77**.

При обработке МПК и ЦПК несимметричными метил(этил)-2-гидроксиэтиламинами (схема 13) при 135°C в течение 24 ч образуется смесь двух имидов: N-метил(этил)- и N-(2-гидроксиэтил)имидов малео- или цитраконопимаровой кислот (молярное соотношение 1:(0.78–1.63)):

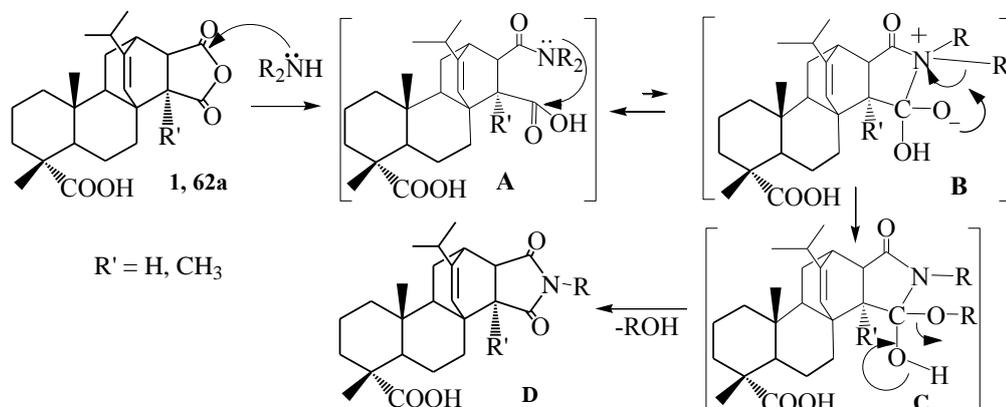
Схема 13



Предложен механизм данной реакции (схема 14), включающий образование промежуточной амидокислоты (**A**), претерпевающей внутримолекулярную циклизацию с образованием циклического интермедиата (**B**), который стабилизируется миграцией алкильной группы (**C**) с последующим элиминированием спирта и образованием циклического N-алкилимида (**D**). В случае реакции несимметричных вторичных аминов с МПК, ЦПК образование двух имидов, предположительно, является результатом миграции различных алкильных

групп в интермедиате (**B**). Механизм данной реакции, вероятно, близок к механизму образования N-замещенных имидов в известной реакции циклических ангидридов с первичными аминами.

Схема 14



2.7 Пути практического использования полученных производных малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот. Изучено влияние аллилового эфира МПК **2** на реологические свойства при модификации полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) итаконовой кислотой в присутствии свободнорадикальных инициаторов и установлено, что добавка эфира **2** в количестве 1 мас. % к реакционной системе приводит к снижению показателя эффективности прививки всего на 13% при этом более чем в 2 раза уменьшается вязкость привитого продукта. Эфир МПК **2** может быть использован в качестве регулятора вязкости при получении в процессе реакционной экструзии функционализированных полиэтиленов с требуемыми реологическими показателями, а также при получении методом соэкструзии многослойных полимерных изделий [10].

Разработан адгезив на основе сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) с добавкой аллилового эфира МПК **2**, включающий СЭВА, фумаровую кислоту, органический пероксид, стабилизатор и аллиловый эфир МПК **2** в количестве 0.01–1.0%. Адгезионная прочность соединений с полярным субстратом полиамида-6 для разработанного адгезива достигает 4.9 кН/м, что на 91% превышает таковую для аналогичных адгезионных соединений [27].

Показано, что наиболее эффективной адгезионной добавкой к ПЭНП при получении композиционных материалов с древесиной является N-*n*-гексилимид МПК **5** в концентрации 3%, при его использовании сохраняются прочностные, высокоэластические и реологические свойства полимерной композиции, при этом адгезионная прочность ПЭНП к древесине возрастает до 3.6 МПа, что в 1.6–1.8 раза больше по сравнению с образцами чистого ПЭНП.

Установлено, что азотсодержащие производные МПК (ароматические амиды **34–36**, **40**, имид **8** и др.) обладают закручивающей способностью и могут

быть использованы в качестве эффективных хиральных добавок к нематическим ЖК-материалам [23].

Разработан фунгицидный состав, содержащий соль *N*-*n*-гексилимида МПК и 8-оксихинолина, предназначенный для защиты целлюлозосодержащих материалов [28].

Соединения МПК **1**, ЦПК **62а, 2, 3, 15, 63, 64**, амид **43**, имид **23** формируют бесцветные глянцевые прозрачные пленки с помощью термоваккумного напыления (ТВН) [7, 15]. Полученные ТВН-пленки из соединений **1, 2, 3, 63, 64** являются чувствительными к УФ-излучению и имеют хорошую адгезию к поверхности различных подложек (кремний, кварц, полимерные слои).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Впервые получен ряд новых ненасыщенных сложных эфиров, амидов, имидов, имидоэфиров малеопимаровой кислоты и диимидодикислот взаимодействием малеопимаровой кислоты с аллил-, пропаргилбромидом, алифатическими и ароматическими аминами [1, 4, 7, 8, 10, 17–20, 24].

2. Осуществлен синтез алифатических имидов малеопимаровой кислоты, в том числе содержащих длинноцепочечный C_{12} и C_{18} алифатический радикал взаимодействием малеопимаровой кислоты и алифатического амина в расплаве, который исключает использование органических растворителей, допускает применение в качестве исходного соединения сольвата малеопимаровой кислоты с уксусной кислотой, что существенно сокращает время реакции и упрощает процесс получения *N*-алкилимидов малеопимаровой кислоты [5].

3. Разработан эффективный метод синтеза *N*-арилимидов малеопимаровой кислоты непосредственно из канифольномалеинового аддукта без выделения малеопимаровой кислоты, позволяющий получить ряд индивидуальных ароматических имидов с препаративными выходами [10, 13, 14].

4. Синтезированы ранее неизвестные терпеноидные соединения – моноамиды фумаропимаровой кислоты с *транс*-1,2-дикарбоксильным фрагментом щелочным гидролизом ангидридной группы моноамидов малеопимаровой кислоты и последующей изомеризацией *цис*-1,2-дикарбоновых кислот; целевые соединения выделяли из реакционной смеси путем перевода их в диаминовые водорастворимые соли. На основе пиперидиниламида фумаропимаровой кислоты синтезированы хиральные 1,4-дииодид и 1,4-диамин [6, 16, 19].

5. Разработан метод получения нового структурного аналога малеопимаровой кислоты – цитраконопимаровой кислоты в виде двух изомеров взаимодействием цитраконового ангидрида и канифоли с последующей перекристаллизацией полученного диенового аддукта, из которых изомер с метильной группой

у С-15 выделен в чистом виде. Синтезированы сложные эфиры, амиды, имидазы, имидазоэфир цитраконопимаровой кислоты [3, 11, 22, 26].

6. Впервые изучена реакция малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот с вторичными алифатическими аминами и установлено, что при взаимодействии цитраконопимаровой кислоты с рядом вторичных симметричных аминов (диэтил-, дипропил-, дибутиламинами) вместо ожидаемых амидодикислот образуются циклические N-алкилимидазы. В отличие от цитраконопимаровой кислоты, при реакции малеопимаровой кислоты с вторичными алифатическими аминами только в случае взаимодействия с дибутиламином образуется единственный продукт – N-бутилимид, а с диэтил-, дипропиламинами наряду с соответствующими N-этил(пропил)имидами образуются и выделены в чистом виде (соответствующие амидодикислоты. При обработке малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот несимметричными метил-(2-гидроксиэтил)- или этил-(2-гидроксиэтил)аминами образуется смесь N-метил(этил)- и N-(2-гидроксиэтил)имидов [9, 25].

Рекомендации по практическому использованию результатов

К практическому использованию могут быть рекомендованы:

Предложенные в работе методы, препаративные методики получения новых ненасыщенных сложных эфиров, амидов, имидазов, имидазоэфиров малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот, моноамидов фумаропимаровой кислоты для использования в органическом синтезе [1, 4, 7, 8, 10, 17, 18–20, 22, 24].

Малеопимаровая кислота и её производные (аллиловый эфир, N-алкилимидазы и др.) в качестве модифицирующих добавок к промышленным полимерам (полиэтилен, сополимер этилена с винилацетатом), улучшающих технологические, адгезионные и механические свойства полимерных композиционных материалов [10, 27].

Амиды, имидазы и амидоимидазы малеопимаровой кислоты оказывают значительное влияние на величину силы кручения ЖК-материала и знак вращения структуры, что позволяет рекомендовать их для практического применения в качестве хиральных добавок к ЖК-материалам. Закручивающая способность *n*-броманилида малеопимаровой кислоты (ПМПК-1) в ЖК-композиции Merck MLC-6810-000 составляет 32.5 мкм^{-1} (концентрация 0.05%), что на 12% выше закручивающей способности *n*-фенилбензилиден-*l*-ментона, применяемого в настоящее время на УП «Дисплей». ПМПК-1 рекомендован для использования при получении ЖК-композиций для производства ЖК-индикаторов [10, 23].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи:

1. Бей, М.П. Получение N-октадецилимида малеопимаровой кислоты / М.П. Бей // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 5. – С. 13–14.
2. Бей, М.П. Получение аминовых солей N-октадецилимида малеопимаровой кислоты / М.П. Бей // Молодежь в науке – 2007: приложение к журналу «Весці НАН Беларусі». В 4 ч. Ч. 3 Серия физико-математических наук, серия физико-технических наук, серия хим. наук. / редкол. серии физ.-мат. наук: С.В. Абламейко (гл. ред.), Н.М. Олехнович [и др.]; редкол. серии физ.-техн. наук: С.А. Астапчик (зам. гл. ред.), В.Л. Драгун [и др.]; редкол. серии хим. наук: Н.П. Крутько (гл. ред.), Ф.А. Лахвич [и др.]. – Минск : Белорус. наука, 2008. – С. 236–237.
3. Бей, М.П. Структура аддукта канифоли и итаконовой кислоты по данным 2D ЯМР спектроскопии / М.П. Бей, А.В. Барановский, А.П. Ювченко // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 4. – С. 633–636.
4. Бей, М.П. Синтез новых амидов и имидов малеопимаровой кислоты / М.П. Бей, А.П. Ювченко // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 1. – С. 74–78.
5. Бей, М.П. Синтез и свойства N-*n*-алкилимидов малеопимаровой кислоты / М.П. Бей, А.П. Ювченко // Ж. общ. хим. – 2010. – Т.80, № 2. – С. 228–232.
6. Бей, М.П. Синтез *транс*-1,2-дикарбоновых кислот из моноамидов малеопимаровой кислоты / М.П. Бей, А.П. Ювченко // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 3. – С. 84–87.
7. Бей, М.П. Синтез, пленкообразующие и светочувствительные свойства аллиловых и пропаргиловых эфиров малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот / М.П. Бей, В.А. Азарко, А.П. Ювченко // Ж. общ. хим. – 2010. – Т.80, № 5. – С. 770–773.
8. Синтез азометинов конденсацией замещенных бензальдегидов с 3-аминофенилен-*N*-имидом малеопимаровой кислоты / М.П. Бей, А.П. Ювченко, Е.А. Дикусар, В.И. Поткин // Ж. общ. хим. – 2011. – Т. 81. Вып. 3. – С. 467–470.
9. Бей, М.П. Образование N-алкилимидов в реакции малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот со вторичными аминами / М.П. Бей, А.П. Ювченко, А.В. Барановский // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 4. – С. 17–21.
10. Ювченко, А.П. Синтез, свойства и применение новых вторичных терпеноидных продуктов на основе канифоли / А.П. Ювченко, М.П. Бей // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 4. – С. 68–74.

Материалы конференций:

11. Бей, М.П. Новые вторичные терпеноидные продукты на основе канифоли и скипидара / М.П. Бей, А.П. Ювченко // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : сборник научных трудов XX междунар. науч.-тех. конф., Минск, 2–4 октября 2007 г. / НАН Беларуси, Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2007. – С.71–77.

12. Синтез и исследование биоцидных присадок на основе аминовых солей смоляных кислот канифоли и их производных / М.П. Бей, А.П. Ювченко, Н.В. Пучкова, Р.А. Желдакова // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : сборник научных трудов XXIII междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–29 октября 2010 г. / НАН Беларуси, Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2011.– С. 265–271.

13. Бей, М.П. Эффективный синтез ароматических имидов малеопимаровой кислоты из малеинизированной сосновой канифоли / М.П. Бей, А.П. Ювченко, С.А. Махнач // Научные стремления – 2011 : сборник материалов II междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых, Минск, 14–18 ноября 2011 г. : в 2 т. / Совет молодых ученых НАН Беларуси ; редкол.: А.Н. Волченко [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2011.– Т.1. – С. 789–792.

14. Бей, М.П. Синтез имидов малеопимаровой кислоты из канифольно-малеинового аддукта / М.П. Бей, А.П. Ювченко, Н.В. Пучкова. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : сборник научных трудов XXVI междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2–4 октября 2012 г. / НАН Беларуси, Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2013.– С. 145–150.

Тезисы докладов:

15. Бей, М.П. Пленкообразующие и светочувствительные свойства производных малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот / М.П. Бей, В.А. Азарко, А.П. Ювченко // Полимерные композиты и трибология : сб. тезисов докладов междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 22–25 июня 2009 г. / НАН Беларуси, Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси; редкол.: В.Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 2009. – С. 22–23.

16. Бей, М.П. Синтез хиральных 1,4-диаминового и 1,4-дисульфонамидных лигандов на основе малеопимаровой кислоты / М.П. Бей, А.П. Ювченко // Химия и полная переработка биомассы леса : тезисы докладов

междунар. конф., Санкт-Петербург, 14–18 июня 2010 г. / РАН, Санкт-Петербургский государственный университет. – СПб, 2010. – С. 12–13.

17. Бей, М.П. Синтез новых кислород- и азотсодержащих производных малеопимаровой кислоты / М.П. Бей, А.П. Ювченко // International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry (ASOC) [Электронный ресурс]: abstracts, Мисхор, Крым, 21–25 июня 2010 г. / МГУ, ChemBridge Corp ; редкол.: И.П. Белецкая [и др.] . – С. У-5. – Электронные дан. и прогр. (66,7 Мб). – Крым, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM)

18. Бей, М.П., Синтез диимидов на основе малеопимаровой кислоты / М.П. Бей, А.П. Ювченко // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии «Реактив-2010» : тезисы докладов XXIII междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–29 октября 2010 г. / НАН Беларуси, Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2010. – С. 86.

19. Bei, M.P. The synthesis of terpenoid diacids and their derivatives / Bei M.P., Yuvchenko A.P. // Международная конференция «Renewable Wood and Plant Resources : Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine» : abstracts, Санкт-Петербург, 21–24 июня 2011 г. / Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Санкт-Петербургский государственный университет. – СПб, 2011. – С. 21–22.

20. Бей, М.П. Новые вторичные терпеноидные продукты на основе возобновляемого лесохимического сырья / М.П. Бей, А.П. Ювченко // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тезисы докладов. Волгоград, 25–30 сентября 2011 г. : в 4 т. / РАН, РХО им. Д.И. Менделеева ; редкол.: О.М. Нефедов [и др.]. – Волгоград : ИУНЛ ВолГТУ, 2011. – Т.4. – С. 185.

21. Бей, М.П. Синтез терпеноидных *транс*-1,2-дикарбоновых кислот и их эфиров / М.П. Бей, А.П. Ювченко, С.А. Махнач // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии «Реактив-2011» : материалы XXV Юбилейной Междунар. науч.-техн. конф., Уфа, 6–8 декабря 2011 г. / Министерство образования и науки РФ, РФФИ ; редкол.: У.Б. Имашев [и др.] – Уфа, 2011. – С. 74–75.

22. Бей, М.П. Кислород- и азотсодержащие производные цитраконопимаровой кислоты / М.П. Бей, А.П. Ювченко // Органический синтез: химия и технология : сборник тезисов докладов Всероссийской конференции, Екатеринбург, 4–8 июня 2012 г. / Уральский федеральный университет ; редкол.: В.Н. Чарушин [и др.]. – Екатеринбург, 2012. – С. С-5.

23. Хиральные добавки на основе продуктов лесохимии / М.П. Бей, А.П. Ювченко, Ан.А. Муравский, Ал.А. Муравский // Передовые дисплейные и световые технологии: тезисы XX Международного симпозиума, Ялта, 8–12 октяб-

ря 2012 г. / Общество информационных дисплеев и световых технологий Украины ; редкол.: В.М. Сорокин [и др.]. – Ялта, 2012. – С. Р-25.

24. Бей, М.П. Синтез и применение новых производных терпеноидных кислот / М.П. Бей, А.П. Ювченко // Возобновляемые растительные ресурсы и органическая химия (Renewable Resources, RR-2013): тезисы докладов конференции, Санкт-Петербург, 17–21 июня 2013 г. / РАН, РФФИ ; редкол. В.В. Лунин [и др.]. – СПб, 2013. – С. 399–400.

25. Bei, M.P. Unexpected formation of N-alkylimides in reaction of maleopimaric and citraconopimaric acids with secondary amines / M.P. Bei, A.P. Yuvchenko, A.V. Baranovsky // Molecular Complexity in Modern Chemistry (MCMC-2014) : Book of abstracts [Электронный ресурс], Москва, 13–19 сентября 2014 г. / РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского. – Р.13. – Режим доступа: <http://www.ioc.ac.ru/mcmc-2014/files/Book-of-Abstracts-MCMC2014.pdf>. – Дата доступа : 20.02.2015.

Патенты:

26. Способ получения цитраконопимаровой кислоты : пат. 13646 Респ. Беларусь, МПК7 С 07 D 307/00, 493/00 / М.П. Бей, А.П. Ювченко ; заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси. – № а 20071579 ; заявл. 19.12.2007 ; опубл. 30.10.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 5. – С. 99.

27. Способ получения адгезива : пат. №14660 Респ. Беларусь, МПК7 С 08 F 255/02, 8/46, С 08 L 23/08, 31/04 / С.С. Песецкий, Ю.М. Кривогуз, А.П. Ювченко, М.П. Бей ; Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, Институт химии новых материалов НАН Беларуси. – № а 20091381 ; заявл. 28.09.2009 ; опубл. 30.08.2011 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 4. – С. 101.

28. Антисептическая композиция для защиты целлюлозосодержащих материалов : пат. №16543 Респ. Беларусь, МПК7 В 27 К 3/52 / В.Е. Агабеков, А.П. Ювченко, И.В. Кулевская, И.А. Гончарова, М.П. Бей, А.П. Луговнева ; Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Институт микробиологии НАН Беларуси. – № а 20101069 ; заявл. 12.07.2010 ; опубл. 30.12.2012 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 6. – С. 85.

РЕЗЮМЕ

Бей Максим Петрович

Синтез новых кислород- и азотсодержащих производных малеопимаровой кислоты

Ключевые слова: терпеноиды, малеопимаровая кислота, цитраконопимаровая кислота, сложные эфиры, амиды, имиды, канифоль.

Цель работы: Синтез новых кислород- и азотсодержащих производных малеопимаровой кислоты и ее структурных аналогов и изучение возможности их практического использования в качестве модифицирующих добавок к промышленным полимерам, хиральных добавок к ЖК-материалам.

Методы исследования: органический синтез, ^1H и ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, термогравиметрия.

Полученные результаты и их новизна: Впервые синтезирован ряд новых ненасыщенных сложных эфиров, имидов, амидов, имидоэфиров малеопимаровой кислоты и терпеноидных диимидодикислот. Разработаны: усовершенствованная методика синтеза длинноцепочечных (C_{12} и C_{18}) имидов малеопимаровой кислоты в расплаве; эффективный метод синтеза новых N-арилимидов из канифольномалеинового аддукта; синтезированы неизвестные ранее терпеноидные соединения – моноамиды фумаропимаровой кислоты с *транс*-1,2-дикарбоксильным фрагментом; метод получения нового структурного аналога малеопимаровой кислоты – цитраконопимаровой кислоты в виде двух изомеров и методика выделения изомера с метильной группой у C-15, синтезированы сложные эфиры, амиды, имиды, имидоэфир цитраконопимаровой кислоты. Впервые выявлено образование циклических N-алкилимидов в реакции малео- и цитраконопимаровой кислот с вторичными аминами и установлено влияние структуры терпеноидной кислоты и амина на селективность реакции: для цитраконопимаровой кислоты N-алкилимиды являются единственным продуктом, в случае малеопимаровой кислоты наряду с циклическими имидами получено до 10–15% амидодикислот.

Рекомендации по использованию: Разработанные методы синтеза производных малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот могут быть использованы в органическом синтезе при получении новых типов терпеноидных соединений. Аллиловые эфиры, N-алкилимиды малеопимаровой кислоты пригодны в качестве модифицирующих добавок к полиэтилену, амиды – эффективные хиральные добавки к нематическим ЖК-материалам.

Область применения: органическая химия, лесохимия, производство полимерных композиционных материалов, микроэлектроника.

РЭЗІЮМЭ

Бей Максім Пятровіч

Сінтэз новых кісларод- і азотзмяшчальных вытворных малеапімаравай кіслаты

Ключавыя словы: тэрпеноіды, малеапімаравая кіслата, цытраконапімаравая кіслата, складаныя эфіры, аміды, іміды, каніфоль.

Мэта працы: Сінтэз новых кісларод- і азотзмяшчаючых вытворных малеапімаравай кіслаты і яе структурных аналагаў і вывучэнне магчымасці іх практычнага выкарыстання ў якасці мадыфіцыруючых дабавак да прамысловых палімераў, хіральных дабавак да вадкакрышталічных матэрыялаў.

Метады даследавання: арганічны сінтэз, ^1H і ^{13}C ЯМР, ІЧ-спектраскапія, мас-спектраметрыя, элементны аналіз, тэрмагравіметрыя.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Упершыню сінтэзаваны шэраг новых ненасычаных складаных эфіраў, імідаў, амідаў, імідаэфіраў малеапімаравай кіслаты і тэрпеноідных дыімідадыкіслот. Распрацаваны: удасканаленая метадыка сінтэзу доўгаланцуговых (C_{12} і C_{18}) імідаў малеапімаравай кіслаты ў расплаве; эфектыўны метады сінтэзу новых N-арылімідаў малеапімаравай кіслаты з каніфольнамалеінавага аддукту; сінтэзаваны невядомыя раней тэрпеноідныя злучэнні – монааміды фумарапімаравай кіслаты з *транс*-1,2-дыкарбаксільным фрагментам; метады атрымання новага структурнага аналогу малеапімаравай кіслаты – цытраконапімаравай кіслаты ў відзе двух ізамераў і метадыка вылучэння ізамера з метыльнай групай у C-15, сінтэзаваны складаныя эфіры, аміды, іміды, імідаэфір цытраконапімаравай кіслаты. Упершыню выяўлена ўтварэнне цыклічных N-алкілімідаў ў рэакцыі малеа- і цытраконапімаравай кіслот з другаснымі амінамі і вызначаны ўплыў структуры тэрпеноіднай кіслаты і аміна на селектыўнасць рэакцыі: для цытраконапімаравай кіслаты N-алкіліміды з'яўляюцца адзіным прадуктам, у выпадку малеапімаравай кіслаты разам з цыклічнымі імідамі атрымана да 10–15% амідадыкіслот.

Рэкамендацыі па выкарыстанню: Прапанаваныя метады сінтэзу вытворных малеапімаравай і цытраконапімаравай кіслаты можна выкарыстоўваць ў арганічным сінтэзе пры атрыманні новых тыпаў тэрпеноідных злучэнняў. Аллілавыя эфіры, N-алкіліміды малеапімаравай кіслаты згодны ў якасці мадыфіцыруючых дабавак да поліэтылену, аміды – эфектыўныя хіральныя дабаўкі да нематычных вадкакрышталічных матэрыялаў.

Галіна ўжывання: арганічная хімія, лесахімія, вытворчасць палімерных кампазіцыйных матэрыялаў, мікраэлектроніка.

SUMMARY

Bei Maksim Petrovich

The synthesis of new oxygen- and nitrogen containing derivatives of maleopimaric acid

Keywords: terpenoids, maleopimaric acid, citraconopimaric acid, esters, amides, imides, rosin.

The aim of work: The synthesis of new oxygen- and nitrogen containing derivatives of maleopimaric acid and its structural analogues and investigation of possibilities of their practical applications as modifying additives to industrial polymers, chiral dopants to LC-materials.

Methods of investigation: organic synthesis, ^1H and ^{13}C NMR, IR-spectroscopy, mass-spectrometry, elemental analysis, thermogravimetric analysis.

The obtained results and their novelty: The number of new unsaturated esters, imides, amides, imidoesters of maleopimaric acids and terpenoid diimidoacids was synthesized. We developed: an improved method of synthesis of long-chain (C_{12} and C_{18}) maleopimaric acid imides in melt; the effective method of synthesis of maleopimaric acid N-arylimides from maleated rosin; the synthesis of new terpenoid substances – fumaropimaric acid monoamides with *trans*-1,2-dicarboxylic fragment; the method of preparation of maleopimaric acid structural analogue – citraconopimaric acid as a mixture of two isomers and isolation of the isomer with methyl group at C-15, synthesis of esters, amides, imides, imidoester of citraconopimaric acid. The formation of cyclic N-alkylimides in reaction of maleo- and citraconopimaric acids with secondary amines was determined for the first time, and the effect of structures of terpenoid acid and amine on reaction selectivity was established: for the case of citraconopimaric acid N-alkylimides are the only products, for the case of maleopimaric acid together with cyclic imides up to 10–15% of amidodiacids are obtained.

Recommendations for use: Developed methods of synthesis of maleopimaric and citraconopimaric acid derivatives may be used in organic synthesis for preparation of new terpenic substances. Allylic esters, N-alkylimides of maleopimaric acid are suitable as a modifying additives to polyethylene, amides – efficient chiral dopants to nematic LC-materials.

Application area: organic chemistry, timber chemistry, production of polymer composition materials, microelectronics.