

УДК 661.185.1

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛИМИДАЗОЛИНОВ

Н.В. Веролайн, В.Е. Петрова, С.А. Темникова

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии

Конденсацией этилендиамина с карбоновыми кислотами синтезированы 2-алкилимидазолины. Реакцией алкилирования 2-алкилимидазолинов получены четвертичные соли, являющиеся катионными поверхностно-активными веществами. Изучены коллоидно-химические свойства исследуемых соединений.

Ключевые слова: *имидазолин, алкилимидазолины, поверхностно-активные вещества, поверхностная активность.*

Разработка новых видов поверхностно-активных веществ, обладающих улучшенными свойствами и имеющих перспективы дальнейшего использования, – одно из важных современных направлений в органической химии [1]. В публикациях последних лет присутствует большое количество работ, посвященных получению новых производных имидазолина. Полученные исследователями функциональнозамещенные имидазолины, обладают высокой термостабильностью, низкой токсичностью, хорошей биоразлагаемостью, бактерицидной активностью, кроме того, обладают высокими антикоррозионными свойствами [2 – 5].

Замещенные имидазолины являются объектами для получения различных типов катионоактивных и амфолитных поверхностно-активных веществ. Для увеличения эффективности использования поверхностно-активных веществ необходимы исследования влияния структурных факторов молекул на их физико-химические свойства. С этой целью в настоящей работе были синтезированы производные 2-алкилимидазолинов и изучены их коллоидно-химические свойства.

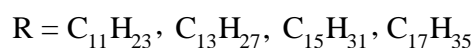
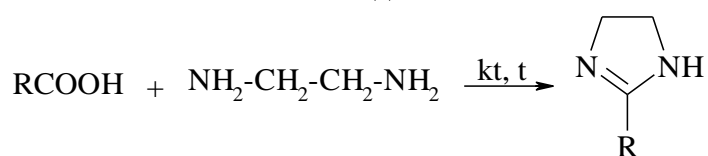
Объекты и методы исследования

Наиболее известным методом синтеза алкилимидазолинов является конденсация этилендиамина (ЭДА) с карбоновыми кислотами или их эфирами. При использовании карбоновых кислот и ЭДА их мольное соотношение составляет 2:1. Хорошие результаты получаются при применении избытка ЭДА. В случае применения сложных эфиров вместо кислот при мольном соотношении эфир и ЭДА, равном 1:3 и температуре 100–250°C, выход аминокарбамоилов достигает около 85%. Продолжительность реакции от 12 до 20 часов [6]. Этот метод имеет некоторые недостатки: высокие температуры процесса; многостадийность (синтез

проходит ступенчато, вначале образуется моноамид, затем происходит его циклизация в алкилимидазолин); длительность реакции.

Поэтому для синтеза 2-алкилимидазолинов был использован модифицированный каталитический низкотемпературный метод [2; 6]. Конденсацию лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот с этилендиамином в мольном соотношении 2:1 осуществляли нагреванием реакционной смеси в растворителях (бензол, толуол и др.) в присутствии катализатора – катионообменной смолы КУ-2/8 в количестве 20% от массы исходного сырья при 80–120 °С в течение 6–8 часов по схеме.

Схема синтеза 2-алкилимидазолинов



По окончании реакции катализатор отфильтровывали, растворитель отгоняли, конечный продукт в виде кристаллов белого цвета выделяли перекристаллизацией из этанола. Для дальнейшего исследования поверхностно-активных свойств определяли растворимость веществ. Выход и физико-химические характеристики полученных соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Выход и физико-химические константы 2-алкилимидазолинов

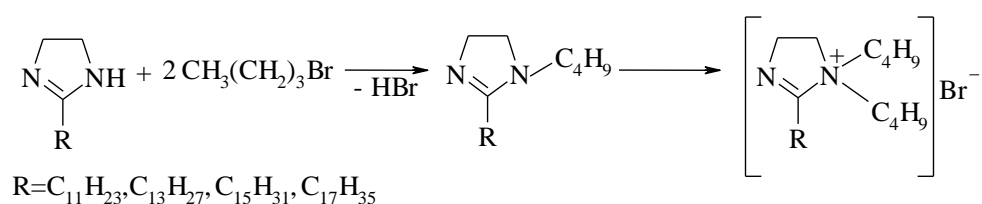
Алкил	T _{пл} , °С	Выход, %	Растворимость	
			не растворяется	растворяется
-C ₁₁ H ₂₃	91-93	80	вода, этанол, эфир, ацетон	толуол, четырех-хлор. углерод, гексан
-C ₁₃ H ₂₇	95-96	77	вода, этанол, эфир, ацетон	толуол, хлороформ, гексан
-C ₁₅ H ₃₁	110-112	83	вода, этанол, эфир, ацетон	толуол, четырех-хлор. углерод, гексан
-C ₁₇ H ₃₅	116-118	82	вода, этанол, эфир, ацетон	толуол, четырех-хлор. углерод, хлороформ

Строение синтезированных алкилимидазолинов доказано методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре «Bruker» Eguinox 55 в таблетках KBr марки о.с.ч.

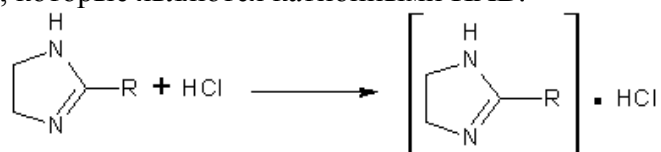
Имидазолиновое кольцо идентифицировали по положению связи $C=N_{\text{в цикле}}$. Значения частот поглощения, характерных для валентных колебаний этой связи, меняются в зависимости от природы заместителей. Частота поглощения этой связи в 2-алкилимидазолинах сдвинута в область коротких волн $1612-1610 \text{ см}^{-1}$. Однако при изучении кинетики образования имидазолинов в процессе конденсации карбоновых кислот с этилендиамином использовали полосу поглощения двойной связи имидазолинового кольца 1610 см^{-1} , хотя ее валентные колебания могут относиться к более широкой области частот $1650 - 1610 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах всех соединений наблюдаются характерные для имидазолиниевых циклов полосы поглощения валентных колебаний связи N-H в области 3300 см^{-1} .

На основе полученных 2-алкилимидазолинов осуществлен синтез бромидов 1,1-дибутил-2-алкилимидазолиния. В качестве исходного сырья использовали 2-алкилимидазолины и бромистый бутил в мольном соотношении 1:2. Конденсацию проводили в абсолютном ацетоне. Реакционную массу нагревали до 50°C в течение 4 часов.

Схема синтеза 1,1-дибутил-2-алкилимидазолиния:



Продукты были очищены трехкратной перекристаллизацией из смеси этилацетата с ацетоном. Продукты представляет собой кристаллические вещества светлых оттенков. Выход и физико-химические характеристики полученных соединений представлены в табл. 2. Синтезированные алкилимидазолины не растворяются в воде, поэтому для исследования коллоидно-химических свойств их растворов провели взаимодействие алкилимидазолинов с соляной кислотой с целью получения солей, которые являются катионными ПАВ:

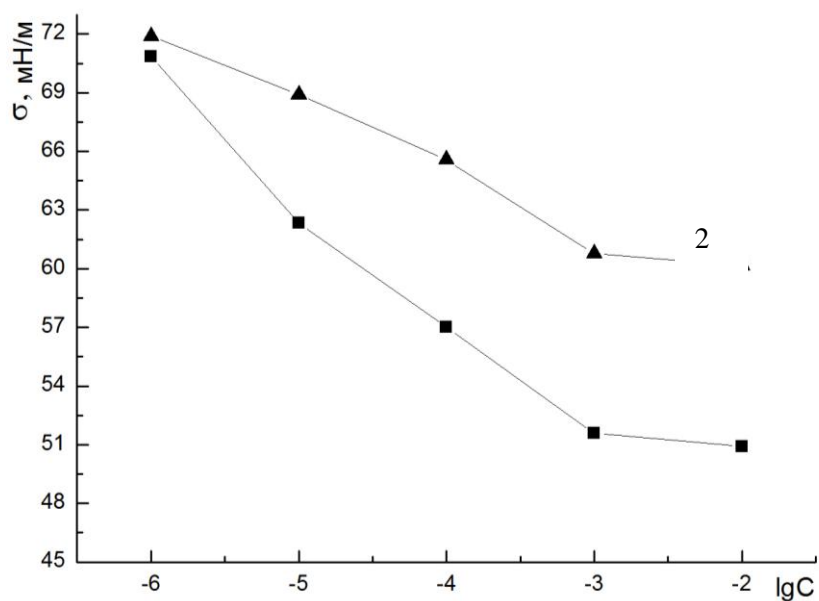


Выход и физико-химические константы
1,1-дибутил-2-алкилимидазолинов

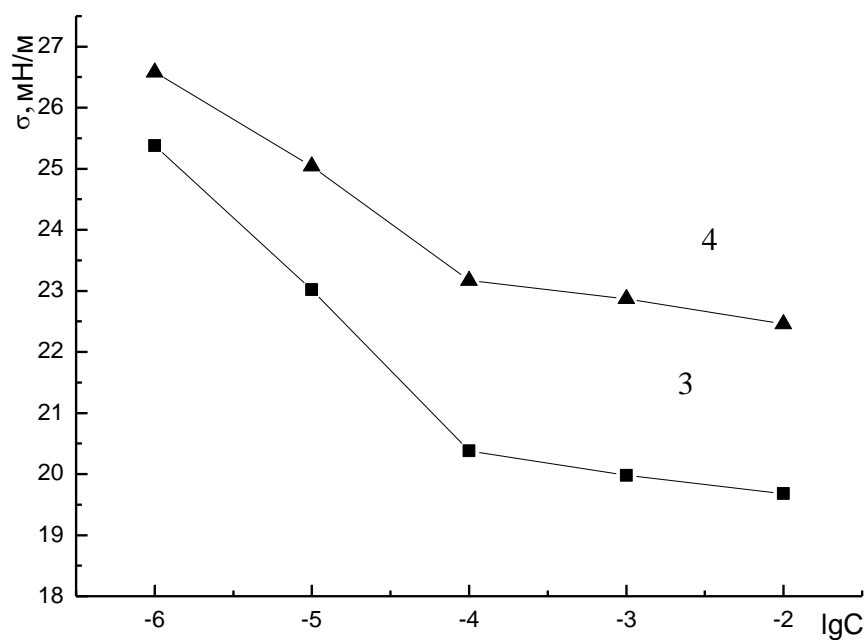
Алкил	Выход, %	T _{пл.} , °С	Растворимость	
			не растворяется	растворяется
-C ₁₁ H ₂₃	56	74–76	вода, этанол, эфир, ацетон	толуол, четыреххлористый углерод, гексан, хлороформ
-C ₁₃ H ₂₇	58	87–89	вода, этанол, эфир, ацетон	толуол, четыреххлористый углерод, хлороформ
-C ₁₅ H ₃₁	63	96–98	вода, этанол, эфир, ацетон	толуол, четыреххлористый углерод, хлороформ
-C ₁₇ H ₃₅	66	103–105	вода, этанол, эфир, ацетон	толуол, четыреххлор. углерод, хлороформ

Измерения поверхностного натяжения проводили при 20°C при концентрациях исследуемых соединений $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Измерения поверхностного натяжения методом наибольшего давления образования пузырька воздуха (прибор Ребиндера) показали, что соль 2-тридецилимидазолина снижает поверхностное натяжение с 72 до 50,91 мН/м, а соль 2-гептадецилимидазолина – с 72 до 60,15 мН/м. Результаты измерения приведены на рис. 1.

Многие процессы с участием поверхностно-активных веществ проводятся в органических средах. Поэтому исследовали коллоидно-химические свойства хлороформных растворов 1,1-дибутил-2-тридецилимидазолиния и 1,1-дибутил-2-гептадецилимидазолиния. Измерения поверхностного натяжения проводились при 20°C при концентрациях исследуемых соединений $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Измерения поверхностного натяжения методом наибольшего давления образования пузырька воздуха (прибор Ребиндера) показали, что 1,1-дибутил-2-тридецилимидазолиний снижает поверхностное натяжение хлороформа с 27 до 19,68 мН/м, а 1,1-дибутил-2-гептадецилимидазолиний – с 27 до 22,36 мН/м. Результаты измерения приведены на рис. 2.



Р и с . 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов солей 2-тридецилимидазолина (1) и 2-гептадецилимидазолина (2)



Р и с . 2. Изотермы поверхностного натяжения 1,1-дибутил-2-тридецилимидазолина (3) и 1,1-дибутил-2-гептадецилимидазолина (4)

Для исследования действия исследуемых ПАВ на границе раздела фаз были рассчитаны значения величин предельной адсорбции и площади, занимаемой молекулами полученных ПАВ в адсорбционном слое. Результаты вычислений приведены в табл. 3 и 4.

Величина ККМ зависит от особенностей молекулярного строения ПАВ и внешних факторов, таких, как температура, присутствие электролитов, полярных органических веществ.

Для синтезированных соединений были определены значения поверхностной активности. Исследуемые ПАВ при данных концентрациях обладают поверхностной активностью, которая уменьшается с ростом углеводородного радикала. Большей поверхностной активностью обладает соединение на основе стеариновой кислоты.

Таблица 3
Поверхностно-активные свойства водных растворов солей 2-алкилимидазолинов

Соединение	$\sigma_{\text{ККМ}} \cdot 10^3$, Н/м	ККМ, кмоль/м ³	G, Нм ² /кмоль	$\Gamma_m \cdot 10^8$, кмоль/м ²	$S_0 \cdot 10^{20}$, м ²
гидрохлорид 2-тридецил-имидазолиния	60,78	$1 \cdot 10^{-3}$	0,1719	8,64	1,92
гидрохлорид 2-гептадецил-имидазолиния	51,58	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2210	9,33	1,78

Таблица 4
Поверхностно-активные свойства растворов 1,1-дибутил-2-тридецилимидазолиния и 1,1-дибутил-2-гептадецилимидазолиния

Соединение	$\sigma_{\text{ККМ}} \cdot 10^3$, Н/м	ККМ, кмоль/м ³	G, Нм ² /кмоль	$\Gamma_m \cdot 10^8$, кмоль/м ²	$S_0 \cdot 10^{20}$, м ²
1,1-дибутил-2-тридецил-имидазолиний	20,38	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1970	4,43	3,75
1,1-дибутил-2-гептадецил-имидазолиний	23,27	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1567	5,23	3,17

Выводы

1. Конденсацией этилендиамина с карбоновыми кислотами получены алкилимидазолины. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ИК-спектроскопии.
2. На основе 2-алкилимидазолинов синтезированы соли, показано, что соединения снижают поверхностное натяжение водных растворов с 72 до 50,91 мН/м.
3. Алкилированием 2-алкилимидазолинов получены четвертичные аммониевые соли, являющиеся катионными поверхностно-активными веществами.
4. Установлено, что синтезированные четвертичные аммониевые соли снижают поверхностное натяжение хлороформных растворов с 27 до 19,68 мН/м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение/ под науч. ред Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия, 2007. 240 с.
2. Зигидуллин Р.Н., Рахманкулов Д.Л., Рысаев У.Ш. Многоосновные амины. Синтез производных 1,2-имидазолина // Башкирский химический журнал. 2007. № 4. С. 21–38.
3. Голубев И.Ю., Фахретдинов П.С., Волошина А.Д. Синтез имидазолиниевых соединений с антибактериальной активностью // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2010. № 1. С. 288–295.
4. Голубев И.Ю., Фахретдинов П.С., Романов Г.В., Добрынин А.Б. Синтез бисимидазолиниевых соединений и их исследование в качестве ингибиторов коррозии в солянокислых водных средах // Нефтяное дело. 2010. № 2. С.13–24.
5. Лисицкий В.В., Ахметченко З.А., Алехина И.Е. Гидролиз 2-замещенных и 1,2-дизамещенных имидазолинов // Журнал прикладной химии. 2007. № 5. С. 782–787.
6. Белов П.С., Фролов В.И., Чистяков Б.Е. Новые ПАВ на основе замещенных имидазолинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 55с.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DERIVATIVES ALKILIMIDAZOLINOV

N.V. Verolaynen, V.E. Petrova, S.A. Temnikova

Tver State University
Department of Organic Chemistry

By ethylene diamine condensation with carbonic acids was synthesized 2-alkylimidazoliny. By alkylation reaction 2-alkylimidazolinov received the quaternary salts which consist of surface-active substances cation. Colloidal and chemical properties was studied.

Keywords: *imidazoline, alkylimidazoline, surface-active substances, superficial activity.*

Об авторах:

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: nataliverolainen@mail.ru

ПЕТРОВА Виктория Евгеньевна – магистр химико-технологического факультета, e-mail: vikysya_7811@mail.ru

ТЕМНИКОВА Светлана Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: sato.mail@mail.ru