

Розглянуті можливості взаємодії малеїно-вого ангідриду з похідними довголанцюгових олефінів в різних умовах. В якості похідного довголанцюгового олефіну застосовано доступна дешева сировина – олеїнова кислота. Обговорено можливі механізми перебігу процесів. Отримана нова поверхнево-активна речовина. Доведено, що є приєднання олефінів з подвійним зв'язком у глибині вуглеводневого ланцюга без зберігання структури його не можливе

Ключові слова: малеїновий ангідрид, олеїнова кислота, довголанцюгові олефіни, поверхнево-активна речовина, нуклеофільне приєднання

Рассмотрена возможность взаимодействия малеинового ангидрида с производными длинноцепочечных олефинов в различных условиях. В качестве производного длинноцепочечного олефина использовано доступное дешевое сырье – олеиновая кислота. Обсуждены возможные механизмы протекания процессов. Получено новое поверхностно-активное вещество. Доказано, что присоединение олефинов с двойной связью в глубине углеводородной цепи без сохранения структуры к малеиновому ангидриду невозможно

Ключевые слова: малеиновый ангидрид, олеиновая кислота, длинноцепочечные олефины, поверхностно-активное вещество, нуклеофильное присоединение

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ПРОИЗВОДНЫМИ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ ОЛЕФИНОВ

Дж. А. Ал-Хаддад
Соискатель*

E-mail: ameerhadad@yahoo.com

Е. В. Киселёва-Логинова

Кандидат технических наук,
старший преподаватель*

E-mail: perkiara@yandex.ru

Е. В. Попов

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой*

E-mail: popov@iht.lg.ua

*Кафедра экологии

Институт химических технологий (г. Рубежное)
Восточноукраинский национальный
университет им. В. Даля
ул. Ленина, 31, г. Рубежное,
Луганская обл., Украина, 93009

1. Введение

В современном мире высоких технологий трудно оставаться конкурентоспособным производителем качественной продукции на мировом рынке. Чтобы удержаться на плаву, необходимо выполнять два основных правила: использовать для производства дешевое доступное и, желательно, возобновляемое сырьё, а также производить продукцию с помощью высоких технологий. Именно поэтому, во всём мире активно ищут новые пути синтеза привычных веществ и осваивают новые соединения в промышленных масштабах.

Сегодня одним из перспективных направлений органического производства являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1, 2]. Практически ни одна технология, ни один продукт не обходится без использования или применения ПАВ – то от косметической и бытовой сферы до добычи нефти и производства эмульсионных взрывчатых веществ [1]. ПАВ обладают широким спектром свойств, они стабилизируют эмульсии и дисперсии, чистят и моют поверхности из различных материалов, помогают растворять несмешиваемые и не растворимые в друг друга вещества, гасят пены и т. д. И чем шире спектр действия у ПАВ, тем он более востребован на рынке.

К сожалению, большинство ПАВ получают из нефтяного сырья, что негативно сказывается на их цене. Более того, нефть является иссякаемым источником сырья. Таким образом, мировую промышленность интересует доступное дешевое и возобновляемое сырьё. К таким относятся продукты растительного и животного происхождения, например, жиры и масла, белки, углеводы и т.д. Широко известны ПАВ на основе триглицеридов и жирных кислот. Методы производства таких продуктов простые и дешевые. Но, как правило, такие ПАВ катионактивные и применяются в средствах для мытья стеклянных и аналогичных поверхностей. Они придают прозрачность и блеск гладким материалам [1, 2]. Большими же поверхностно-активными свойствами обладают амфолитные и ионогенные ПАВ. Их свойства обусловлены длиной и структурой молекул. Для ионогенных ПАВ характерно наличие полярной головы и длинного углеводородного хвоста [1]. Таким образом, подобные структуры прекрасно взаимодействуют с двухфазными системами типа вода-масло или масло-вода. На этом же основано прекрасное отмывающее свойство энзимов, имеющих биологическое происхождение, в стиральных порошках. Помимо моющих и чистящих

свойств неионогенные ПАВ хорошие солюбилизаторы, диспергаторы и эмульгаторы.

Стоит отметить, что проблема эмульгирования обратных эмульсий типа вода-масло, очень актуальна сейчас, так как самым дешевым сырьем в мире до сих пор считается вода. Потому, если хочется значительно удешевить продукт, стоит в него ввести значительные количества воды, что, к сожалению, не всегда возможно. Несмешиваемость воды с жирами, некоторыми органическими растворителями и вообще неполярными молекулами приводит к расслоению смесей, невозможности их использования и неприглядному товарному виду. Вот здесь и призваны на помощь эмульгаторы, состоящие, как правило, из неионогенных ПАВ.

Исходя из всего вышеизложенного, актуальным представляется получение нового поверхностно-активного вещества из доступного и дешевого сырья – олеиновой кислоты и малеинового ангидрида; изучение взаимодействия реагентов в различных условиях, а также определения механизма реакции.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В основе идентификации непредельных карбоновых кислот с одной непредельной связью или несопряженными двойными связями лежит взаимодействие их с малеиновым ангидридом, в соотношении 1:1 [3].

Анализ литературы показал, что в последнее время появляются публикации о различных продуктах реакции малеинового ангидрида с олеиновой кислотой. Например, в [4] продуктом взаимодействия таких реагентов является их сополимер по двойным связям. Авторы указывают, что прежде, олеиновую кислоту этерифицируют длинноцепочесным спиртом (C₁₈-ОН или C₂₂-ОН), а затем сополимеризуют полученный эфир с малеиновым ангидридом. Продукт используют для улучшения текучести нефтепродуктов.

В [5] авторами рассмотрены несколько путей взаимодействия олеиновой кислоты с малеиновым ангидридом по двойным связям: первый – аллильное присоединение, второй – еновый путь. Условия реакции следующие: 220–220 °С, 3–5 часов выдержки, в среде азота, при перемешивании магнитной мешалкой. В ходе реакции получают малеинизированную олеиновую кислоту, с сохранением структур молекул, что подтверждено ЯМР спектром.

Авторы [6] изучили кинетику взаимодействия малеинового ангидрида с высокоолеинизированным подсолнечным маслом. Отмечено, что реакция в целом второго порядка и первого порядка по отдельным реагентам. Энергия активации составила 77,2±3,3 кДж/моль в исследуемом диапазоне температур (185–225 °С).

Рассматривая возможность взаимодействия веществ между собой, прежде всего, следует учитывать строение их молекул, наличие тех или иных функциональных структур, а также влияние этих структур друг на друга в пределах молекулы.

Так, малеиновый ангидрид (рис. 1) представляет собой гетерогенный цикл с двумя типами функциональных структур [7]: карбоксильные группы ангидрида и π-углеродная связь. В молекуле наблюдается

эффект сопряжения между кислородом карбоксила и двойной связью углеводородной её части.

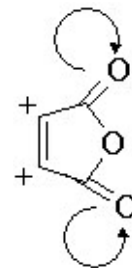


Рис. 1. Эффект сопряжения в малеиновом ангидриде

Такое сопряжение π-электронных систем обуславливает наличие активных центров к нуклеофильным реакциям на атомах водорода при двойной углерод-углеродной связи. Потому малеиновый ангидрид легко атакуется анионными структурами, в том числе и карб-анионами олефинов. Примерами таких взаимодействий являются именные реакции Дильса-Альдера [8] (рис. 2) и Альдер-ена (рис. 3) [9]. В первом случае происходит присоединение олефина к малеиновому ангидриду по двойным связям с образованием нового цикла [3, 9].

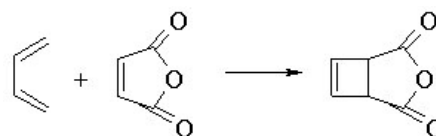


Рис. 2. Реакции Дильса-Альдера на примере взаимодействия бутадиена с малеиновым ангидридом

Именно реакция Дильса-Альдера является качественной на диеновые углеводороды, как это указано в [8, 10]. Протекает она в относительно мягких условиях: при комнатной или слегка повышенной температурах в течении 10–20 часов.

Во втором же случае, π-связь олефина находится в α-положении, тогда продуктами реакции являются алкиленсукцинангидриды. Одним из примеров Альдер-еновой реакции можно представить взаимодействие малеинового ангидрида с полиизобутиленом [11].

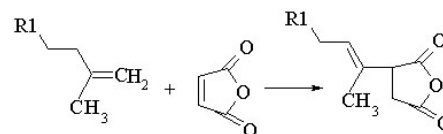


Рис. 3. Реакция Альдер-ена на примере взаимодействия полиизобутилена с малеиновым ангидридом

Как видно из схемы реакции (рис. 3) малеинового ангидрида и полиизобутилена, двойная связь в структуре олефина сохраняется, но смещается вглубь углеводородной цепи. Подобное взаимодействие возможно только при условиях высоких температур (более 150 °С), именно эта температура указывается в литературных источниках минимальной для образования активных карб-анионных структур олефина [9]:

с двойной связью в α -положении (рис. 4, I) и с перемещением ее вглубь углеводородной цепи (рис. 4, II).

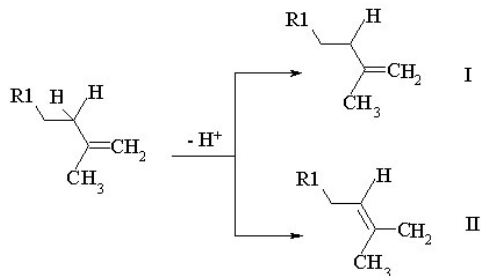


Рис. 4. Схема образования карб-анионов полиизобутилена при температурах выше 150 °С: I – карб-анион полиизобутилена с двойной связью в α -положении; II – карб-анион полиизобутилена со смещенной двойной связью

Для снижения энергии активации в Альдер-еновых реакциях можно использовать катализаторы нуклеофильного присоединения, например, кислоты Льюиса, метилбензоилпероксид и т. д. Так, в [12] рассмотрены следующие 3 модели катализаторов: CpRuCl , $\text{CpRu}(\text{H}_2\text{O})^+$ и CpRu^+ , – где Cp – циклопентен, Ru – рутений. Указано, что согласно расчетам энергии активации реакций, наиболее предпочтительным катализатором является $\text{CpRu}(\text{H}_2\text{O})^+$. Однако, практические опыты показали, что два последних катализатора приводят почти к идентичным результатам реакций в среде метанола, а в случае с CpRuCl получены наилучшие результаты.

Помимо реакций по двойной связи, малеиновый ангидрид способен к реакциям по обеим карбоксильным группам, образуя соли, эфиры или гетероциклические соединения. Так, например, продукт взаимодействия малеинового ангидрида и полиизобутилена – полиизобутиленинсукцинангидрид (рис. 3) – способен образовать дизамещенную натриевую соль, которая широко используется как моющая антипригарная добавка к маслам [1, 2, 13]. А так же, полученный ангидрид, являясь полупродуктом в синтезе полиизобутиленинсукцинимидов [9], используемые как эмульгаторы обратных эмульсий вода-масло [1, 2]. В этой реакции конденсации одним из реагентов являются, как правило, производные аминов, в примере (рис. 5) схематично изображена реакция с моноэтаноламином.

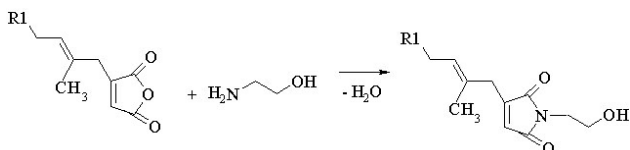


Рис. 5. Схема реакции получения полиизобутиленинсукцинимида

При высоких температурах, около 200 °С, малеиновый ангидрид окисляется [7] с образованием смолообразных продуктов, значительно, мешающих синтезу производных алкенилированного сукцинангидрида. В литературе представлена схема ряда превращений, происходящих при окислении малеинового ангидрида (рис. 6).

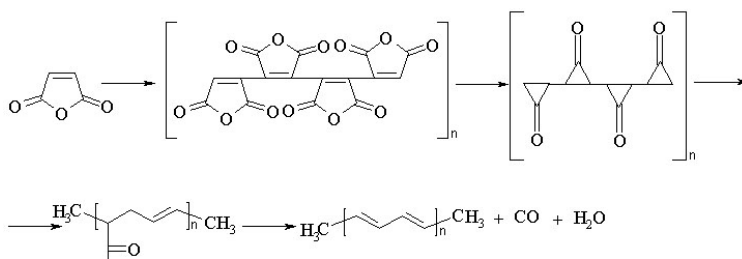


Рис. 6. Схема превращений при окислении малеинового ангидрида

Таким образом, малеиновый ангидрид является интересным доступным сырьем, на основе которого можно получить множество поверхностно-активных веществ.

Олеиновая кислота – самая распространенная жирная кислота [3], которая встречается практически во всех природных маслах и жирах. Являясь олефином, она способна присоединяться к малеиновому ангидриду по двойной связи в соответствующих условиях, т.е. при температурах выше 150 °С, а также в присутствии катализаторов непердельного присоединения, таких как кислоты Льюиса.

Исходя из литературных данных, целью работы стало изучение взаимодействия малеинового ангидрида с олеиновой кислотой по двойным связям в различных условиях.

3. Цель и задачи исследования

Рассматривая олеиновую кислоту как олефин, способный образовывать активные к непердельному присоединению карб-анионы (рис. 7) [14], было предположено, что между такими анионами и малеиновым ангидридом может происходить взаимодействие по Альдер-еновому механизму.

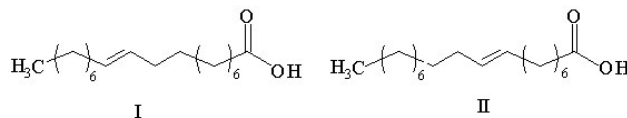


Рис. 7. Карб-анионы олеиновой кислоты: I – с двойной связью при 10 атоме углерода; II – с двойной связью при 8 атоме углерода

При этом, полагалось, что продуктом реакции будет алкенилированный сукцинангидрид, имеющий разветвленную боковую углеводородную цепь, с одной стороны оканчивающаяся карбоксильной группой (рис. 8).

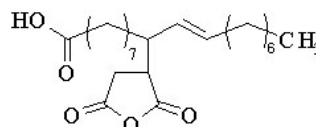


Рис. 8. Строение предполагаемого продукта взаимодействия олеиновой кислоты с малеиновым ангидридом

Предполагаемую реакцию присоединения олеиновой кислоты по Альдер-еновому механизму к малеиновому ангидриду можно представить по следующей схеме (рис. 9):

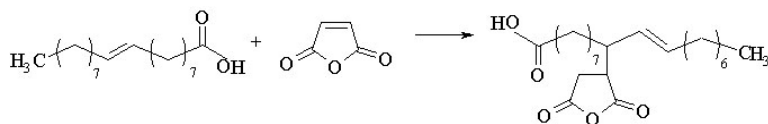


Рис. 9. Схема вероятной реакции присоединения олеиновой кислоты к малеиновому ангидриду по Альдер-еновому механизму

Условиями такого синтеза являются, по аналогии, температурный режим свыше 150 °С или применение катализаторов, типа кислоты Льюиса [15].

Для подтверждения этого предположения, лабораторные синтезы проводили по аналогии с реакциями между полиизобутилена с малеиновым ангидридом. Именно это и стало задачей работы – подтвердить или опровергнуть предположение.

Продукты синтезов идентифицировали в лаборатории в помощью кислотного числа, а также впоследствии с помощью ИК и ЯМР спектроскопий.

4. Взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой в условиях аналогичных для Альдер-еновых реакций

Синтез продуктов олеиновой кислоты с малеиновым ангидридом проводили в разных условиях: в расплаве при 180–210 °С, при кипении в органических растворителях (трихлорэтилене, перхлорэтилене, о-ксилоле) и с добавлением катализатора $TiCl_4$. Для полноты реакции использовали малеиновый ангидрид с 20 % избытком. Продукты реакции разделяли разными растворителями и анализировали по кислотному числу.

Так, в результате синтеза, проведенного в расплаве при 180–200 °С, получили продукт, который представлял собой темно-коричневую очень вязкую жидкость, которая застывала равномерной гладкой массой при охлаждении до комнатной температуре. Кислотное число массы составляло 200–208 мг КОН/г, что не соответствует теоретически рассчитанному кислотному числу ожидаемого продукта (421,34 мг КОН/г). Возможно, полученный продукт является смесью, где подавляющее число состоит из исходной олеиновой кислоты, теоретическое кислотное число которой 198,25 мгКОН/г, и ее производных.

Для предотвращения побочных реакций окисления на воздухе при высоких температурах проводили синтез олеиновой кислоты с МА в органических растворителях: трихлорэтилене, перхлорэтилене и в о-ксилоле. Было получено 2 вида осадка и фильтрат. Прозрачные пластины без цвета имели кислотное число 369,6 мгКОН/г и температуру плавления 140–142 °С. Белые округлые кристаллы со стенок емкости имели кислотное число 162,4 мгКОН/г и температуру плавления примерно 43 °С.

В случае применения катализатора $TiCl_4$ также получили прозрачные тонкие кристаллы, с кислотным числом 348,4 мгКОН/г и температурой плавления

138–140 °С. Кислотное число фильтрата составляло 246,4 мгКОН/г, что указывает на смесь исходной олеиновой кислоты с продуктами реакции. Контроль процесса синтеза и определение продуктов реакции проводили с кислотным числом. Для этого сначала определили теоретические значения кислотного числа реагентов и возможных продуктов в ходе синтеза по формуле (1):

$$KЧ_T = \frac{2 \cdot 56 \cdot 1000}{M}, \quad (1)$$

где 2 – количество карбоксильных групп в молекуле ангидрида двухосновной карбоновой кислоты; 56·1000 – эквивалент одного моль калия гидрооксида, мг/моль; М – молярная масса продукта, г/моль.

Определение кислотного числа промывной воды реакционной массы, на наличие в ней малеиновой кислоты, проводили по следующей методике. В предварительно взвешенную коническую колбу емкостью 50 мл отбирали мерной пипеткой точно 5 мл промывной воды и взвешивали с точностью до 0,0001 г. Добавляли 20 мл дистиллированной воды и оттитровывали спиртовым раствором калия гидроокиси с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, в присутствии фенолфталеина до образования устойчивого малинового окрашивания раствора.

Расчет практического кислотного числа вели по следующей формуле (2):

$$KЧ_{II} = \frac{5,6 \cdot V_T \cdot V_B}{m_n \cdot 5}, \text{ мг КОН/1 г продукта}, \quad (2)$$

где 5,6 – точное количество мг КОН 0,1 эквивалента в 1 мл спиртового раствора молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, мг/мл; V_T – объем калия гидрооксида, который пошел на титрование навески реакционной массы, мл; m_n – масса навески реакционной массы, г; V_B – объем воды, который был взят для промывания пробы, мл; 5 – объем промывной воды, взятой для анализа мерной пипеткой, мл.

Структуру неизвестного вещества – прозрачных тонких пластин без цвета, образовавшаяся в ходе реакции олеиновой кислоты с малеиновым ангидридом определяли с помощью ИК-спектроскопии (рис. 10) в растворе калия бромиды и ЯМР (рис. 11) в $CDCl_3$.

На рис. 10 наблюдаются полосы поглощения, указывающие на наличие следующих структур в молекуле: двойная связь в углеводородной цепи – максимумами в 840 cm^{-1} и 800 cm^{-1} соответственно; сопряженные карбоксильные группы ангидрида с соответствующими максимумами в 1700 cm^{-1} и 2690 cm^{-1} и 1700 cm^{-1} и 2780 cm^{-1} .

Согласно ЯМР-спектру, в молекуле полученного кристаллического вещества находятся 6 метиленовых групп, одна двойная связь углеводородной цепи, одна метильная группа при третичном атоме углерода и метиленовая группа не сопряженная с углеводородной цепью.

Согласно результатам всех проведенных анализов: ИК, ЯМР и кислотного числа, – структуру полученного кристаллического вещества можно изобразить, как продукт присоединения остатка олеиновой кислоты по двойной связи в малеиновом ангидриде как показано на рис. 12.

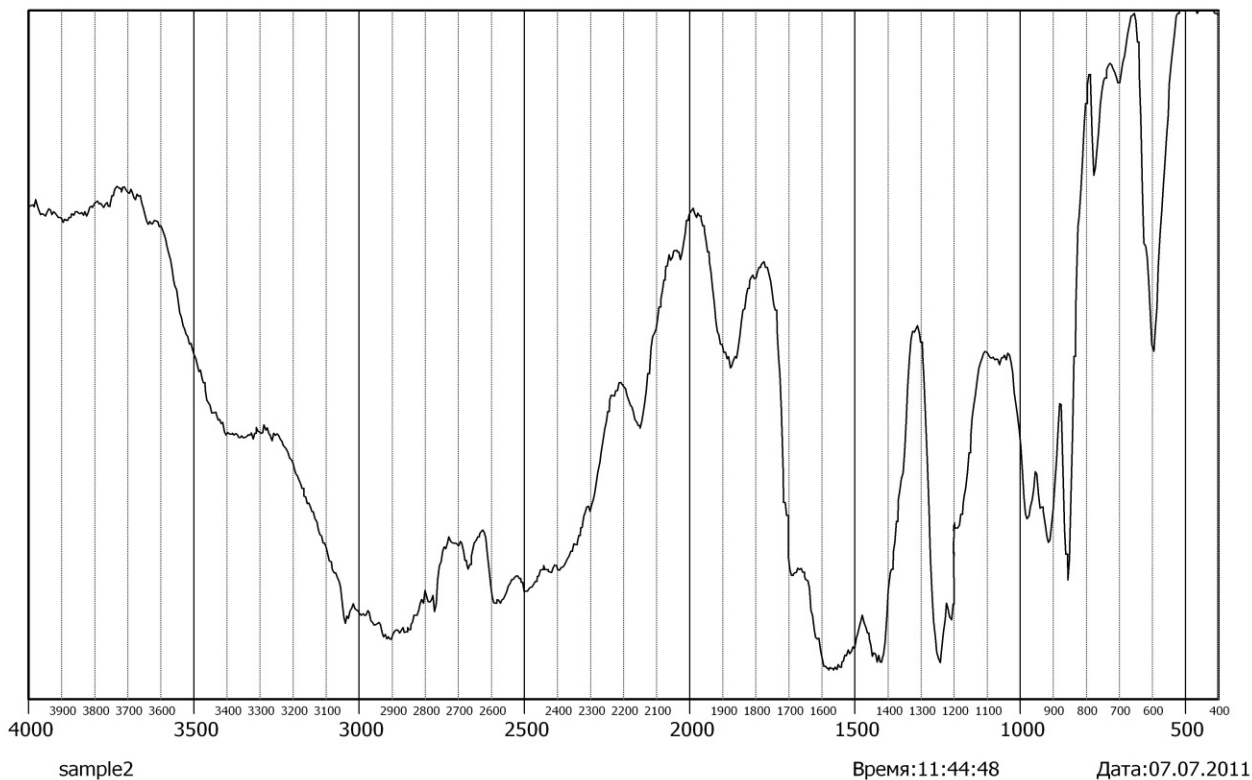


Рис. 10. ИК-спектр продукта реакции малеинового ангидрида с олеиновой кислотой (прозрачные тонкие пластины)

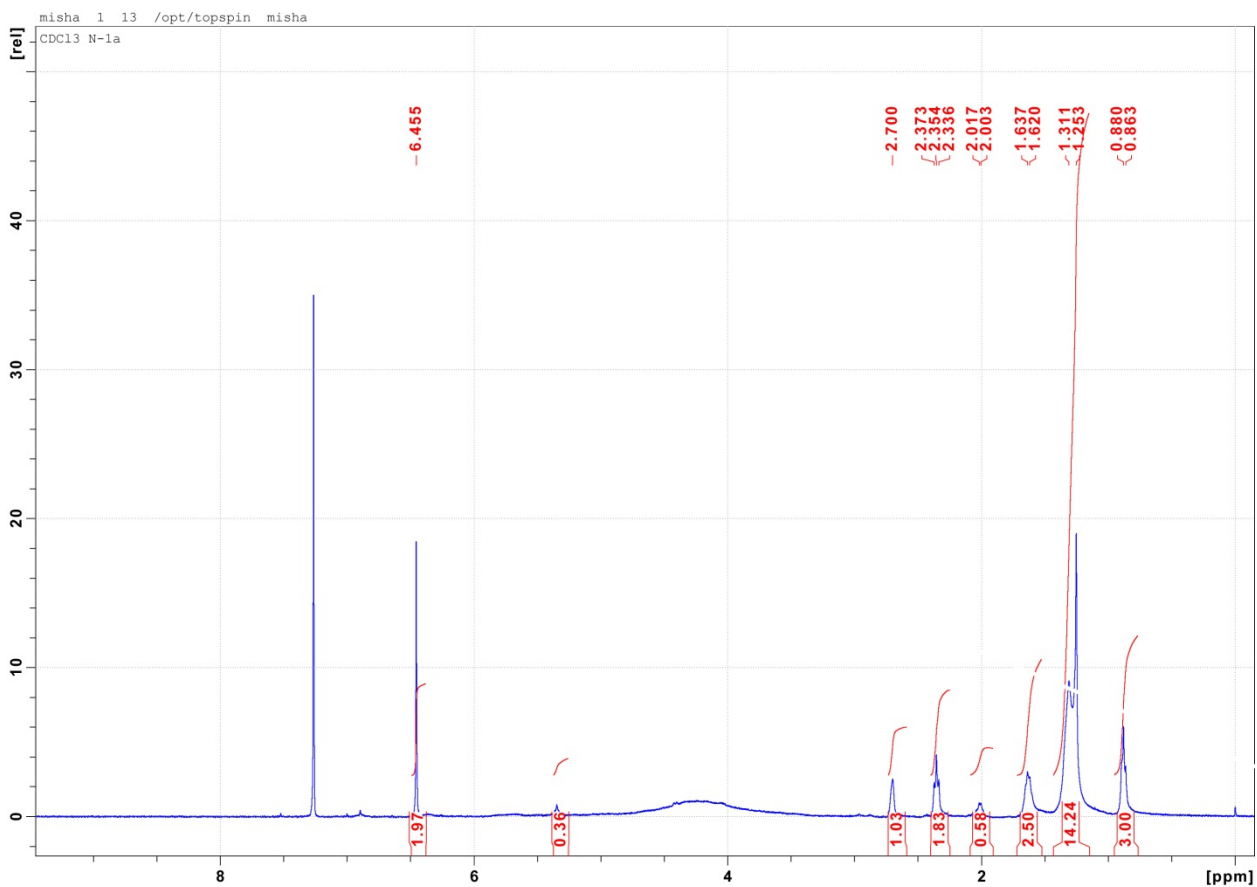


Рис. 11. ЯМР-спектр продукта реакции малеинового ангидрида с олеиновой кислотой (прозрачные тонкие пластины)

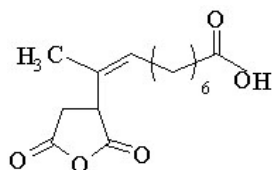


Рис. 12. Структура молекулы продукта реакции малеинового ангидрида с олеиновой кислотой (прозрачные тонкие пластины)

Таким образом, присоединить к олеиновой кислоте малеиновый ангидрид по двойным связям с сохранением структуры – не удалось. Возможно, это объясняется стерическим фактором, а потому для реакции такого присоединения по механизму Альдера-ена необходимы более жесткие условия. Но удалось получить новое кристаллическое вещество с разрушением олеиновой кислоты по двойной связи.

5. Выводы

В ходе исследовательской работы удалось доказать, что присоединение олефинов, с двойной связью в середине углеводородного радикала, к малеиновому ангидриду в условиях взаимодействия (при температурах около 150–210 °С и в присутствии катализаторов типа кислоты Льюиса) с сохранением структуры молекул не возможно.

Присоединение же происходит с разрывом олеиновой кислоты по двойной связи, что доказано ИК и ЯМР спектроскопиями.

Условиями получения такого продукта являются: температура реакции 150–210 °С и избыток малеинового ангидрида до 20 %.

В результате исследований получено новое поверхностно-активное вещество, обладающее эмульгирующими и стабилизирующими свойствами.

Литература

1. Плетнёв, М. Ю. Неионогенные поверхностно-активные вещества (обзор) [Текст] / М. Ю. Плетнёв // Химическая промышленность. – 2000. – С. 44–55.
2. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение [Текст] / А. А. Абрамзон; 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
3. Тютюнников, Б. Химия жиров [Текст] / Б. Тютюнников, З. Бухштаб, Ф. Гладкий и др. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
4. Молдавский, Б. Л. Малейновый ангидрид [Текст] / Б. Л. Молдавский, Ю. Д. Кернос. – М.: Химия, 1976. – 87 с.
5. Реакция Дильса-Альдера [Текст] / под ред. А. Ф. Коневича. – М.: Изд. «Мир», 1968. – 133 с.
6. Pucci, A. Alder ene functionalization of polyisobutene oligomer with polar enophiles [Text] proc. of XVII Congresso / A. Pucci, R. Rausa, F. Ciardelli // Nazionale della Divisione di Chimica Industriale della Società Chimica Italiana, 2008. – P. 23–24.
7. Чичибабин, А. Е. Основные начала органической химии [Текст] / А. Е. Чичибабин; под ред. проф. П. Г. Сергеева; изд. шестое (стереотипное). – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1954. – 795 с.
8. Wysocki, L. The Hetero-Ene Reaction: Development and Synthetic Utility [Text] / L. Wysocki. – Burke Group, 2005. – 61 p.
9. Patent 4014803 United States МПК С 10 М 342, Lubricant additive [Text] / Hugh E. Romine // Continental Oil Company. – № 607,158; declared 25.08.75; published 29.03.77.
10. Clarke, M. The first organocatalytic carbonyl-ene reaction: isomerisation-free C-C bond formations catalysed by H-bonding thio-ureas [Text] / M. Clarke, Ch. Jones, M. France // Beilstein J. Org. Chem. – 2007. – Vol. 3, № 24. – Available at: <http://www.beilstein-journals.org>.
11. Yamanaka, M. Theoretical Studies on the Diastereoselectivity in the Lewis Acid Catalyzed Carbonyl-Ene Reaction: A Fundamental Role of Electrostatic Interaction [Text] / M. Yamanaka, K. Mikami // Helv. Chim. Acta.. – 2002. – Vol. 85, Issue 12. – P. 4264–4271.
12. Rissing, C. Thiol-Ene Reaction for the Synthesis of Multifunctional Branched Organosilanes [Text] / C. Rissing // Organometallics. – 2008. – Vol. 27, Issue 20. – P. 5394–5397.
13. Чичибабин, А. Е. Основные начала органической химии [Текст] / А. Е. Чичибабин; под ред. проф. П. Г. Сергеева; изд. шестое (стереотипное). – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1954. – 795 с.
14. Свердлов, М. Н. Колебательные спектры многоатомных молекул [Текст] / М. Н. Свердлов, М. А. Ковнер. – М.: Наука, 1970. – 239 с.
15. Tolstoy, V. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films [Text] / V. Tolstoy, I. Chernyshova, V. Scryshevsky. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. – 739 p.