



УДК 541.64:661.18

Феруз ШАПАТОВ,

Соискатель университета Альфраганус

Ровшан ИСМАИЛОВ,

Профессор Ташкентского государственного технического университета, к.ф.д

E-mail: r.i.ismailov1972@gmail.com

Охун ХАСАНОВ,

Доцент Ташкентского международного университета Кимё, PhD

На основе отзыва профессора А.А.Кадырова

2-BROMMETILOKSIRAN BILAN 1,3-DIFENILGUANIDIN ASOSIDAGI SFM OLIGOMERLANISHINING KINETIK QONUNIYATLARI

Аннотация

Ushbu maqolada 2-bromometiloksiranning 1,3-difenilguanidin bilan o'zaro ta'siri to'g'risidagi ma'lumotlar keltirilgan, unda o'z-o'zidan oligomerizatsiya nisbatan past haroratlarda oligomer sirt faol moddasini hosil qiladi. Turli molyar nisbatlarda 2-bromometiloksiranning 1,3-difenilguanidin bilan spontan oligomerlanish jarayonining kinetik qonuniyatlari keltirilgan. Oligomer sirt faol moddasining konversiyasiga erituvchilar tabiatining ta'siri ham o'rganildi. 2-bromometiloksiranning 1,3-difenilguanidin bilan reaksiyasini aniqlashtirish uchun dastlabki va yakuniy mahsulotlarning PMR-spektrlari qayd etildi, elementlar tahlillari o'tkazildi va oligomerlarning UF-spektrlari qayd etildi.

Kalit so'zlar: kinetika, oligomerlanish, 2-bromometiloksiran, 1,3-difenilguanidin, konversiya, tahlil, spektroskopiya.

KINETIC REGULARITIES OF OLIGOMERIZATION OF SURFACTANTS BASED ON 2-BROMOMETHYLOXIRANE WITH 1,3-DIPHENYLGUANIDINE

Annotation

This article presents data on the interaction of 2-bromomethyloxirane with 1,3-diphenylguanidine, which undergoes spontaneous oligomerization at relatively low temperatures to form an oligomeric surfactant. Kinetic regularities of the spontaneous oligomerization process of 2-bromomethyloxirane with 1,3-diphenylguanidine at different molar ratios are presented. The effects of the nature of solvents on the conversion of the oligomeric surfactant are also studied. To clarify the reaction of 2-bromomethyloxirane with 1,3-diphenylguanidine, PMR spectra of the initial and final products were recorded, elemental analysis was performed, and UV spectra of the oligomers were recorded.

Key words: kinetics, oligomerization, 2-bromomethyloxirane, 1,3-diphenylguanidine, conversion, analysis, spectroscopy.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПАВ НА ОСНОВЕ 2-БРОММЕТИЛОКСИРАНА С 1,3-ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ

Аннотация

В данной статье приводятся данные взаимодействия 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином которым происходит самопроизвольная олигомеризация при относительно невысоких температурах с образованием олигомерного поверхностно-активного вещества. Приведены кинетические закономерности процесса самопроизвольной олигомеризации 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином при различных мольных соотношениях. Также исследованы влияния природы растворителей на конверсию олигомерного поверхностно-активного вещества. Для выяснения реакции взаимодействия 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином были сняты ПМР-спектры исходных и конечных продуктов, проведен элементный анализ и сняты УФ-спектры олигомеров.

Ключевые слова: кинетика, олигомеризация, 2-бромметилоксиран, 1,3-дифенилгуанидин, конверсия, анализ, спектроскопия.

Введение. В работах [1-4] исследовалась кинетика взаимодействия дициандиамида с эпигалогенгидрина (ЭГГ) в диметилсульфоксиде при 333-393 К. Установлено, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации ЭГГ и дициандиамида. Энергия активации составляет 110 кДж/моль. Авторы полагают, что взаимодействие ЭГГ и дициандиамида протекает в две стадии. Сначала происходит присоединение двух молекул ЭГГ к аминогруппе дициандиамида, что сопровождается уменьшением интенсивности полос поглощения эпоксидной (840 см⁻¹) и аминогрупп (3200 и 1517 см⁻¹) и увеличением интенсивности полосы поглощения ОН-групп (3400 см⁻¹) в ИК-спектрах; на второй стадии протекает реакция между -ОН и нитрильными группами, в результате чего образуются фрагменты, содержащие >C=O группы (1740 см⁻¹). Вклад межмолекулярной реакции -ОН и -C≡N -групп преобладает над реакцией внутримолекулярной циклизации, о чем свидетельствует увеличение вязкости системы.

Рассмотрены процессы самопроизвольной олигомеризации ЭГГ с аминокислотами: бензоксазолином, его метилметакриловыми эфирами, α-аминокислотами. Изучена зависимость процесса олигомеризации от различных факторов (соотношение реагентов, температура, полярность реакционного растворителя, время). Получены шесть новых аммониевых олигомеров. Исследована кинетика реакции по выходу продукта в зависимости от концентрации ЭГГ, аминокислот и температуры. Определены уравнения кинетики реакции и установлено, что скорость

самопроизвольной олигомеризации практически пропорциональна молярной концентрации как ЭГГ, так и аминокислот [5-11].

Целью исследования является изучение кинетических закономерностей олигомеризации поверхностно-активных веществ на основе 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином и получение структурных данных полученного олигомера.

Методы исследования и полученные результаты. Установили, что при взаимодействии 2-бромметилоксирана (БМО) с 1,3-дифенилгуанидином (ДФГ) протекает процесс самопроизвольной олигомеризации при относительно невысоких температурах, при этом образуются олигомерные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Олигомеризация БМО с ДФГ наблюдается до степени превращения 90-95% [12-15].

Исследования влияния растворителей на реакцию самопроизвольной олигомеризации показало, что с увеличением полярности среды скорость олигомеризации растет. Это явление можно объяснить тем, что лимитирующей стадией в изучаемой системе является реакция Меншуткина, для которой характерно увеличение скорости полимеризации с ростом полярности растворителя (рис. 1). Для проведения реакции в гомогенных условиях дальнейшие исследования проводили в этаноле.

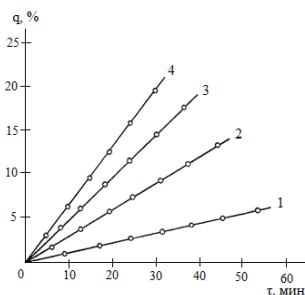


Рис. 1. Влияние природы растворителей на конверсию олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ при эквимольном соотношении, $T=313\text{K}$; 1-диоксан; 2-ацетон; 3-этанол; 4-вода.

Для определения основных кинетических характеристик процесс самопроизвольной олигомеризации БМО с ДФГ проводили при различных мольных соотношениях исходных компонентов. Результаты исследований показали, что наибольший выход олигомера достигается при эквимольном соотношении реагирующих веществ. На основании полученных результатов определен порядок реакции по компонентам самопроизвольной олигомеризации, протекающей при взаимодействии БМО с ДФГ, и оказались равной единице как по БМО, так и по ДФГ (рис. 2-4).

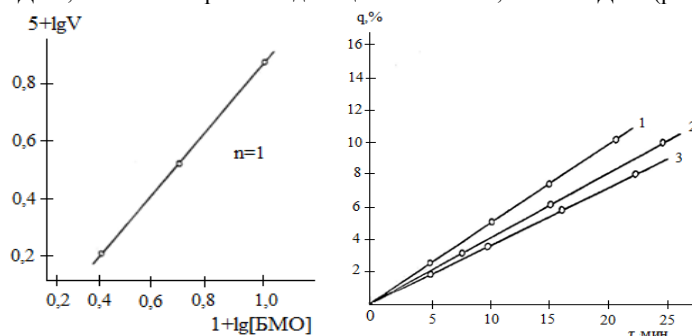


Рис. 2. Зависимость конверсии олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ от концентрации БМО при 313K , среда –этанол. БМО:ДФГ (моль/л): 1-1:1; 2-0,5:1; 3-0,25:1.τ

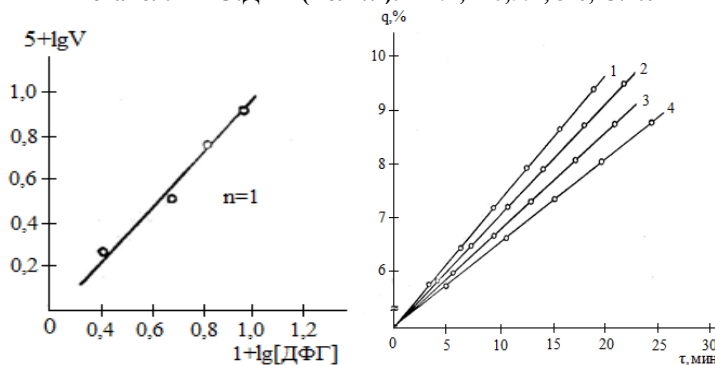


Рис. 3. Зависимость конверсии олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ от концентрации ДФГ, среда-этанол, $T=313\text{K}$, БМО:ДФГ (моль/л): 1-1:1; 2-1:0,75; 3-1:0,5; 4-1:0,25.

На основании кинетических исследований скорость реакции самопроизвольной олигомеризации БМО с ДФГ описывается уравнением второго порядка $V=K[\text{БМО}][\text{ДФГ}]$.

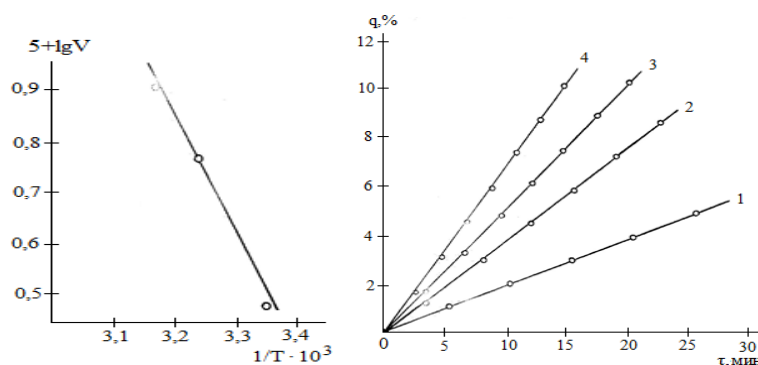


Рис. 4. Зависимость конверсии олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ при эквимолярном соотношении исходных компонентов от температуры. Среда-этанол. 1-298К; 2-308К; 3-313К; 4-323К.

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры скорость олигомеризации растет (рис. 4). Зависимость ее от обратного значения температур в интервале 298-323К для БМО с ДФГ подчиняется уравнению Аррениуса. Из графической зависимости $\lg V$ от $1/T$, представленной на рис. 4, была вычислена суммарная энергия активации самопроизвольной олигомеризации БМО с ДФГ равная 48,7 кДж/моль.

Для выяснения реакции взаимодействия БМО с ДФГ были сняты ПМР-спектры исходных и конечных продуктов, проведен элементный анализ и сняты УФ-спектры полученных реакционноактивных олигомерных ПАВ.

Результаты ПМР-спектра БМО (рис. 5 а) показывают протоны группы $-\text{CH}_2\text{Br}$ из-за неэквивалентности и взаимодействия с соседним протоном эпокси кольца дают сложный мультиплет с центром 3,5 м.д., а протоны эпокси кольца дают мультиплет с центром 2,5-3,3 м.д. Из рис. 5 (б) ПМР-спектры дифенилгуанидина видно, протоны ДФГ проявляются в виде мультиплета с центром 7,18 м.д. Сигналы активных протонов группы $-\text{NH}$, обмениваясь с дейтерием в данной области ПМР, не наблюдаются.

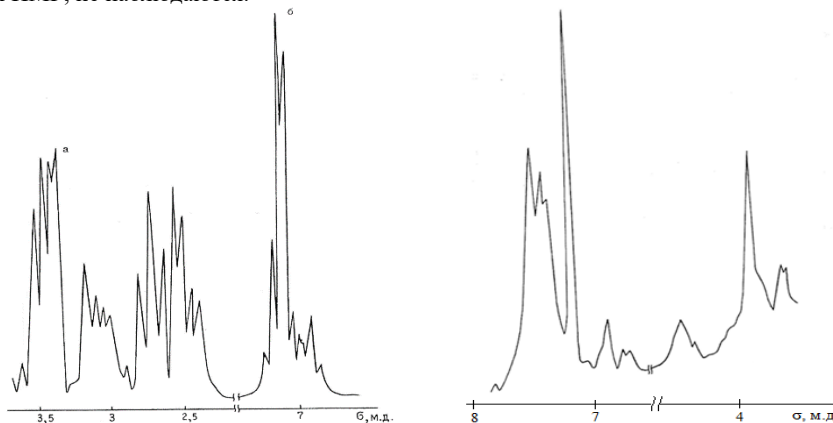


Рис. 5. ПМР-спектры БМО (а) и ДФГ (б)

Рис. 6. ПМР-спектр олигомера на основе БМО с ДФГ.

В ПМР-спектре олигомерного ПАВ (рис. 6), полученного на основе соединения БМО с ДФГ проявляются сигналы протонов дифенилгуанидина в виде мультиплета с центром 7 м. д. и протонов БМО групп $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$ и N^+CH_2 мультиплет с центром 3,8 м. д., по-видимому, сигналы активных водородов группы NH наблюдаются при 4,38 м. д.

Как отмечалось выше, при взаимодействии БМО с азотсодержащими мономерами, за счет высокой реакционной способности атома брома БМО и нуклеофильности азотсодержащего мономера, появляется положительный заряд на атоме азота (отрицательный заряд на атоме брома) в промежуточном продукте, который способствует усилению активности функциональных групп, что в свою очередь приводит к увеличению скорости реакции. С другой стороны лимитирующей стадией реакции самопроизвольной олигомеризации является образование цвиттер-ионов по реакции Меншуткина.

Наличие аммониевой группы в структуре олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ было показано снятием его УФ-спектров. Так, в области 246-248 нм имеются полосы поглощения, характерные для аммониевой группы (рис. 7).

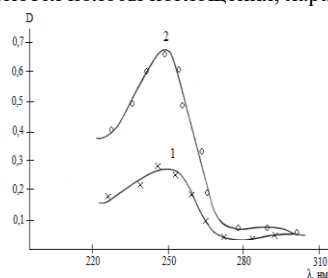
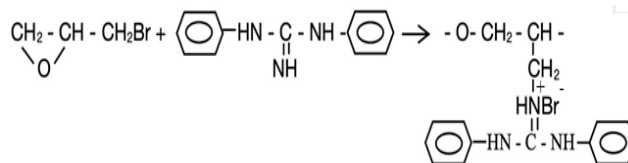


Рис. 7. УФ-спектры олигомера, полученного на основе взаимодействия БМО с ДФГ при различных концентрациях в этаноле. 1-0,5 моль/л; 2-1,0 моль/л, при 293К.

На основании кинетических, химических исследований (табл. 6) и данных ПМР-спектроскопических исследований, а также учитывая литературные данные, протекание реакции взаимодействия БМО с ДФГ можно представить по следующей схеме:



Для косвенного доказательства предлагаемой схемы реакции были проведены экспериментальные исследования по взаимодействию БМО с мочевиной, тиомочевиной, дифенилмочевиной, дифенилтиомочевиной. Установлено, что реакция взаимодействия БМО с дифенилтиомочевиной идет, а с остальными нет, что подтверждает участие в реакции лишь NH группы C=NH, по выше предложенной схеме.

Вывод. Таким образом, в работе приводится взаимодействие 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином где происходит самопроизвольная олигомеризация с образованием олигомерного ПАВ. Найдены кинетические закономерности процесса самопроизвольной олигомеризации при различных мольных соотношениях. Вычислены значения энергии активации и порядок реакции самопроизвольная олигомеризации. Спектроскопическими методами исследования доказаны структуры полученных олигомерных ПАВ на основе БМО с ДФГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. K.Sashidhara, A.Kumar, K.Bhaskara Rao, V.Kushwaha, K.Saxena, P.Murthy. In vitro and in vivo antifilarial activity evaluation of 3,6- epoxy [1,5] dioxins: A new class of antifilarial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. -2012. №22. -P. 1527-1532.
2. G.N.Merrill. The gas-phase reactivity of epichlorohydrin with hydroxide. *Journal Phys. Org. Chem*. -2004. №17. -P. 241-248.
3. Каркозов В.Ф. Кинетика взаимодействия дицианамида с эпихлоргидрином // *Хим.технол. свойства и применение пластмасс*: Сб.науч.тр. -Ленинград. -1981 - С. 53-58.
4. Николаев А.Ф., Каркозов В.Г., Морозов А.Г. Кинетика взаимодействия дицианамида с эпихлоргидрином // *Журн.прикл.химии*. - Ленинград, 1980. - №5. - С.1799-1801.
5. A.I.Ismailov, N.Edgorov, N.S.Amirkulov. Synthesis and study of the properties of oligomeric surfactants based on epichlorohydrin with nitrogen- and silicon-containing furan compounds // *Republic. scientific-practical conf. "Current state and prospects for the development of colloidal chemistry and nanochemistry in Uzbekistan"*. -2014. -Tashkent. -P. 126-127.
6. Фозилов С.Ф, Мавлонов Б.А., Ериев О.М. О флокулирующем действии ионогенных полимеров на основе продуктов взаимодействия эпихлоргидрина с бензоксазолинонами // *Узб.хим.журн.* -Ташкент. -1997. - №2. - С.45-47.
7. С.Ф.Фозилов, Н.У.Шарипова, Г.Н.Султонов. Исследование самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с бензоксазолинонами и альфа-аминокислотами // *Молодой ученый*. -2014. -№6(65). -С.62-64.
8. M.Izadi, H.Mardani, H.Roghani-Mamaqani, M.Salami-Kalajahi, K.Khezri. Hyperbranched Poly(amidoamine)-Grafted Graphene Oxide as a Multifunctional Curing Agent for Epoxy-Terminated Polyurethane Composites // *Chemistry Select*. - 2021. №6. -P. 2692-2699.
9. V.V.Kireev, Y.V.Bilichenko, R.S.Borisov, J.Mu, D.A.Kuznetsov, A.V.Eroshenko, S.N.Filatov, I.S.Sirotnin. Synthesis of Bisphenol A Based Phosphazene-Containing Epoxy Resin with Reduced Viscosity // *Polymers (Basel)*. -2019.
10. D.S.McGuinness. Olefin oligomerization via metallocycles: dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond // *Chem. Rev*. -2011. №3. -P. 2321-2341.
11. Levanova E.P., Vilms A.I., Bezborodov V.A., Babenko I.A., Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., Albanov A.I., Russavskaya N.V., Rozentsveig I.B. Synthesis of poly-dentate chalcogen-containing ligands using the system hydrazine hydrate-base // *Russ. J. Gen. Chem*. -2017. №3. -P. 396-401.
12. Б.А.Мухамедгалиев, Ф.Б.Абдукадиров, Р.И.Исмаилов. Полимерные антипирены // - Ташкент, ТАСИ, -2022.
13. Исмаилов Р.И., Азизов Т.А., Хасанов Б.Б., Усманов М.Х. Изучение механизма синтеза олигомерного антипирена на основе 3-хлор-2-оксипропана с 2,4,6-триамино-1,3,5-триазином // *Проблемы текстиля*. -2010. -№1. -С.45-49.
14. R.I.Ismailov, A.Kh.Abdukakhkhorov, A.I.Ismailov, O.Kh.Khasanov. Study of kinetic regularities of oligomerization of epiodhydrine with N, N'-diphenylguanidine // *Technical science and innovation*. -Tashkent. -2022. -№1. -P. 14-21.
15. R.I.Ismailov. Synthesis and Mechanism of the Preparation of Polymeric Cationic Surface-Active Substances // *International journal of chemical and physical sciences*. -2015. -№2. -P.93-98.