

РОЗДІЛ II. МЕХАНОХІМІЯ

УДК 678.643

А. А. Королев, канд. техн. наук

Черниговский государственный технологический университет, г. Чернигов, Украина

ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ С КИСЛОРОДОМ ОКСИРАНОВОГО КОЛЬЦА

Связанный азот входит в состав как органической, так и неорганической материи. Органические азотсодержащие соединения в основном используются в качестве удобрений и являются основой многих промышленных синтезов. В работе исследована реакционная способность ряда азотсодержащих органических соединений с помощью метода дифференциально-термического анализа.

Ключевые слова: амины, оксирановое кольцо, дифференциально-термический анализ.

Пов'язаний азот входить до складу як органічної, так і неорганічної матерії. Органічні азотвмісні сполуки в основному використовуються як добрива і є основою багатьох промислових синтезів. У роботі досліджена реакційна здатність ряду азотвмісних органічних сполук за допомогою методу диференціально-термічного аналізу.

Ключові слова: аміни, оксиранове кільце, диференційно-термічний аналіз.

The constrained nitrogen enters in the complement of both organic and inorganic matter. The organic nitrogenated compounds are mainly used as fertilizers and are basis of many industrial syntheses. Reactionary ability of row of the nitrogenated organic compounds is in-process investigational by means of method of differentially-thermal analysis.

Key words: amines, oxirane ring, differentially-thermal analysis.

Постановка проблемы. Органические азотсодержащие соединения играют важную роль как в промышленных процессах синтеза продуктов и полимеров, так и в биохимии белков, фосфолипидов, ферментов и других биологически важных веществ.

В промышленности реакции аминогруппы используются для получения лекарственных веществ (анальгетики, сульфаниламиды), красителей разных типов, полимеров (полиамиды, полиуретаны), средств защиты растений и др.

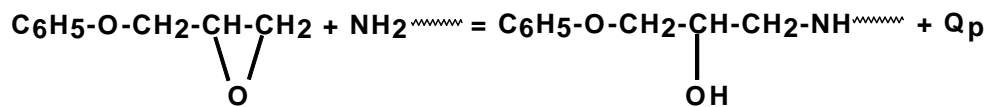
В настоящее время активно проводятся работы по модификации лакокрасочных покрытий и полимерных конструкционных материалов с целью улучшения физико-механических характеристик. Для модификации часто используются различные композиции с аминами для ускорения процесса отверждения, ингибирования коррозии, увеличения термостойкости и других целей. Применяемые в промышленности эпоксидные лакокрасочные материалы обеспечивают покрытия с целым комплексом ценных свойств: высокие физико-механические показатели, хорошая адгезия ко многим поверхностям (металлы, бетон, пластмассы, дерево), стойкость к действию воды, щелочей, солей, радиации, низкая усадка и малая пористость. К их недостаткам стоит отнести их невысокую термостойкость и кислотостойкость. Кроме того, в процессе эксплуатации, в той или иной степени, теряются необходимые эксплуатационные и защитные свойства [1].

Активность аминогруппы влияет на кинетические параметры процесса аминного отверждения эпоксидов для получения защитных покрытий на металлах, бетоне, пластмассе, дереве [2], а также при использовании аминов в синтезе ингибиторов коррозии [3].

Цель работы. Целью работы является сравнительное изучение методом дифференциально-термического анализа свойств ряда промышленных органических аминсоединений с точки зрения их химической активности в реакциях раскрытия оксиранового кольца.

Изложение основного материала. Для оксиранового кольца характерна большая реакционная способность. Это объясняется большим напряжением цикла в результате искажения валентных углов при замыкании цикла и наличием электроотрицательного атома кислорода, что усиливает неустойчивость цикла [4]. Потому оксирановое кольцо быстро реагирует с аминогруппой с раскрытием цикла и выделением тепла. Оценка активности аминов проводилась по скорости возрастания температуры в реакционной среде.

Моделное вещество – фенилглицидиловый эфир, содержащий оксиэтиленовую группу. Взаимодействие с аминами происходит по реакции:



Методом дифференциально-термического анализа [5] при скорости нагревания 3 °К/мин оценивали разность температур в нулевой и рабочей ячейке. По термограммам находили начальную температуру реакции по началу возрастания температуры в рабочей ячейке – T_n , максимальную температуру – T_n (температура пика) и температуру окончания реакции – T_k .

Молярные соотношения фенилглицидилового эфира с аминами составляли 1:0,5. По площади под кривыми рассчитаны тепловые эффекты реакции – Q_p , кДж/моль. Для сравнительной оценки исследуемых веществ использовали условный коэффициент, который рассчитывали по формуле:

$$K_c = \frac{1}{T_n \cdot T_n} \cdot 10^6,$$

где T_n – температура начала реакции, К; T_n – температура пика реакции, К.

В таблице представлены экспериментальные данные по алифатическим и ароматическим аминопроизводным.

Таблица

Температурные и расчетные данные кривых ДТА

№ п/п	Формула	Обозначение	T_n , К	T_n , К	T_k , К	Q_p , кДж/моль	K_c
1	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	БА	328	363	393	94	8,4
2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	ДЭА	358	368	385	75	7,6
3	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$	ДМА	381	397	415	116	6,6
4	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	ГМДА	313	338	373	100	9,5
5	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}\cdot\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	АГ	399	418	461	114	6,0
6	$\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HCl}$	ГД	404	410	446	95	6,0
7	$\text{NH}_2\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$	АГД	421	431	461	98	5,5
8	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{C}=\text{NH}$	ДГД	382	418	441	113	6,3
9	$\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHCN}$	ДЦДА	433	453	473	108	5,3
10	$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$	М	423	435	448	100	5,4
11	$\text{NH}_2\text{-CS-NH}_2$	ТМ	393	419/437	453	96	5,6
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	АН	383	407	423	110	6,4
13	$\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	о-Т	389	418	450	111	6,2
14	$\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	п-Т	381	400	425	96	6,6
15	$\text{o-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	о-НА	471	489	503	85	4,3
16	$\text{п-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	п-НА	440	464	471	86	4,9
17	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NH}_2(\alpha)$	НАФ	389	421	449	106	6,1
18	$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	ФДА	370	398	419	110	6,8
19	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2(4,4')$	ДМ	368	395	420	118	6,9
20	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	ПП	379	394	415	95	6,7
21	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	ПП	323	339	359	72	9,1

Первичные амины предельных углеводородов – бутиламин (БА) и гексаметилендиамин (ГМДА) имеют наиболее низкие температуры начала реакции 313 К, 328 К и наиболее высокий K_c . У диэтиламина (ДЭА) и особенно у диметиламина (ДМА) за счет стерических затруднений повышается начальная температура реакции и снижается активность. ГМДА используется в качестве отвердителя жидких эпоксидных смол и в со-

ставе композицій інгібіторів корозії. Известны также ингибирующие комплексы на основе гексаметилентетрамина [6].

Весьма перспективно использование ГМДА в виде солей с карбоновыми кислотами. Соль АГ – это соль адипиновой кислоты и ГМДА ($T_{nl} = 465\div 466$ К), белый кристаллический чешуйчатый порошок, устойчивый при длительном хранении, не токсичен. Используется в промышленности в качестве сырья для получения полиамидного волокна анид. Адипиновая кислота применяется в лакокрасочном производстве в качестве отвердителя порошковых эпоксидных красок [7], также в производстве пластификаторов и смазок.

Возможность использования соли АГ в рецептурах порошковых эпоксидных красок представляет научный и практический интерес. Адипиновая кислота начинает реакцию с эпоксидной группой при 416 К, а соль АГ – при 399 К. Кроме того, адипиновая кислота реагирует гораздо медленнее, реакция заканчивается при 487 К [8], а реакция с солью АГ заканчивается при 461 К, что на 27 К ниже по сравнению с адипиновой кислотой. Это позволяет сократить время отверждения покрытия и уменьшить затраты тепла. Кроме того, наличие ГМДА в соли АГ придаст композиции противокоррозионные свойства. Также для порошковых красок соль АГ, как латентный отвердитель, можно использовать в порошковых пленках и различных эпоксидных компаундах.

Сравнив данные ДТА соли АГ и дициандиамида (ДЦДА), наиболее широко применяемого для отверждения порошковых эпоксидных красок [7], видно, что T_n в реакции с ДЦДА на 34 К выше, чем у соли АГ, соответственно T_n и T_k также выше. Использование адипиновой кислоты в виде соли АГ и себаценовой кислоты (соль СГ) позволит снизить хрупкость эпоксидных композиций, повысить их эластичность.

Из производных алифатических аминов достаточно высокую противокоррозионную активность проявили также фосфолипиды – фосфотидилэтаноламины (кефалин) и фосфотидилхолины (лецитин). Они имеют активные аминные группировки – $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Показано, что эти группировки способствуют созданию активного центра в молекуле фосфолипида [9]. Весьма возможно, что они могут быть активны и в реакциях с оксирановой группировкой.

Группу гуанидинов (6-9) – гуанидин (ГД) и его производные амингуанидин (АГД), N,N' – дифенилгуанидин (ДГД) и дициандиамид-циангуанидин (ДЦДА) можно разделить по активности на две группы: первая – ГД и ДГД, вторая – АГД и ДЦДА. Если сам ГД имеет $T_n = 404$ К и $K_c = 6,0$, то диарилпроизводное (ДГД) снижает температуру начала реакции до 382 К и повышает активность до 6,3. Во второй группе замена водорода иминогруппы ГД на NH_2 (АГД) приводит к усилению внутреннего сопряжения и повышению T_n до 421 К (на 17 К) и снижению K_c до 5,5. Еще сильнее влияет на активность гуанидина введение в молекулу цианогруппы (ГМДА), это приводит к снижению K_c до 5,3 и повышению T_n до 433 К.

Гуанидины являются ингибиторами коррозии металлов и используются в составе различных ингибиторных композиций [3]. Применение их в качестве отвердителей эпоксидных композиций позволит повысить противокоррозионные свойства последних.

Еще два представителя амидов – мочевина (М) и тиомочевина (ТМ) показали весьма невысокую активность, $K_c = 5,4$ и $5,6$ соответственно. Тиомочевина ($T_n = 393$ К) имеет длинную растянутую термограмму до $T_k = 453$ К с двумя небольшими максимумами. Тиомочевина может вступать в реакцию в двух таутомерных формах и этим можно объяснить наличие двух пиков.

Ароматические амины относятся к числу традиционных отвердителей эпоксидных олигомеров. Выпуск большого числа промышленных диаминов, высокие прочностные и теплофизические характеристики покрытий в сочетании с высокими защитными свойствами обуславливают их широкое промышленное применение. Используются

ароматические амины в лакокрасочной промышленности [10], производстве пластических масс, стеклопластиков, компаундов и клеев.

В таблице показана химическая активность ароматических моно- (12-17) и диаминов (18,19).

Анилин (АН) по сравнению с БА гораздо менее активен, T_n повышается на 55 К, и, соответственно, снижается K_c . Это связано с делокализацией неподеленной пары электронов атома азота в бензольном кольце и снижением основности анилина. Введение в ароматическое кольцо группировок $-CH_3$ (толуидины), $-OH$ – аминофенолы мало влияет на активность ароматических аминов ($T_n = 380\div 389$ К). Аминогруппа в α -аминонафталине (НАФ) проявляет активность аналогичную толуидинам (о-Т и п-Т).

Некоторые моноамины входят в состав ингибиторов коррозии и могут использоваться для модификации защитных покрытий. На активность аминной группы в ароматическом кольце отрицательно влияет нитрогруппа (о-НА и п-НА) сильно увеличивая начальную температуру, особенно для о-нитроанилина ($T_n=471$ К). Они имеют также высокие конечные температуры реакции (470÷500 К) и наиболее низкий K_c в исследуемой группе аминов.

Активность ароматических диаминов выше активности моноаминов (K_c 6,8 и 6,9). Они начинают реакцию на 10÷20 К ранее моноаминов и имеют высокие значения K_c . В качестве отвердителей используются диамины-фенилендиамины (ФДА) и 4,4'-диаминодифенилметан (ДМ) [2; 10].

В опубликованной ранее работе [11] исследовалась активность алифатических и ароматических аминокислот. Аминогруппа в алифатических кислотах малоактивна ($T_n=400\div 440$ К). Аминогруппы в о- и п-аминобензойных кислотах наоборот достаточно активны (T_n 378 К и 341 К), причем в о-аминобензойной кислоте активность аминогруппы ($T_n=341$ К) гораздо выше, чем у анилина ($T_n=381$ К). Их условные коэффициенты K_c составляют: 6,8 для п-аминобензойной кислоты и 8,2 для о-аминобензойной кислоты.

Высокую активность проявляют пиперидины (ПП) – гидрированный аналог пиридина (ПР). Большая активность пиперидина объясняется тем, что его молекула плоской структуры приобретает конформацию «кресло», и атом водорода, связанный с атомом азота, становится аксиальным. В связи с этим стерические эффекты незначительны и доступ реагентов к молекуле пиперидина менее затруднен, чем в случае, например, диэтиламина [4]. Пиперидин является сильным основанием, вступает в различные реакции как вторичный амин. Он может использоваться в составе композиций ингибиторов коррозии, также инициировать процессы отверждения в эпоксидных смолах.

Выводы и предложения. Методом дифференциально-термического анализа в реакции с кислородом оксиранового кольца изучена активность ряда алифатических и ароматических аминопроизводных.

Исходя из анализа экспериментальных данных, можно сделать вывод, что практический интерес для дальнейших исследований представляют: алифатические амины (ГМДА и БА) и пиперидин. По отношению к ним, введение в молекулу амина двойной связи или ароматического кольца вызывает снижение активности на 25-30 %, нитрильной группы (ДЦДА) – на 40 %, нитрогруппы в ароматическом кольце – на 40 %.

Для снижения токсичности и повышения экологической безопасности применения аминов желателен использовать соли аминов с ароматическими и алифатическими кислотами. Соль АГ более активна, чем известный отвердитель порошковых красок – ДЦДА, нетоксична, хорошо хранится, многотоннажный промышленный продукт.

Список использованных источников

1. Шигорин В. Г. Направленное модифицирование антикоррозионных эпоксидных композиций / В. Г. Шигорин, Н. И. Фомина, Т. Г. Лапушкина // Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 6. – С. 976-980.

2. Чернин И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М. : Химия, 1982. – 232 с.
3. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Е. С. Иванов. – М. : Металлургия, 1986. – 175 с.
4. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений / В. И. Иванский. – М. : Высш. школа, 1978. – 559 с.
5. Кисингер С. Э. Дифференциальный термический анализ / С. Э. Кисингер, С. В. Ньюмен. // Аналитическая химия полимеров. – М. : Мир, 1966. – Т. 2. – С. 286-340.
6. Медовой О. В. Комплексы на основе гексаметилентетрамина – ингибиторы коррозии для лакокрасочных материалов / О. В. Медовой, С. М. Морозов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 40. – С. 40-41.
7. Яковлев А. Д. Порошковые краски / А. Д. Яковлев. – Л. : Химия, 1987. – 216 с.
8. Пасічніченко І. В. Активність ряду дикарбонових кислот у реакціях оксиранового кільця / І. В. Пасічніченко, В. Р. Корольова // Вісник Чернігівського державного технологічного університету: зб. – Чернігів : ЧДТУ, 2008. – № 34. – С. 202-204.
9. Королев А. А. Состав и противокоррозионные свойства экологически безопасного ингибитора ФЕС / А. А. Королев // Вісник інженерної академії України. – 2012. – № 3-4. – С. 229-232.
10. Шодэ Л. Г. Ускоренное отверждение эпоксидных олигомеров ароматическими аминами / Л. Г. Шодэ, Р. Б. Миренский, М. Ф. Сорокин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1983. – № 5. – С. 36-39.
11. Корольов О. О. Активність нітрогенвмісних карбонових кислот у реакціях оксиранового кільця / О. О. Корольов, В. Р. Корольова, О. І. Сиза // Вісник Чернігівського державного технологічного університету: зб. – Чернігів : ЧДТУ, 2008. – № 36. – С. 115-120.