

ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК [661.7:547.391.3'435.03/.05]:542.951.3

Н.К. Кобякова, И.Ю. Макарова, А.А. Протасов, Г.Н. Червякова

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ *n*-ХЛОРФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ ЭТЕРИФИКАЦИИ

НИИ полимеров им. акад. В.А. Каргина, г. Дзержинск

Для получения *n*-хлорфенилметакрилата использован метод этерификации метакриловой кислоты *n*-хлорфенолом в присутствии смеси борной и серной кислот. Предложен механизм каталитического действия системы $H_2SO_4-H_3BO_3$, основанный на промежуточном образовании три-*n*-хлорфенилбората. Методом ИК-спектроскопии доказано наличие указанного соединения в реакционной массе. Отмечено, что возможным следствием присутствия следов бората в продукте реакции этерификации является его повышенная полимеризационная активность.

Ключевые слова: *n*-хлорфенилметакрилат, этерификация, катализатор, серная кислота, борная кислота, бораты.

Модификация полиметилметакрилата *n*-хлорфенилметакрилатом (ХФМА) позволяет получать органические стекла с повышенной теплостойкостью и низкой гигроскопичностью [1, 2], находящие применение в авиа- и автомобилестроении [3, 4]. Однако в литературе описаны, главным образом, методы синтеза ХФМА, основанные на взаимодействии *n*-хлорфенола (ХФ) с хлорангидридом метакриловой кислоты (ХМК) [2, 5, 6]. Проведение процесса ацилирования ХФ в присутствии водного раствора щелочи (метод Шоттена-Баумана) ведет к частичному гидролизу ХМК и образованию побочных продуктов, ухудшающих свойства органического стекла. Для предупреждения образования примесей необходим комплекс мер, позволяющих уменьшить гидролиз ХМК [2]. Другим недостатком метода синтеза ХФМА, основанном на использовании ХМК, является его многостадийность, обусловленная необходимостью предварительного синтеза и очистки метакрилоилхлорида. Кроме того, ХМК является сильным лакриматором и вызывает существенную коррозию аппаратуры. Очевидно, что для устранения перечисленных недостатков необходимо отказаться от использования в синтезе гидролитически нестабильного ХМК. Поэтому задачей настоящего исследования является способ получения ХФМА, основанный на этерификации метакриловой кислоты (МАК) *n*-хлорфенолом, рассмотрение вероятного механизма действия катализаторов, а также объяснение влияния катализаторов на свойства полученного продукта.

ИК спектры снимали на спектрофотометре Specord M-82 в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ в тонкой пленке. Хроматографический анализ выполняли на газовом хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой длиной 2,5 м и внутренним диаметром 3 мм; неподвижная фаза – хромосорб WAW (0,16-0,20 мм) с 8% полиэтиленгликольадипината и 2% H_3PO_4 ; температура колонок – 170°C , испарителя – 220°C , скорость водорода и азота $30\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Расчет содержания определяемых компонентов осуществляли методом внутреннего стандарта, в качестве которого применяли диметиловый эфир янтарной кислоты.

Метакриловая кислота (ТУ 6-02-917-79 с изм. 1), *n*-хлорфенол (ТУ 6-09-4935-80), ор-

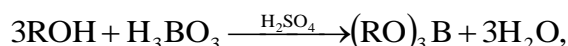
ганические растворители и другие реактивы соответствовали нормативно-технической документации и дополнительно не очищались.

Этерификацию МАК *n*-хлорфенолом осуществляли в присутствии катализатора смеси серной и борной кислот, мольное соотношение МАК: ХФ: H_3BO_3 : H_2SO_4 = 1.5: 1.0: 0.050: 0.025. Для облегчения удаления воды из сферы реакции процесс проводили в среде толуола или ксилола, собирая образующийся азеотроп в ловушку Дина-Старка. Благодаря этому реакция проходила при температурах 120 и 140°C соответственно в течение 5-9 ч. В качестве ингибиторов процесса полимеризации использовали гидрохинон и однохлористую медь. Выход сырца мономера составил 70-80% от теоретического. Сырец промывали водой и 5-10%-ным раствором щелочи. Для предупреждения полимеризации мономера его ингибировали 0,2% CuCl и отгоняли растворитель при пониженном давлении 40-50 мм рт. ст. Дистилляцию мономера осуществляли при 1-2 мм рт.ст. ($T_{\text{кип}} = 103-105^\circ\text{C}/1-2$ мм рт. ст.). Содержание основного вещества в мономере, по данным газохроматографического анализа, составило 99,8%.

Результаты и обсуждения

Ранее считалось, что вследствие низкой нуклеофильности фенолов (особенно фенолов, содержащих электроноакцепторные заместители) получение их сложных эфиров методом этерификации и переэтерификации невозможно [7,8]. Позднее появились сообщения об осуществлении этерификации карбоновых кислот фенолами [9-11], хотя обычно этот метод использовали для получения насыщенных соединений, так как синтез проводили при температуре 200-300°C. Оказалось, однако, что процесс этерификации может быть осуществлен и в более мягких условиях, пригодных для получения полимеризационноактивных мономеров, при использовании в качестве катализатора смеси серной и борной кислот [12]. В частности, при использовании таких катализаторов в среде толуола или ксилола при температуре 120-140°C может быть получен ХФМА с выходом около 80%. В своих исследованиях мы показали, что реакция этерификации МАК *n*-хлорфенолом не проходит при катализе только борной или только серной кислотами, при катализе смесью борной и толуолсульфоокислоты, при катализе борным ангидридом или его смесью с серной кислотой, хотя на 20% эта реакция протекает в присутствии эфирата BF_3 .

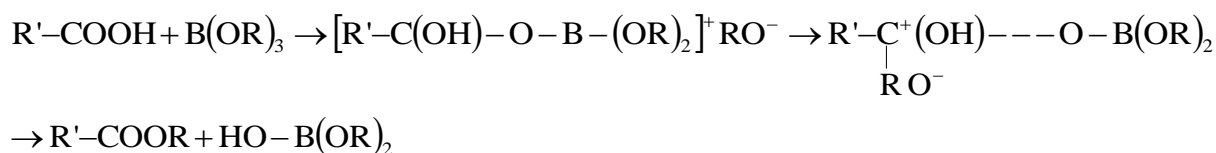
Каталитическое действие системы H_3BO_3 : H_2SO_4 предположительно можно объяснить образованием в процессе удаления воды трихлорфенилбората из борной кислоты и ХФ. Известно [13], что борная кислота в присутствии минеральной кислоты легко образует со спиртами и фенолами соответствующие алкил- и арилбораты:



где R= Alk-, Ar-.

Весьма вероятно, что процесс этерификации в присутствии борной кислоты проходит через промежуточную стадию образования фенилбората. Атом бора в фенилборате является чрезвычайно электрофильным, так как способен принимать электроны для заполнения вакантных орбиталей до октета. Поэтому фенилбораты легко образуют промежуточные комплексы с соединениями, имеющими свободную электронную пару. Образование таких комплексов с аммиаком и аминами было зафиксировано для фенилбората [14].

Схему реакции этерификации, проходящей через образование подобного комплекса, можно представить следующим образом:



Повышенная стабильность таких комплексов у арилборатов, в отличие от алкилборатов, обусловлена тем, что в них смещение электронной плотности от кислорода к бору компенсируется эффектом сопряжения между свободной электронной парой кислорода и системой π -электронов ароматического кольца [13]. Причем введение в ароматическое кольцо арилборатов электроноакцепторных заместителей должно в еще большей степени способствовать стабилизации комплексов с соединениями, имеющими свободную электронную пару. Это предположение хорошо согласуется с фактом, описанным в [12], где показано, что выход эфира при этерификации МАК фенолом в присутствии смеси H_3BO_3 и H_2SO_4 в ксилоле меньше, чем при этерификации МАК *n*-хлорфенолом (73 и 83% соответственно).

Однако стерические эффекты при введении заместителей в *o*-положение фенильного кольца мешают образованию указанных комплексов [15]. Действительно, мы установили, что этерификация 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола в указанных условиях не происходит.

Из литературных данных известно, что для боратов характерна область поглощения около 1350 см^{-1} [16]. На рис. 1 представлен ИК-спектр реакционной массы, отобранной в процессе этерификации. Доказательством образования три-*n*-хлорфенилбората при синтезе ХФМА методом этерификации в присутствии смеси H_3BO_3 и H_2SO_4 может служить обнаружение в ИК-спектре реакционной массы полосы поглощения при 1356 см^{-1} .

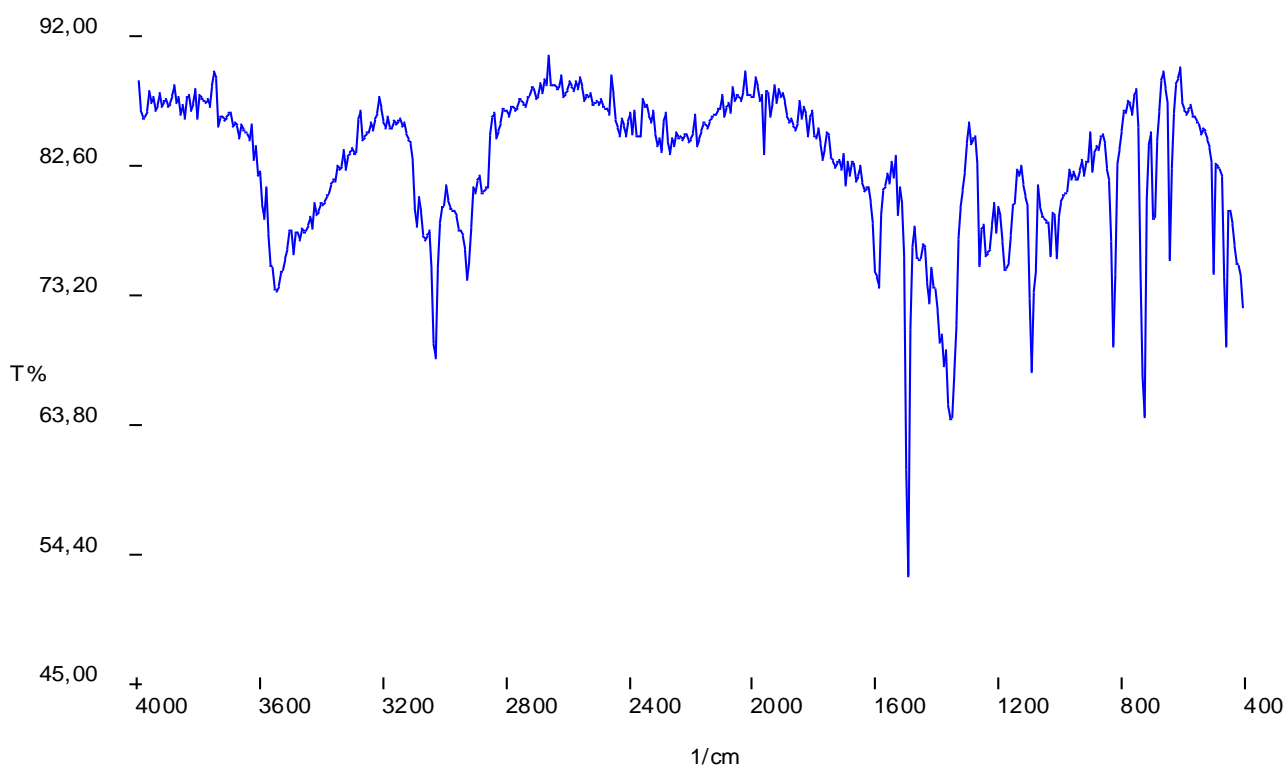
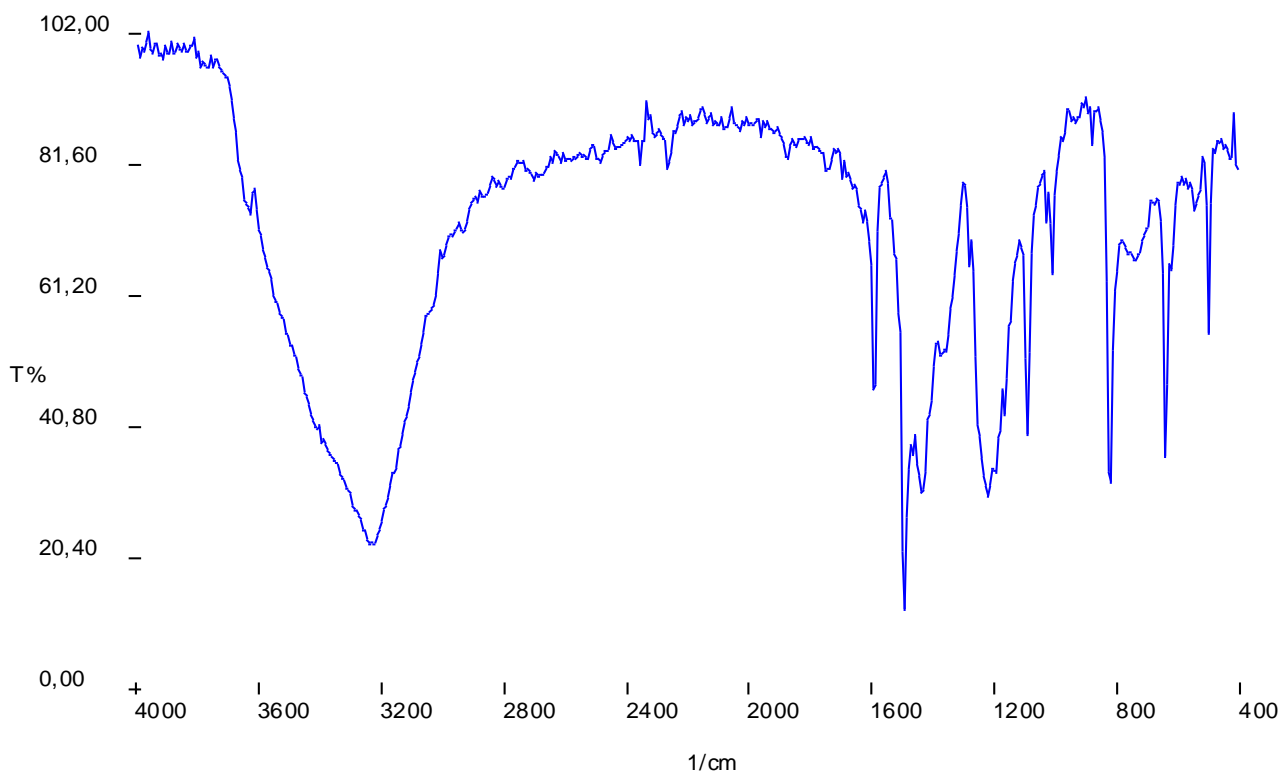


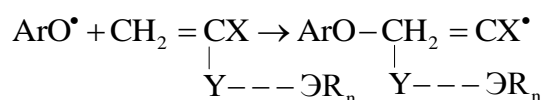
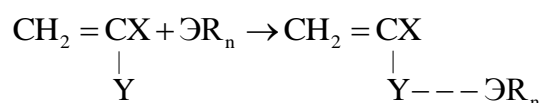
Рис. 1. ИК-спектр реакционной массы

Три-*n*-хлорфенилборат, полученный нами встречным синтезом по классической методике [17] из ХФ и борной кислоты ($T_{\text{пл}}=55^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}=258-260^\circ\text{C}/5\text{ мм рт. ст.}$), также имеет характеристическую полосу поглощения в этой области (рис. 2).

Интересно отметить, что ХФМА, полученный методом этерификации, обладает повышенной полимеризационной активностью; его перегонка в присутствии CuCl сопровождается неконтролируемой полимеризацией в кубе и парах системы дистилляции, чего никогда не происходит при перегонке мономера, полученного исходя из ХМК. Применение ингибиторов фенольного типа не предотвращает полимеризацию.

Рис. 2. ИК-спектр три-*n*-хлорфенилбората

Такое увеличение полимеризационной активности мономера связано, вероятно, с присутствием в нем следов $(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3\text{B}$. В настоящее время на основе борорганических соединений разработаны многочисленные иницирующие системы для полимеризации виниловых мономеров [18]. Показано, в частности, что такие соединения, как *n*- Bu_3B и, особенно, *n*- Bu_2BOBu в количествах, сопоставимых с количеством инициаторов, значительно увеличивают скорость полимеризации метилметакрилата (ММА). При этом внесение в мономер ингибиторов фенольного типа не только не снижает скорость полимеризации, а способствует ее увеличению. Такой эффект авторы [19] связывают с тем, что элементоорганическое соединение (ЭОС), образуя с мономером комплекс, активирует последний. В результате становится возможным иницирование полимеризации феноксильными радикалами:



где $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{Y}$ – мономер; ЭR_n – элементоорганическое соединение; ArO^\bullet – феноксильный радикал.

Протекание такой реакции подтверждается тем фактом, что в составе полиметилметакрилата, полученного в присутствии ЭОС и фенолов, методами УФ- и ИК-спектроскопии [20, 21] обнаружены феноксильные группы. Этот процесс стерически затруднен для таких разветвленных фенолов, как ионол, что отражается в снижении скорости полимеризации ММА, ингибированного ионолом в присутствии ЭОС. Поэтому в дальнейшем при перегонке ХФМА мы вводили в ингибирующую композицию ионол. Эффект неконтролируемой полимеризации в процессе перегонки таким образом был снижен.

Однако влияние борорганических соединений, присутствующих в полученном методом этерификации ХФМА, играет не только отрицательную, но и положительную роль. ХФМА применяется в виде модифицирующей добавки для улучшения свойств сополимера ММА-МАК. При этом введение в состав сополимера ХФМА, синтезированного из ХМК, нередко приводило к получению мутного стекла даже при условии предварительной тщательной очистки мономера. Это, возможно, связано с различной активностью сомономеров. Использование ХФМА, полученного методом этерификации, не приводит к ухудшению оптических свойств сополимера. Вероятно, следы хлорфенилбората в мономере выполняют роль регуляторов состава сополимера, что вполне согласуется с имеющимися литературными данными [22, 23].

Выводы

1. Осуществлен одностадийный синтез *n*-хлорфенилметакрилата путем этерификации метакриловой кислоты *n*-хлорфенолом в присутствии смеси борной и серной кислот.
2. Методом ИК-спектроскопии и встречным синтезом доказано образование в процессе этерификации промежуточного продукта – три-*n*-хлорфенилбората.
3. Выдвинуто предположение о вероятном механизме каталитического действия три-*n*-хлорфенилбората в реакции этерификации.
4. Отмечено повышение полимеризационной активности *n*-хлорфенилметакрилата, полученного методом этерификации, что объясняется наличием примеси три-*n*-хлорфенилбората в мономере.

Библиографический список

1. Синтез мономеров-модификаторов для создания полимерных материалов с комплексом новых полезных свойств / М.В.Кузина [и др.] // Полимерные композиционные материалы и покрытия: материалы II Междунар. научн.-техн. конф. – Ярославль. 2005. С. 40–42.
2. **Кобякова, Н.К.** Разработка условий синтеза *n*-хлорфенилметакрилата с заданной степенью чистоты / Н.К. Кобякова, Е.П. Бешенова, Л.Н. Белодед // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 1. С. 124–128.
3. **Пат. 2277105** РФ, МПК C08F 220/18, C08F 220/06. Горелов, Ю.П. Состав для получения органического стекла / Ю.П. Горелов [и др.]; патентообладатель ФГУП «НИИ полимеров, ФГУП «ВИАМ»; 2005100519/04; заяв. 13.01.2005; опубл. 27.05.2006. Бюл. №15.
5. **Сыромятников, В.Г.** Арил(мет)акрилаты и полимеры на их основе / В.Г. Сыромятников, Л.П. Паскаль, И.А. Савченко // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 9. С. 861–880.
6. Preparation and Polymerization of Some New Aryl Methacrylates / G. Sumrell [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 1959. V.81. N 16. P. 4310–4313.
7. **Арбузова, Е.А.** О синтезе хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты / Е.А. Арбузова, Л.И. Медведева, С.А. Плоткина // ЖОХ. 1956. Т. 26. № 4. С. 1127–1130.
8. **Patai, S.** Preparation and Polymerization of Aryl Methacrylates and N-Arylmethacrylamides / S. Patai, M. Bentov, M.E. Reichman // I. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. N 3. P. 845–847.
9. Общий практикум по органической химии / под ред. А.Н. Коста. – М.: Мир, 1965. – 387 с.
10. **Пат. США 6.342.627.B1-2002-01-29** Oda Y. Producing unsaturated esters by a lanthanide metal alkoxide catalyzed transesterification process / Y. Oda, M. Yaro, K. Iwakura; Sumitomo Chemical CO.
11. **Пат. США 2003139599(A1)-2003-07-24** Nestler G. Method for the production of esters of unsaturated carboxylic acids / G. Nestler, J. Schroder; BASF AKTIENGESELLCHAFT.
12. Заявка WO 2007057120(A1)-2007-05-24 Dunn J.C. Manufacture of esters / J.C. Dunn [et al.]; CIBA SC Holding AG[CH].
13. **Евр. Пат. 0165529 A1-1985-12-27** Hatekeyama H. Process for producing phenyl methacrylate or acrylate/ H. Hatekeyama, H. Takeda; MITSUBISHI RAYON CO.
14. **Джерард, В.** Химия органических соединений бора: [пер. с англ.] / В. Джерард. – М.: Химия, 1966. – 317 с.
15. **Colclough, T.** Preparation, Stability and Complex Formation of Aryloxyboron Compounds / T. Colclough, T. Gerrard, M.F. Lappert // J. Chem. Soc. 1956. N 8. P. 3006.
16. **Abel, E.W.,** Gerrard T., Lappert M.F. // Chem. And Ind. 1958. P. 158.

17. Infrared Spectra of Boron Compounds / L.J. Bellamy [et al.] // J. Chem. Soc. 1958. N 6. P. 2412.
18. **Несмеянов, А.Н.** Методы элементоорганической химии (Бор, алюминий, индий, галлий) / А.Н. Несмеянов. – М.: Химия, 1964. – 499 с.
19. **Гришин, Д.Ф.** Координационно-радикальная (со)полимеризация виниловых мономеров в присутствии органических соединений элементов III-V групп // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 10. С. 1007–1119.
20. **Гришин, Д.Ф.** Влияние элементоорганических соединений групп III-IV на сополимеризацию метилметакрилата с метакриловой кислотой и стиролом / Д.Ф. Гришин, О.Ю. Чиняева // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. №3. С. 156–158.
21. **Додонов, В.А.** Полимеризация метилметакрилата в присутствии низкотемпературных иницирующих систем и гидрохинона / В.А. Додонов, И.Н. Аксенова, С.Н. Забурдяева // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. 33Б. № 8. С. 34–39.
22. **Гришин, Д.Ф.** Ускоряющее действие органических соединений металла III группы и некоторых ингибиторов фенольного типа на гомо - и сополимеризацию акриловых мономеров / Д.Ф. Гришин, С.А. Вашурина // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 33Б. № 8. С. 1236.
23. **Гришин, Д.Ф.** Влияние органических соединений элементов III группы на радикальную полимеризацию виниловых мономеров / Д.Ф. Гришин, А.А. Мойкин // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38. № 11. С. 1909–1912.
24. **Гришин, Д.Ф.** Иницирующие системы на основе хинонов и элементоорганических соединений для полимеризации виниловых мономеров / Д.Ф. Гришин, А.А. Мойкин, В.К. Черкасов // Высокомолекуляр. соединения. 1999. Т. 41А. № 4. С. 595–599.

*Дата поступления
в редакцию 15.07.2013*

N.K. Kobyakova, I.Y. Makarova, A.A. Protasov, G.N. Chervyakova

FEATURES OF PREPARATION OF *p*-CHLOROPHENYL METHACRYLATE BY ESTERIFICATION METHOD

V.A. Kargin Polymer Research Institute, Dzerzhinsk

Purpose: The present work studies the method for production of *p*-chlorophenyl methacrylate by the esterification method of methacrylic acid by *p*-chlorophenol and probable mechanism of catalysts of this process.

Design (methodology) approach: The literature review illustrates the necessity of usage of H₂SO₄-H₃BO₃ system as a catalyst to accomplish esterification of methacrylic acid by phenols. Infrared spectroscopy data suggest a probable mechanism of catalysis.

Findings: The present study shows that tri-*p*-chlorophenylborate which is likely an intermediate product of *p*-chlorophenyl methacrylate synthesis occurs in the reaction mass of esterification process. It influences on polymerizing properties of monomer.

Scope of application: The benefit of this study is the development of one-stage method of *p*-chlorophenyl methacrylate synthesis used as a modifying additive in the production of organic glass.

Conclusions: Therefore, an effective method of *p*-chlorophenyl methacrylate synthesis is produced. The study shows that an intermediate formation of tri-*p*-chlorophenylborate is the basis for catalysis of esterification process.

Key words: *p*-chlorophenyl methacrylate, esterification, catalyst, sulfuric acid, boric acid, borates.