

В. Л. Флейшер, ассистент; А. И. Ламоткин, доцент; С. А. Ламоткин, ст. преподаватель

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

It has been carried out the estimation of accumulation of oxyethylamide and amineethyl ether of resin acids during the interaction of tall rosin with monoethanolamine at different temperatures. The received dependences allow to determine the qualitative and quantitative structure of interaction products of resin acids of tall rosin with monoethanolamine, to carry out the control over a course of reaction and to receive rosin amideethers with obviously known componental structure.

На кафедре химической переработки древесины БГТУ на протяжении нескольких лет ведутся работы, направленные на получение новых высокоэффективных модификаторов на основе смоляных кислот канифоли и моноэтаноламина [1-3]. Важнейшей задачей при разработке технологии получения модификатора является изучение динамики накопления оксиэтиламида и аминоэтилового эфира смоляных кислот в процессе взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином. В качестве наиболее удобного метода для количественной оценки соотношения оксиэтиламида и аминоэтилового эфира в реакционной массе целесообразным является использование ЯМР ^1H -спектроскопии [4-7], поскольку хорошо известно, что интегральная интенсивность в спектре ЯМР ^1H пропорциональна концентрации компонента в исследуемом образце.

В связи с тем что в литературе не встречаются сведения об изменении концентраций оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот при взаимодействии талловой канифоли с моноэтаноламином, интерес представляло рассмотрение данного вопроса в широком интервале температур. Поэтому исследование проводили при температурах 170 и 190°C. Мольное соотношение талловой канифоли и моноэтаноламина во всех случаях составляло 1 : 1. Условия проведения опытов и свойства полученных образцов представлены в таблице.

Для исследования динамики накопления индивидуальных компонентов записывали спектры ЯМР ^1H образцов, отобранных из реакционной массы в ходе протекания процесса с интервалом 1 ч. Для снижения погрешности анализа спектров ЯМР ^1H из отобранных образцов отгоняли моноэтаноламин. Это позволяло удалить из спектров ряд «мешающих» сигналов.

В спектрах ЯМР ^1H полученных образцов четко различимы сигналы исходной канифоли, аминоэтилового эфира и оксиэтиламида. Следует отметить, что интенсивность сигналов аминоэтилового эфира и оксиэтиламида изменялась по мере протекания реакции. Причем если интенсивность линий эфира (4,09 м. д.) увеличивалась, то интенсивность линий амида ($\delta = 3-4$ м. д.) изменялась сложным образом.

Таблица

Условия проведения опытов и свойства полученных образцов

Номер образца	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, ч	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание свободных смоляных кислот, мас. %
1	170	1	124,9	88,2
2	170	2	113,4	80,1
3	170	3	105,2	74,3
4	170	4	97,8	69,1
5	170	5	92,0	65,0
6	170	6	88,7	62,7
7	170	7	83,9	59,3
8	170	8	77,1	54,5
9	190	1	92,4	65,1
10	190	2	81,4	57,5
11	190	3	45,8	32,4
12	190	4	30,8	21,8
13	190	5	19,1	13,5
14	190	6	15,8	11,2
15	190	7	15,3	10,8
16	190	8	15,1	10,7

Расчет содержания индивидуальных веществ в отобранных образцах рассмотрим на примере образца, полученного при температуре 190°C и продолжительности реакции 1 ч. Спектр ЯМР ^1H образца представлен на рис. 1.

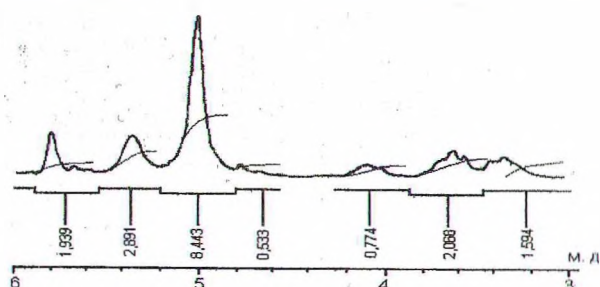


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H образца, полученного при температуре 190°C и продолжительности реакции 1 ч

Для определения количества оксиэтиламида в образце предварительно проводили расчет содержания свободных смоляных кислот. Для этого определяли кислотное число исследуемого образца, которое в данном случае составляло 92,4 мг КОН/г. Кислотное число исходной смеси в начальный момент времени – 141,1 мг КОН/г. Отношение кислотного числа образца к кислотному числу исходной смеси показывало содержание свободных кислот, которое в нашем случае составляло $92,4/141,1 = 0,655$, или 65,5%. Содержание оксиэтиламида находим следующим образом: $100 - 65,5 - 19,9 = 14,6\%$.

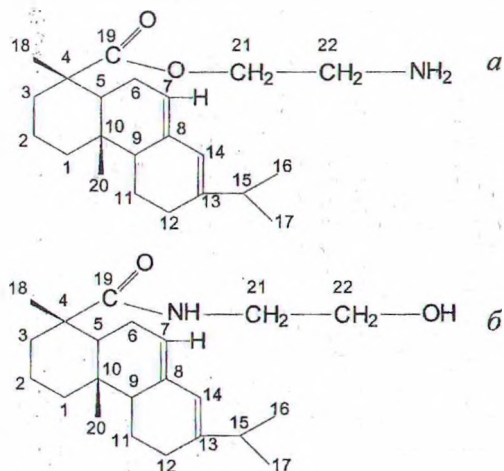


Рис. 2. Структурные формулы:
а – аминоэтилового эфира; б – оксиэтиламида
абиегиновой кислоты

В спектре ЯМР ^1H присутствовал пик при 5,8 м. д., который соответствует атому водорода, находящемуся у 7-го атома углерода (рис. 2). Данный атом водорода характерен как для кислот талловой канифоли, так и для продуктов ее взаимодействия с моноэтаноламином. В спектре ЯМР ^1H также присутствует мультиплетный сигнал при 4,1–4,3 м. д., характерный для водорода у 21-го атома углерода аминоэтилового эфира. Поскольку у 21-го атома углерода находится пара атомов водорода, то при делении интегральной интенсивности на два получим ее значение, приходящееся на 1 атом водорода: $0,774/2 = 0,387$. Для определения массового содержания аминоэтилового эфира в нашем образце необходимо полученное значение разделить на значение интегральной интенсивности атома водорода, находящегося у 7-го атома углерода: $0,387/1,939 = 0,199$ мас. %. Таким образом, содержание аминоэтилового эфира в полученном образце составляет 19,9%.

Итак, содержание индивидуальных веществ в образце, полученном при температуре 190°C и продолжительности реакции 1 ч, составляло (мас. %): непрореагировавших кислот – 65,5, оксиэтиламида – 14,6, аминоэтилового эфира – 19,9. Аналогичные расчеты проведены и для других образцов. Проведенные расчеты по определению содержания индивидуальных веществ в продуктах взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином, полученных при разных температурах проведения реакции, позволили установить динамику накопления отдельных компонентов, представленную на рис. 3.

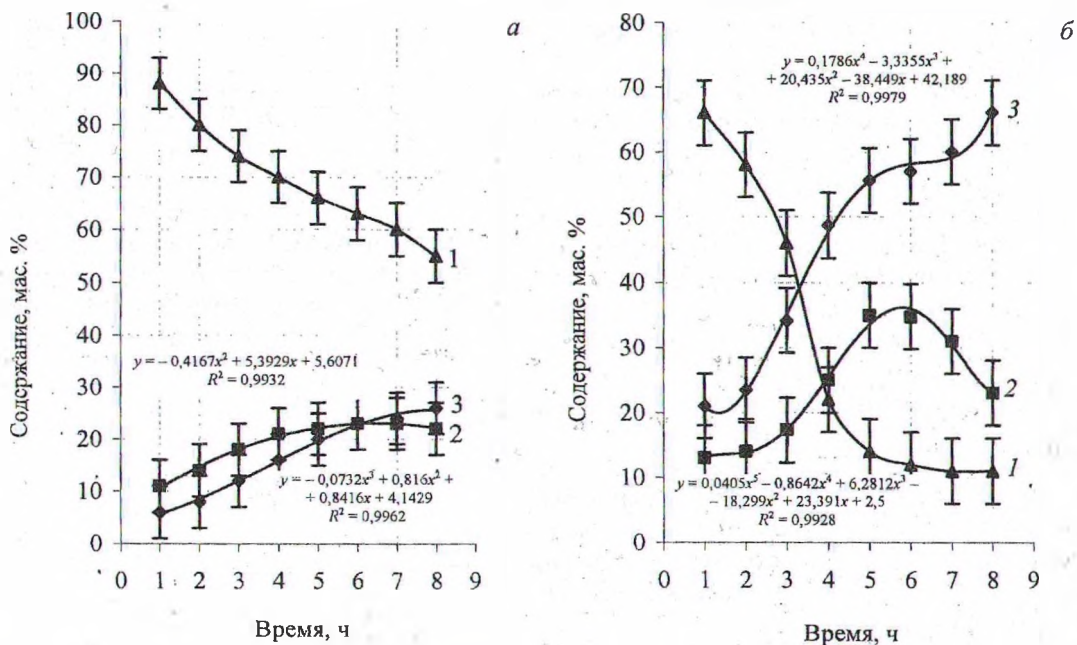


Рис. 3. Динамика изменения содержания смоляных кислот (1), оксиэтиламида (2) и аминоэтилового эфира (3) в реакционной массе при взаимодействии талловой канифоли с моноэтаноламином при температурах:
а – 170°C ; б – 190°C

Из рис 3, а видно, что при температуре 170°C на протяжении 5 ч содержание в реакционной массе оксиэтиламида преобладало над содержанием аминоэтилового эфира. Это объяснялось невысокой температурой протекания реакции, при которой скорость образования аминоэтилового эфира ниже скорости образования оксиэтиламида смоляных кислот. Содержание оксиэтиламида и аминоэтилового эфира возрастало с 11 до 22 и с 6 до 20 мас. % соответственно. Однако при продолжительности процесса 6 ч наблюдали обратную закономерность. Преобладающим в реакционной смеси являлся аминоэтиловый эфир, содержание которого возрастало незначительно. При этом количество оксиэтиламида практически не изменялось.

При увеличении температуры реакции до 190°C (рис. 3, б) накопление индивидуальных веществ протекало с большей скоростью, о чем можно судить по характеру полученных кривых. В отличие от предыдущего случая (рис. 3, а), содержание аминоэтилового эфира уже после первого часа протекания реакции значительно превышало содержание оксиэтиламида. При этом увеличение продолжительности реакции от 1 до 5 ч способствовало возрастанию количества аминоэтилового эфира с 21 до 55 мас. %, а оксиэтиламида с 13 до 35 мас. %. Такую закономерность наблюдали до тех пор, пока в реакционной смеси присутствовали свободные смоляные кислоты. При незначительном содержании смоляных кислот в исходной массе количество аминоэтилового эфира продолжало возрастать при снижении содержания оксиэтиламида. Вероятно, данный факт обусловлен протеканием при условиях реакции (рН и температура) перегруппировки оксиэтиламида в аминоэтиловый эфир, которая ранее была исследована Радиной Л. Б. [8].

Необходимо отметить наличие в спектрах сигнала, изменяющего свое положение по мере протекания реакции от 5,0 м. д. до 3,2 м. д. По-видимому, это сигнал гидроксильных групп, которым свойственно изменять химический сдвиг при изменении рН среды. Данный факт являлся дополнительным подтверждением взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином с уменьшением кислотности среды.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что максимальное количество оксиэтиламида по отношению к аминоэтиловому эфиру образуется в реакционной массе при температуре 170°C. При более высокой температуре в реакционной массе преобладающим является аминоэтиловый эфир. Кроме этого, при незначительном содержании смоляных кислот в реакционной смеси протекает перегруппировка оксиэтиламида в аминоэтиловый эфир.

Литература

1. Флейшер В. Л., Ламоткин А. И., Ламоткин С. А. Изучение химического состава и строения продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – Вып. XII. – 2004. – С. 81–85.
2. Флейшер В. Л., Ламоткин А. И., Ламоткин С. А. Синтез и свойства эфиров абиетиновой кислоты с аминспиртами // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – Вып. XI. – 2003. – С. 44–47.
3. Флейшер В. Л., Ламоткин А. И. Получение и исследование продуктов взаимодействия канифоли с аминспиртами // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 3. – С. 106–110.
4. Филей Ю., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. – М.: Мир. – Т. 1. – 1968. – 630 с.
5. Варшавский Я. М., Луценко И. Ф. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами: Книга 1. – М.: Химия, 1967. – 532 с.
6. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
7. Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. – М.: Химия. – 1983. – 272 с.
8. Синтез и исследование биологической активности производных смоляных кислот. Некоторые N,N-бис-(2-хлорэтил)-аминопроизводные смоляных кислот / Л. Б. Радина, Г. Е. Гриль, Г. В. Каширо и др. // Химико-фармакол. журнал. – 1971. – № 10. – С. 21–24.