

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И НЕФТЕХИМИИ

На правах рукописи

ТАНЧУК Влия Владимирович

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ОСНОВЕ α, β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.13 - Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора
химических наук (научный доклад)

К и е в - 1991

АВ 30.200
Работа выполнена в Институте биоорганической химии и нефтехимии
Академии Наук Украины

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор	Е.И.Багрий
доктор химических наук	Г.А.Ковтун
доктор химических наук	В.В.Шевченко

Ведущая организация:

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева
Академии Наук Азербайджана

Защита состоится "10" 01 1992 г. в "10" час. на
заседании специализированного совета Д 016.65.01 при Институте
биоорганической химии и нефтехимии АН Украины (253160, г. Киев,
Харьковское шоссе, 50).

Диссертация (в форме научного доклада)
разослана " " 1991 г.

Ученый секретарь
специализированного совета *Федоряк* Д.М.Федоряк

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00756133 (P)

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работ. Одним из важнейших способов интенсификации технологических процессов, повышения производительности труда, качества продукции и экономической эффективности производства в большинстве областей промышленности является широкое применение поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако для решения этих задач в нашей стране не выпускается достаточно как по объему, так и по ассортименту ПАВ. Часто для этих целей вместо специальных ПАВ используют отходы химической и нефтехимической промышленности, ухудшая при этом не только качество продукции, но и экологическую обстановку. Поэтому, исследования, направленные на поиск новых ПАВ, разработку способов их получения и технологии производства на основе доступного сырья и всестороннее изучение их физико-химических и практических свойств являются важными и актуальными.

В качестве объекта исследования в настоящей работе избраны реакции присоединения и сополимеризации, которые проходят без образования побочных продуктов и являются наиболее перспективными для создания на их основе безотходных технологических процессов.

Исследования, результаты которых включены в диссертацию, выполнены в рамках работ ИБОНХ АН Украины по следующим темам: "Синтез и физико-химические свойства поверхностно-активных полимеров" (в соотв. с Пост. ГКНТ СМ СССР № 550 от 19.12.75 г.), "Создать и освоить опытно-промышленное производство пластичных смазок на основе нового сырья - монооксикарбоновых кислот, получаемых из доступного нефтехимического сырья" (в соотв. с Пост. ГКНТ СМ СССР № 450 от 25.09.75 г.), "Разработка синтетических смазочно-охлаждающих жидкостей на основе водорастворимых поверхностно-активных полимеров" (в соотв. с Пост. Госплана УССР № 491/244 от 08.12.81 г.), "Разработка научных основ синтеза и технологии производства ингибиторов коррозии для нефтяной промышленности" (в соотв. с Пост. Госплана СССР № 88 от 29.11.85 г.) и "Синтез и свойства поверхностно-активных полимеров с потенциальной биологической активностью" (в соотв. с Реш. Бюро ОХХТ АН Украины от 27.11.90 г., № 7).

Цель работ. Создание научных основ синтеза мономерных и полимерных поверхностноактивных веществ (ПАВ и ПАП) на основе α, β -непредельных соединений. В рамках сформулированной цели решались следующие задачи:

- Изучение реакции нуклеофильного и радикального присоединения по С = С связи производных акриловой, maleиновой и фумаровой кислот и внешних гомологов этилена
- Исследование сополимеризации maleинового ангидрида и α -олефинов

- Дальнейшее превращение продуктов присоединения и сополимеризации, разработка на этой основе новых ПАВ и ПАП
- Развитие теоретических представлений о зависимости свойств от химического строения ПАВ.

Научная новизна. Впервые проведены систематические квантово-химические, кинетические и термодинамические исследования реакции нуклеофильного и радикального присоединения и сополимеризации производных акриловой, малеиновой и фумаровой кислот, высших гомологов (олигомеров) этилена. Результаты этих исследований в сочетании с дальнейшими превращениями продуктов реакций послужили научной основой синтеза новых поверхностно-активных веществ как мономерного (ПАВ), так и полимерного типа - поверхностно-активных полимеров (ПАП). При этом показано, что наиболее реакционноспособными по отношению к нуклеофильным агентам (алкантиоламы, амины) являются производные акриловой кислоты, содержащие один электроноакцепторный заместитель у двойной ($C=C$) связи. Введение β полярную сопряженную систему второго такого заместителя полностью дезактивирует $C=C$ связь в транс-изомерах и значительно уменьшает (по сравнению с производными акриловой кислоты) реакционную способность $C=C$ связи в цис-изомерах (производные малеиновой кислоты).

Разработаны оптимальные условия сополимеризации малеинового ангидрида и α -олефинов, что в совокупности с последующей химической модификацией сополимеров, например, аминами и спиртами открывает перспективное направление синтеза новых поверхностно-активных полимеров - полимил и полиамфолитов заданного химического строения, молекулярной массы, гидрофобности и с регулируемыми свойствами.

Предложено два способа получения высших ($C_{12}-C_{22}$) алифатических оксикислот с фиксированным положением гидроксильной группы. В основе их заложены реакции присоединения фенола и циклических алифатических кетонов по $C=C$ связи высших гомологов этилена с последующим окислением полученных 2-алкилциклоалканонов органическими надкислотами по реакции Байера-Виллигера.

В результате выполненной работы синтезировано более 50 типов новых органических соединений.

Изучены физико-химические свойства синтезированных ПАВ и на основе полученных данных впервые сформулирован и применен в коллоидной химии ПАВ принцип линейности свободных энергий мицеллообразования (ЛСЭМ), описывающий зависимость свойств от химического строения ПАВ.

Показано, что сополимеры N-моно(N,N' -диметиламино)пропиламида малеиновой кислоты и высших ($C_{10}-C_{14}$) α -олефинов (полиамфолиты) обладают способностью повышать вязкость и образовывать студни при нагре-

вании их водных растворов. Эти и другие необычные свойства полиамфолитов обусловлены переходом макромолекул в более компактное конформационное состояние, вызванное усилением гидрофобных взаимодействий с повышением температуры, вследствие чего создаются благоприятные условия для своеобразного ионного обмена - вместо внутримолекулярных возникают межмолекулярные ионные связи. Показано, что этим процессом можно управлять - для того чтобы полимер обладал способностью повышать вязкость и образовывать студни при повышении температуры он должен содержать большие окисные радикалы в макромолекуле, быть амфотерным и находиться в изоэлектрическом состоянии при определенной концентрации в растворе.

Практическая ценность работы. Разработаны оригинальные способы получения ПАВ и ПАП, определены перспективные области их применения в качестве антистатиков, мономеров-удлинителей для полиуретанов, компонентов смазочно-охлаждающих жидкостей, загустителей пластичных смазок, гидрофобизаторов бумаги, пленкообразователей для технологии предпосевной обработки семян и др. практических целей.

Разработан способ и технология получения, построена установка и организовано промышленное производство N, N' -ди(β -цианэтил)этилендиамин (ЦЭДА) в объеме 2,5 тысячи тонн в год (Калушское Ю "Хлорвинил"). На основе ЦЭДА создан новый ингибитор сероводородной коррозии "Нефтехим-3", серийное производство которого по разработанной нами технологии на Дрогобычском НПЗ составляет 25 тысяч тонн в год.

Автор защищает: Научные основы синтеза мономерных и полимерных ПАВ на основе α, β -непредельных соединений, развитие теоретических представлений о зависимости физико-химических свойств ПАВ от их химического строения, выбор и внедрение в практику наиболее перспективных из них.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 23 статей и получено 22 авторских свидетельства. Основные результаты докладывались на XIII Украинской конференции по органической химии (Донецк, 1978 г.), III Всесоюзной научно-технической конференции "Пластичные смазки" (Бердянск, 1979 г.), VI Всесоюзной конференции по коллоидной химии (Минск, 1977 г.), XIII Украинской конференции по физической химии (Одесса, 1980 г.), VI и VII Всесоюзных конференциях "ПАВ и сырье для их производства" (Волгодонск, 1984 и Белгород, 1987 г.) и VII Нефтехимическом симпозиуме (Киев, 1980 г.).

Глава I. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКАНТИОЛОВ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ

Производные акриловой, малеиновой и фумаровой кислот относятся к т.н. α, β -непредельным соединениям, реакционная способность которых по отношению к нуклеофилам обусловлена электронодефицитностью $C = C$ связей под влиянием электроноакцепторных заместителей. Квантово-химические исследования этих α, β -непредельных соединений методами ППДП/2, ЧПДП и МЧПДП/3 (полного, частичного и модернизированного частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием) показали [1-5] (до наших работ методом ППДП/2 были рассчитаны только производные акриловой кислоты), что существенное смещение электронной плотности и появление заметного положительного заряда на β -атоме углерода $C = C$ связи проявляется только в производных акриловой кислоты, содержащих один электроноакцепторный заместитель. Наличие двух таких заместителей не влияет на распределение электронной плотности и поляризации $C = C$ связи (метод расчета МЧПДП/3):

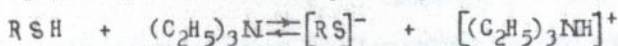
	$q_{C\alpha}$	$q_{C\beta}$	$q_{C\alpha}^{\pi}$	$q_{C\beta}^{\pi}$	
Метилакрилат	- 0,150	+ 0,037	- 0,075	+ 0,115	2,00
Диметилмалеинат	- 0,045	- 0,057	+ 0,033	+ 0,015	1,39
Диметилфумарат	- 0,051	- 0,053	+ 0,023	+ 0,021	0,39
Метилмалеинат	- 0,048	- 0,058	+ 0,033	+ 0,019	3,64
Этилен	- 0,079	- 0,079			

Она остается близкой по электронной структуре к $C = C$ связи этилена и, фактически, не должна реагировать с нуклеофилами. Выполненные нами кинетические исследования показали, что инертными к нуклеофилам являются только транс-изомеры. В то время как родственные им диалкилмалеинаты с аналогичным распределением электронной плотности легко реагируют с нуклеофильными агентами. Однако скорость этой реакции значительно ниже скорости ^вэтой реакции алкилакрилата. Такое несоответствие между данными квантовохимических и экспериментальных исследований в случае цис-изомеров может быть обусловлено тем, что цис-расположение заместителей не препятствует подходу отрицательно заряженной частицы к $C = C$ связи и благодаря высокому дипольному моменту позволяет использовать ее незначительный π -электронный дефицит для образования промежуточных соединений, распределение электронной плотности в которых будет благоприятствовать протеканию реакции.

I.1. Взаимодействие алкантиолов с эфирами малеиновой кислоты, метилакрилатом и акрилонитрилом

Взаимодействие алкантиолов с α, β -непредельными соединениями

проходит в присутствии основных катализаторов - метилата натрия, ди- и триэтиламина (ТЭА) и др. Можно предположить, что присоединению предшествует ионизация меркаптогруппы:



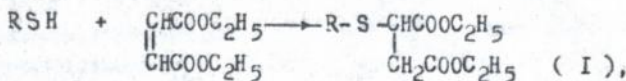
Результаты расчета по методу ЧДП (см. табл. I) показывают, что вследствие больших отличий (3,3 эВ) в энергиях отрыва протона от алкантиола ($\Delta E_{пол} = 13,2$ эВ) и протонирования ТЭА ($\Delta E_{пол} = 14,9$ эВ) протонный перенос не проходит самопроизвольно и может осуществляться только в соответствующих условиях, например, в среде полярных растворителей, сглаживающих энергетический барьер и стабилизирующих в результате сольватации заряженные частицы RS^- и $(C_2H_5)_3NH^+$.

Таблица I

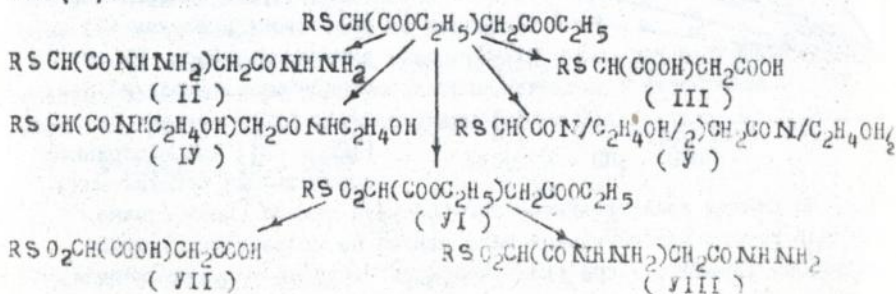
Электронная структура бутилмеркаптана, бутилмеркаптиданиона, триэтиламина и триэтилammонийкатиона

Параметр	RSH	RS ⁻	N(C ₂ H ₅) ₃	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺
-E _{пол} , эВ	1245,1	1226,9	1741,0	1755,9
-E _{взмо} , эВ	11,43	11,66	11,00	20,66
+E _{нвмо} , эВ	2,12	10,46	6,10	-2,11
q _s	-0,154	-0,834	-	-
μ, Д	2,2	23,4	0,4	0,4

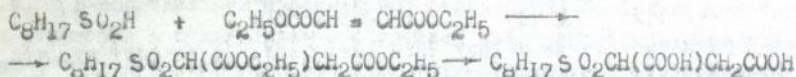
Экспериментально найдено, что присоединение алкантиолов по C = C связи производных акриловой и малеиновой кислот осуществляется в среде протонодонорных растворителей [6-12]. В этих условиях диалкилмалеинаты образуют соответствующие производные S-алкилмеркаптоантарных кислот:



где R = n-C₄H₉ - n-C₁₆H₃₃ и C₆H₅CH₂. Проведены дальнейшие превращения (I):



3-Октилсульфонилантарная кислота (VII в) и ее диэтиловый эфир (VI в) получены независимым синтезом:



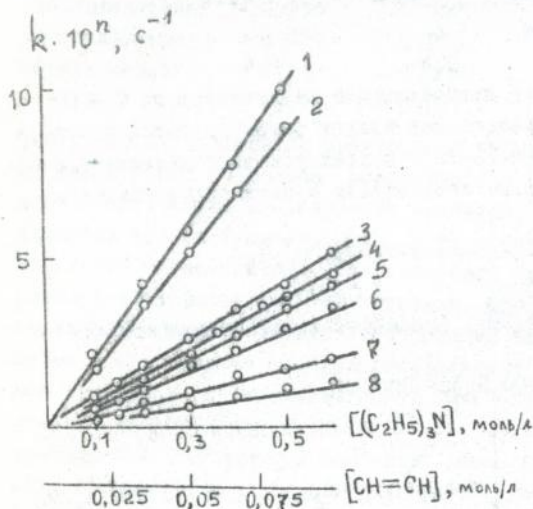
Реакция алкантиолов с диэфирами малеиновой кислоты проходит в среде этилового (метилового) спирта и при постоянной концентрации катализатора описывается кинетическим уравнением второго порядка (коэффициент корреляции 0,98 - 0,99). Скорость реакции (W) практически не зависит от длины углеводородного радикала (R) алкантиола. Зависимость констант скорости от концентрации катализатора - линейна (см.рис. I).

Концентрация катализатора (ТЭА) может быть введена в кинетическое уравнение:

$$W = k [CH = CH] [RSH] [(C_2H_5)_3N] \quad (1)$$

Аналогичным закономерностям подчиняются реакции алкантиолов с моноэфирами малеиновой кислоты, метилакрилатом и акрилонитрилом.

Рис. I. Зависимость констант скорости псевдопервого порядка (по тиолу) реакции декантиола с акрилонитрилом (1) ($k \cdot 10^{-3}$), монодецилмалеинатом (2) ($k \cdot 10^{-5}$), метилакрилатом (3) ($k \cdot 10^{-3}$) и диэтилмалеинатом (6) ($k \cdot 10^{-4}$) от концентрации (моль/л) катализатора; акрилонитрилом (4), децилмалеинатом (5), метилакрилатом (7) и диэтилмалеинатом (8) от концентрации (моль/л) не-предельного соединения ($[CH = CH]$) при постоянной концентрации триэтил-мина.



По данным квантовохимического расчета замена одной сложно-эфирной группы карбоксильной мало влияет на поляризацию двойной связи, но примерно в три раза уменьшает скорость реакции, найден-

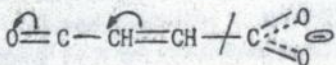
ную экспериментально (см. табл. 2).

Таблица 2

Константы скорости реакции производных малеиновой и акриловой кислот с алкантиолами в этаноле при температуре 303 К

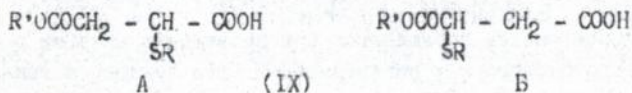
Непредельное соединение	$k \cdot 10^3, \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$			
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$
$\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{OOCCH}=\text{CHCOOC}_5\text{H}_{11}-\text{n}$	$38,3 \pm 0,3$		$27,6 \pm 0,5$	$30,6 \pm 0,2$
$\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OOCCH}=\text{CHCOOH}$	$11,0 \pm 0,4$	$8,3 \pm 0,2$	$15,2 \pm 0,3$	$10,0 \pm 0,4$
$\text{CH}_3\text{OOCCH}=\text{CHCOOH}$	$12,3 \pm 0,1$	$10,6 \pm 0,2$	$14,6 \pm 0,4$	$9,5 \pm 0,2$
$\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	$474,0 \pm 1,1$	$411,6 \pm 6,3$	$499,5 \pm 2,3$	$432,3 \pm 2,2$
$\text{CH}_3\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	$480,6 \pm 1,6$	$409, \pm 0,8$	$455 \pm 1,3$	$426,6 \pm 2,1$
$\text{N}=\text{C}=\text{CH}=\text{CH}_2$	$1088 \pm 2,4$	$1006 \pm 3,6$	$1032 \pm 3,2$	$1058 \pm 3,3$

Последнее обусловлено ионизацией карбоксильной группы моноалкилмалеината в присутствии триэтиламина. Вследствие этого в молекуле достигается такое распределение электронной плотности, при котором сложная группа становится единственным заместителем, активирующим двойную связь:



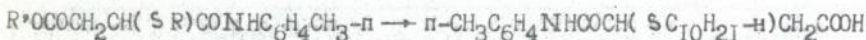
При этом отрицательно заряженная COO^- группа увеличивает электронную плотность $\text{C}=\text{C}$ связи ($q_{\text{C}_\beta} = -0,122$; $q_{\text{C}_\alpha}^\pi = -0,128$; по методу ПЦП/2) и тем самым снижает ее реакционную способность (по сравнению с метилакрилатом примерно в 40 раз). Акриловая кислота в этих условиях с алкантиолами не реагирует.

Наличие двух различных заместителей у $\text{C}=\text{C}$ связи предполагает образование в реакции моноалкилмалеинатов с алкантиолами двух изомерных продуктов присоединения (А и Б):

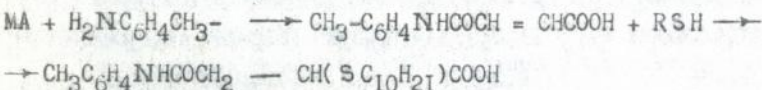


где $\text{R} = \text{n-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$ и $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$ и $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$.

Согласно приведенным выше рассуждениям более вероятной представляется структура А, что и подтверждается несложным превращением монодецилового эфира S-децилмеркаптоянтарной кислоты в моно-N(п-толил)-амид 3(S-децилмеркапто)янтарной кислоты:



и сравнением его физико-химических показателей с аналогичным продуктом, полученным независимым синтезом:



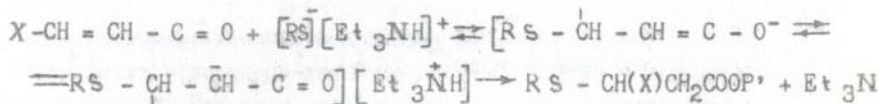
Отличия в реакционной способности производных акриловой и малеиновой кислот - только количественны (см. табл. 2). Соотношение констант скоростей реакции в ряду моноалкилмалеинат : акрил-амид : диалкилмалеинат : алкилакрилат : акрилонитрил равно 1:2:3:44:111 и хорошо коррелирует с величиной π -заряда на β -атоме углерода (см. рис. 2).



Рис. 2. Зависимость констант скорости реакции производных акриловой и малеиновой кислот с н-бутан-(●), н-гексан-(●), н-октан-(○) и н-декантиолом-(○) от величины π -заряда на β -атомах углерода сопряженной системы.

Наивысшей скоростью характеризуется реакция алкантиолов с акрилонитрилом, что обусловлено сильной поляризацией C=C связи ($q_{V_{C\beta}}^{\pi} = 0,170$; $q_{V_{C\beta}}^{\pi} = 0,248$; $q_{V_{C\alpha}}^{\pi} = -0,101$).

Такая закономерность соблюдается при проведении реакции в среде полярных протондонорных растворителей. Эти данные, а также близкая электронная структура производных акриловой и малеиновой кислот позволяют предположить примерно одинаковый механизм взаимодействия их с алкантиолами:



где X = H, COOR'.

В апротонных растворителях (бензол, ацетон, этилацетат, ацетонитрил) эфиры акриловой и диэфиры малеиновой кислот в присутствии ТЭА с алкантиолами не реагируют. В диметилформамиде реакция метил- и децилакрилата с алкантиолами проходит и в отсутствие катализатора, но скорость ее в 2 раза ниже скорости реакции RSH с соответствующим моноалкилмалеинатом и примерно в 10 раз ниже скорости собственной реакции в среде этанола.

Скорость реакции моноэфиров малеиновой кислоты с RSH практически не зависит от протонодонорных свойств растворителей и удовлетворительно коррелирует со значениями дипольных моментов растворителей:

$$\lg k = \lg k_0 + 0,433 \mu ; \quad r = 0,992 \quad (2)$$

где $k_0 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ с}$ - константа скорости реакции монодецилового эфира малеиновой кислоты с декантиолом в среде бензола, μ - дипольный момент (Д).

Анализ этих данных показывает, что замещение атома водорода карбоксильной группой в алкилакрilate (моноалкилмалеинат) дезактивирует двойную связь и существенно снижает скорость реакции в среде протонодонорных растворителей. С другой стороны, наличие свободной карбоксильной группы оказалось необходимым условием для осуществления присоединения RSH по двойной связи в среде апротонных растворителей.

Аналогичные результаты получены при взаимодействии алкантиолов с метилакрилатом в бензоле ($k = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ с}$), если в качестве катализатора вместо триэтиламина был взят диэтиламин.

В результате этой реакции получены S-алкилмеркаптопропионовые кислоты:

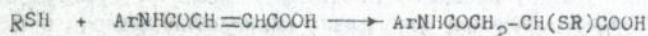


где R = n-C₆H₁₃, n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅ и n-C₁₄H₂₉.

1.2. Взаимодействие *n*-декантиола с моно-*N*-ариламидами малеиновой кислоты

Моно-*N*-ариламиды малеиновой кислоты получают при взаимодействии малеинового ангидрида с ароматическими аминами. Как объект исследования реакционная серия этих соединений взята для того, чтобы на ее примере проследить как изменяется реакционная способность С=С связи при целенаправленном изменении электронной природы заместителей.

Декантиол реагирует с моно-*N*-ариламидами малеиновой кислоты с образованием соответствующих моно-*N*-ариламидов *S*-децилмеркаптоянтранной кислоты:



Ar = C₆H₅, *n*-CH₂C₆H₄, *n*-CH₂OC₆H₄, *n*-BrC₆H₄, *n*-NO₂C₆H₄.

Реакция проходит в среде этилового спирта. В качестве катализатора использовали ТЭА. Скорость реакции и выход аддуктов тем выше, чем больше электроноакцепторные свойства заместителей в *p*-положении ариламиного остатка и изменяется в ряду: NO₂ > Br > H > CH₃ > CH₃O (см. табл. 3).

Таблица 3

Константы скорости реакции декантиола с моноариламидами малеиновой кислоты и выход моноариламидов *S*-децилмеркаптоянтранной кислоты,

X	k · 10 ³ , л ² /моль · с	Выход, %
H	18,7 ± 0,11	85
CH ₃	15,8 ± 0,20	76
CH ₃ O	14,5 ± 0,08	69
Br	24,0 ± 3,32	94
NO ₂	42,0 ± 0,37	99

Тенденция симбатного увеличения *k* с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей (X) проявляется достаточно хорошо и подчиняется уравнению Гаммета

$$\lg k/k_0 = 0,440 \sigma; \quad r = 0,998; \quad \rho_0 = 0,012 \quad (3)$$

Сравнительно небольшие отличия ($\rho = 0,440$) в численных значениях *k* с увеличением констант заместителей Гаммета (σ), по-видимо-

му, можно объяснить низкой мостиковой проводимостью NH-группы, на атоме азота которой по данным расчета по ПДП/2 цепь сопряжения прерывается. При этом, однако, наблюдается некоторая нелинейная зависимость k от $E_{\text{НВМО}}$ и $E_{\text{ВЗМО}}$ (см.рис.3).

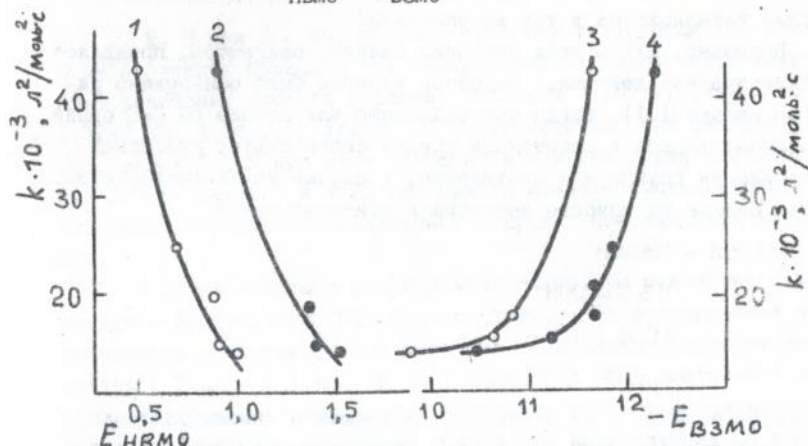
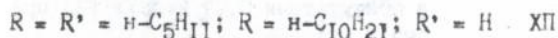


Рис.3. Зависимость констант скорости реакции от значений энергий: а) НВМО, б) ВЗМО, найденных по методам ПДП (1,3), ЧДП (2,4).

1.3. Взаимодействие эфиров малеиновой кислоты с меркаптоуксусной кислотой.

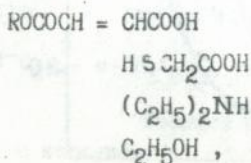
Меркаптоуксусная кислота (МУК) присоединяется по двойной связи производных малеиновой кислоты с образованием моно- и диэфиров S-карбоксиметилмеркаптоянтарной кислоты [13,14]:



Реакция проходит в мягких условиях (температура 292-343 К). В отличие от алкантиолов МУК реагирует с производными малеиновой кислоты даже в отсутствие катализатора, если реакцию проводить в среде полярных протонодонорных растворителей. В бензоле МУК без катализатора по двойной связи не присоединяется. Введение в реакционную среду ТЭА (0,01 моль/л на 1 моль МУК) приводит к взаимодействию моно- и диалкилмалеинов с МУК и в бензоле ($k \cdot 10^4 = 0,70 \pm 0,05$ и $k \cdot 10^4 = 14,6 \pm 0,08$ л/моль·с при 323 К). В

среде этанола добавка 0,005 моль/л ТЭА приводит к увеличению скорости реакции МУК с диалкилмалеинатом в два раза ($k \cdot 10^4 = 1,01 \pm 0,03$ л/моль·с) и в 16 раз ($k \cdot 10^4 = 29,60 \pm 0,08$ л/моль·с) с монодецилмалеинатом, по сравнению с реакцией, проводимой в отсутствие катализатора в тех же условиях.

Возможно, МУК в этих реакциях являясь реагентом, проявляет и каталитическое действие. Подобное явление было обнаружено ранее (см. раздел I.1), когда присоединению алкантизола по С=С связи моноалкилмалеината в апротонных средах способствует свободная карбоксильная группа или диэтиламин, в случае диалкилмалеината. Все эти разные по природе вещества и этиловый спирт:



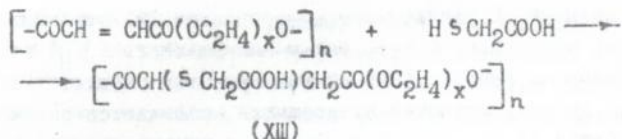
объединяет наличие в их структуре "подвижного" атома водорода, способного образовывать водородные связи и диссоциировать в определенных условиях.

Скорость реакции МУК с моно- и диалкилмалеинатами тем выше, чем больше полярность растворителя, в среде которого проводится реакция, и удовлетворительно ($r = 0,98-0,99$) коррелирует с дипольными моментами растворителей (см. рис.4).



Рис.4. Влияние дипольных моментов μ , D растворителей на скорость реакции (k) меркаптоуксусной кислоты с монодецилмалеинатом (1) и диамилмалеинатом в присутствии 0,01 моль/л ТЭА при 323 К (2).

Из-за ограниченной растворимости реакцию МУК с полиэфирами малеиновой кислоты [15]:



$x = 1, 2, 3$ при $\bar{n} = 45$, удалось провести в среде ДМФА и диоксана. В ДМФА реакция проходит без катализатора и подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Значения $k \cdot 10^3 = 0,75 \pm 0,06$; $1,72 \pm 0,03$; $4,44 \pm 0,05$ л/моль с, соответственно при температуре 303, 323 и 343 К при этом примерно в три раза ниже значений реакций МУК с диалкил- и в 25 раз ниже с моноалкилмалеинатами, что, возможно, обусловлено полимерной природой неперелых соединений.

В среде диоксана неперелые полиэферы реагируют с МУК только в присутствии ТЭА. Причем: удобные для исследований скорости реакции достигаются при довольно высокой концентрации катализатора (ТЭА = 0,1 моль/л на 1 моль МУК). При постоянной концентрации ТЭА реакция подчиняется уравнению второго порядка. Однако, эта закономерность не совсем обычна. Во всех случаях на анаморфозах кинетических кривых (см. рис. 5) четко проявляется излом,

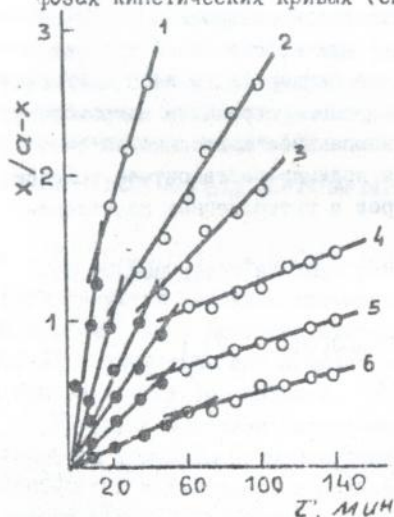


Рис. 5. Анаморфозы кинетических кривых реакции МУК с полиэфиром малеиновой кислоты и диэтиленгликоля в диоксане при концентрациях ТЭА, моль/л: 0,15 (1); 0,10 (2); 0,08 (3); 0,06 (4); 0,04 (5); 0,02 (6). $T = 323$ К.

свидетельствующий о резком уменьшении скорости реакции после достижения определенной степени превращения (25-60%) двойных связей. Каждая кривая состоит из двух частей - начальной (k_I), описывающей быстрый, и завершающей (k_{II}), описывающей более медлен-

ный этапы реакций. С увеличением концентрации ТЭА увеличиваются скорости как начального (k_I), так и завершающего (k_{II}) этапов реакции. Излом на кинетических кривых при этом смещается в область более высоких степеней превращения, сближаются значения k_I и k_{II} (табл.4).

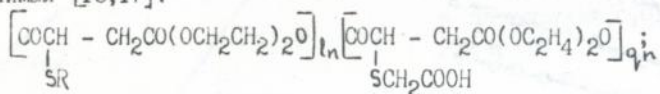
Таблица 4

Константы скорости реакции полиэфигов малеиновой кислоты с меркаптоуксусной кислотой в диоксане при различных концентрациях ТЭА. Температура 323 К, $[MUK] = 0,2$ моль/л

ТЭА, моль/л	k_I , л/моль·с	k_{II} , л/моль·с
0,02	$(5,20 \pm 0,02) 10^{-4}$	$(2,08 \pm 0,05) 10^{-4}$
0,04	$(1,19 \pm 0,06) 10^{-3}$	$(4,27 \pm 0,03) 10^{-4}$
0,06	$(1,60 \pm 0,04) 10^{-3}$	$(6,54 \pm 0,06) 10^{-4}$
0,08	$(2,41 \pm 0,05) 10^{-3}$	$(8,33 \pm 0,04) 10^{-4}$
0,10	$(3,47 \pm 0,03) 10^{-3}$	$(1,66 \pm 0,03) 10^{-3}$
0,15	$(6,04 \pm 0,07) 10^{-3}$	$(4,00 \pm 0,07) 10^{-3}$

Из температурной зависимости k_I и k_{II} , выраженной в координатах уравнения Аррениуса, следует, что после завершения начального этапа реакции ($E_I = 19,5$ кДж/моль) для ее окончания требуется преодолеть значительный энергетический барьер ($E_{II} = 44,8$ кДж/моль), обусловленный, по-видимому, конформационным переходом макромолекул полиэфигов из развернутого в более компактное состояние за счет изменения (ухудшения) взаимодействия полимер-растворитель вследствие превращения нейтральных полиэфигов в гетероцепные полиэлектролиты.

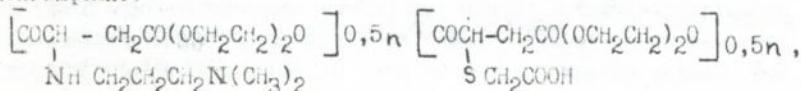
Эта реакция использована нами для синтеза гетероцепных полимеров [16,17]:



(XIV)

$\bar{n} = 45$, $l = q = 0,5$; $R = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$.

Полиамфолит:



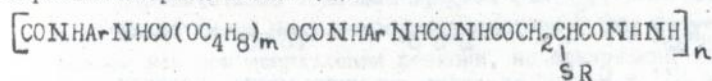
(XV)

полученный последовательным присоединением диметиламинопропил-амина-1,3 и МУК по С=C связям непредельного полиэфира, хорошо растворяется в воде. Его растворы обладают высокими смазочными свойствами. Так, испытания 1 %-ного водного раствора полиамфолита ХУ на машинах трения показало необычное уменьшение коэффициента трения до $f = 0,0003$ при давлении 18 МПа и незначительном изменении силы трения - от 0,42 до 0,72 Н/см². Такое аномальное низкое значение коэффициента трения аналогично эффекту Гарди-Ахматова и обусловлено, по-видимому, образованием на поверхности трущихся деталей ориентированных неравновесных пленок, стабилизирующихся трением [18].

С другой стороны, присоединение МУК, алкантиолов, аминов по активированных С=C связях непредельных полиэфиров дает широкие возможности для химической модификации полимеров.

1.4. Производные S-алкилмеркаптоянтарных кислот в синтезе полиуретанов

Полиуретаны являются пленкообразующими полимерами, на основе которых выпускают наиболее качественные искусственные кожи и др. эластичные плочные материалы. Как правило, полиуретаны получают взаимодействием макродиизоцианатов с мономерами-удлинителями. Нами показано, что в качестве таких удлинителей могут быть использованы дигидразиды S-алкилмеркаптоянтарных кислот [19-22]. Полиуретан-семикарбазиды (ПУСК) полученные на основе дигидразидов S-алкилмеркаптоянтарных кислот (II):

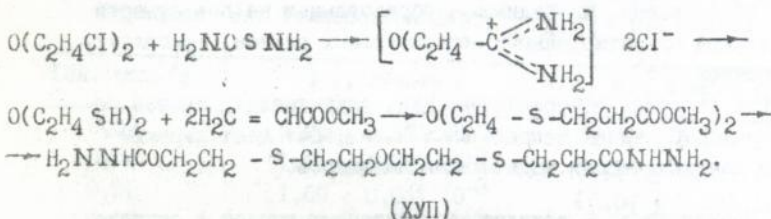


Ar = C₆H₄CH₂C₆H₄; R = n-C₄H₉ + n-C₁₂H₂₅; M = 60000-70000, характеризуются высокими прочностными свойствами ($\delta = 395 - 550$ кгс/см²) и по величине относительного удлинения ($\epsilon = 1000 - 1500$ %) значительно превосходят аналогичные полимеры, полученные на основе других удлинителей.

Наряду с высокими физико-механическими свойствами ПУСК ХУ отличаются хорошей растворимостью в органических растворителях и способностью к гидролизу в разбавленных растворах серной кислоты и едкого натра. Они полностью разлагаются при ультрафиолетовом облучении (лампа ПРК-2) в течение 10-15 суток.

Наоборот, высокопрочные, устойчивые к гидролизу и облучению ПУСК:

$-\text{CONH}-\text{Ar}-\text{NHCO}-\text{Ar}-\text{CONH}-\text{Ar}-\text{NHCONHNHCOCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$
 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHNH}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Alk} = \text{O}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$
 $\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ $\text{COOC}_4\text{H}_8\text{CO}$ образуются, если в качестве удлинителя использовать дигидразид 1,5-диэтиленоксид- S , S' -бисмеркаптопропионовой кислоты, специально полученный взаимодействием 1,5-дитиодидиэтиленгликоля с метиловым эфиром акриловой кислоты по схеме:



Использование в качестве удлинителя дигидразида S -карбоксиметилмеркаптоянтарной кислоты $\text{H}_2\text{NHNHCOCH}_2\text{CH}(\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH})\text{CONHNH}_2$ позволяет осуществлять синтеза ПУСК в воднодисперсионной среде. По свойствам ПУСК на его основе приближаются к ПУСК (XV), но еще легче (за 8-10 суток) разрушаются при ультрафиолетовом облучении и пригодны для создания на их основе "саморазрушающихся" полимерных материалов (пленок).

Некоторые производные S -алкилмеркаптоянтарных кислот:



где $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{R} = \text{H}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{R}'' = \text{H}$;
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ обладают высокими моюще-диспергирующими свойствами и при концентрации 1,5 % в масле М-II дают I балл ПЗВ (ГОСТ 5726-53) и повышают диспергирующие свойства до $\text{DC} = 50, 55$ и 60 , соответственно, т.е. являются моюще-диспергирующими присадками среднего качества.

Глава 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕИНОВОЙ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТ С АМИНАМИ

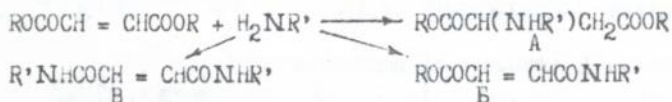
Присоединение аминов по активированной двойной связи является наиболее характерной реакцией α, β -непредельных соединений с активированной $\text{C}=\text{C}$ связью. Довольно полно эта реакция изучена на примере присоединения аминов по $\text{C}=\text{C}$ связи акрилонитрила (цианэтилирование). Меньше изучены в этой реакции эфиры и амиды акрило-

вой кислоты. Практически отсутствуют данные систематических исследований реакции аминов с производными малеиновой и фумаровой кислот, хотя некоторые продукты этой реакции описаны в патентной литературе как ПАВ, смачиватели, ингибиторы коррозии. Синтез этих ПАВ почти исключительно базируется на присоединении высших первичных алифатических аминов по C=C связи диэтилового эфира малеиновой кислоты. Таким образом в молекулу ПАВ вводится большой (C₁₂ + C₂₀) углеводородный радикал.

Высшие алкиламины относятся к малодоступному сырью, получают по сложной технологии и использовать их для синтеза новых ПАВ не перспективно. К решению этой задачи мы подошли с другой стороны - для синтеза ПАВ использовали моно- и диэфиры малеиновой кислоты уже содержащие большие углеводородные радикалы и присоединяли к ним доступные низкомолекулярные аминоксоединения [23-28].

2.1. Взаимодействие диэфиров малеиновой кислоты с моноэтаноламином, пиперидином и морфолином

Наличие трех реакционных центров в молекуле диалкилмалеинов предполагает образование продуктов присоединения аминов по C=C связи (A), моно (B) и диамидов (B):

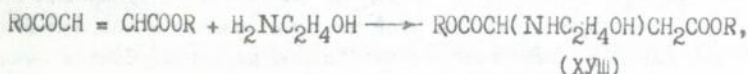


Отрицательные тепловые эффекты (ΔH_p), рассчитанные по аддитивной схеме Полинга, свидетельствуют, что могут быть реализованы все три направления реакции, но образование аддукта A ($\Delta H_p = -46,0$ кДж/моль) примерно в 2 и 4 раза энергетически более выгодно, чем образование моно- ($\Delta H_p = -12,1$ кДж/моль) и диамида ($\Delta H_p = -24,2$ кДж/моль).

Однако, судить о преимуществе протекания реакции в одном из трех возможных направлений по ΔH_p можно только с определенным приближением, допуская, что изменение энтропии (ΔS) при этом незначительно, либо, что энтропийные члены ($T\Delta S$) в равенстве $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ΔG - изменение свободной энергии) для всех трех процессов близки. Согласно Кальве и Прата таким образом могут сравниваться близкие процессы, если они экзотермичны, проходят при невысоких температурах и ведут к уменьшению числа молекул в реакционной среде.

Термохимические исследования показали, что тепловые эффекты

(ΔH_3) присоединения моноэтаноламина (МЭА) по С=C связи диалкилмалеинатов



где R = n-C₂H₅ + n-C₁₀H₂₁, близки к расчетным (см. табл. 5)

Таблица 5

Теплоты присоединения моноэтаноламина по С=C связи диоктилмалеината (Q), теплоты сольватации исходных реагентов (Q₁ и Q₂) и продукта реакции - диоктилового эфира N(2-гидроксиэтил)аминоянтарной кислоты (Q₃). Тепловые эффекты реакции (ΔH_3) в различных растворителях.

Растворитель	Q, кДж/моль	Q ₁ , кДж/моль	Q ₂ , кДж/моль	Q ₃ , кДж/моль	ΔH_3 , кДж/моль
Пиридин	-53,4±0,2	5,27	3,26	-4,01	-41,8
ДМФА	-60,0±0,3	5,63	5,83	5,23	-53,7
ТГФ	-61,0±0,35	2,13	5,76	2,83	-53,5
Диоксан	-55,3±0,4	6,48	5,68	8,4	-53,2
Этанол	-56,8±0,3	0,69	7,93	5,39	-53,6
Нитрометан	-47,7±0,38	4,41	7,17	8,78	-44,8

Значения ΔH_3 находили из выражения

$$\Delta H_3 = Q + Q_1 + Q_2 - Q_3 \quad (18)$$

По-видимому, реакции присоединения МЭА по С=C связи предшествует взаимодействию исходных реагентов с растворителем (сольватация), что благоприятствует реализации термодинамически наиболее выгодного направления реакции, затрудняет превращение диалкилмалеинатов в диалкилфумараты, способствует поляризации химических связей (С=C и N-H) и стабилизирует промежуточные соединения.

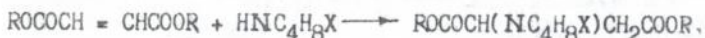
Теплоты взаимодействия диалкилмалеинатов и МЭА с неполярными растворителями (гексан, бензол, толуол) незначительны (< 1 кДж/моль). В среде этих растворителей присоединение МЭА по С=C связи проходит очень медленно. Скорость реакции изменяется в ряду: диоксан > этанол >> толуол > бензол. Образование смеси моно- и ди- N(2-гидроксиэтил)амидов (Б и В) фумаровой кислоты имеет место, когда реакция проводится без растворителя.

Присоединение МЭА по С=C связи диалкилмалеинатов в этаноле подчиняется уравнению третьего порядка

$$W = k [\text{CH}=\text{CH}] [\text{RNH}_2]^2 \quad (19)$$

и скорость реакции (W) практически не зависит от длины углеводородных радикалов диалкилмалеината. Температурная зависимость констант скорости реакции ($k \cdot 10^3 = 3,65 \pm 0,12; 4,66 \pm 0,08; 8,30 \pm 0,10 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$, соответственно при 293, 303 и 323 К) подчиняется уравнению Аррениуса. Энергия активации равна $24,6 \pm 0,8 \text{ кДж/моль}$.

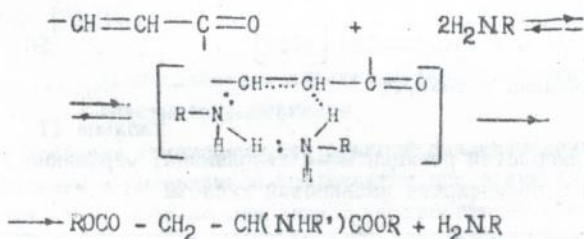
Диэтаноламин и диэтиламин в аналогичных условиях по С=С связи диалкилмалеинатов не присоединяется. Реакция с пиперидином и морфолином



(XIX)

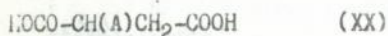
где $R = n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, $X = \text{O}$ и $X = \text{CH}_2$,

проходит медленнее. Процесс, как и в случае МЭА, описывается уравнением третьего порядка (19); первый по диалкилмалеинату и второй по амину. Его механизм может быть представлен следующей схемой



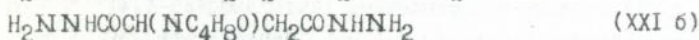
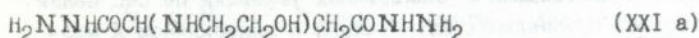
Такое представление о механизме реакции согласуется с удовлетворительной корреляцией констант скоростей реакций ($k = 3,65 \cdot 10^{-3}, 3,5 \cdot 10^{-4}$ и $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/\text{моль}^2$ в спирте при 298 К) с величиной зарядов на атомах азота ($q_{\text{N}} = -0,254; -0,211$ и $-0,186$) моноэтанол-амина, пиперидина и морфолина, найденных по методу ЧДЛ. На реакцию мало влияет основность аминов ($\text{p}K_{\text{a}} = 10,93; 9,50; 8,89; 11,22$ и $8,70$, соответственно для диэтиламина, моноэтанол-амин, диэтанол-амин, пиперидина и морфолина) и она больше зависит от стерических факторов.

При гидролизе XVIII и XIX получены N-замещенные аминокантар-ные кислоты:

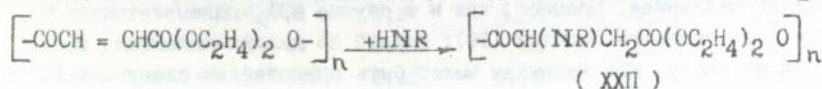


A	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}
$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$2,08 \pm 0,02$	$3,67 \pm 0,02$	$9,71 \pm 0,03$
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	$2,84 \pm 0,01$	$4,99 \pm 0,02$	$8,87 \pm 0,02$
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$	$2,81 \pm 0,02$	$4,87 \pm 0,01$	$11,20 \pm 0,03$

Реакцией с гидразингидратом получены дигидразиды:



XXI получены нами также и при обработке гидразингидратом полимерных эфиров N-замещенных аминокантарных кислот и диэтиленгликоля [29]:



Реакция проводится в среде ДМФА и подчиняется уравнению второго порядка:

$$W = k [\text{HC}=\text{CH}] [\text{HNR}] \quad (20)$$

Значения k приведены в табл. II

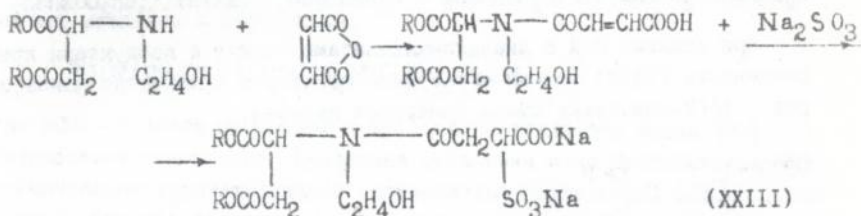
Таблица II

Константы скоростей реакции моноэтанолamina, морфолина и пиперидина с полиэфирами малеиновой кислоты

T, K	k, л/моль · с		
	МЭА	пиперидин	морфолин
303	$(4,47 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(3,10 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	$(1,26 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$
323	$(1,17 \pm 0,06) \cdot 10^{-1}$	$(2,57 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$(1,05 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$
343	$(2,75 \pm 0,09) \cdot 10^{-1}$	$(2,10 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$	$(7,76 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
363	$(4,57 \pm 0,12) \cdot 10$	$1,15 \pm 0,06$	$(4,2 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$
383	$(1,00 \pm 0,07) \cdot 10^2$	$5,37 \pm 0,04$	$(1,86 \pm 0,13) \cdot 10^{-1}$
403	$(1,82 \pm 0,11) \cdot 10^3$	$(2,34 \pm 0,04) \cdot 10$	$(7,60 \pm 0,07) \cdot 10^{-1}$

Энергия активации $E=37,7; 88,5$ и $90,8$ кДж/моль соответственно для реакции полималеината с МЭА, пиперидином и морфолином.

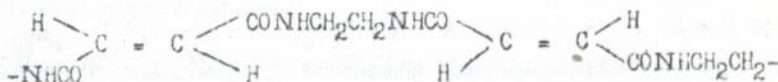
Дигидрази́ды морфолино- и пиперидиноянта́рной (XXI) кислоты использованы в качестве мономеров (удлинителей). На их основе получены новые полуретаны, содержащие боковые катионактивные ($\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$, NC_5H_{10}) группы и обладающие высокими физико-механическими свойствами [30]. Солянокислые соли диэфиров N(2-гидроксиэтил)аминоянта́рной кислоты (XVIII) и продукты их дальнейших превращений:



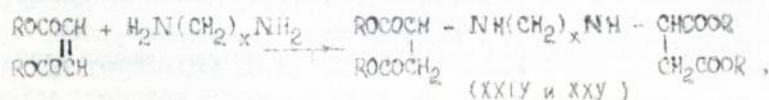
диалкиласпарагатульфосу́кционаты (XXIII), где $\text{R} = \text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{C}_8\text{-I}_2\text{H}_{17-25}$, оказались эффективными антистатиками в производстве светочувствительных кино-фотоматериалов [31, 32], а также положительно проявили себя в составах для мелования бумаги и композициях краски для глубокой или флексографической печати [33, 34].

2.2. Взаимодействие диалкилмалеинатов с этилен- и 1,6-гексаметилендиамином

Основные закономерности реакций диалкилмалеинатов с МЭА, морфолином и пиперидином соблюдаются при взаимодействии их с диаминами. Так, в среде неполярных растворителей (бензол, толуол при кипении) этилендиамин (ЭДА) с диалкилмалеинатами вступает в реакцию поликонденсации с почти количественным образованием непредельных полиамидных смол:



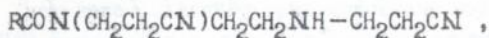
В среде полярных органических растворителей ЭДА и гексаметилендиамин присоединяются по $\text{C}=\text{C}$ связи с образованием тетраэфиров 1,2-этилен- и 1,6-гексаметилен- N, N'-бисаминоянта́рной кислоты:



ной связи наиболее доступного из α, β -непредельных соединений - нитрила акриловой кислоты мы использовали для получения N, N'-ди(2-цианэтил)этилендиамина (ЦЭДА):



На основе ЦЭДА создан новый высокоэффективный ингибитор коррозии черных металлов - Нефтехим-3:



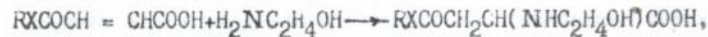
где RCO - остаток олеиновой и др. кислот таллового масла [37]. Разработана технология. Построена установка и на Дрогобычском НПЗ организовано крупнотоннажное производство Нефтехима-3 (25 тыс. тонн в год). Широкое применение Нефтехима на нефтепромыслах Западной Сибири, Татарии, Башкирии и др. регионах позволило СССР отказаться от закупки ингибиторов коррозии по импорту, и дало экономический эффект 19,9 млн. рублей в 1990 г.

Для обеспечения производства Нефтехима-3 аминным сырьем по разработанной нами технологии на Калужском ПО "Хлорвинил" построена установка и организовано производство 2,5 тысяч тонн в год ЦЭДА.

На основе ЦЭДА получены новые ингибиторы коррозии [38] и высокоэффективные сукцинимидные присадки к моторным маслам [39].

2.3. Взаимодействие моноэфиров и моноамидов малеиновой кислоты с моностаноламином

Моноэфиры и моноамиды являются наиболее доступными производными малеиновой кислоты. Связь C=C в этих соединениях активирована и легко присоединяет нуклеофильные агенты. Эта реакция использована нами для синтеза моноэфиров и моноамидов N(2-гидроксиэтил)аминоянтарной кислоты:



где R = $CH_3-C_6H_{13}$, $n-C_8H_{17}$, $n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$ при X = O (XXXI) и R = $n-C_4H_9$, $n-C_8H_{17}$, $n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$, C_6H_5 , $CH_3C_6H_4$, $CH_3OC_6H_5$, BrC_6H_4 и $O_2NC_6H_4$ при X = NH (XXXII).

Реакция моноэфиров с МЭА проходит в среде этилового спирта уже при температуре 20-25 °С. Для получения моноалкид- и моноариламидов требуется продолжительное (до 10 часов) нагревание до кипения.

ния реакционной смеси. Во всех случаях требуется добавка эквивалентного количества триэтиламина.

При полном гидролизе моноэфиров XXXП образуется только один продукт - N(2-гидроксиэтил)аминоянтарная кислота, взаимодействие с гидразингидратом дает моногидразид N(2-гидроксиэтил)аминоянтарной кислоты $H_2NHNHCOCH_2CH(NHC_2H_4OH)COOH$.

Таким образом, присоединение моноэтаноламина, морфолина, пиперидина по активированной двойной связи производных малеиновой кислоты, содержащих большие углеводородные радикалы, является удобным способом получения катионных, анионных и амфотерных ПАВ. Изучены закономерности их синтеза и коллоидно-химические свойства в водных растворах. Некоторые из этих ПАВ являются эффективными антистатиками для производства светочувствительных кинофотоматериалов, ингибиторами коррозии.

Глава 3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Производные S-алкилмеркаптоянтарных (АМЯК, IIIв-ж), S-алкилмеркаптопропионовых (АМПК, Ха-д), диэфиров (аспартаты, ХУIIIб-д) и моноалкиламида (аспарагины, ХХХIIIб-д) N(2-гидроксиэтил)аминоянтарной кислот, описанные в предыдущих главах и содержащие более 6 атомов углерода в радикалах, по структуре относятся к коллоидным поверхностно-активным веществам. Представляло интерес выяснить место АМПК, АМЯК, аспартатов и аспарагинов в коллоидной химии ПАВ и те особенности, которые вносит их сложное (по сравнению с обычными ПАВ) строение в физико-химические свойства ПАВ.

3.1. Поверхностная активность и мицеллообразование производных АМЯК, АМПК и N(2-гидроксиэтил)аминоянтарной кислот

Калиевые соли АМЯК (IIIв-ж), АМПК (Ха-д), хлоргидраты аспартатов (ХУIIIб-д) и натриевые соли аспарагинов (ХХХIIIб-д) хорошо растворяются в воде и снижают поверхностное натяжение (σ) растворов на границе с воздухом до 30 мН/м. Изотермы поверхностного натяжения этих ПАВ имеют обычный вид (см.рис.с).

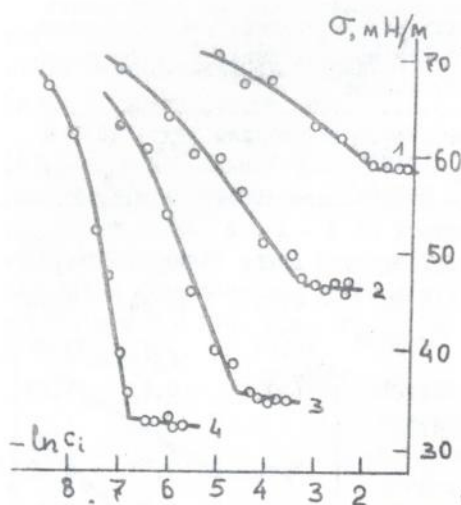


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения натриевых солей S-октил- (1), S-децил- (2), S-додecil (3), S-тетрадецилмеркаптопирюварных кислот (4) на границе раздела водный раствор - воздух при 298 ± 1 К.

По изломам на изотермах поверхностного натяжения находили т.н. критические концентрации мицеллообразования ККМ или c_c , после которых достигается насыщение адсорбционных слоев на поверхности раствора, σ принимает минимальное для данного ПАВ значение и дальнейшее увеличение концентрации (c_i) ведет к ассоциации молекул ПАВ в мицеллы. Для полученных производных меркапто- и аминоктарных кислот III, X, XVIII и XXXIII характерна обычная закономерность - чем больше углеводородный радикал, тем ниже ККМ (см. табл. 7).

Поскольку все свойства ПАВ зависят от концентрации в растворах, то ККМ, найденная при 298 К в водных растворах (стандартные условия) рассматривается как та постоянная величина константа равновесия, при которой другие физико-химические свойства ПАВ становятся характеристическими и будут обозначаться нижним индексом "к" (c_k , σ_k , Γ_k , \mathcal{G}_k и т.д.). Значения этих параметров при ККМ в стандартных условиях постоянны для каждого индивидуального ПАВ и определяются только его химическим строением.

На примере аспарататов XIII нами показано [40] (см. рис. 7), что зависимость σ_k от числа метиленовых групп в радикалах проходит через минимум (в области $R = C_{12}H_{25}-C_{14}H_{29}$) и резко увеличивается при дальнейшем увеличении гидрофобности.

Вероятно природа этого минимума обусловлена таким соотношением гидрофильной и гидрофобной частей молекул ПАВ, при котором достигается наибольшая склонность ПАВ к адсорбции и максимальное заполнение поверхностного адсорбционного слоя. При дальнейшем

Таблица 7

Коллоидно-химические свойства калиевых солей S-алкилиеркапто-
янтарных (III) и натриевых солей моноалкилаамидов N(2-гидрок-
ксиэтил)аминоянтарной (XXXIII) кислот

R	σ_k , мН/м	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^6$, моль/м ²	$\Gamma_{\text{ККМ}} \cdot 10^6$, моль/м ²	$q_k \cdot 10^4$, Дж/моль	ККМ, моль/м ³	ВИБ
III. R-S-CH(COOK)CH ₂ COOK						
n-C ₈ H ₁₇	59,0	1,71	1,68	1,07	39,63	7,11
n-C ₁₀ H ₂₁	36,5	3,10	2,99	4,63	16,24	8,89
n-C ₁₂ H ₂₅	36,0	7,13	7,06	46,24	3,82	10,67
n-C ₁₄ H ₂₉	33,0	11,52	11,38	447,56	0,63	14,39
XXXIII. RNHCOCH ₂ CH(NHC ₂ H ₄ OH)COONa						
n-C ₆ H ₁₃	35,5	4,46	4,36	13,97	7,91	6,92
n-C ₈ H ₁₇	31,7	6,65	6,59	42,24	3,90	9,24
n-C ₁₀ H ₂₁	34,5	5,17	4,63	15,62	0,89	11,51
n-C ₁₂ H ₂₅	36,2	2,85	2,20	27,94	0,25	13,83

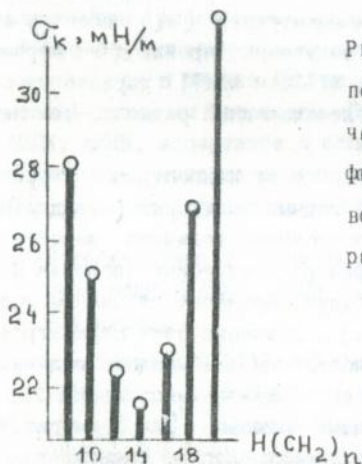


Рис. 7. Зависимость минимального
поверхностного натяжения (σ_k) от
числа атомов углерода (n) в гидро-
фобных радикалах молекул хлористого
водородных солей эфиров N(2-гид-
роксиэтил)аминоянтарной кислоты.

увеличении гидрофобности (R = C₁₆H₃₃ - C₂₂H₄₃) более выгодной тер-
модинамически становится ассоциация молекул ПАВ в мицеллы - про-
цесс мицеллообразования превалирует над адсорбцией и начинается
при более низких концентрациях (ККМ), когда адсорбционный слой
еще не полностью заполнен.

Аналогичное явление обнаружено нами при исследовании и аспагинов (XXXIII) [4] и, по-видимому, свойственно другим ПАВ, но из-за ограниченной растворимости высокомолекулярных гомологов ($n > 16$) обнаружено не было.

В результате дальнейших исследований нами показано (см. рис. (8)), что максимальная адсорбция ($\Gamma_{\text{макс}}$), найденная графическим решением уравнения Шизковского $\theta = \sigma_0 - \sigma_0 VI (C/A + I)$, где $\Gamma_{\text{макс}} = \sigma_0 V/RT$, а $I/A = k$ из уравнения Ленгмюра; σ_0 - поверхностное натяжение воды, примерно равна той двумерной концентрации ПАВ в адсорбционном мономолекулярном слое, которая достигается при $c = \text{ККМ}$, т.е. $\Gamma_{\text{макс}} = \Gamma_{\text{ккм}}$ (7).

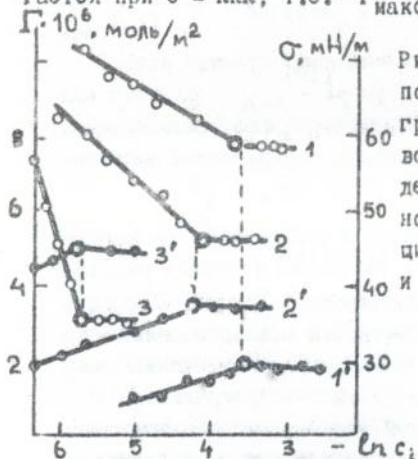


Рис. 8. Сопоставление изотерм поверхностного натяжения на границе раздела водный раствор-воздух калиевых солей октил- (1), децил- (2), додецилмеркаптурбионовых кислот и соответствующие им изотермы адсорбции (Γ , 2 и 3).

Результаты, подтверждающие это равенство получены и при аналитическом решении уравнения Ленгмюра, если вместо текущей концентрации (c_i) подставить в него значения ККМ (c):

$$\Gamma_{\text{ккм}} = \Gamma_{\text{макс}} k c / k c + I \quad (8)$$

Из сопоставления уравнения Гиббса и Ленгмюра найдено, что поверхностная активность (σ_k) пропорциональна $\Gamma_{\text{ккм}}$ и обратно пропорциональна ККМ:

$$\sigma_k = 2\Gamma_{\text{макс}} / \text{ККМ} \quad (9)$$

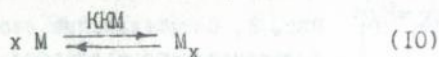
Таким образом, по поверхностно-активным свойствам (табл. 7) производные меркапто- и аминокетарных кислот, полученные нуклеофильным присоединением алкантиолов и аминов по двойной связи производных акриловой и малеиновой кислот, принципиально

не отличаются от ПАВ иного химического строения.

3.2. Принцип линейности свободных энергий в процессе мицеллообразования

Важнейшим свойством коллоидных ПАВ является способность образовывать в растворах мицеллы при $c_1 = КМ$. Величина $КМ$ для каждого индивидуального ПАВ постоянна и определяется его химическим строением.

Согласно общепринятым представлениям мицеллообразование является химическим равновесием между молекулярно-дисперсным и мицеллярно-ассоциированным состояниями ПАВ в растворе:



Из термодинамики известно, что всякое химическое равновесие, выраженное через константу равновесия ($КМ$), определяется изменением свободной энергии (ΔG):

$$- \Delta G = RT \ln c, \quad (11)$$

(в нашем случае - свободной энергии мицеллообразования). Исходя из этих известных представлений и рассматривая гомологический ряд ПАВ как "реакционную серию", мы на примере гомологических рядов АМЯК (Ш), АМПК (Х), аспартатов (ХУШ) и аспарагинов (ХХХШ) показали, что изменение свободной энергии мицеллообразования во всем гомологическом ряду удвлетворительно описывается следующим уравнением:

$$\lg c_{n+a}/c_a = 1/RT (\Delta G_{n+a} - \Delta G_a), \quad (12)$$

где c_a и c_{n+a} - $КМ$ любых двух членов данного гомологического ряда ПАВ, содержащих a и $n+a$ метиленовых групп в гидрофобных радикалах.

Если разность $\Delta G_{n+a} - \Delta G_a = \Delta\Delta G$, где $\Delta\Delta G$ - изменение свободной энергии мицеллообразования, вызванное изменением длины радикала на одну метиленовую группу, то изменение свободных энергий мицеллообразования в каждом гомологическом ряду можно записать следующим образом:

$$\lg c_{n+a}/c_a = 1/RT \Delta\Delta G n \quad (13)$$

Сравнивая два гомологических ряда или, проще, два гомолога разных ПАВ, содержащих равное количество метиленовых групп в радикалах, можно записать:

$$\Delta \Delta G = 1/\rho \Delta \Delta G' \quad (14)$$

или, что для дальнейших рассуждений удобнее представить как

$$\rho (I_g c_{n+a} - I_g c_a) = I_g c'_{n+a} - I_g c'_a, \quad (15)$$

где ρ - коэффициент пропорциональности или константа гидрофобности.

Если принять один гомологический ряд ПАВ за эталон и записать для него $I_g c'_{n+a} - I_g c'_a = \alpha n$, то соотношением (15) примет окончательный вид уравнения Гаммета-Тафта:

$$I_g c_{n+a}/c_a = \alpha \rho n \quad (16)$$

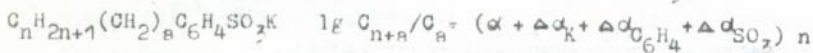
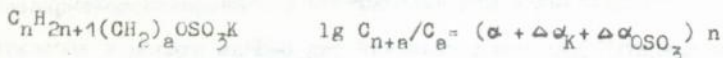
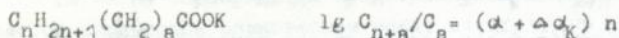
широко применяющегося в физической органической химии для корреляции констант скоростей (равновесий) реакции с химическим строением реагирующих веществ и отражающего линейное изменение свободных энергий, в том числе мицеллообразования (ЛСЭМ) в данном гомологическом ряду ПАВ.

Для подтверждения справедливости применения ЛСЭМ в коллоидной химии ПАВ нами обработано по выше приведенной схеме большое количество экспериментальных данных из отечественной и зарубежной периодической, обзорной и справочной литературы. В качестве эталона взят гомологический ряд натриевых солей (мыл) жирных кислот, ЛСЭМ которых определены в стандартных условиях. В результате выполненных расчетов найдено, что вкладу одной метиленовой группы в свободную энергию мицеллообразования соответствует $\alpha = -0,260$. Расчеты с использованием $\alpha = -0,260$ показали, что процессы мицеллообразования всех индивидуальных ПАВ не зависимо от их химического строения подчиняются ЛСЭМ [42-45].

Корреляционные уравнения (16) различных гомологических рядов ПАВ отличаются между собой только различными значениями константы ρ , которые характеризуют смещения равновесий между мицеллярными и молекулярно-дисперсными состояниями ПАВ в водных растворах, вызванные структурными отличиями данных гомологических рядов от принятого за эталон гомологического ряда мыл жирных кислот. Для гомологических рядов АНАК (III), АМПК (X), аспаргатов (XVII) и аспарагинов (XXXIII) $\rho = 0,800; 0,889; 1,110$ и $1,159$ со-

ответственно.

Для определения вклада структурных отличия ($\Delta\alpha_j$) данного гомологического ряда в свободную энергию мицеллообразования необходимо предположить, что всякое ПАВ является членом принятого за эталон гомологического ряда мыл жирных кислот. Тогда, если для мыл жирных кислот $C_nH_{2n+1}(CH_2)_nCOONa$ $lg C_{n+n}/C_n = \alpha_n$, то для ПАВ иного химического строения ЛСЭМ будет выглядеть иначе, например:



и в общем виде:



Значения $\Delta\alpha_j$ наиболее распространенных структурных отличий ПАВ (см. табл. 8) вычислены на основе литературных и собственных экспериментальных данных.

Таблица 8

Значения вклада ($\Delta\alpha_j$) в свободную энергию мицеллообразования наиболее распространенных структурных отличий (j) молекул ПАВ

ρ	$\Delta\alpha_j$	
	j	значение
1,115	K	-0,030
1,134	OSO ₃	-0,035
1,154	SO ₃	-0,040
0,760	C ₆ H ₄	+0,100
1,750	N(CH ₃) ₂	-0,195
1,942	N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-0,034

Для гомологических рядов АМЛС и АМЛК уравнение имеет следующий вид [46, 47]:

$$\rho \alpha = -0,270 + \Delta\alpha_K + \Delta\alpha_j$$

$$\alpha\rho = -0,260 + \Delta\alpha_K + \Delta\alpha_S + \Delta\alpha_{\text{COOK}}$$

где $\Delta\alpha_S = 0,058$; $\Delta\alpha_{\text{COOK}} = 0,023$ - вклад в свободную энергию мицеллообразования атома серы и второй карбоксильной группы. Положительные значения $\Delta\alpha_S$ и $\Delta\alpha_{\text{COOK}}$ свидетельствуют, что введение атома серы и карбоксилатной группы снижает гидрофобность ПАВ. Дальнейшее развитие приведенных выше представлений показало, что в аддитивное выражение (17) могут быть введены инкременты и др. факторов, влияющих на КМ. На примере нормальных первичных алкилсульфонатов $C_nH_{2n+1}(CH_2)_aSO_3Na$ установлено [48,49], что с повышением температуры уменьшается ρ - ПАВ становятся более гидрофильными. Такое изменение гидрофобности (ρ) может быть выражено введением в уравнение (17) инкремента температуры ($\Delta\alpha_t$), характеризующего влияние температуры на процесс мицеллообразования алкилсульфонатов натрия в воде:

$$\lg C_{n+n}/C_n = (\alpha + \Delta\alpha_{SO_3} + \Delta\alpha_t) \cdot n \quad (18)$$

или, что то же самое $\alpha\rho_t = \alpha + \Delta\alpha_{SO_3} + \Delta\alpha_t$. Значения ρ_t и $\Delta\alpha_t$ (см. табл.9) не универсальны, а характерны только для гомологического ряда алкилсульфонатов натрия.

Таблица 9

Вклад температуры в свободную энергию мицеллообразования алкилсульфонатов натрия

T, K	ρ_t	$\Delta\alpha_t$	T, K	ρ_t	$\Delta\alpha_t$
273	1,270	-0,028	333	1,054	0,032
283	1,230	-0,013	348	1,000	0,046
293	1,195	-0,004	363	0,142	0,061
298	1,180	0,000	378	0,900	0,070
318	1,109	0,0018	-	-	-

Таким образом, ЛСЭМ позволяет термодинамически оценивать количественно зависимость мицеллообразования от химического строения ПАВ. КМ в этом процессе является результирующей сложных соотношений противоположно направленных сил гидрофобных, электростатических, сольватационных и др. слабых взаимодействий. Многие авторы пытаются оценить и само соотношение между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы ПАВ, найти т.н. гидрофильно-

липофильный баланс (ГЛБ).

ГЛБ является наиболее распространенной характеристикой ПАВ. Ею пользуются при подборе ПАВ для решения конкретных технологических задач. Известно много способов оценки ГЛБ. Наибольшее признание получил способ, первоначально предложенный Гриффинам. В его основе заложена стабилизирующая способность неионных ПАВ, которую оценивают по относительной устойчивости образованных ими прямых эмульсий. В настоящее время для оценки ГЛБ ПАВ используют газо-жидкостную хроматографию, позволяющую находить т.н. индексы полярности (PI) или индексы гидрофильности (HI), из значений которых рассчитывают ГЛБ, например, по следующим уравнениям:

$$PI = 4,7I \text{ ГЛБ} + 33,2; \quad \text{ГЛБ} = \frac{E}{5}; \quad \text{ГЛБ} = \frac{E \cdot HI}{5} \text{ и др.,}$$

где E - содержание оксигильных звеньев в гидрофильной группе неионных ПАВ.

Найденное таким образом ГЛБ позволяет оценивать многокомпонентную коллоидную систему (эмульсию) в целом, но не отражает соотношение гидрофильной и гидрофобной частей в молекуле каждого индивидуального ПАВ. Для этого нужен иной подход.

Кругляков и Корецкий считают, что в основу ГЛБ (в их терминологии гидрофильно-олефильное соотношение, ГОС) могут быть заложены различные, но характерные для всех ПАВ свойства, которые имеют строгий физический смысл и определяются элементарным составом и химическим строением их молекул. Наиболее полно этим требованиям отвечает КМ.

Возвращаясь к уравнению (16), в котором константа гидрофобности ρ характеризует смещение равновесия в процессе мицеллообразования, вызванное отличиями в соотношении гетерополярных частей молекул в гомологическом ряду данного ПАВ от аналогичных параметров гомологического ряда мыл жирных кислот, приходим к выводу, что внутримолекулярный гидрофильно-липофильный баланс (ВМБ) определяется произведением $\rho \cdot n$ [50,51], т.е.:

$$\text{ВМБ} = \rho \cdot n \quad (19)$$

ВМБ - относительная величина, условно равная количеству атомов углерода в ряду мыл жирных кислот. Для вычисления ВМБ достаточно знать значения КМ любых двух гомологов данного ряда. Величина ВМБ полностью определяется элементарным составом, молекулярной

массой и химическим строением поверхностно-активных веществ, имеет строгий термодинамический смысл:

$$\text{ВМБ} = \frac{\Delta\Delta G}{\Delta\Delta G'} \cdot n \quad (20)$$

ВМБ (табл. 10) позволяет сравнивать, классифицировать по связям ПАВ различного химического строения.

Таблица 10

Значения констант гидрофобности (ρ) и внутри-молекулярного баланс (ВМБ) поверхностно-активных веществ различного химического строения,

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{A}$

A	ρ	ВМБ
COONa	1,000	12,00
COOK	1,115	13,38
$\text{O SC}_3\text{Na}$	1,135	13,62
SO_3Na	1,154	13,85
$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	0,769	9,23
$\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5$	1,165	13,98
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$	1,365	21,96

В отличие от ГЛБ, концепция которого разработана преимущественно для неионных поверхностно-активных веществ, ВМБ одинаково приемлем для поверхностно-активных веществ любого химического строения и ионогенности, в том числе и для поверхностно-активных полимеров (полимер и полиамфолитов), синтез и свойства которых рассмотрены в последующих главах диссертации.

Глава 4. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Наиболее доступным производным малеиновой кислоты является ее ангидрид (МА). Малеиновая, фумаровая кислоты и их производные, свойства которых рассмотрены в главах I и 2, получены превращением МА. Для синтеза поверхностно-активных полимеров (ПАП) использована способность МА к сополимеризации с высшими гомологами этилена (α -олефины) и последующая химическая модификация - присоединение нуклеофильных агентов по ангидридной группе сополимерангидридов.

4.1. Сополимеризация малеинового ангидрида и α -олефинов

Реакционная пара МА и α -олефины изучается давно и, главным образом, в двух направлениях. Первое из них - т.н. еновый синтез, в результате которого образуются алкениллантарные ангидриды, хорошо изучено и лежит в основе, например, производства сукцинимидных присадок. Другое направление - сополимеризация МА и α -олефинов - изучено мало, но представляется не менее интересным. Нами показано [52-55], что на основе СПА может быть получено практически неограниченное количество ПАП, многие из которых обладают интересными свойствами.

Из литературы известно, что сополимеризация МА с пропиленом проходит по радикально-цепному механизму. Сополимеризацию олефинов C_4-C_{10} проводят в среде 1,3-дихлорпропана. СПА из раствора выделяют 20-кратным разбавлением реакционной смеси метанолом. Эти условия мало приемлемы, особенно, для промышленного получения сополимеров МА и α -олефинов. Для разработки удобного способа получения СПА нами изучена кинетика сополимеризации.

Кинетические исследования проводили dilatметрически в среде органических растворителей в присутствии перекиси бензоила (ПБ), динитрила азобисизмасляной кислоты, гидроперекиси изопропилбензола. В этих условиях ($T = 313-363$ K) ни α -олефины, ни МА гомополимеров не образуют (k_{11} и $k_{22} \approx 0$). Из теории радикальной сополимеризации следует, что последнее является необходимым условием ($r_1 = k_{11}/k_{42} \approx 0$; $r_2 = k_{22}/k_{21} \approx 0$). повышенной склонности мономеров к "чужому" радикалу и образованию ($k_{12} \gg 0$) регулярных (чередующихся) сополимеров (1:1). Предполагается, что сополимеризация проходит по механизму либо попередного присоединения мономеров к растущему радикалу, либо через

образование активного комплекса с переносом заряда (КПЗ). В дальнейшем КПЗ выступает в роли "единого мономера". Наивысшая скорость сополимеризации МА и α -олефинов всегда наблюдается при эквимолекулярном соотношении (1:1) мономеров в реакционной среде (см. рис.9).

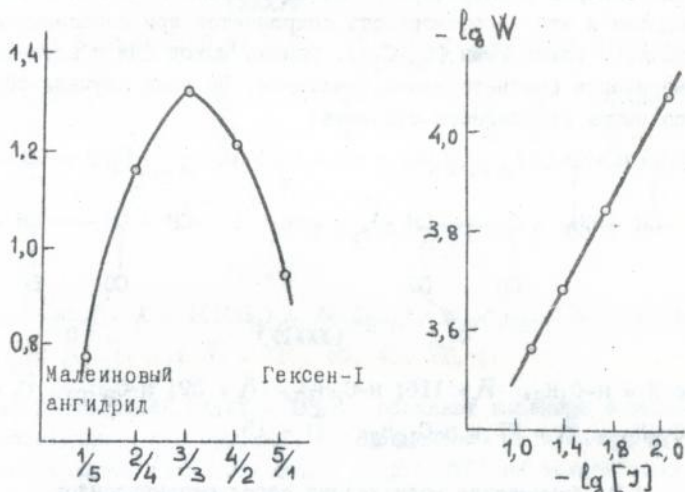


Рис.9. Изменение скорости сополимеризации малеинового ангидрида и гексена-1 в зависимости от соотношения мономеров в реакционной среде (дихлорэтан, 2 % перекиси бензоила, T = 353 К).

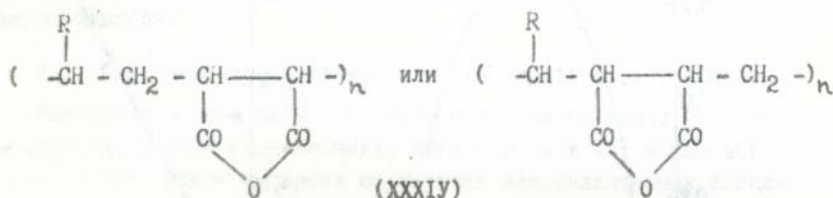
Рис.10. Зависимость скорости сополимеризации малеинового ангидрида и гексена от концентрации инициатора. T = 353 К, дихлорэтан.

Такой подход сводит кинетические исследования к измерению скорости сополимеризации (W) в зависимости от концентрации инициатора ($[I]$) и суммы мономеров ($[M_{\Sigma}]$):

$$W = k [I]^{\alpha} [M]^{\beta} \quad (21)$$

где k - константа скорости реакции, а α и β - порядки реакции по инициатору и сумме мономеров. Их значения $\alpha = 0,60 \pm 0,4$ и $\beta = 1,93 \pm 0,3$, найденные из зависимостей $\lg W - \lg [I]$ и $\lg W - \lg [M_{\Sigma}]$ обычным способом (см.рис.10), близки к теоретическим ($m = 0,5; n = 2$) для идеальной полимеризации.

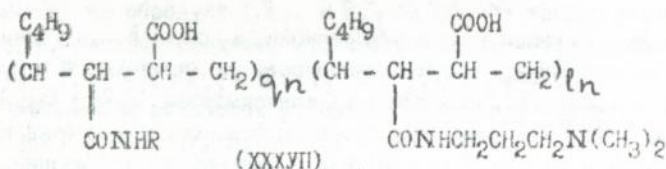
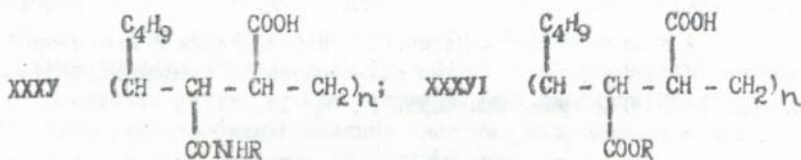
При исследовании сополимеризации МА и гексена-1 найдено, что наивысшей скоростью ($W = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л с) характеризуется сополимеризация, проведенная в среде дихлорэтана. Остальные растворители, в среде которых проводилась реакция, можно расположить в ряд: дихлорэтан > диоксан > циклогексанон > диметилформамид > > ацетонитрил > хлороформ > метилэтилкетон > бензол > этилацетат > ацетон и эта закономерность сохраняется при сополимеризации МА с высшими гомологами (C_8-C_{16}). Однако выход СПА и степень их полимеризации соответственно снижаются. Во всех случаях образуются сополимеры регулярного строения:



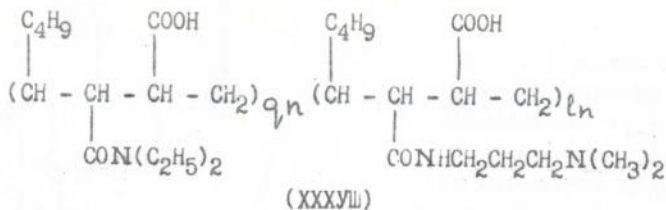
где $R = n-C_4H_9$, $\bar{n} = 116$; $n-C_6H_{13}$, $\bar{n} = 59$; $n-C_8H_{17}$, $\bar{n} = 40$;
 $n-C_{10}H_{21}$, $\bar{n} = 21$ и $n-C_{12}H_{25}$, $\bar{n} = 15$.

4.2. Химическая модификация сополимерангидридов

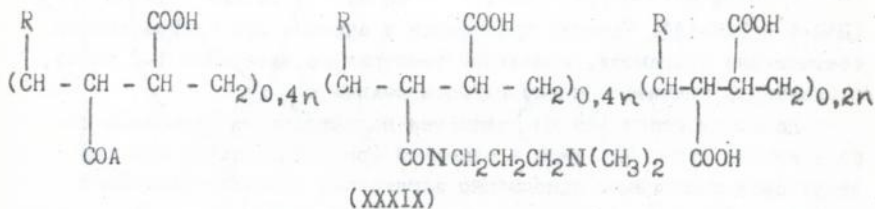
Наличие большого количества (в каждом мономерном звене) ангидридных групп в макромолекулах СПА позволяет получать на их основе практически неограниченное количество ПАП: полимил (XXXV), если реакцию проводить с высшими алифатическими аминами и спиртами, и более сложных ПАП, если СПА модифицировать двумя и больше реагентами:



$n-R = C_4H_9 - C_{12}H_{25}$; $q = l = 0,5$; $\bar{n} = 116$



$$q = 0,8; 0,6; 0,5; 0,4; 0,2; \quad l = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8.$$



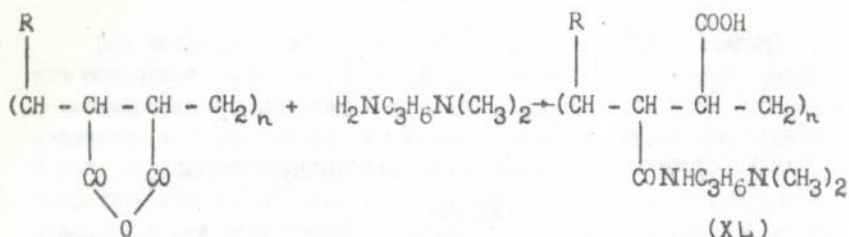
$R = \text{C}_4\text{H}_9 \div \text{C}_{12}\text{H}_{25}$; $A = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5), \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9), \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}[\text{CH}_3]_2)_2$; $\bar{n} = 116, 59, 40, 21, 15$.

Водные растворы ПАП (XXXV - XXXIX) обладают высокими антизадириными свойствами и перспективны для применения их в качестве смазочно-охлаждающих технологических сред (СОТС) на водной основе для обработки металлов резанием.

Результаты этой части работы показывают, что сополимеризация maleинового ангидрида и α -олефинов с последующей химической модификацией сополимерангидридов открывает перспективное направление синтеза поверхностно-активных полимеров заданного химического строения и с регулируемыми свойствами.

Глава 5. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ

К полиамфолитам относятся органические полиэлектролиты, свойства которых определяются наличием в макромолекулах этих соединений одновременно основных и кислотных групп, способных к взаимной нейтрализации. Полиамфолиты широко распространены в природе. К ним относятся белки, нуклеиновые кислоты и другие биополимеры. Известно много способов получения синтетических полиамфолитов, но, по-видимому, наиболее простым является предложенный нами - взаимодействие СНА и N,N-диметиламинопропиламин-1,3 [56,57]



где R = n-C₄H₉, n-C₆H₁₃, n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉ (ПАМ-4 + ПАМ-14). Реакция проводится в ацетоне при эквивалентном соотношении реагентов, комнатной температуре, в течение 1-2 часов, с близким количественному выходом полиамфолитов.

До наших работ [58-63] свойства полиамфолитов изучались либо в кислой (pH < 7), либо в основной (pH > 7) средах, где они ведут себя аналогично одноименно заряженным полиэлектролитам и полимылам [64, 65]. Наиболее интересные и необычные результаты получены нами при исследовании водных растворов полиамфолитов в их изоэлектрическом состоянии (pH ≈ 7).

5.1. Вязкость полиамфолитов в водных растворах

Вязкость растворов полимеров определяется их молекулярной массой (степенью полимеризации) и является одним из важнейших свойств высокомолекулярных соединений. Чаще всего в теории растворов полимеров оперируют понятием приведенной вязкости ($\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/c$). Экстраполяцией концентрационной зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$ к бесконечному разбавлению (C → 0) определяют т.н. характеристическую вязкость ($[\eta]$), которая лежит в основе наиболее распространенного и простого метода определения молекулярной массы полимеров ($[\eta] = K M^\alpha$).

В отличие от полимыл полиамфолиты ПАМ-4 + ПАМ-14 в водных растворах ведут себя как неионные (незаряженные) полимеры. Концентрационная зависимость приведенной вязкости полиамфолитов - линейна, увеличивается с увеличением концентрации раствора и пригодна для определения $[\eta]$. Оказалось, что зависимость $[\eta]$ от числа атомов углерода в боковых радикалах (см. рис. II) проходит через минимум (R = C₆H₁₃ - C₈H₁₇) и резко увеличивается с дальнейшим увеличением боковых радикалов.

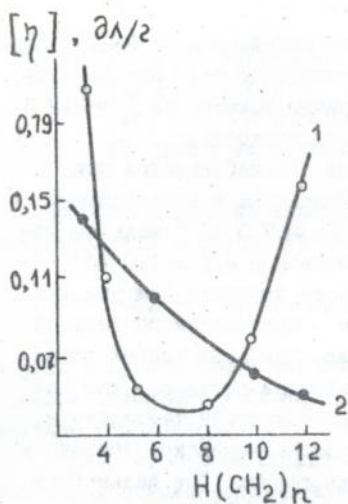


Рис. II. Зависимость характеристической вязкости ($[\eta]$) полиамфолитов XL (1) и исходных сополимерангидридов XXXIU (2) от количества атомов углерода в боковых радикалах.

Если учесть, что степень полимеризации (\bar{n}) только уменьшается с увеличением R , то здесь, кроме несоответствия изменения $[\eta]$ полиамфолитов изменению $[\eta]$ исходных СПА, наблюдается необычная в химии полимеров зависимость - полиамфолиты с меньшей степенью полимеризации обладают более высокой $[\eta]$. Еще более необычные результаты получены при исследовании температурной зависимости как приведенной, так и динамической вязкости.

Динамическую вязкость водных растворов полиамфолитов измеряли на ротационном вискозиметре Rheotest-2.1 при заданных скоростях сдвига от 3 до 1312 с^{-1} .

Динамическая вязкость (η) наименее гидрофильного ПАМ-4 не зависит от скорости сдвига (D_r), линейно увеличивается с увеличением концентрации раствора и уменьшается с повышением температуры, как обычно. Увеличение длины боковых R на две и четыре CH_2 -группы не нарушает ньютоновского течения водных растворов ПАМ-6 и ПАМ-8 во всех исследуемых областях концентрации и температуры. Повышение температуры также ведет к обычному снижению вязкости водных растворов ПАМ-6 и ПАМ-8, если концентрация последнего не превышает $1,25 \pm 15,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вязкость более концентрированных растворов ПАМ-8 от температуры уже не зависит. При исследовании водных растворов гидрофобных полиамфолитов (ПАМ-10 и ПАМ-12) найдено, что низкоконцентрированные растворы ($c = 0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) ПАМ-10 маловязки, их вязкость уменьшается с повышением температуры. Вязкость более концентрированных растворов ($c = 1,35 \cdot 10^{-1}$ моль/л) с ростом температуры проходит через минимум в температурной области 313-318 К и сильно увеличивается

при нагревании от 318 до 338 К. Вязкость раствора с $c = 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л через экстремум не проходит, но увеличивается в ~ 10 раз при повышении температуры от 298 до 338 К, причем только при $T > 313$ К незначительно проявляется влияние D_T на вязкость.

Сильное влияние скорости сдвига на η наблюдается при исследовании водных растворов ПАМ-12. Здесь как и в предыдущем случае низкоконцентрированные растворы ($c \leq 7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) являются ньютоновскими жидкостями. Для растворов с $c = 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л на кривых температурной зависимости вязкости (см. рис. 12) наблюдается по две температурные области - ньютоновского течения (до $T = 318$ К) и неньютоновского течения. При этом всегда соблюдается закономерность - чем выше концентрация раствора, тем интенсивнее увеличивается его вязкость при повышении температуры, тем меньше область, в которой сохраняется ньютоновское течение и тем сильнее вязкость зависит от скорости сдвига. При дальнейшем нагревании ($T > 333$ К) раствор ($c = 60$ г/л) ПАМ-12 переходит в твердое состояние - прозрачный однородный студень, разжижающийся до первоначального жидкого состояния при охлаждении.

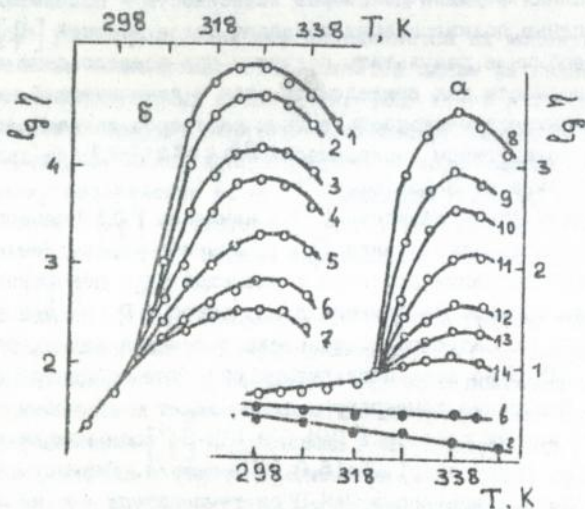


Рис. 12. Температурные зависимости вязкости водных растворов ПАМ-12 с концентрацией 4 (а) и 8 г/100 мл (б) при скоростях сдвига 3 (1,8); 9 (2,9); 16,2 (3); 48,6 (4);

145 (5); 437,4 (6); 1312 (7, 14); 27 (10); 81 (11); 543 (12) и 729 с^{-1} (13), а также растворов с концентрацией 2 (в) и 1 г/100 мл (г), вязкость которых от скорости сдвига не зависит.

Процесс повышения вязкости при нагревании водных растворов полиамфолитов описывается экспоненциальным уравнением

$$\eta = \eta_0 \exp(-\Delta H/RT) ; \quad r = 0,96 - 0,98 \quad (22)$$

противоположным уравнению Эйринга-Эндрейта $1/\eta = 1/\eta_0 \exp(-\Delta H/RT)$, которое описывает уменьшение вязкости растворов полимеров при повышении температуры.

Такое необычное поведение гидрофобных полиамфолитов в водных растворах обусловлено наличием в макромолекулах этих соединений больших боковых углеводородных радикалов и противоположно заряженных групп (изоэлектрическое состояние).

Каждая макромолекула полиамфолитов представляет собой определенное количество (n) молекул поверхностно-активного вещества, связанных между собой прочными ковалентными химическими связями, и аналогично мицеллообразованию, вследствие гидрофобных взаимодействий, стремится принять такое конформационное состояние (свернуться таким образом), чтобы зацитить свои боковые углеводородные радикалы (гидрофобную часть) от воды (плохого для них растворителя), и превращается в нейтральную гидрофильную коллоидную частицу с гидрофобным ядром внутри и гидрофильными группами на поверхности.

Чем длиннее боковые углеводородные радикалы, тем компактнее (меньше по размеру и более упорядоченную) коллоидную частицу образует макромолекула, тем ниже вязкость раствора.

Наличие противоположно заряженных функциональных групп на поверхности компактных макромолекулярных образований (мицелл) исключает возможность полиэлектролитного набухания и концентрационная зависимость приведенной вязкости изменяется линейно, т.е. становится пригодной для определения характеристической вязкости.

При повышении температуры ($T > 308 \text{ К}$) зависимость $1/\eta - 1/T$ становится не линейной (см. рис. 13), увеличивается более интенсивно и свидетельствует, что влияние температуры на вязкость гидрофобных полиамфолитов в воде очень сложно.

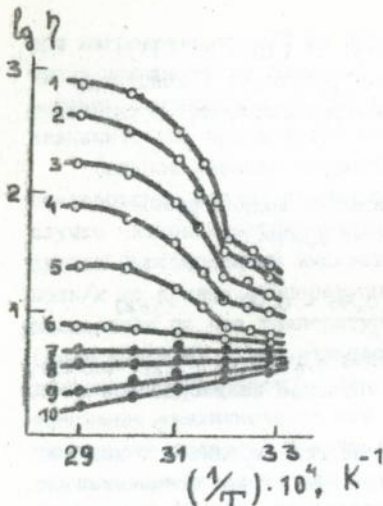


Рис.13. Зависимость вязкости ПАМ-12 от температуры, выраженная в координатах уравнения (24). для растворов с концентрацией $\chi(I)$, 8 (2), 7 (3), 6 (4), 5 (5), 4 (6), 3 (7), 2 (8), 1 (9) и 0,5 г/100 мл полиамфолита в воде.

С одной стороны, оно, подобно увеличению гидрофобности, усиливает гидрофобные взаимодействия боковых радикалов внутри свернувшихся макромолекул (уменьшает их в объеме), благоприятствует выходу на поверхность мицелл большого количества противоположно заряженных групп, уменьшает их гидратацию и тем самым переводит макромолекулы в активное состояние (придает им способность образовывать межмолекулярные ионные связи), вероятность которого (следуя Кемпбелу) пропорциональна $e^{-\Delta H/RT}$.

С другой стороны, повышение температуры обуславливает высокую вероятность (пропорционально $e^{\Delta S/R}$) взаимного столкновения (вследствие теплового движения) активированных макромолекул и их взаимной ориентации таким образом, чтобы могли осуществляться межмолекулярные взаимодействия. Осуществляется своеобразный ионный обмен - вместо взаимной нейтрализации кислотных и основных групп на поверхности одной макромолекулы-мицеллы возникает и становится (при определенной концентрации и температуре) термодинамически более выгодными межмолекулярные электростатические взаимодействия, что приводит к образованию пространственной структуры - студня.

Вероятность того, что столкнувшиеся макромолекулы (полициттерины) будут иметь достаточную энергию и надлежащую ориентацию для образования структуры пропорциональна произведению

$$e^{-\Delta H/RT} \cdot e^{\Delta S/R}$$

По углам наклона касательных к экспериментальным кривым $\lg \eta = f(\frac{1}{T})$ вычислены активационные параметры структурообразования в водных растворах полиамфолитов при повышении температуры. При этом найдено, что в температурной области 308-328 К процесс повышения вязкости характеризуется высоким положительным значением энтропии активации ($\Delta S = 782$ Дж/моль К) для наиболее концентрированного, ($c = 8$ г/100 мл) раствора ПАМ-12, и достигает максимального значения в той температурной области (~ 313 К), где согласно Немети и Шерага максимальны гидрофобные взаимодействия.

Процесс повышения вязкости и студнеобразования при нагревании водных растворов полиамфолитов согласуется с основными положениями теории студнеобразования, разработанными отечественными учеными С.М. Липатовым, Ю.С. Липатовым, С.П. Палковым и др. Нами впервые показано, что изменяя только длину боковых радикалов, можно получать полиамфолиты как с верхней критической температурой смешения (ВКТС), вязкость которых уменьшается при нагревании (обычное явление), так и полиамфолиты (ПАМ-10, ПАМ-12, ПАМ-14) с нижней критической температурой смешения (НКТС), вязкость которых увеличивается с повышением температуры.

Экстраполяцией линейной зависимости $\lg \eta - D_r^{1/2}$ к $D_r^{1/2} = 0$ найдены значения той минимальной вязкости, которой обладала бы система (раствор) при бесконечной скорости сдвига. Эти значения η использованы нами для нахождения (по формуле Эйнштейна $[\eta]$) $(\eta - \eta_0) \eta_0 c$ при $c \rightarrow 0$ характеристической вязкости.

Значения $[\eta] = 0,212 \pm 0,002$ и $0,288 \pm 0,003$ дл/г, соответственно для ПАМ-10 и ПАМ-12, не зависят от температуры, несколько выше значений, найденных на капиллярном вискозиметре (рис. 10), но также антиобратны характеристическим вязкостям исходных сополимерангидридов.

Результаты этих исследований подтверждаются другими физико-химическими методами.

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей

$\lambda = 1,54$ А) не удалось оценить структуру полиамфолитов в водных растворах. Исследования полиамфолитов в твердом состоянии показали (см. рис. 14), что дифрактограммы ПАМ-8, ПАМ-10, ПАМ-12 отличаются от дифрактограммы ПАМ-4 наличием ярко выраженных максимумов, интенсивность и смещение которых в малоугловую область ($\theta_{\text{макс}} = 250, 175$ и 150 мин, соответственно для ПАМ-8, ПАМ-10 и ПАМ-12) тем больше, чем больше метиленовых групп в боковых зв-

дикалах. По-видимому, это свидетельствует о том, что гидрофобные полиамфолиты уже в твердом состоянии находятся в компактном конформационном состоянии в виде внутримолекулярных образований (ассоциатов), средние радиусы которых, рассчитанные из экспериментальных данных (см. рис. 14), примерно равны длине двух боковых углеводородных радикалов (12,55; 15,00; 17,5 Å соответственно для ПАМ-8, ПАМ-10 и ПАМ-12).

Если исходить из того, что каждая мицелла ПАВ характеризуется определенной молекулярной массой и числом агрегации, то макромолекула ПАВ может образовывать несколько внутримолекулярных ассоциатов (гидрофобных петель), если степень полимеризации ее значительно превышает число агрегации, одну гидрофильную частицу (мицеллу), если степень полимеризации близка числу агрегации и при малых степенях полимеризации в мицеллу может входить две и больше макромолекул. И в таком свернутом виде полиамфолиты, вероятно, находятся как в твердом состоянии, так и в растворе.

Так, в результате потенциометрических исследований показано (см. рис. 15), что зависимости pK_a и pK_b от степени ионизации (α) - линейны, т.е. все ионогенные группы (карбоксильные и аминные) в макромолекуле ПАМ-12 равнозначны и в процессе нейтрализации не происходит конформационное превращение из мицеллярного в развернутое состояние. Для гидрофильного ПАМ-4 зависимость pK_a и pK_b от α не линейна, резко изменяет угол наклона в области $\alpha = 0,4-0,5$, что свидетельствует о наличии в макромолекуле ПАМ-4 двух видов ионогенных групп, находящихся на поверхности ассоциатов ($\alpha = 0,5$) и групп, способных к ионизации только после развертывания макромолекулярных образований.

Таким образом, из сопоставления данных реологических, рентгеновских и потенциометрических исследований следует, что макромолекулы гребнеобразных полиамфолитов находятся либо в бесструктурно-хаотическом состоянии, если их боковые углеводородные радикалы не достаточно велики ($R = C_4H_9 - C_6H_{13}$), и в более упорядоченном (ассоциированном) состоянии, если число метиленовых групп в радикалах превышает 8.

5.2. Поверхностная активность и мицеллообразование в водных растворах полиамфолитов

При измерении поверхностного натяжения водных растворов полиамфолитов оказалось, что процесс формирования адсорбционного

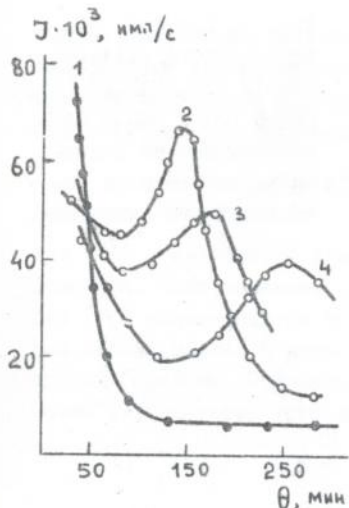


Рис.14. Дифрактограммы рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для полиамфолитов ПАМ-4 (1), ПАМ-8 (2), ПАМ-10 (3) и ПАМ-12 (4).

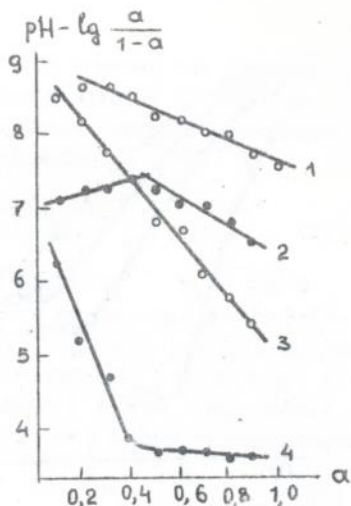


Рис.15. Зависимость pK_a ПАМ-12 (1), ПАМ-4 (2) и pK ПАМ-12 (4), ПАМ-4 (5) от степени ионизации (α).

слой носит ярко выраженный кинетический характер и описывается известным экспоненциальным уравнением:

$$(\sigma_t - \sigma) = (\sigma_0 - \sigma) e^{-t/\tau} \quad (23)$$

где σ_0 - начальное поверхностное натяжение, σ_t - поверхностное натяжение в момент времени t , σ - равновесное поверхностное натяжение и τ - время релаксации. При этом время релаксации (τ) уменьшается с повышением концентрации и всегда тем ниже, чем длиннее боковой углеводородный радикал. У полимилл закономерность противоположна [65].

Из концентрационной зависимости равновесного поверхностного натяжения (см.рис.16) следует, что чем гидрофобнее полиамфолит, тем меньше он снижает поверхностное натяжение на границе раздела водный раствор - воздух, тем меньше его поверхностная активность (q_k), тем выше критическая концентрация мицеллообразования (c_k), тем меньше двумерная концентрация полиамфолитов в адсорбционном слое ($\Gamma_{макс}$ и $\Gamma_{ккм}$), (см.табл.13).

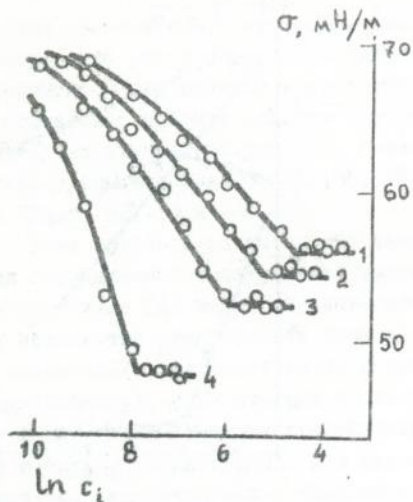


Рис.16. Изотермы поверхностного натяжения ПАМ-12 (1), ПАМ-10 (2), ПАМ-8 (3) и ПАМ-4 (4), построенные по значениям равновесного поверхностного натяжения.

Последнее хорошо согласуется с данными реологических, кислотно-основных, рентгеновских исследований и теоретических представлений.

Для того, чтобы полимеры обладали способностью увеличивать вязкость, обрезаывать студни при нагревании и др. аномальными свойствами, они должны быть амфотерными (полиамфолитами), содержать большие боковые радикалы ($R = C_8 - C_{12}$) и находиться в изоэлектрическом состоянии.

Таблица 13

Коллоидно-химические свойства полиамфолитов
 $[-CH(R)CH(CO)NH_2C_2H_4N(CH_3)_2 - CH(COON)CH_2]_n$

R	\bar{n}	$\sigma_{к'}$ мН/м	$\rho_{кк} 10^3$, кмоль/м ³	$\frac{\Gamma_{макс} \Gamma_{ккм}}{x 10^6 \text{ моль/м}^2}$	$\Gamma_{ккм}$	$\rho_{к'}$, Дж м/моль	m	p
C ₄ H ₉	116	50,03	0,453	3,683	3,377	185,0	20	6
C ₆ H ₁₇	40	52,61	3,183	1,720	1,700	13,26	24	2
C ₁₀ H ₂₁	21	56,04	4,297	1,482	1,461	8,44	29	1
C ₁₂ H ₂₅	16	57,96	9,095	1,251	1,237	3,36	32	1/2

Если полиамфолиты в изоэлектрическом состоянии рассматривать как неионогенные полимерные ПАВ, то, во можно, для приближенной

оценки количества (m) боковых радикалов (мономерных звеньев), гидрофобные взаимодействия которых обуславливают образование внутримолекулярных ассоциатов (гидрофобных петель), можно воспользоваться предложенным Волковым уравнением

$$m = 4\pi l^2 \Gamma_{\text{макс}} \cdot N_A \quad (24)$$

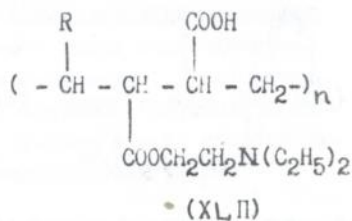
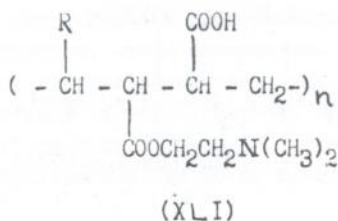
где l - физическая длина бокового радикала, N_A - число Авогадро. Сопоставление чисел агрегации со степенью полимеризации (n) полиамфолитов показывает, что макромолекулы гребнеобразных полиамфолитов в водных растворах находятся, по-видимому, в спиралеобразном состоянии, образуя подобно белкам "гидрофобные петли", количество которых p зависит от степени полимеризации:

$$p = n/m \quad (25)$$

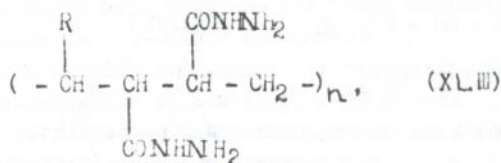
и колеблется в ряду ПАМ-4 + ПАМ-12 от 6 до 1/2,

5.3. Дальнейшее развитие исследований

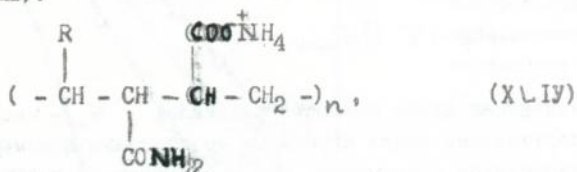
Приведенные выше результаты исследований не исчерпывают возможностей синтеза новых высокомолекулярных соединений на основе сополимеров малеинового ангидрида и α -олефинов. Так, полиамфолиты с развитыми боковыми радикалами (эфирного типа) получены при взаимодействии СПА с диметил и диэтилэтаноламином [66]:



Сополимеры α -олефинов и дигидрида малеиновой кислоты:



могут быть использованы в композициях электролитов оловянирования [67] и золочения [[68]], Взаимодействием СПА с газообразным аммиаком получены наиболее доступные водорастворимые полиамы (полиамы):

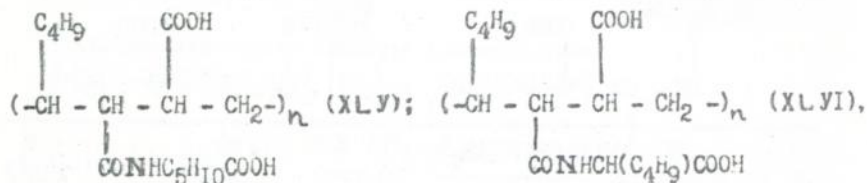


которые перспективны для применения в качестве компонентов синтетических СОТС, гидрофобизатора бумаги вместо канцелярного клея и модифицированного крахмала.

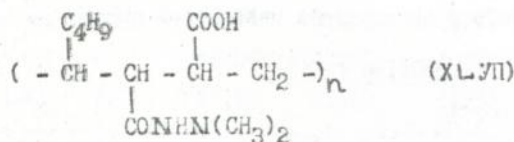
Нами разработана технология получения полиама на основе смеси олигомеров этилена $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, и на Новокуйбышевском опытном заводе ВНИИОС выпущена опытная партия (~1000 кг). Полиам показал положительные результаты при промышленных испытаниях в производстве картона (г.Набережные Челны).

Перспективным представляется применение полиама в технологии предпосевной обработки семян ростактивирующими и защитными средствами.

С целью получения биологически-активных полимеров начаты исследования по химической модификации сополимеров α -олефинов и малеинового ангидрида аминокислотами. Получены полимеры:



а также полимерный аналог алара:



Работа в этом направлении будет развиваться.

Таким образом, выполненные нами исследования по синтезу ПАА

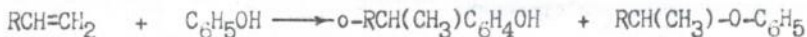
можно рассматривать как одно из перспективных направлений квали-фицированного использования α -олефинов. Нам представляется це-лесообразным дальше развивать химию этих соединений и, в первую очередь, для синтеза специальных ПАВ технического назначения.

Г л а в а 6. СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ ОКСИКИСЛОТ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ЭТИЛЕНА

Из высших алифатических оксикислот наиболее доступной явля-ется 12-оксистеариновая кислота (12-ОСК), которая находит широкое применение в производстве пластичных смазок и получается гидри-рованием касторового масла или рицинолевой кислоты. Другие спо-собы получения оксикислот не нашли развития из-за сложности син-теза, как правило, через металлорганические соединения, и дефи-цит исходного сырья. Поэтому, идея получать высшие оксикислоты на основе олигомеров этилена представляется интересной и перспек-тивной.

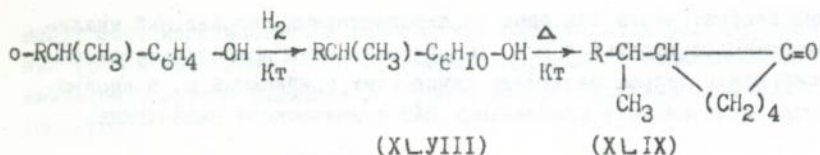
6.1. Синтез 7-метил-6-оксикарбоновых кислот

Для синтеза оксикислот нами использована наиболее характер-ная для α -олефинов реакция присоединения по С=С связи (алкили-рование) фенола. Реакция хорошо изучена и в промышленности проводится в гетерогенных условиях в присутствии кислых ионообменных смол. Присоединение фенола проходит по правилу Марковникова с образо-ванием смеси пара- и орто-изомеров. Процесс стараются проводить таким образом, чтобы максимально увеличить выход пара-алкилфено-лов. Для синтеза оксикислот нужны орто-алкилфенолы. В лаборатор-ных условиях их можно получать при использовании трифенолята алю-миния в условиях гомогенного катализа. Процесс всегда сопровожда-ется образованием (до 30 %) простых алкилфениловых эфиров:



Орто-алкилфенолы могут быть получены и в более перспективных ге-терогенных условиях на γ -окиси алюминия.

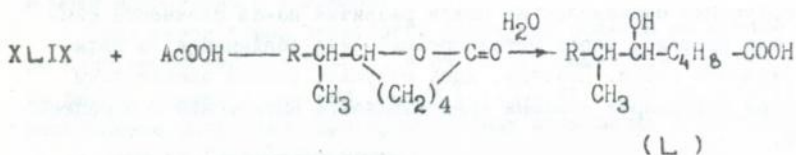
Для синтеза оксикарбоновых кислот о-алкилфенолы подвергли гидрированию (промышленный катализатор, т-ра 350-380 К, атмосфер-ное давление) с последующим превращением вторичных спиртов (X L Уш) в соответствующие 2-замещенные циклогексаноны



где $n\text{-R} = \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ и $\text{C}_{10}\text{-I}_2\text{H}_{21-25}$ (четные)

Синтез 2-алкилметилциклогексанонов проводили нагреванием XLVIII до 450-510 K в присутствии цинк-медь-хромового катализатора. Процесс сопровождается обильным выделением водорода, заканчивается за 3-4 часа с высоким (> 95 %) выходом кетонв.

При окислении 2-алкилметилциклогексанонв с выходом до 80 % получены 7-метил-6-оксикарбоновые кислоты:

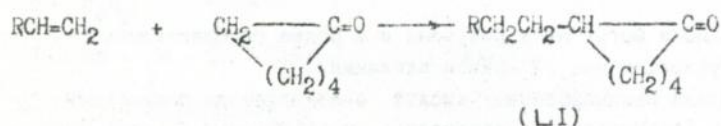


Окисление проводили надуксусной кислотой в условиях реакции Байера-Виллигера. Промежуточные продукты - лактоны оксикислот не выделялись и не идентифицировались. Их гидролиз до свободных оксикислот осуществляли кипячением в течение часа разбавленной водой (1:1) реакционной смеси.

Дальнейшие исследования были направлены на поиск более простых способов получения оксикислот.

6.2. Синтез оксикислот нормального строения

Из литературы известно, что α -олефины реагируют с циклическими алифатическими кетонами. Реакция проходит по механизму радикально-цепного присоединения, например, циклогексанона по двойной связи α -олефина (по Харашу) с образованием 2-алкилциклогексанонв нормального строения:



$n\text{-R} = \text{C}_6\text{H}_{12} - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$.

Наиболее полно эта реакция изучена Никишиным, использовавшим 2-алкилциклогексаноны в качестве исходных для синтеза кетокислот. Однако, начиная исследования, направленные на синтез высших алифатических оксикислот, как заменителей 12-ОСК в производстве смазок, нам представлялось целесообразным более детально исследовать реакцию присоединения циклогексанона по двойной связи α -олефинов.

Оказалось, что лучшим инициатором присоединения является перекись ди-третичного бутила (ПТБ), реакция, как правило, проходит при температуре кипения реакционной смеси (380-440 К) при 8-12 молярном избытке циклогексанона и подчиняется обычному кинетическому уравнению (21) для радикальных процессов.

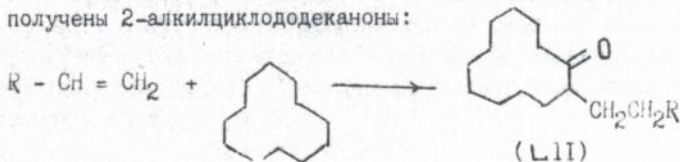
Скорость реакции измеряли хроматографически по выходу целевых продуктов. Значения констант скорости реакции практически не зависят от молекулярной массы α -олефина, порядок реакции по инициатору (α) и олефину (β) близки к 0,5 и 1, соответственно (см. табл. 14).

Таблица 14

Кинетические параметры реакции присоединения циклогексанона по двойной связи алкенов-I

Алкен	$k \cdot 10^4$, л / моль с-1	α	β	E, кДж/моль
Децен-I	$1,61 \pm 0,06$	$0,46 \pm 0,04$	$1 \pm 0,02$	$76,6 \pm 0,6$
Додецен-I	$1,59 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,03$	$1 \pm 0,04$	$78,7 \pm 0,2$
Тетрадецен-I	$1,57 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,06$	$1 \pm 0,03$	$81,3 \pm 0,4$

Нами впервые показано, что аналогичным образом могут быть получены 2-алкилциклододеканоны:



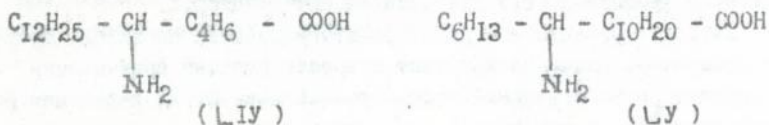
$R = C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}$ и $C_{12}H_{25}$

Окислением 2-алкилциклогексанонol в условиях реакции Байера-Виллигера получены δ -оксидо-, δ -окситетра-, δ -оксигекса- и δ -оксиоктадекановые кислоты (L III). Для окисления 2-гексилциклододеканона реакцию проводили в хлористом метилене, а в качестве

ве окислителя использовали мононадмалеиновую кислоту. 12-Окси-стеариновая кислота получена с выходом 60 %. По физико-химическим свойствам она полностью соответствует оксикислоте, полученной из касторового масла.

На основе 7-метил-6-окси- и 6-оксикарбоновых кислот получены литиевые, кальциевые и комплексные кальциевые смазки, свойства которых близки свойствам смазок, полученных на основе 12-ОСК из природного сырья.

Исходя из 2-додецилциклогексанона и 2-гексилциклододеканаона через оксимирование и перегруппировку Бекмана, получены 6- и 12-аминостеариновые кислоты:



Перегруппировку Бекмана лучше проводить в среде полифосфорной кислоты.

Результаты исследований, приведенные в этом разделе, опубликованы в работах [69-80].

Таким образом, обобщенные в настоящей главе результаты открывают еще одно перспективное направление квалифицированного использования гомологов этилена, которые после освоения промышленностью олигомеризации этилена на алюминийорганических катализаторах Циглера-Натта, становятся наиболее доступным высококачественным нефтехимическим сырьем.

В В О Д Я

1. Впервые проведены систематические квантово-химические, кинетические, термодинамические исследования реакций нуклеофильного и радикального присоединения и сополимеризации производных акриловой, малеиновой и фумаровой кислот, высших гомологов (олигомеров) этилена. Результаты этих исследований в совокупности с дальнейшими превращениями продуктов реакций послужили научной основой синтеза новых поверхностно-активных веществ как монимерного (ПАВ), так и полимерного типа - поверхностно-активных полимеров (ПАП).

2. Показано, что наиболее реакционноспособными по отношению к нуклеофильным агентам (алкантиола, амины) являются производные акриловой кислоты, содержащие у двойной ($C=C$) связи один электроноакцепторный заместитель. Наличие двух таких заместителей полностью дезактивирует $C=C$ связь транс-изомеров (производные фумаровой кислоты) и значительно (более чем в 40 раз) снижает реакционную способность (по сравнению с акрилатами) $C=C$ связи в цис-изомерах (производные малеиновой кислоты).

3. Последовательным присоединением алкантиолов ($C_n - C_{12}$), аминов и меркаптоуксусной кислоты по $C=C$ связям полимерных эфиров малеиновой кислоты получены новые гетероцепные полиэлектролиты, анионные и катионные полимыла и полиамфолиты. Эта реакция, как и взаимодействие мономерных производных малеиновой кислоты с нуклеофильными агентами, подчиняется уравнению третьего порядка, но проходит в два этапа: начальный более быстрый и завершающий - более медленный, что обусловлено экранированием части реакционных центров ($C=C$ связей) вследствие изменения взаимодействия полимер-растворитель и перехода частично модифицированных макромолекул в более компактное состояние.

4. Разработаны оптимальные условия сополимеризации малеинового ангидрида и α -олефинов и последующей модификации сополимеров моно- и диаминами, спиртами. Показано, что в совокупности результаты этих исследований открывают перспективное направление синтеза новых поверхностно-активных полимеров - полимыла и полиамфолитов заданного химического строения, молекулярной массы, гидрофобности и с регулирующими свойствами.

5. Предложено два способа получения высших ($C_{12} - C_{22}$) алифатических оксикислот с фиксированным положением гидроксильной группы. В основе этой части работы заложены реакции нуклеофильного и радикального присоединения фенола и циклических алифатических кетонов по $C=C$ связи α -олефинов с последующим окислением полученных 2-алкилциклоалканонов органическими надкислотами по реакции Байдера-

Виллигера.

6. В результате выполненной работы получено более 50 типов новых органических соединений.

7. Исследованы физико-химические свойства ПАВ и ПАП и на основе полученных данных впервые сформулирован и применен в коллоидной химии ПАВ принцип линейности свободных энергий мицеллообразования (ЛЭСМ) описывающий зависимость физико-химических свойств ПАВ от их химического строения.

8. Найдено, что сополимеры N-моно(N¹, N²-диметиламино)пропилаида малеиновой кислоты и высших (C₁₀-C₁₄) α-олефинов (полиамфолиты) обладают способностью повышать вязкость и образовывать твердые студни при нагревании их водных растворов. Эти и другие необычные свойства полиамфолитов обусловлены переходом макромолекул в более компактное (организованное) состояние, вызванное усилением гидрофобных взаимодействий с повышением температуры, что в совокупности с другими слабыми взаимодействиями приводит к благоприятным условиям для своеобразного ионного обмена - вместо внутримолекулярных возникают межмолекулярные электростатические взаимодействия, образуются поперечные ионные связи и наступает структурирование системы.

9. Показано, что многие из полученных нами производных S-алкилмеркапто-, N-замещенных аминокислот, гетеро- и карбоцепных полиамид и полиамфолитов, оксикислот перспективны для применения их в качестве присадок к маслам, мономеров-удлинителей для полиуретанов, антистатиков, компонентов смазочно-охлаждающих жидкостей, ингибиторов коррозии, загустителей пластичных смазок, гидрофобизаторов бумаги и др. практических целей.

В опытно-промышленных условиях опробована технология получения и вылущена опытная партия (около 1000 кг) полиама, которая прошла успешные опытно-промышленные испытания в производстве бумаги.

10. Разработан способ и технология получения, построена промышленная установка и организовано производство в объеме 2,5 тысяч тонн в год N,N'-ди(β-цианэтил)этилендиамина (ЦЭДА). На основе ЦЭДА создан новый ингибитор коррозии "Нефтехим-3", серийное производство которого по разработанной нами технологии на Дрогобычском НПЗ составляет 25 тысяч тонн в год.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Танчук Ю.В., Гунько В.М., Роев Л.М., Корниенко А.А. Электронная структура и реакционная способность производных акриловой и малеиновой кислот в реакции с алкантиолами // Теорет. и эксперим. химия. - 1980. - 16, № 5. - С. 609-614.
2. Гунько В.М., Танчук Ю.В., Роев Л.М. Электронная структура и реакционная способность моно-N-ариламидов малеиновой кислоты в реакциях с декантиолом // Теорет. и эксперим. химия. - 1982. 18, № 2. - С. 215-218.
3. Танчук Ю.В., Ральчук И.А., Гунько В.М. Моноамиды малеиновой и (2-оксиэтил) аспарагиновой кислоты // Укр. хим. журн. - 1983. - 49, вып. 1. - С. 61-64.
4. Гунько В.М., Танчук Ю.В., Роев Л.М. Квантовохимические расчеты взаимодействия аминов с производными акриловой и малеиновой кислот // Теорет. и эксперим. химия. - 1983. - 19, № 3. - С. 288-294.
5. Гунько В.М., Танчук Ю.В. Реакционная способность α , β -непредельных соединений в реакциях с нуклеофилами // Укр. хим. журн. - 1985. - 51, № 8. - С. 873-878.
6. Танчук Ю.В., Корниенко А.А. Взаимодействие эфиров малеиновой кислоты с алкилмеркаптанами // ЖОрХ. - 1976. - 12, вып. 10. - С. 2057-2062.
7. Танчук Ю.В., Корниенко А.А. Взаимодействие декантиола с производными малеиновой и акриловой кислот // ЖОрХ. - 1976. - 16, № 8. - С. 1612-1617.
8. Танчук Ю.В., Корниенко А.А. Синтез производных S-алкилмеркаптоянтранной кислоты // Укр. хим. журн. - 1976. - 42, вып. 8. - С. 835-840.
9. А.с. 445652 СССР, МКИ С 07 с I53/00. Способ получения дигидразидов алкилсульфидянтранных кислот / Ю.В.Танчук, П.А.Демченко, А.А.Корниенко. - Опубл. 05.10.74, Бюл. № 37.
10. Танчук Ю.В., Корниенко А.А., Скляр В.Т. Взаимодействие моноэфирного эфира малеиновой кислоты с алкантиолами // Укр. хим. журн. - 1977. - 43, вып. 12. - С. 1308-1313.
11. Танчук Ю.В., Корниенко А.А. Взаимодействие децилмеркаптана с моноариламидами малеиновой кислоты // ЖорХ. - 1977. - 13, вып. 10. - С. 2107-2111.

12. Танчук Ю.В. Нуклеофильное присоединение алкантиолов по активированной двойной связи. Синтез и свойства производных алкилмеркаптопропионовых и алкилмеркаптоянтарных кислот // Нефтепереработка и Нефтехимия. - Киев: Наукова думка. - 1991. - Вып. 41. С. 23-37.
13. Танчук Ю.В., Корниенко А.А. Взаимодействие меркаптоуксусной кислоты с эфирами малеиновой кислоты // ДорХ. - 1981. - 17, вып. 10. - С. 2094-2100.
14. Танчук Ю.В., Корниенко А.А., Котенко С.И., Дец М.М. Реакция меркаптоуксусной кислоты с моно- и диалкилмалеатами // Нефтепереработка и нефтехимия. - Киев: Наукова думка. - 1984. - Вып. 26. - С. 25-28.
15. Танчук Ю.В., Корниенко А.А., Котенко С.И. Взаимодействие меркаптоуксусной кислоты с полиэфирами малеиновой кислоты и гликолей // Укр. хим. журн. - 1984. - 50, вып. 3. - С. 326-330.
16. Танчук Ю.В. Взаимодействие алкантиолов с полиэфирами малеиновой кислоты // Укр. хим. журн. - 1989. - 55, № 2. - С. 201-204.
17. Танчук Ю.В., Кендис М.Ш. Синтез смешанных диэтиленгликолиевых полиэфиров S-алкил- и S-карбоксиметилмеркаптоянтарной кислот и некоторые коллоидно-химические свойства их водных растворов // Укр. хим. журн. - 1989. - 55, № 12. - С. 1319-1322.
18. Роев Л.М., Кривенко И.И., Майфет Ю.П., Танчук Ю.В., Пилявский В.С. Смазочные свойства водных растворов полимерных ПАВ // В сб.: Проблемы трения и изнашивания. - Киев: Техника - 1986. - Вып. 30. С. 70-77.
19. А.с. 476291 СССР, МКИ С 08g 22/04. Способ получения эластичных пленкообразующих полиуретанов / С.А.Сухорукова, Г.Т.Шагалова, А.П.Греков, Ю.В.Танчук, А.А.Корниенко. - Оpubл. 05.07.75, Бюл. № 25.
20. Сухорукова С.А., Шагалова Г.Т., Навроцкая Р.П., Танчук Ю.В., Корниенко А.А. Исследование линейных полиуретансемикарбазидов с боковыми алкилсульфидными группами // В сб.: Синтез и физико-химия полимеров. - Киев: Наукова думка. - 1976. - Вып. 18. - С. 24-27.
21. А.с. 1131866 СССР, МКИ С 08 g 18/38. Способ получения эластичных полиуретанов / С.А.Сухорукова, Р.П.Навроцкая, А.П.Греков, Ю.В.Танчук, А.А.Корниенко - Оpubл. 30.12.84, Бюл. № 48.
22. А.с. 675795 СССР, МКИ С 07.С 153/01. Дигидразид S-карбоксиметилмеркаптоянтарной кислоты как мономер для водных дисперсий

- полиуретанов / С.А.Сухорукова, Н.И.Левченко, А.П.Греков, Ю.В.Танчук, А.А.Корниенко - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
23. Танчук Ю.В., Шатурская В.П. Термодинамическое исследование реакции моноэтаноламина с диоктиловым эфиром малеиновой кислоты // ЖОрХ. - 1978. - 14, вып. II. - С. 2335-2339.
24. Танчук Ю.В., Ральчук И.А. Взаимодействие диэфиров малеиновой кислоты с этилен-, гексаметилендиамином и моноэтаноламином // ЖОрХ. - 1978. - 14, вып. II. - С. 2252-2258.
25. Танчук Ю.В., Ральчук И.А. Синтез эфиров N(2-гидроксиэтил) - аспарагиновой кислоты // Укр. хим. журн. - 1974. - 40, вып. 5. - С. 516-520.
26. Танчук Ю.В., Ральчук И.А. Синтез производных морфолино- и пиперидиноянтраных кислот // ЖОрХ. - 1980. - 16, вып. 8. - С. 1617-1622.
27. Танчук Ю.В., Ральчук И.А. Синтез и кислотно-основные свойства моноэфиров N(2-гидроксиэтил) аспарагиновой кислоты // Укр. хим. журн. - 1977. - 43, вып. 7. - С. 733-738.
28. Танчук Ю.В., Ральчук И.А. Взаимодействие эфиров малеиновой кислоты с этилендиамином // Укр. хим. журн. - 1976. - 42, вып. 4. - С. 390-394.
29. Танчук Ю.В., Бойко В.В. Взаимодействие 2-оксиэтиламина, морфолина и пиперидина с полиэфирами малеиновой кислоты и диэтиленгликоля // В сб.: Нефтепереработка и нефтехимия. - Киев: Наукова думка. - 1990. - Вып. 38. - С. 73-75.
30. А.с. 639867 СССР, МКИ С 07 С 109/097. Дигидразиды алифатических дикарбоновых кислот, содержащие в боковой цепи третичные аминогруппы в качестве мономеров для получения дисперсий водных катионактивных полиуретанов / С.А.Сухорукова, А.П.Греков, Ю.В.Танчук и др. - Опубл. 30.12.78, Бюл. № 48.
31. А.с. 465797 СССР, МКИ С 03 С 1/82. Светочувствительный материал / П.А.Демченко, В.М.Нефедченков, Ю.В.Танчук и др. - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
32. А.с. 451043 СССР, МКИ С 03 С 1/82. Светочувствительный материал с антистатическими свойствами / В.Д.Босенко, В.М.Нефедченков, Ю.В.Танчук и др. - Опубл. 25.11.74. Бюл. № 43.
33. А.с. 907124 СССР, МКИ с 31 H 1/28. Состав для мелования бумаги / В.С.Пшеничников, А.И.Бондарев, Ю.В.Танчук и др. - Опубл. 23.02.82. Бюл. № 7.

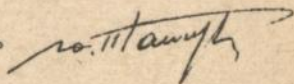
34. А.с. 704974 СССР, МКИ С 09 с II/10. Краска для глубокой или флексографической печати / А.Л.Кравченко, Н.П.Дорошенко, Ю.В.Танчук, А.И.Степанец - Спубл. 25.12.79. Бюл. № 47.
35. А.с. 548027 СССР, МКИ С 07 С 109/093. Гидразид α -(2-аминоэтил) амидмалеиновой кислоты как мономер для пленкообразующих полимеров и способ его получения / Танчук Ю.В., Ральчук И.А., С.А.Сухорукова, Н.И.Левченко - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
36. А.с. 567300 СССР, МКИ С 08 С 18/33. Способ получения эластичных полиуретанов / С.А.Сухорукова, Н.И.Левченко, А.П.Греков, Ю.В.Танчук, И.А.Ральчук - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
37. А.с. 1513857 СССР, МКИ С 23 F II/00 Способ получения ингибитора сероводородной коррозии металлов -/ М.Ш.Кендис, Ю.В.Танчук, В.В.Бойко и др. - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
38. Решение о выдаче А.с. по заявке № 4657971/04 от 25.12.89. Способ получения ингибитора сероводородной коррозии металлов/ М.Ш.Кендис, Ю.В.Танчук, В.В.Бойко и др.
39. Решение о выдаче А.с. по заявке № 4901379/04 от 9.01.91. Способ получения сукцинимидных присадок к моторным маслам /Ярмолюк Б.М., Чернышов И.А., Танчук Ю.В. и др.
40. Танчук Ю.В., Ральчук И.А. Поверхностное натяжение и мицеллообразование водных растворов производных 2-оксиэтиламина // Коллоидн. журн. - 1982. - 44, № 4. - С. 804-806.
41. Танчук Ю.В. Поверхностная активность и мицеллообразование моноалкиламидов N(2-гидроксиэтил) аспарагиновой кислоты в водных растворах // Укр. хим. журн. - 1987. - 53, № 6. С.653-657.
42. Танчук Ю.В. Критическая концентрация мицеллообразования и строение поверхностно-активных веществ // Докл. АН УССР. Сер. В. - 1976. - № 10. - С. 914-918.
43. Танчук Ю.В. Критическая концентрация мицеллообразования и строение ионных ПАВ // Коллоидн. журн. - 1977. - 39, № 4. - С. 725-731.
44. Танчук Ю.В. КММ и строение ПАВ неионного типа // Коллоидн. журн. - 1977. - 39, № 5. - С. 896-900.
45. Танчук Ю.В. Поверхностно-активные вещества. Химическое строение и свойства // нефтепереработка и нефтехимия. - Киев: Наукова думка. - 1991. - Вып. 41. - С. 12-23.

46. Танчук Ю.В., Корниенко А.А., Котенко С.И. Поверхностная активность и мицеллообразование серосодержащих анионных ПАВ // В сб.: Нефтепереработка и нефтехимия. - Киев: Наукова думка. - 1985. - Вып. 28. - С. 47-50.
47. Танчук Ю.В. Коллоидно-химические свойства калиевых солей алкилмеркаптолентарных и алкилмеркаптопропионовых кислот в водных растворах. - Укр. хим. журн. - 1985. - 51, № 8. - С. 809-814.
48. Танчук Ю.В. Влияние температуры на процесс мицеллообразования // Докл. АН УССР. Сер. В. - 1978. - № II. - С.1005-1008.
49. Танчук Ю.В., Черников О.И. Влияние температуры на процесс мицеллообразования в водных растворах анионных ПАВ // Укр. хим. журн. - 1981. - 47, № 9. - С. 935-940.
50. Танчук Ю.В. О гидрофильно-липофильном балансе ПАВ // Докл. АН УССР. Сер. В. - 1977. - № 2. - С. 152-155.
51. Танчук Ю.В. ГЛБ коллоидных ПАВ и новый метод его определения // Коллоид. журн. - 1977. - 39, № 5. - С. 901-905.
52. Танчук Ю.В., Яблонько Б.М. Сополимеризация высших α -олефинов и малеинового ангидрида // Укр. хим. журн. - 1989. - 55, № 3. - С. 311-315.
53. Танчук Ю.В., Корниенко А.А., Бойко В.В. и др. Синтез сополимеров малеинового ангидрида с α -олефинами и продукты их химической модификации реакцией со спиртами // В сб.: Нефтепереработка и нефтехимия. - Киев: Наукова думка. 1984. - Вып. 27. - С. 23-26.
54. А.с. 960191 СССР, МКИ С 08 F 210/00. Сополимеры α -олефинов с моноэфирами и моно-3 (N -диметиламинопропиламидом малеиновой кислоты в качестве антизадирных присадок к СОЖ на водной основе / Танчук Ю.В., Корниенко А.А., Шаповал В.С. и др. - Опубл. 23.09.82. Бюл. № 36.
55. Танчук Ю.В., Котенко С.И., Яблонько Б.М., Стулий А.А. Синтез и смазочные свойства сополимеров высших α -олефинов и производных малеиновой кислоты // В сб.: Нефтепереработка и нефтехимия. - Киев: Наукова думка. - 1988. - Вып. 34. - С. 22-27.
56. А.с. 1089096 СССР, МКИ С 08 G 8/32. Способ получения амфотерных полиэлектролитов / Ю.В.Танчук, В.Т.Скляр, А.А.Корниенко и др. - Опубл. 30.04.84. Бюл. № 16.
57. Танчук Ю.В., Яблонько Б.М., Бойко В.В. Синтез гребнеобразных полиамфолитов и аномальная температурная зависимость вязкости их водных растворов // Укр. хим. журн. - 1982. - 48, вып. 8. - С. 871-876.

58. Танчук Ю.В., Яблонько Б.М. Межмолекулярные и гидрофобные взаимодействия в водных растворах гребнеобразных полиамфолитов // Укр. хим. журн. - 1984. - 50, вып. I. - С. 88-92.
59. Танчук Ю.В., Яблонько Б.М. Вязкость и политермы концентрированных водных растворов гребнеобразных полиамфолитов // Укр. хим. журн. - 1985. - 51, вып. 7. - С. 758-764.
60. Танчук Ю.В., Яблонько Б.М., Ладченко С.Ю. Влияние длины боковых радикалов и температуры на вязкость водных растворов сополимеров моно-N(3-диметиламинопропил) амида малеиновой кислоты и α -олефинов // Высокомолекул. соед. А. - 1987. - 29, № 7. - С. 1490-1495.
61. Танчук Ю.В., Яблонько Б.М. Кислотно-основные свойства чередующихся сополимеров α -олефинов и моно-N(3-диметиламинопропил) - амида малеиновой кислоты в водных растворах // Укр. хим. журн. - 1988. - 54, № 10. - С. 1099-1102.
62. Танчук Ю.В., Яблонько Б.М. Кондуктометрические исследования гребнеобразных полиамфолитов в водных растворах // В сб.: Нефтепереработка и нефтехимия. - Киев: Наукова думка - 1988. - Вып. 34. - С.18-22.
63. Танчук Ю.В., Яблонько Б.М. Поверхностная активность гребнеобразных полиамфолитов // Укр. хим. журн. - 1988. - 54, № 3. - С. 326-329.
64. Танчук Ю.В., Поп Г.С. Синтез и некоторые свойства полиамфолитов в водных растворах // В сб.: Синтез и физико-химия полимеров. - Киев: Наукова думка. - 1978. - Вып. 22. - С. 36-41.
65. Танчук Ю.В. Поверхностная активность сополимеров этилвинилового эфира и моно-N-алкиламинов малеиновой кислоты // Укр. хим. журн. - 1985. - 51, № 5. - С. 536-540.
66. Танчук Ю.В., Котенко С.И., Ладченко С.Ю., Яблонько Б.М. Синтез сополимеров высших α -олефинов и моно(2-диметиламино) - этилового эфира малеиновой кислоты и вязкость их водных растворов // Укр. хим. журн. - 1988. - 54, № 9. - С. 990-993.
67. А.с. 1618004 СССР. Электролит оловянирования О.О.Шестопалова, В.Н.Никитенко, К.И.Литовченко, Ю.В.Танчук - не подлежит опубликованию в открытой печати.
68. Решение о выдаче А.с. по заявке № 4720751 от 19.07.89. Электролит золочения К.И.Литовченко, В.И.Мирошниченко, В.С.Кублановский, Ю.В.Танчук.

69. А.с. 973523 СССР, МКИ С 07 С 59/01. 7-Метил-6-оксигептадекановая кислота в качестве компонента литиевых смазок -/ Ю.В.Танчук, И.М.Зерзева, С.И.Котенко и др. - Оpubл. 15.11.82. Бюл. № 42.
70. Танчук Ю.В., Котенко С.И. Синтез алифатических 7-метил-6-оксикарбоновых кислот // Укр. хим. журн. - 1988. - 54, № 1. - С. 81-85.
71. Танчук Ю.В., Котенко С.И., Кендис М.Ш. Алкилирование циклогексана алкенами // Укр. хим. журн. - 1990. - 56, № 2. - С. 114-115.
72. А.с. 502872 СССР, МКИ С 07 С 59/04. Способ получения о-оксикарбоновых кислот / Ю.В.Танчук, С.Д.Люкас - Оpubл. 15.02.76. Бюл. № 6.
73. Танчук Ю.В., Котенко С.И., Маскаев А.К. и др. Синтез оксикарбоновых кислот // Нефтехимия. - 1978. - 18, № 1. - С. 118-123.
74. Танчук Ю.В., Котенко С.И., Скляр В.Т. Синтез высших 6-оксикарбоновых кислот алифатического ряда // Укр. хим. журн. - 1978. - 43, вып. 1. - С. 80-85.
75. Танчук Ю.В., Котенко С.И., Волощук Т.П. Синтез 6-оксикислот и 4-алкилбутиролактонов // Укр. хим. журн. - 1980. - 46, № 7. - С. 763-767.
76. А.с. 833945 СССР, МКИ С 07 С 49/413. Способ получения 2-алкилциклододеканонов / Ю.В.Танчук, С.И.Котенко, П.В.Тарасенко - Оpubл. 30.05.91. Бюл. № 20.
77. Танчук Ю.В., Котенко С.И., Рожено А.В. Синтез 2-алкилциклододекана и 12-оксистеариновой кислоты // ЖОрХ. - 1989. - 25, вып. 4. - С. 776-779.
78. А.с. 472149 СССР, МКИ С 10 т 5/14. Пластичная смазка / Ю.Л.Ищук, О.Я.Крентковская и др., Ю.В.Танчук, С.Д.Люкас и др. - Оpubл. 30.05.75. Бюл. № 20.
79. А.с. 589784 СССР, МКИ С 10 т 5/16. Пластичная смазка / Ю.Л.Ищук, О.Я.Крентковская, А.К.Маскаев и др. Ю.В.Танчук, Ю.Б.Барцева - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
80. Танчук Ю.В., Котенко С.И. Синтез 6-аминостеариновой кислоты // ЖОрХ. - 1981. - 17, вып. 4. - С. 758-762.

Списатель



1996 год учета; 511-100.

157160

AB 30.295