УДК 547.32: 543.429.23

СИНТЕЗ N,N'-(ИМИНОДИЭТАН-2,1-ДИИЛ)ДИ(НЕОДЕКАНАМИД)А И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СТРОЕНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ¹³C

© С. О. Бондарева*, Т. Р. Нугуманов,
И. С. Назаров, Ю. И. Муринов

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Тел.: +7 (347) 235 54 00.

*Email: bondarevaso@anrb.ru

Термической конденсацией диэтилентриамин с пространственно затрудненной неodeкановой кислотой синтезирован N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодеканамид) и охарактеризован методами ГЖХ, масс-спектрометрии, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии.

Ключевые слова: диэтилентриамин, неодекановая кислота, N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодеканамид), спектроскопия ЯМР ¹³C.

Введение

Нетоксичные и биоразлагаемые диацелированные диэтилентриамины применяют в производстве мягчителей тканей и ополаскивателей [1]. Они неплохо зарекомендовали себя в качестве адсорбционных ингибиторов коррозии амидо-имидазольного ряда для защиты газонефтепромыслового оборудования [2–3]. Диэтилентриамины, диацелированные α,α'-разветвленными синтетическими жирными кислотами C₈–C₁₄, предложены нами в качестве экстрагентов платиновых [4–5] и редкоземельных металлов [6]. В настоящее время в России фактически прекращено производство высших изомерных кислот, поэтому наиболее доступной и подходящей α,α'-разветвленной карбоновой кислотой является неодекановая кислота [7], которая представляет собой смесь 10–15 изомеров общей формулы R₁R₂R₃CCOOH.

Целью настоящей работы является осуществление синтеза диамида неодекановой кислоты методом термической конденсации диэтилентриамин с пространственно затрудненной неодекановой кислотой.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали диэтилентриамин (ОАО «Каустик», Стерлитамак), предварительно перегнанный при 59–60°C/2 мм рт. ст., и неодекановую кислоту (техн., ExxonMobil Chemical, США) без предварительной очистки. N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодеканамид) (диаамид) синтезировали термической конденсацией неодекановой кислоты с диэтилентриамином в атмосфере азота по следующей схеме:

При температуре 200–240°C длительность синтеза составляла 6–8 ч, продукт отмывали от примесей по методике [6]. Выход 55%, вязкое бледно-желтое вещество представляет собой высококипящую смесь изомеров (рис. 1). Содержание диамида в синтезированном реагенте, по данным ГЖХ и потенциометрического титрования, не менее 95%.

ИК спектр, ν, см⁻¹: 3348 ср (NH), 1635 с (C=O), 1533 с [δ(NH)]. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 0.81–1.62 (м, 38 H, C₉H₁₉); 2.77 (т, 4H, J = 5.7, CH₂NH); 3.34 (т, 4H, J = 5.5, CH₂NHCO); 6.37 (уш. с, 2H, NHCO). Спектр ЯМР ¹³C (125.47 МГц, CDCl₃), δ_c, м. д.: 8.83, 11.28, 14.02, 14.26, 19.11, 20.00, 20.33, 20.69, 20.78, 22.47, 22.55, 22.65, 25.33, 25.38, 25.42, 26.95, 27.75, 28.47, 29.22, 29.46, 29.88, 31.3, 32.46, 33.41, 34.74, 37.52, 38.69; 39.04 (уш. с., CH₂NHCO), 40.76, 41.74, 41.98, 42.07, 45.29, 45.39, 45.67, 45.74 (C_{четв}); 48.24, 48.67, 48.76, 48.89 (CH₂NH); 177.41, 177.50, 177.59, 177.65, 177.72, 178.18, 178.48, 178.73 (C=O). Масс-спектры (ХИАД), m/z (%): 412 [M+H]⁺ (100), 410 [M-H]⁻ (100).

Выделение непрореагировавшей неодекановой кислоты. 1–2 г неочищенного продукта растворяли в 10–15 мл хлороформа, несколько раз промывали органическую фазу свежими порциями 1 моль/л раствора соляной кислоты до образования бесцветной водной фазы. Водный слой удаляли, а органическую фазу трижды промывали небольшими порциями (по 5–10 мл) 15% аммиачного раствора. Все аммиачные вытяжки соединяли вместе, добавляли 3–5 мл хлороформа и, энергично перемешивая, подкисляли 5 моль/л раствором соляной кислоты до pH водной фазы 2.5–3; при этом неодекановая кислота переходила в хлороформ. Органический слой отделяли, промывали 1 моль/л раствором хлористого натрия, водную фазу удаляли и хлороформ отгоняли.

Рис. 1. Хроматограмма раствора N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодекан-амид)а в изопропиловом спирте.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН. ИК спектр записывали на ИК Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker) в пленке. Спектры ЯМР регистрировали на импульсном спектрометре «Bruker» Avance III, рабочие частоты 500.13 (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C), растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – TMC. Анализ реагентов методом ГЖХ осуществляли на приборе Shimadzu GC-2014 при 200–320°C: для анализа неодекановой кислоты использовали колонку HP-INNOWax (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), для анализа диамида – колонку SE-30 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Масс-спектры были зарегистрированы на жидкостном квадрупольном масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010EV химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД) в режиме детектирования положительных и отрицательных ионов.

Результаты и их обсуждение

Наличие заместителей в α -положении к реакционному центру обуславливает стерические затруднения при конденсации α,α' -разветвленных кислот с этиленовыми аминами. Так взаимодействием диэтилентриамина с декановой кислотой при молярном соотношении 1:2 соответственно (180°C, 3 ч) с 85% выходом синтезировали N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(деканамид) [8]. Ацилирование диэтилентриамин α,α' -разветвленными монокарбоновыми кислотами $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$, (ОАО «Каустик», Стерлитамак) с заметной скоростью протекало в диапазоне температур 180–

220°C, время проведения реакции 4–6 ч., выход 60–70% [9–10]. При увеличении температуры синтеза целевые N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(алкиламид)ы циклизовались в 1-(2-алкиламидоэтил)-2-алкил-имидазолины:

Ацилирование диэтилентриамин неодекановой кислотой оптимально проходило в диапазоне температур 200–240°C (6–8 ч, выход 55–60%). Умеренный выход диамида в случае неодекановой кислоты легко объясним. Сравнение высокопольных областей спектров ЯМР ^{13}C исходной и непрореагировавшей неодекановой кислоты (рис. 2) показывает, что в спектре непрореагировавшей неодекановой кислоты практически исчезли (или значительно уменьшились в интенсивности) сигналы углеродов метильных групп при 8.81, 11.25, 20.38, 22.54 и 24.87 м.д.

Очевидно, что изомеры неодекановой кислоты должны отличаться по реакционной способности. Как следует из спектров, наиболее реакционноспособные изомеры неодекановой кислоты в предложенных нами условиях синтеза полностью расходуются, а наименее реакционноспособные изомеры еще не вступают в реакцию. Однако повышение температуры и/или времени синтеза приводило к циклизации уже образовавшихся диамидов и сопровождалось осмолением продуктов, существенно уменьшая выход целевого диамида.

Рис. 2. Спектры исходной (а) и непрореагировавшей (б) неодакановой кислоты, записанные с использованием импульсной последовательности DEPT 135 (приведены только высокопольные части спектров).

Строение диамида неодакановой кислоты подтверждено методами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, определена его молекулярная масса. Для идентификации неодецильного заместителя были проведены ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{13}C HMBC ЯМР эксперименты, записаны спектры DEPT. В табл. представлены однозначно отнесенные сигналы углеродных атомов неодецильного заместителя. Ряд сигналов в сильном поле мы не смогли однозначно отнести из-за перекрывания кросс-пиков.

Таблица

Химические сдвиги (δ , м.д.) некоторых углеродных атомов неодецильного заместителя

δ , м.д.	Отнесение сигналов
8.83	$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{CH}_2 - \text{Me}$
20.33	$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{Et}$
20.69 ^a , 20.78	$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}, \text{R}_3 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{Et}$
22.47 ^a , 22.55, 22.65 ^a	$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}, \text{R}_3 = (\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{Me})_2$
25.33, 25.38, 25.42	$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$
27.75	$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}, \text{R}_3 = (\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{Me})_2$
28.47	$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}, \text{R}_3 = (\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{Me})\text{Et}$
29.88 ^a	C_q ; $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$ (δ -положение)
41.74, 41.98, 42.07	C_q ; $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$ (α -положение)
45.29 ^a , 45.39 ^a , 45.67 ^a , 45.74	C_q ; $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{Et}$ (α -положение)

^a малоинтенсивные сигналы

На основании данных, приведенных в табл., синтезированный диамид представляет собой смесь диамидов 2,2-диметилгептановой, 2-метил-2-этилгептановой, 2,2,5-триметилгептановой и 2,2,6-триметилгептановой кислот. Малоинтенсивный сигнал четвертичного углерода (29.88 м.д.) находится в положении, удаленном от амидной группы, и принадлежит диамиду 2,2,5,5-тетрамethylгексановой кислоты. Стоит отметить, что углеродные сигналы именно этих изомеров практически отсутствуют в спектре ЯМР ^{13}C непрореагировавшей неодакановой кислоты (рис. 2б).

Выводы

Нами предложен простой одностадийный метод синтеза N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодаканамида). Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C установлено, что синтезированный диамид представляет собой смесь изомерных диамидов преимущественно 2,2-диметилгептановой, 2-метил-2-этилгептановой, 2,2,5-триметилгептановой, 2,2,6-триметилгептановой и 2,2,5,5-тетрамethylгексановой кислот.

Работа выполнена по темам госзадания «Комплексное образование моно- и полиидентных сера-азоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами» №АААА-А17-117011910033-1 и «Методы хроматографии, масс-спектрометрии, ИК, УФ, ЭПР и ЯМР-спектроскопии для установления структуры и идентификации органических, биоорганических молекул и полимеров» №ААА-А17-117011910027-0.

ЛИТЕРАТУРА

1. The Dow Chemical Company. Ethyleneamines. URL: <http://www.dow.com/amines/pdfs/108-01347.pdf>
2. Jovancevic V., Ramachandran S., Prince P. Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors // *Corrosion*. 1999. Vol. 55. No 5. P. 449–455.
3. Фролов В. И. Противокоррозионная активность ингибитора «олазол» // *Тр. РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина*. 2009. №2. С. 165–175.
4. Khisamutdinov R. A., Bondareva S. O., Murinov Y. I., Baikova I. P. Extraction of palladium(II), platinum(II), and platinum(IV) by bisacylated diethylenetriamine from hydrochloric acid solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 53. No 3. P. 462–469.
5. Afsaletdinova N. G., Murinov Yu. I., Khazhiev S. Y., Bondareva S. O., Muslukhov R. R. Extraction of rhodium(III) by a bisacylated diethylenetriamine derivative from hydrochloric acid solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55. No. 3. P. 460–467.
6. Bondareva S. O., Spirikhin L. V., Lobov A. N., Murinov Yu. I. Solvent extraction of neodymium(III) from chloride solutions using a mixture of diacylated diethylenetriamines and carboxylic acids // *Solvent Extr. Ion Exc.* 2017. Vol. 35. No. 5. P. 332–344.
7. Fefer M. Neo acids: synthetic highly branched organic acids // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1978. Vol. 55. P. A342.
8. Wu Y., Herrington Ph. R. Thermal reactions of fatty acids with diethylene triamine // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997. Vol. 74. No. 1. P. 61–64.
9. Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Lisitskii V. V. Extraction of nonferrous metals by bisacylated diethylenetriamine // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52. No. 5. P. 796–799.
10. Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Lisitskii V. V. Bisacylated diethylenetriamines as extractants for nonferrous metals from hydrochloric acid solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. Vol. 80. No. 2. P. 279–284.

Поступила в редакцию 23.01.2019 г.

SYNTHESIS AND ^{13}C NMR SPECTROSCOPY OF N,N'-(IMINODIETHANE-2,1-DIYL)DI(NEODECANAMIDE)

© S. O. Bondareva*, T. R. Nugumanov, I. S. Nazarov, Yu. I. Murinov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 54 00.

**Email: bondarevaso@anrb.ru*

Neodecanoic acid is a commercial mixture of organic acids with common formula $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}_2\text{CCOOH}$, where R_1 and R_2 are hydrocarbon chains with number of carbon atoms equal to seven. A highly branched structure of neodecanoic acid results in more resistant to hydrolysis and oxidation derivatives. N,N'-(iminodiethane-2,1-diyl)di(neodecanamide) was synthesized in 55–60% yield by a convenient one-pot method of thermal condensation of diethylenetriamine with sterically hindered neodecanoic acid. The suitable conditions for synthesizing diamide were as follows: diethylenetriamine:neodecanoic acid molar ratio 1:2, acylation temperature 200–240 °C; acylation time 6–8 h. N,N'-(iminodiethane-2,1-diyl)di(neodecanamide) is not an individual compound, but a mixture of isomers. Their structure was confirmed by GC, APCI-MS, IR, ^1H , and ^{13}C NMR spectroscopy; the carbon assignments were made with the help of HSQC and HMBC experiments. The isomers of neodecanoic acid, which undoubtedly reacted with diethylenetriamine under the set conditions, were identified as 2,2-dimethyloctanoic acid, 2-methyl-2-ethylheptanoic acid, 2,2,5-trimethylheptanoic acid, 2,2,6-trimethylheptanoic acid, and 2,2,5,5-tetramethylhexanoic acid. The carbon signals of the more reactive isomers are practically absent in the ^{13}C NMR spectrum of the unreacted neodecanoic acid. No amide derivatives of 2,2,3-trisubstituted isomers of neodecanoic acid were detected in the resulting product.

Keywords: diethylenetriamine, neodecanoic acid, N,N'-(iminodiethane-2,1-diyl)di(neodecanamide), ^{13}C NMR spectroscopy.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. The Dow Chemical Company. Ethyleneamines. URL: <http://www.dow.com/amines/pdfs/108-01347.pdf>
2. Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P. Corrosion. 1999. Vol. 55. No 5. Pp. 449–455.
3. Frolov V. I. Tr. RGU nefti i gaza im. I. M. Gubkina. 2009. No. 2. Pp. 165–175.
4. Khisamutdinov R. A., Bondareva S. O., Murinov Y. I., Baikova I. P. Russ. J. Inorg. Chem. 2008. Vol. 53. No 3. Pp. 462–469.
5. Afsaletdinova N. G., Murinov Yu. I., Khazhiev S. Y., Bondareva S. O., Muslukhov R. R. Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. No. 3. Pp. 460–467.
6. Bondareva S. O., Spirikhin L. V., Lobov A. N., Murinov Yu. I. Solvent Extr. Ion Exc. 2017. Vol. 35. No. 5. Pp. 332–344.
7. Fefer M. J. Amer. Oil Chem. Soc. 1978. Vol. 55. P. A342.
8. Wu Y., Herrington Ph. R. J. Am. Oil Chem. Soc. 1997. Vol. 74. No. 1. Pp. 61–64.
9. Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Lisitskii V. V. Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52. No. 5. Pp. 796–799.
10. Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Lisitskii V. V. Russ. J. Appl. Chem. 2007. Vol. 80. No. 2. Pp. 279–284.

Received 23.01.2019.