

С. А. Ламоткин, канд. хим. наук; А. И. Ламоткин, доцент;
К. П. Колногоров, магистрант; Т. В. Чернышева, науч. сотрудник;
Е. Д. Скаковский, доцент Института физико-органической химии НАН Беларуси

КОНТРОЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ АМИДОСОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МАЛЕИНИЗИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

A new polyfunctional modifying agents, salts of amides maleopimaric acid, was synthesized. The physicochemical parameters of received compounds and intermediate synthesis products were determined. Structure of received compounds was proved by means chromatographic and spectral analysis methods.

Введение. Успешное развитие производства по получению полимерных композиционных материалов непрерывно связано с разработкой новых высокоэффективных добавок полифункционального действия, используемых в их композициях [1].

Крупными потребителями модифицирующих добавок в Республике Беларусь являются шинная и резинотеническая отрасли промышленности, которые до сих пор их значительное количество закупают за рубежом [2].

В связи со стабилизацией ассортимента каучуков и основных ингредиентов резиновых смесей для создания резин с новыми свойствами весьма перспективным является использование в резиновых смесях новых химических добавок полифункционального действия.

Целью данной работы являлся поэтапный контроль получения амидосолей металлов на основе малеинизированной канифоли физико-химическими методами.

Экспериментальная часть. ИК-спектры синтезированных соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре «Nexus» в таблетках KBr.

Элементный состав полученных соединений определяли классическим методом сжигания в токе кислорода [3].

Прохождение и окончание синтеза амида малеопимаровой кислоты (МПК) контролировали с помощью тонкослойной хроматографии, которая обычно используется для определения числа компонентов в смеси и их идентификации [4].

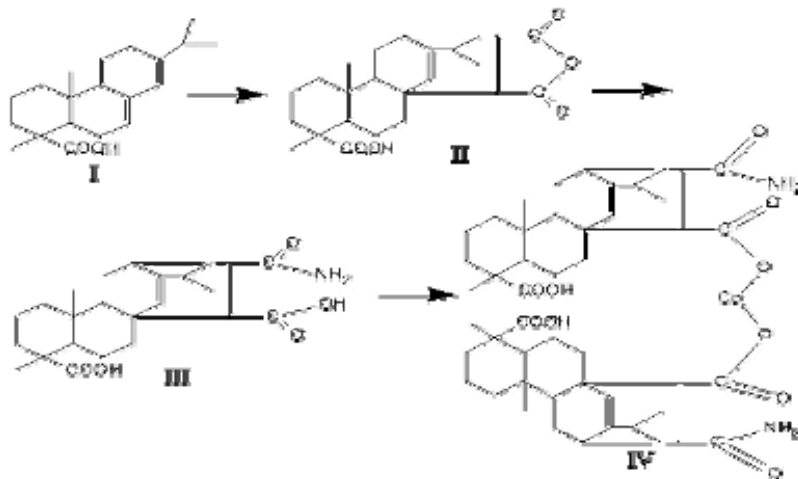
Масс-спектральный анализ проводили на жидкостном хроматографе «Waters» на колонке «BOS HYPERSIL» C18 250×4,6 мм, оснащенном масс-детектором «Micromass ZQ 2000».

Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H 80, 100 и 500 МГц соответственно и для ядер ^{13}C 20, 25 и 125 МГц соответственно. Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,27$ м. д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов всех соединений.

При записи спектров ^{13}C в качестве реперного также использовали сигнал растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.).

Схема получения амидосолей металлов переменной валентности МПК включает три стадии (на примере представлен синтез кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты): МПК получали по известной реакции Дильса – Альдера взаимодействием канифоли **I** с малеиновым ангидридом.

Чистую малеопимаровую кислоту **II** выделяли из малеинизированной канифоли методом перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты. После трехкратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получили чистый реактивный препарат с температурой плавления 210–212°C и кислотным числом 420 мг КОН/г, что и соответствует теоретически рассчитанному.



Чистая МПК представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое во многих органических растворителях: спирте, ацетоне, толуоле, бензоле и др.

В ИК-спектре полученного соединения наблюдались сигналы валентных и деформационных колебаний как фрагмента смоляной кислоты, так и связанного малеинового ангидрида. Наиболее интересно отметить расщепление сигнала в области 1780 см^{-1} на три отдельных сигнала, что соответствует колебаниям трех карбонильных групп МПК.

В спектре ЯМР ^{13}C полученной МПК (рис. 1) следует выделить наблюдающиеся сигналы атомов C_1 , C_2 , C_5 , C_6 со следующими химическими сдвигами (δ , м. д.): 125,8; 148,8; 171,6 и 173,4 соответственно, что указывает на образование одной двойной связи за счет раскрытия двух двойных связей у левопимаровой кислоты при образовании МПК. Для получения моноамида МПК был проведен аммонолиз МПК по классической схеме, учитывающей разную активность трех карбоксильных групп МПК [5].

Данные тонкослойной хроматографии показали, что в конечном продукте присутствует в незначительном количестве побочный продукт и основной компонент – моноамид МПК.

В ИК-спектре синтезированного моноамида МПК III остается неизменным сигнал, соответствующий колебаниям карбонильной группы смоляной кислоты (1780 см^{-1}), при этом наблюдается сигнал в области 1640 см^{-1} , который, на наш взгляд, отвечает за валентные колебания карбо-

нильной группы, связанной с амидной группой, а также в этом сигнале маскируется сигнал валентных колебаний оставшейся карбонильной группы ангидрида. Сигнал в области 3196 см^{-1} соответствует колебаниям амидной группы, что также подтверждает образование амида (рис. 2).

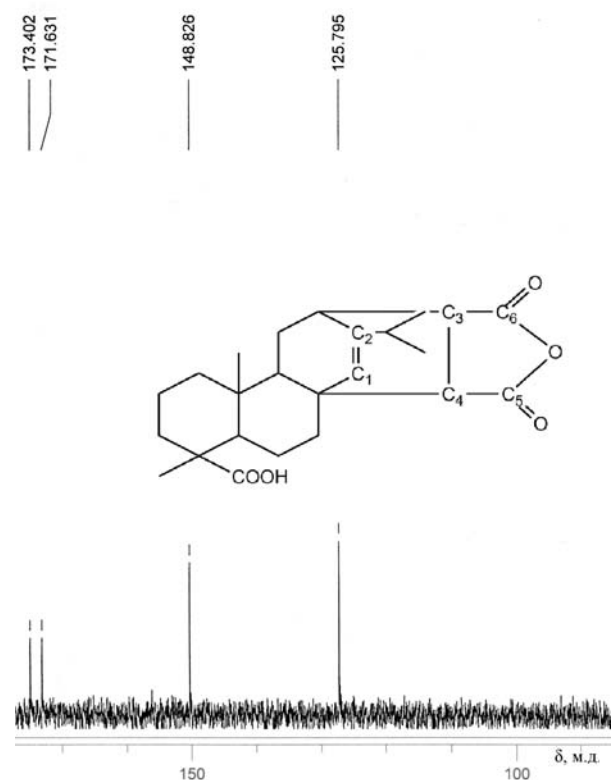


Рис. 1. ЯМР-спектр малеопимаровой кислоты

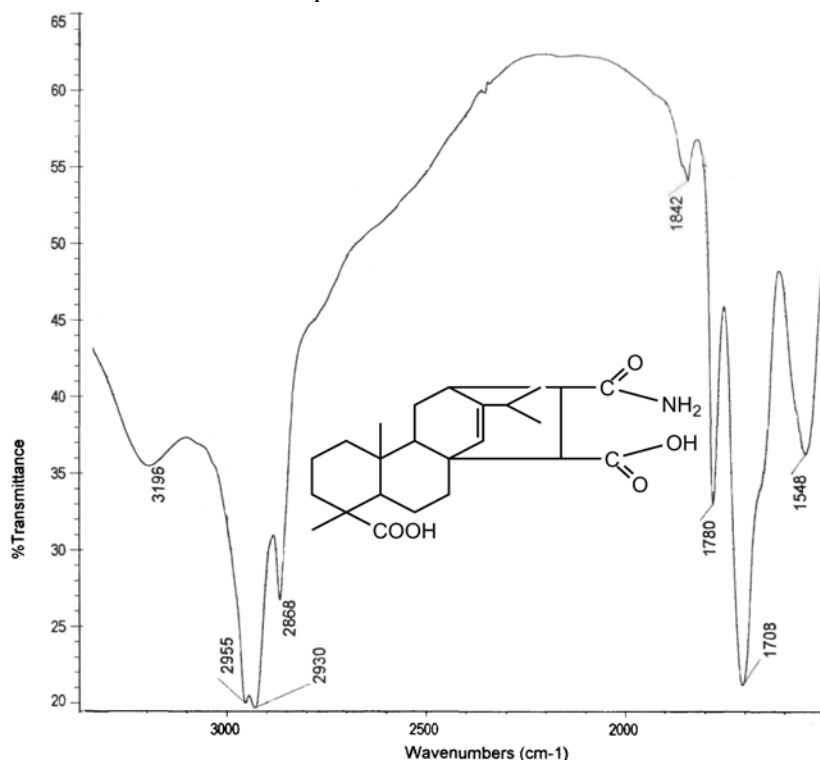


Рис. 2. ИК-спектр моноамида МПК

Как видно из рис. 3, в спектре ЯМР ^{13}C в области 175–185 м. д. наблюдаются три сигнала, что соответствует трем различным карбоксильным группам моноамида МПК.

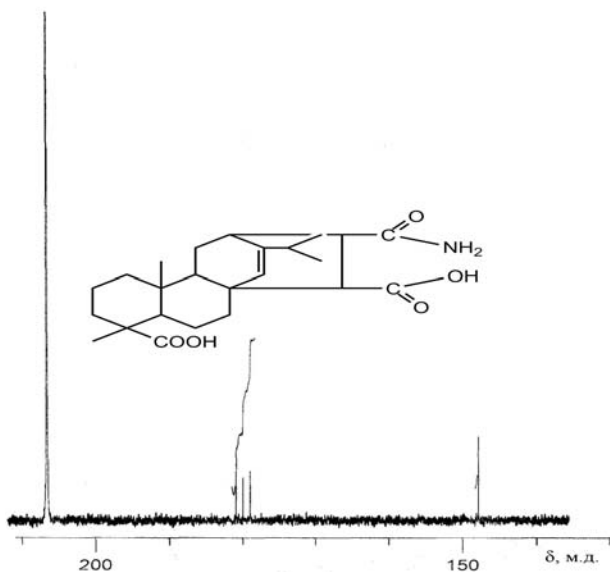


Рис. 3. ЯМР-спектр моноамида МПК

Сравнение расчетных и экспериментально полученного спектров ЯМР позволило утверждать, что наблюдаемые сигналы соответствуют расположению кислотных и амидогрупп анало-

гично приведенным на схеме и полностью подтверждают структуру амида МПК.

Амидосоли металлов переменной валентности получали реакцией обмена амидамонийной соли МПК и спиртовых растворов солей летучей кислоты (ацетаты, формиаты) соответствующих металлов (кобальта, никеля, марганца, хрома).

Конечный продукт – кобальтовую соль амида МПК IV получали реакцией обмена моноамида МПК и спиртового раствора соли ацетата кобальта [6].

По данным элементного анализа для синтезированного соединения – кобальтовой соли МПК найдено, %: С – 63,85; Н – 7,04; N – 2,88; Со – 7,29, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанными значениями.

Молекулярная масса по данным масс-спектрального анализа составляет 890, что тоже соответствует теоретическому значению.

В ИК-спектре кобальтовой соли амида МПК (рис. 4) присутствуют две широкие полосы поглощения в области 1590 и 1400 см^{-1} , соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связи в карбоксилат-ионе $[\text{COO}]$, что свидетельствует об образовании соли.

Полосы поглощения в области 1708 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -связи, и полоса поглощения при 3220 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ -связи, подтверждают присутствие амидной группы [7].

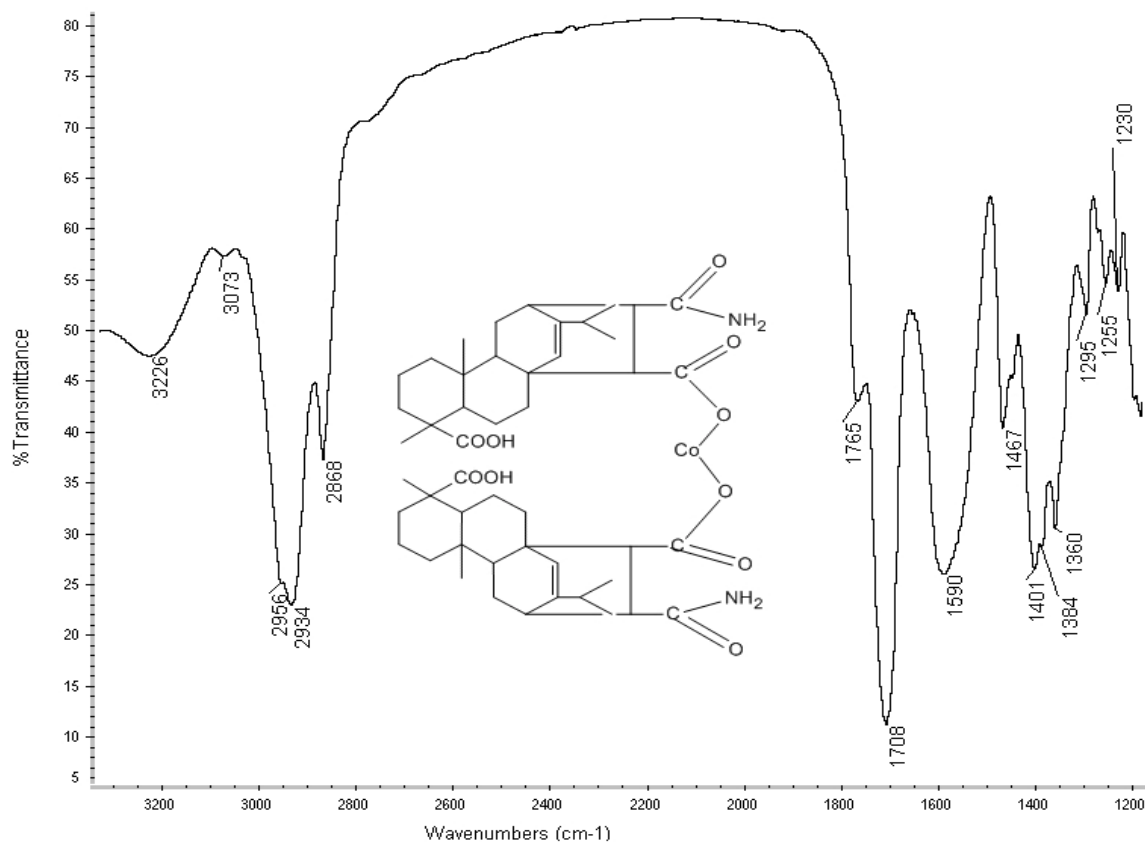


Рис. 4. ИК-спектр кобальтовой соли амида МПК

Заключение. Таким образом, с использованием физико-химических методов, нами были подтверждены и доказаны образовавшиеся промежуточные и конечные соединения (кобальтовая соль амида МПК, соответствует формуле **IV**).

Кроме того, нами были получены марганцевая, никелевая, хромовая соли амида малеопи-маровой кислоты, а также аналогичным образом, как и для кобальтовой соли амида МПК, было установлено строение этих соединений.

Литература

1. Донцов, А. А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А. А. Донцов, Т. В. Литвинова. – М.: Химия, 1986. – 216 с.

2. Влияние состава модифицирующей группы на свойства резиновых смесей и резин /

Ц. Б. Портной [и др.] // Каучук и резина. – 2004. – № 2. – С. 22–25.

3. Климова, В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М.: Химия, 1967. – 208 с.

4. Кирхнер, Ю. Тонкослойная хроматография: в 2 т. / Ю. Кирхнер – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – С. 64–195.

5. Морисон, Р. Органическая химия / Р. Морисон, Р. Бойд: пер. с англ., под ред. И. К. Коробициной. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.

6. Журавлев, П. И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки / П. И. Журавлев. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – С. 35–37.

7. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – С. 23–26, 53, 54.