

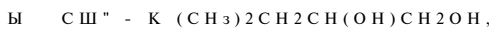
Синтез і властивості N (Ч',Ч'-диметил-Ч'-гідроксиетиламоній) імідів карбонових кислот

Ю. В. Таичук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52

Наведено результати дослідження реакції аддукта несиметричного К№-Диметил-гідазину і етиленоксиду з метилестерами карбонових кислот. Отримані К(М.>I-диметил-К-гідроксietiламоній)іміди вищих карбонових кислот є ефективними колоїдними поверхнево-активними речовинами. Вивчено їх поверхневу житивність і міцелюутворення у водних розчинах.

У роботі [1] показано, що взаємодією метилестерів карбонових кислот з несиметричними К,іЧ-диметил-гідазином (НДМГ) та 1,2-епокси-3-гідроксипропаном (гліцидол) практично з кількісним виходом утворюються амонійіміди:



вищі гомологи (Я = C⁵ H¹¹ -т- C¹⁷ H³⁵) яких за своїми фізико-хімічними (колоїдними) властивостями і структурою відносяться до типових поверхнево-активних речовин (ПАР). Однак через дефіцитність та високу собівартість гліцидолу ПАР на його основі не можуть бути перспективними, особливо для широкого практичного застосування. Тому для синтезу ПАР амонійімідного типу слід виходити із доступної сировини - етиленоксиду та пропиленоксиду.

Нами показано, що ПАР амонійімідної структури і аналогічні за властивостями можуть бути одержані також на основі етиленоксиду. Синтез здійснюється у дві хімічні стадії.

На першій стадії НДМГ реагує з етиленоксидом, утворюючи аддукт - А№ диметил-№(2-гідроксиетил) імін (монійімін):



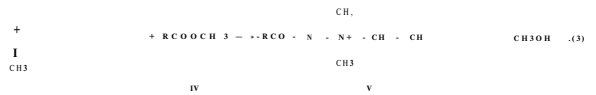
ілідна структура якого підтверджується наявністю в ІЧ - спектрі аддукта (III) широкої смуги поглинання у ділянці 3600 - 3000 і 1569 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням ОН та = N - N зв'язків [2, 3], а також його хімічними перетвореннями.

Так, нами показано, що амонійімін (Ш) реагує з азотистою кислотою і при цьому практично з кількісним виходом виділяється елементарний азот (газ) і утворюється диметиламіноетанол:



Реакція проводиться при температурі 0-10 °С у килісловому середовищі за класичною методикою діазотування ароматичних амінів [4] або аналізу а-амінокислот по методу ван-Слайка [5].

На другій стадії амонійімін (III) реагує з метилестерами карбонових кислот з утворення К(К,К-диметил-гЧ-гідроксиетиламоній) - імідів-амонійімідів (V):



Реакція проходить при температурі 60-80 °С практично з кількісним виходом амонійімідів і метанолу. Синтез можна проводити як в органічному розчиннику (метанол, етанол, ізо-пропанол), так і без нього.

На рис.1 показано, що у надлишку естеру (молярне співвідношення Ш : V рівне 1 : 10) реакція добре описується кінетичним рівнянням першого порядку і її швидкість (табл.1) практично не залежить від молекулярної маси вихідного метилестеру. Енергія активації (рис.2) цього перетворення (E_{акт} = 18,3 - 19,7 кДж/моль) невисока. Вплив розчинника на швидкість реакції не вивчався.

Таблиця 1. Кінетичні параметри реакції метилестерів карбонових кислот зааддуктом несиметричного диметиламіну та етиленоксиду в етанолі

$$n-ISOOCn_3 + n-CH(CH_3)_2CH_2CH_2OH \rightarrow n-ISOOC-CH(CH_3)_2CH_2CH_2OH$$

R	T, K	k -10°, c ⁻¹	E, КДж / моль
C11H23	313	0,253 ± 0,03	18,30
	326	0,930 ± 0,06	
	333	1,957 ± 0,02	
	343	2,938 ± 0,04	
	353	6,207 ± 0,06	
C15H31	323	0,567 ± 0,02	19,07
	333	2,011 ± 0,06	
	343	3,210 ± 0,12	

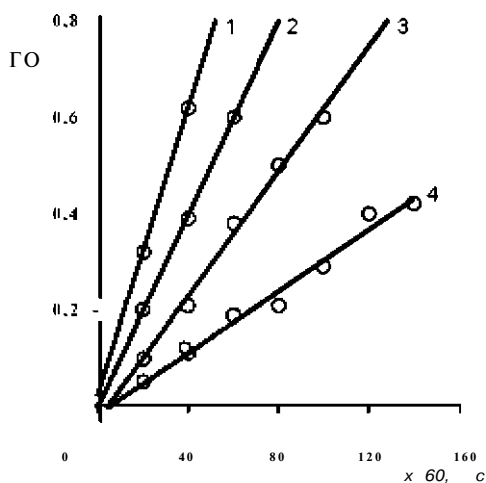


Рис. 1. Анаморфози кінетичних кривих реакції диметил-М(2-гідроксиетил)іміну з метиллауратом при 351(7), 333(2), 326(3), К(4) у спирті

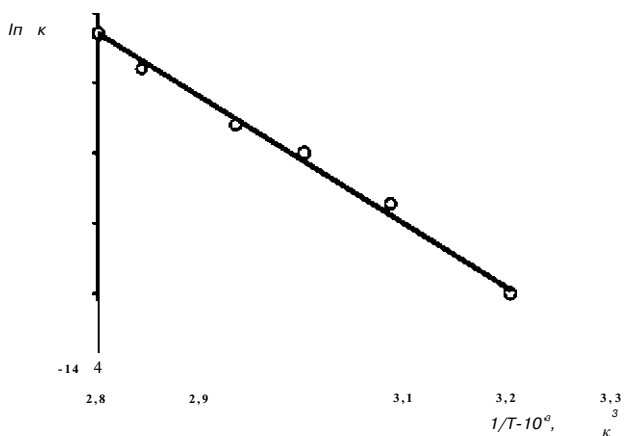


Рис. 2. Температурна залежність констант швидкості реакції псевдопершого порядку між метиллауритом і ГДГ-диметил-М(2-гідроксиетил)імшом в етанолі

Для препаративного одержання амонійімідів реакцію проводили у середовищі ізо-пропанолу або етанолу при еквімолярному співвідношенні реагентів і температурі 70-80 °С протягом 6-8 год. Амонійіміди (табл. 2) являють собою в'язкі прозорі безколірні або слабо окрашені (жовтуваті) рідини чи низькоплавкі білі аморфні речовини, що добре розчиняються у більшості органічних розчинників та у воді.

Наявність розвинутих (великих) вуглеводневих радикалів (гідрофобна частина молекули) і гідрофільної амонійімідної (ілідної) групи надає амонійімідам здатності адсорбуватися на межі розділу фаз водний розчин-повітря і знижувати поверхневий натяг (σ). На рис. 3 подано ізотерми поверхневого натягу найперспективніших як ПАР гомологів К(К,]Ч-диметил-]Г[гідроксиетиламоній)імідів. Із цих даних видно, що ізотерми мають звичайний (класичний) для колоїдних ПАР вигляд - у всіх випадках із збільшенням концентрації σ зменшується і після досягнення певної концентрації, так званої критичної концентрації міцелутво-

рення (ККМ) величина поверхневого натягу стає постійною (σ^k), характерною для кожного гомолога у стандартних умовах. Із збільшенням вуглеводневого радикалу (Я) значення σ^k зменшується. Величини ККМ знаходили за точками перегину ізотерм поверхневого натягу (рис. 3) звичайним способом.

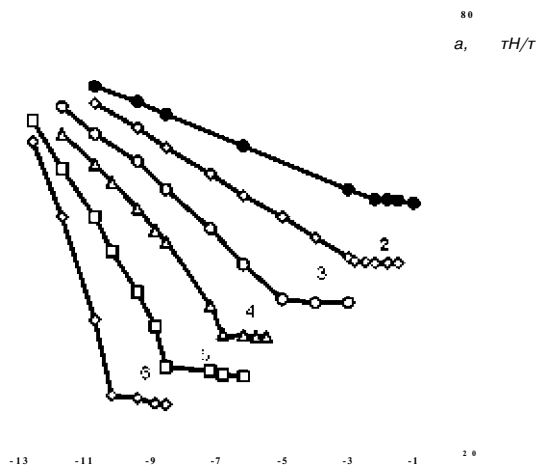


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу на межі розділу фаз водний розчин-повітря для кополімерів мода(ТЧ,АГ-диметил)гідразиду малеїнової кислоти з гексеном (7), октеном (2), дещеном (3), додещеном (4)

З теорії розчинів колоїдних ПАР [6] відомо, що ККМ є константою рівноваги між молекулярнодисперсним і міцелярним (асоційованим) станами ПАР у розчинах, тобто

$$D C_{\text{cm}} = Y T \ln K_{\text{KM}}, \quad (4)$$

де $D C_{\text{cm}}$ - вільна енергія міцелутворення, Y - універсальна газова стала, T - абсолютна температура, K_{KM} є характеристичною величиною для кожного індивідуального ПАР. Виходячи з цього знайдено, що зміна ККМ у гомологічному ряду амонійімідів (V) задовільно (коефіцієнт кореляції 0,91) описується (рис.4) рівнянням

$$\ln K_{\text{KM}}(Aa) / K_{\text{KM}}(a) = a p, \quad (5)$$

де $K_{\text{KM}}(+)$ і $K_{\text{KM}}(-)$ - ККМ двох гомологів, що у гідрофобній частині мають молекули $(p + a)$ і (a) метиленових груп, $a = -0,260$ - відносний внесок однієї метиленової групи у вільну енергію міцелутворення у прийнятому за етанол гомологічному ряду миль жирних кислот [7] і p - константа гідрофобності, що характеризує відносну здатність до міцелутворення у даному гомологічному ряду ПАР [8]. Константа гідрофобності амонійімідів (V), отриманих на основі етиленоксиду ($p = 1,504$), дещо вища, ніж $p = 1,451$ для амонійімідів, одержаних із гіцедолу [1], що свідчить про більшу гідрофобність амонійімідів (V), обумовлену відсутністю другої гідроксильної групи.

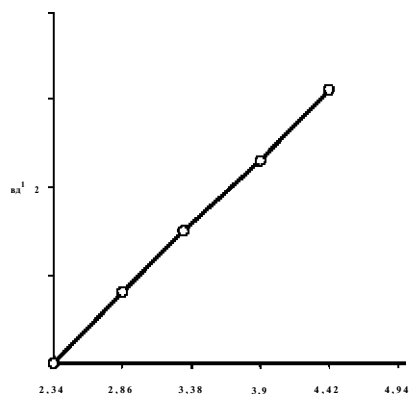


Рис. 4. Лінійність вільних енергій міцелутворення у гомологічному ряду N (N, N- диметил- N-гідроксиетиламо-ній)імідів карбонових кислот

ІЧ-спектри знімали на приладі Spekord-80 у таблетках з КВг, поверхневий натяг вимірювали за методом Вільгельмі по відриву кільця на потенціометрі Lauda. Зміну концентрації ΔA_{λ} диметил-Щ2-гідроксиетил) іміну у процесі кінетичних досліджень визначали потенціометричним титруванням 0,1 л соляною кислотою на рН-метрі рН-121 з хлорсрібним і каломельними електродами.

Таблиця 2. \(\Delta\)-Диметил-\(\Delta\)-гідроксиетиламоній)іміди вищих жирних кислот,

R	Вихід, %	t °C	Знайдено, %			Формула	Вирахувано		
			C	H	N		C	H	N
C ₇ H ₁₃	96	-	62,48	10,41	12,06	C ₁₂ H ₂₄ ^л C>2	63,12	10,59	12,27
C ₉ H ₁₉	94	-	64,73	10,73	10,57	C ₁₄ H ₃₀ ^л C>2	65,34	11,70	10,84
C ₁₁ H ₂₃	97	46-47	-	-	10,04	C ₁₆ H ₃₄ ШO ₂	-	-	9,77
C ₁₃ H ₂₇	99	61-63	67,11	11,96	8,77	C ₁₈ H ₃₈ ^л C>2	68,74	12,18	8,90
C ₁₅ H ₃₁	98	77-78	-	-	7,93	C ₂₀ H ₄₂ ШO ₂	-	-	8,18
C ₁₇ H ₃₅	99	96-98	70,79	12,30	7,41	C ₂₂ H ₄₆ ШO ₂	71,29	12,51	7,56

Таблиця 3. Колоїдно-хімічні властивості ВД^л№- диметил-^лгідроксиетиламонш)імідів карбонових кислот + н-П-С(Ж^л(СН₃)₂СН₂СН₂ОН у водних розчинах при температурі + 25 С, р = 1, 504

R	M	ак, мН/м	$\cdot 10^{-3}$ ВМБ
C ₇ H ₁₃	228,34	52,18	2,670 · ю-
C ₉ H ₁₉	256,41	44,60	4,699 · 10 ⁻²
C ₁₁ H ₂₃	284,48	38,28	7,287 · 10 ⁻³
C ₁₃ H ₂₇	312,56	33,73	1,098 · 10 ⁻³
C ₁₅ H ₃₁	340,63	28,42	1,6989 · 10 ⁻⁴
C ₁₇ H ₃₅	368,11	26,11	3,288 · 10 ⁻⁵

Література

1. Танчук Ю. В., Григор'єв А. О., Котенко С. І., Укр.хім.журн., 1996, **62** (10), 89-95.

NN - Диметил - N (2 - гідроксиетил)імін(аддукт).
До 75 мл (60 г, 1 моль) розчин несиметричного N - диметилгідазину у 100 мл етанолу, попередньо охолодженого до -5-0 °С, при перемішуванні та зовнішньо-му охолодженні додавали по краплях 40 г (1,2 моля) сконденсований охолоджений до 0 °С етиленоксид, Охолодження припиняли і реакційну суміш при перемішуванні витримували 2 год, даючи їй нагрітися до кімнатної температури,

Із проби (18 г реакційної суміші) відганяли розчинник у вакуумі (10-2 мм), при температурі до 40 °С вакуумували до постійної маси і одержали 10 г прозорої безколірної в'язкої рідини, Знайдено, %: С - 45,61; Н - 11,13; N - 25,86; С₄H₁₂ N₂O. Вирахувано, %: С - 46,12; Н - 11,61; N - 26,89.

n-Лаурил-N(N, N-диметил-N-гідрокси-етил)імід. До 26 г (0,25 моля) розчину А]чодиметила-2-гідроксиетил)іміну у 20 мл етанолу одноразово додавали 55 г (0,25 моля) метиллаурату і при перемішуванні із зворотнім холодильником нагрівали до 80 °С протягом 8 год, Розчинник відганяли у вакуум при температурі не вище 60 °С, Білий аморфний осад сушили у вакуумі і перекристалізували із спирту, Аналогічно отримано інші амонійіміди (табл. 2)

- Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*, Москва, Мир.
- М.с.КШр \\$. I, 8Ye1 Я. С., Сапай. I Шт., 1967, **45** (21), 2619-2623.
- Николенко Л. Н., *Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям*, Москва, Высш. школа, 1961.
- Губен-Вейль, *Методы органической химии. Том 2, Методы анализа*, Москва, Госхимиздат, 1963.
- Фридрихсберг Д. А., *Курс коллоидной химии*, Ленинград, Химия, 1974.
- Танчук Ю. В., *Коллоидн. журн.*, 1977, **39** (4), 725-731.
- Танчук Ю. В., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1991, вып. 41, 12-23.

Надійшла до редакції 27 січня 2000р.

Синтез и свойства Ч(Ч',ГЧ'-диметил-ГЧ'- гидроксиэтиламмоний)имидов карбоновых кислот

Ю. В. Танчук

*Институт биоорганической химии и нефтехимии ИЛИ Украины,
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044)573-25-52*

Приведены результаты исследования реакции аддуктов несимметричного КК-диметилгидразина и этиленоксида с метилэстерами карбоновых кислот. Полученные КК,К-диметил-№щдроксиэтил)имиды высших карбоновых кислот являются эффективными коллоидными повфшошо-активными веществами. Изучены их поверхностная активность и мицеллообразование в водных растворах.

Synthesis and properties of N(N',N-dyniethyl-N'- hydroxy ethyl ammonium)imides of carbonic acids

Yu. V. Tanchuk

*Institute of Bbioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044)573-25-52*

Reaction of adducts of dissymmetric N,N-dimethylhydrazine and ethylenoxide with methylesters of carbonic acids has been analyzed. N(N,N-dimethyl-N-hydroxyethyl) imides of higher carbonic acids, obtained by this reaction, are effective surface active substances. Their surface activity and micelle formation in aqueous solutions have been investigated.