

УДК 547:544.424

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А.М.Магеррамов, М.Н.Магеррамов, И.Г.Мамедов, Х.А.Гаразаде,
З.Э.Байрамова, А.Г.Лютфалиев

Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az

Изучены реакции карбоновых кислот с некоторыми бифункциональными соединениями и выявлены особенности протекания реакции в зависимости от условий реакции и структурных факторов.

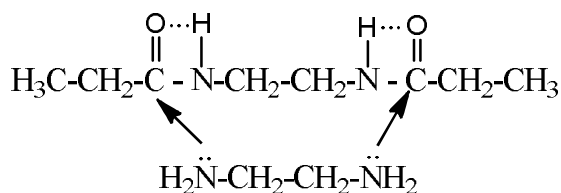
Ключевые слова: этилендиамин, 2-(пиперидин-1-ил)этанол, этаноламин, N,N-диэтилэтанолламин, диамид, пентаноиламидоэтилпентаноат, N-(2-гидроксиэтил)-пентанамид, термическая этерификация

Реакции карбоновых кислот с бифункциональными соединениями кроме синтеза важных продуктов, позволяют также выяснить ряд вопросов, связанных с механизмом реакции и взаимовлиянием атомов и атомных групп в молекуле. Исходя из этого, в продолжение работ [1-5] изучены реакции карбоновых кислот с этилендиамином, 2-(пиперидин-1-ил)этанолом, этанол- и N,N-диэтилэтанол-аминами. С целью получения моноамида пропионовой кислоты с этилендиамином реакция проводилась при 120 °С и мольном соотношении кислоты к этилендиамину 1:1 в течение 2 ч. При разгонке продуктов реакции под вакуумом выделена фракция 85-110 °С/5 мм, состоящая из смеси жидкого и кристаллического продуктов. Установлено, что при разгонке жидкого продукта часть его переходит в кристаллический продукт, а при разгонке кристаллического продукта наблюдается переход в продукт жидкого состояния.

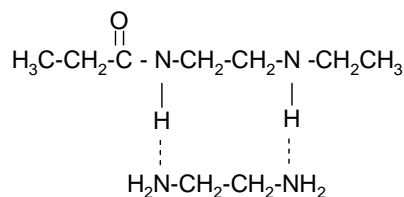
По данным ^1H ЯМР и ИК спектроскопии продукт жидкого состояния

состоит из этилендиамина, координационно связанного с диамидом пропионовой кислоты с этилендиамином, а кристаллический продукт состоит из смеси диамида и этилендиамина, связанных между собою межмолекулярными водородными связями. ^1H ЯМР спектр жидкого продукта: (ДМСО- d_6 , δ м.д.): 1.03 t (6H, 2CH_3), 2.13 k (4H, 2CH_2), 2.55 t (2H, $-\text{NCH}_2-$), 3.05 t (2H, $-\text{NCH}_2-$), 3.37 s (2CH_2), 4.2 s (4H, NH_2), 8.05 s (2H, NH). ^{13}C 12.1, 22.3, 43.4, 44.1, 48.5.

В его ИК-спектре наряду с полосой поглощения при 3285 см^{-1} , характерной для валентных колебаний N-H связи, обнаружена интенсивная полоса поглощения при 1619 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы. Смещение полосы поглощения амидной карбонильной группы от $1640\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ до 1619 см^{-1} можно объяснить дополнительной поляризацией карбонильной группы за счет воздействия аминных групп этилендиамина и образования водородной связи. Эти данные позволяют приписать жидкому продукту структуру:

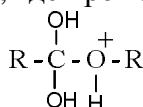


В ИК-спектре кристаллического продукта кроме полосы поглощения в области 3280 см^{-1} , характерной для валентных колебаний N-H связи в амидах, наблюдалось поглощение в области 1640

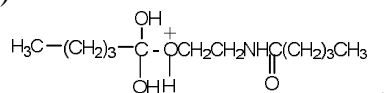


При проведении реакции пропионовой кислоты с этилендиамином в мольном соотношении 2:1 при $120-130\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч без выделения воды диамид был получен с количественным выходом.

Проведение реакции валериановой кислоты с этаноламином при $120-130\text{ }^\circ\text{C}$ и мольном соотношении кислоты к этаноламину 3:1 с выделением образующейся воды смесью толуола с ксилолом наблюдали образование пентаноил-амидоэтилпентаноата с количественным выходом. Причем следует отметить, что при разгонке продуктов реакции под вакуумом происходит обильное выделение паров воды, и только после этого разгоняется основной продукт реакции. Эти данные позволяют отметить, что в отличие от этерификации карбоновых кислот спиртами, где промежуточный продукт реакции



легко разлагается с образованием эфира, соответствующий промежуточный продукт этерификации N-(2-гидроксиэтилпентанамидом) –



см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям свободной амидной карбонильной группы. Эти данные позволяют приписать кристаллическому продукту структуру:

вероятно, несколько стабилизируется за счет влияния электроотрицательной амидной группы, вследствие чего разложение легко происходит при разгонке под вакуумом.

Далее изучена термическая этерификация валериановой кислоты 2-(пиперидин-1-ил)- и N,N-диэтилэтаноллами. Этерификация проводилась в стальной ампуле при ранее найденных оптимальных условиях – при температуре $120-130\text{ }^\circ\text{C}$, мольном соотношении кислоты к спирту 2:1 и продолжительности реакции 6 ч. Установлено, что этерификация 2-(пиперидин-1-ил)этанолом протекает достаточно эффективно и выход эфира достигает 80-85%. В аналогичных условиях выход соответствующего продукта этерификации с N,N-диэтилэтанолом не превышает 5-10%, а при увеличении температуры до $200\text{ }^\circ\text{C}$ достигает 50%.

Эти данные, вероятно, можно объяснить большей экранированностью атома азота в 2-(пиперидин-1-ил)этаноле из-за кресловидной конформации пиперидинового фрагмента, вследствие чего атом азота в пиперидиновом кольце не участвует в образовании водородной связи, приводящей к уменьшению электронной плотности у атома кислорода OH группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Məhərrəmov, M.N., Məhərrəmov H.X., Lütəfəliyev A.H., Mahmudova X.A. Pelarqon turşusunun bəzi biratomlu doymuş spirtlərlə termiki efirləşdirilməsi. // Bakı Universitetinin xəbərləri, təbiət elmləri seriyası. 2001. №1. S.32-35.
2. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Ализаде Г.И., Махмудова Х.А. Термическая этерификация карбоновых кислот этиленгликолем. // Химия и химическая технология. 2004. т.47. №8. С.154-158.

3. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Махмудова Х.А., Ализаде Г.И. Синтез N-замещенных оксазолидинов и морфолинов. // ЖПХ. 2005. т.78. №8. С.1324-1328.
4. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Алиев И.А., Мустафаев А.М., Аскерова У.Ф. Дегидрогалогенирование галогеналкиларенов в синтезе алкенилароматических углеводородов. // Журн. орган. химии. 2012. т.48. №2. С.300-302.
5. Байрамова З.Э., Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н. и др. Об этерификации карбоновых кислот спиртами. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2012. т.55. №1. С.115.

KARBON TURŞULARININ BİFUNKSIONAL BİRLƏŞMƏLƏRLƏ REAKSİYALARININ BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

A.M.Məhərrəmov, M.N.Məhərrəmov, İ.Q.Məmmədov, X.A.Qarazadə, Z.E.Bayramova, A.H.Lütfəliyev

Bəzi karbon turşularının etilendiamin, 2-(piperidin-1-il)etanol-, etanol- və N,N-dietiletanolaminlərlə reaksiyası tədqiq edilmiş və alınan nəticələrin əsasında reaksiya istiqamətinin və alınan məhsulların çıxımının müxtəlif faktorlardan asılılığı araşdırılmışdır.

Açar sözlər: etilendiamin, 2-(piperidin-1-il)etanol, etanolamin, N,N-dietiletanolamin, diamid, pentanoilamidetilpentanoat, N-(2-hidroksietil)-pentanamid, termiki efirləşmə.

ON SPECIFICITY OF CARBOXYLIC ACIDS REACTION WITH BIFUNCTIONAL CONNECTIONS

A.M.Magerramov, M.N.Magerramov, I.G.Mamedov, H.A.Garazade, Z.E.Bajramova, A.G.Lutfaliev

Reactions of carboxylic acids with some bifunctional compounds have been examined and specificity of the reaction depending upon reaction and structural factors revealed.

Keywords: ethylendiamine, 2-(pyperidyne-1-il)ethanol-, ethanol- and N,N-diethylethanolamines, diamide, pentaneethanolamidethylpentanoate, N-(2-hydroxyethyl)-pentanamid, thermal esterification.

Поступила в редакцию 21.07.2012.