

ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (on-line)



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

2•2010

СПГТУРП
НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ
ЦЕНТР
С-Петербург, ул. Мвана Черныш, 4

УДК 661.185.1

СИНТЕЗ 2-АЛКЕНИЛ-3-БЕНЗИЛ-2-ИМИДАЗОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

© А.В. Курзин*, А.Н. Евдокимов, О.С. Павлова, В.С. Голикова

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095
(Россия) e-mail: zakora@mail.ru*

Исследована возможность получения тетрафторборатов имидазолиния на основе жирных кислот таллового масла. Синтезированные соли являются ионными жидкостями и могут найти применение в качестве растворителей и сред в органическом и биоорганическом синтезе.

Ключевые слова: жирные кислоты таллового масла. 2-имидазолины, имидазолиниевые соли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства г. Санкт-Петербурга.

Производство синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) различных классов с каждым годом возрастает. Они находят самое разнообразное применение во многих областях промышленности, сельском хозяйстве и быту [1, 2]. В связи с этим встает вопрос получения СПАВ, которые не оказывают вредного воздействия на организм человека и окружающую среду при их утилизации. Особое место занимают алкилимидазолины и соли на их основе, которые менее вредны для организма человека по сравнению с большинством СПАВ, что предполагает возможность широкого их использования при производстве ингибиторов коррозии, антистатиков и моющих средств [1–4]. Для получения подобного рода соединений используются высшие жирные кислоты. Перспективным возобновляемым источником жирных кислот является талловое масло – побочный продукт сульфат-целлюлозного производства [5]. В то же время поиск новых путей использования талловых продуктов – актуальная задача лесопромышленного комплекса.

Производные 2-имидазолина на основе высших жирных кислот (в том числе жирных кислот таллового масла, ЖКТМ) получают взаимодействием кислот (или их производных) с этилендиамином, диэтилентриамином, *N*-гидроксиэтилэтилендиамином и другими аминами [1–4, 6, 7]. Согласно литературным данным, алкилирование 1-гидроксиэтил-2-алкил-2-имидазолина и других производных 2-имидазолина диалкилсульфатами, галогенопроизводными (в том числе монохлоруксусной кислотой и ее солями) может идти в положение 3 [4, 9] либо в положение 1 имидазолинового цикла [1, 2, 8] с образованием соответствующих имидазолиниевых солей.

Цель настоящей работы – получение тетрафторборатов 2-алкенил- и 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния, где алкенил представляет собой жирнокислотный радикал.

Полученные имидазолиниевые соли представляют собой жидкости, т.е. их можно рассматривать как вид ионных жидкостей (RTIL). Таким образом, синтезированные соли могут найти применение не только в традиционных областях использования алкилимидазолинов и их солей как поверхностно-активных веществ, но и в качестве растворителей и сред в органическом и биоорганическом синтезе.

ЖКТМ (высший сорт, производство ОАО «Сегежский ЦБК») очищали перегонкой в вакууме, отбирая фракцию с температурой кипения 170–205 °С (1 мм рт. ст.). Торговые реактивы и растворители: этилендиа-

* Автор, с которым следует вести переписку.

мин, *N*-гидроксиэтилэтилендиамин, бензилхлорид, бензол, *o*-ксилол и метанол перегоняли перед использованием. Тетрафторборат натрия (квалификация осч.) использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C промежуточных имидазолинов и имидазолиниевых солей записывали на спектрометре Bruker WM-400 для раствора в CDCl_3 .

Имидазолиниевые соли получали по следующей методике.

Синтез 2-алкенил-2-имидазолина (I) и 1-гидроксиэтил-2-алкенил-2-имидазолина (II) [6]. Смесь 0,2 моль жирных кислот таллового масла в 100 мл *o*-ксилола и 0,2 моль этилендиамина либо *N*-гидроксиэтилэтилендиамина нагревали при 105 °С в течение 1 ч, далее при 140–150 °С – в течение 3 ч (с одновременной отгонкой азеотропной смеси вода – *o*-ксилол), и в течение 30 мин при температуре 250 °С под уменьшенным давлением (≈ 5 кПа). Полученные имидазолины (I) и (II) перегоняли в вакууме. В спектрах ^{13}C и ^1H ЯМР имидазолинов присутствуют сигналы атома углерода C=N связи (168 м.д.), метиленовых углеродов (49,4 м.д.) и протонов (3,3; 3,6 м.д.) имидазолинового цикла.

Кватернизация I и II. К смеси 0,1 моль соответствующего имидазолина I и II в 100 мл бензола добавляли 0,11 моль бензилхлорида. Полученную реакционную массу перемешивали при 70 °С в течение 4 ч [7]. По окончании реакции растворитель и непрореагировавшие имидазолины отгоняли в вакууме. В спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР 2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния (III) и 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния (IV) присутствуют сигналы ароматических протонов (7,23–7,25 м.д.) и углеродов (127–131 м.д.), а также протонов (4,2 м.д.) и углерода (31 м.д.) CH_2 группы бензильного радикала.

Реакция обмена хлорида-аниона на тетрафторборат-анион в имидазолиниевых солях. К смеси 0,1 моль (III) либо (IV) в 60 мл метилового спирта добавляли суспензию 0,15 моль тетрафторбората натрия в 30 мл метилового спирта и перемешивали 2 ч при 40 °С.

Выводы

1. Кватернизацией бензилхлоридом производных 2-имидазолина, синтезированных на основе жирных кислот таллового масла, с последующим обменом хлорид-аниона на тетрафторборат-анион, впервые получены тетрафторбораты 2-алкенил- и 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния, представляющие собой ионные жидкости.

2. Строение продуктов подтверждено методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение: пер. с англ. СПб., 2005. 240 с.
2. Файнгольд С.И., Кууск А.Э., Кийк Х.Э. Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ. Таллин, 1984. 290 с.
3. Bajpai D., Tyagi V.K. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications // J. Oleo Sci. 2006. V. 55. N7. Pp. 319–329.
4. Shi S.-C., Wang X.-Y., Yi P.-G., Cao C.-Z., Deng T.-T., Su J.-S. Influence of alkyl group of imidazolium-quaternary-ammonium-salt on corrosion inhibition efficiency // J. Cent. South Univ. Technol. (China) 2006. V. 13. N4. Pp. 393–398.
5. Головин А.И., Трофимов А.Н., Узлов Г.А., Жукова И.П., Киприанов А.И., Прохорчук Т.И., Ковалев В.Е. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства. М., 1988. 288 с.
6. Ferm R.J., Riebsomer J.L. The chemistry of the 2-imidazolines and imidazolidines // Chem. Rev. 1954. V. 54. N4. Pp. 593–613.
7. Wang S.-F., Furuno T., Cheng Z. Synthesis of 1-hydroxyethyl-2-alkyl-2-imidazoline and its derivative sulfonate amphoteric surfactant from tall oil fatty acid // J. Wood Sci. 2003. V. 49. N4. Pp. 371–376.
8. Trivedi B.C., Digioia A.J., Menardi P.J. Quaternization of imidazoline: unequivocal structure proof // J. Am. Oil Chem. Soc. 1981. V. 58. N6. Pp. 754–756.
9. Takano S., Tsuji K. Analysis of cationic and amphoteric surfactants: III. Structural analysis of imidazolium cationic surfactants // J. Am. Oil Chem. Soc. 1983. V. 60. N4. Pp. 870–874.

Поступило в редакцию 17 июля 2009 г.

После переработки 15 марта 2010 г.