

A.B.Eresko, V.S.Tolkunov, S.V. Tolkunov ESCHWEILER-CLARKE REACTION IN SYNTHESIS OF TETRAHYDROBENZOTHIENO[2,3-C]PYRIDINES, TETRAHYDROBENZOFURO[2,3-C]PYRIDINES, TETRAHYDROBENZOTHIENO[2,3-C]PYRIDINES

The Eschweiler-Clarke reaction is commonly used for methylation of primary or secondary amines by the action of formaldehyde in the presence of formic acid. This reaction can be used for obtaining of 2-methyltetrahydropyridines as well as azepines.

The 1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzothieno[2,3-c]pyridines and 7-methyl-1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridines obtained by Pictet-Spengler reaction was used as the starting products for the synthesis of 2-methyl derivatives by the Eschweiler-Clarke reaction. A different behavior of initial 2-(1-hetaryl-3)ethylamine by Pictet-Spengler reaction was found. The reaction proceeds well in the series of benzofuranes. Under similar conditions, [2-(1-benzothien-3-yl)ethyl]amine reacts with benzaldehyde to form by-products – aminoacetals. Interaction of [2-(1-benzothien-3-yl)ethyl]methylamine and benzaldehyde under Pictet-Spengler reaction occurs exclusively with the formation of aminoacetals, so this method is not applicable for the preparation of 1-aryl-2-methyltetrahydrobenzothieno[2,3-c]pyridine. These pyridines were synthesized by the methylation with formaldehyde in formic acid by the reaction of Eschweiler-Clarke. Methylation of 7-methyl-1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridines with formic acid and formaldehyde mixture in the Eschweiler-Clarke reaction conditions does not lead to the 2,7-dimethyl-1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridine formation. Corresponding 2,7-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro[1]benzofuro[2,3-c]pyridine was obtained by this method. This compound is formed directly from the [2-(6-methyl-1-benzofuran-3-yl)ethyl]amine in the Eschweiler-Clarke reaction conditions. Eschweiler-Clarke reaction proceeds well in the series of benzothienyl-3-ethyl(propyl)amine. 2-Methyl-1,2,3,4-benzothieno[2,3-c]pyridines and 2-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzothieno[2,3-c]azepine were obtained by heating of 2-(1-benzothienyl-3)ethylamine and benzothienyl-3-propylamine in a mixture of 90% formic acid - formaldehyde in high yields. Benzothienyl-3-propylamine does not react with aromatic aldehydes under any conditions. We have shown that the Eschweiler-Clarke reaction conditions can be successfully used for obtaining of N-substituted derivatives of benzothieno[2,3-c]pyridines and benzothieno[2,3-c]azepine.

Key words: Eschweiler-Clarke reaction, Pictet-Spengler reaction, 1,2,3,4-tetrahydrobenzothieno[2,3-c]pyridines, 1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridines, 2,3,4,5-tetrahydro-1H-[1]benzothieno[2,3-c]azepines.

Ересько Александр Борисович – Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина; e-mail: a_eresko2002@yahoo.com.

Толкунов Валерий Сергеевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина; e-mail: s_tolkunov@yahoo.com.

Толкунов Сергей Владимирович – д-р хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина e-mail: s_tolkunov@yahoo.com.

УДК 544.72:541.183

С.Л.Хилько, канд.хим.наук, ст.науч.сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Методом кольца Дю Нуи изучены адсорбционные характеристики цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) на границе раздела жидкость-газ и влияние на них добавок сильных электролитов. Установлено, что пересчет величин концентрации ЦТАБ на среднюю активность ионов в растворе позволяет учитывать влияние добавок сильных электролитов и получать сопоставимые с литературными данные для смесей ПАВ-электролит.

Ключевые слова: цетилтриметиламмоний бромид, поверхностное натяжение, адсорбция, pH среды.

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) обладают комплексом технологических свойств, выгодно отличающих их от других

классов ПАВ. КПАВ обладают выраженными антистатическими, антикоррозионными, антибактериальными свойствами и отличаются способностью проявлять высокую адгезию к различным поверхностям [1]. Добавки электролитов и pH среды позволяют регулировать коллоидно-химические свойства растворов ПАВ и позволяют рассматривать закономерности адсорбции во взаимосвязи структура ПАВ-свойство.

В этой работе рассмотрено влияние pH среды на адсорбционные характеристики цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) на границе раздела жидкость-газ.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали ЦТАБ со степенью чистоты выше 99% (SigmaUltra, Sigma-Aldrich). Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, pH растворов регулировали добавлением NaOH («хч»).

Динамику снижения поверхностного натяжения водных растворов ЦТАБ (γ , мН/м) измеряли методом кольца Дю Нуи (тензиометр ТЕ-1, Lauda, Germany) при температуре $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Получали экспериментальные зависимости изменения поверхностного натяжения водных растворов гуμάτων натрия от времени, $\gamma = f(t)$.

Обсуждение результатов

На рис.1 приведена изотерма равновесного поверхностного натяжения ЦТАБ с добавкой NaOH при pH 11.5.

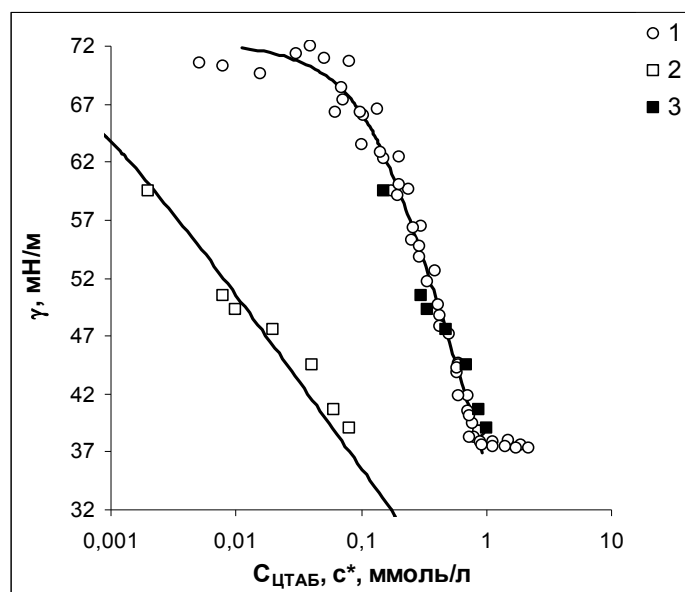


Рис.1. Изотермы равновесного поверхностного натяжения растворов ЦТАБ в присутствии 0.014 М NaOH от средней активности ионов C^* (1, 3) и от концентрации ЦТАБ (2): 1 – литературные данные [3]; 2, 3 – экспериментальные данные. Кривые рассчитаны с использованием теоретической модели Фрумкина

Экспериментальную зависимость обрабатывали, используя теоретическую модель Фрумкина, с учетом внутренней сжимаемости молекул ПАВ [2]. В этой модели принимается, что молярная поверхность адсорбированной молекулы ПАВ (ω_s) зависит от поверхностного давления $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ и степени заполнения поверхностного слоя

$$\theta = \omega_s \Gamma, \quad \omega_s = \omega_0 (1 - \varepsilon \Pi \theta), \quad (1)$$

где ε - коэффициент двумерной сжимаемости молекул ПАВ в поверхностном слое, γ_0 и γ - поверхностное натяжение растворителя и раствора соответственно, Γ - адсорбция, ω_0 - молярная поверхность ПАВ при $\Pi = 0$.

Уравнения состояния и изотермы адсорбции сжимаемого ПАВ [2]:

$$\Pi = -\frac{RT}{\omega_0} [\ln(1-\theta) + \alpha\theta^2], \quad bc = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp[-2\alpha\theta], \quad (2)$$

где R - газовая постоянная, T - температура, c - концентрация ПАВ в объеме раствора, α - константа межмолекулярного взаимодействия, b - константа адсорбционного равновесия.

При $\varepsilon = 0$ и $\omega_s = \omega_0$ уравнения (1) и (2) превращаются в классическую модель Фрумкина:

$$\theta = \Gamma\omega_s = \Gamma\omega_0 [1 - \varepsilon\Pi\theta] \quad (3)$$

Теоретическая кривая на рис. 1 рассчитана по уравнениям (1)-(3) при следующих значениях параметров: $\omega_0 = 3.7 \cdot 10^5$ м²/моль, $\alpha = -0.2$, $\varepsilon = 0.0055$ м/мН и $b = 2$ м³/моль.

Для сравнения полученных значений равновесного поверхностного натяжения водных растворов ЦТАБ с литературными данными [3] использовали зависимость γ от средней активности ионов (c^*), а не от концентрации ЦТАБ, поскольку в этой работе исследования были выполнены в присутствии 0.014 М NaOH:

$$c^* = f_{\pm} \cdot \left((c_{NaOH} \cdot c_{ЦТАБ})^{1/2} + c_{ЦТАБ} \right), \quad (4)$$

где f_{\pm} - средний коэффициент активности ионов в объеме раствора.

Уравнение Дебая-Хюккеля, уточненное в [4] для близкодействующих взаимодействий, имеет вид:

$$\log f_{\pm} = -\frac{0.5115\sqrt{I}}{1+1.316\sqrt{I}} + 0.055I$$

где I - ионная сила, моль/л; численные константы получены при температуре 25°C [4].

Приведенные на рисунке экспериментальные зависимости изменения равновесного поверхностного натяжения растворов ЦТАБ от средней активности ионов хорошо согласуются с литературными данными.

Таким образом, добавки сильных электролитов (в данном случае - добавки NaOH) существенно влияют на ход зависимости $\gamma = f(c_{ЦТАБ})$ и адсорбционные характеристики ЦТАБ. Пересчет величин концентрации ЦТАБ на среднюю активность ионов в растворе позволяет учитывать влияние добавок различных сильных электролитов и получать сопоставимые данные для смесей ПАВ-электролит.

Список использованной литературы

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А.А.Абрамзон. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
2. Fainerman V.B., Lucassen-Reynders E.H. // Adv. Colloid Interface Sci. — 2002. — V. 96. — P. 295.
3. Bergeron V. // Langmuir. — 1997. — V. 13. — P. 3474.
4. Robinson R.A. Stokes R.H. Electrolyte Solutions. London: Butterworths, 1965.

Надійшла до редколегії 10.12.2012.

С.Л. Хилько АДСОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНІЙ БРОМІДУ НА МЕЖІ РОЗПОДІЛУ РІДИНА-ГАЗ

Методом кільця Дю Нуї вивчені адсорбційні характеристики цетилтриметиламмоній броміду (ЦТАБ) на межі розподілу рідина-газ і вплив на них добавок сильних електролітів. Встановлено, що перерахунок величин концентрації ЦТАБ на середню активність іонів в розчині дозволяє враховувати вплив добавок сильних електролітів і отримувати зіставні з літературними дані для сумішей ПАВ-електроліт.

Ключові слова: цетилтриметиламмоній бромід, поверхневий натяг, адсорбція, добавки електролітів, pH середовища.

S.L.Khil'ko ADSORPTION CHARACTERISTICS OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE AT THE INTERFACE LIQUID-GAS

Electrolyte additives and pH can control colloid-chemical properties of solutions of surface-active agents (surfactants) - their behavior in different phase interfaces and regulatory properties of the surfactant in dispersed systems.

Were studied adsorption characteristics of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) at the liquid-gas and the effects of additives of strong electrolytes.

Dynamic surface tension of aqueous solutions of CTAB was measured by Du Nui method (Tensiometer TE-1, Lauda, Germany) at $(20 \pm 0.1)^\circ$. Received the experimental dependences of the surface tension of aqueous solutions of CTAB on time.

The experimental dependence of the equilibrium surface tension on the concentration of CTAB and the mean activity of the ions were treated using a theoretical model of Frumkin. The experimental dependences of the equilibrium surface tension of solutions of CTAB on the average activity of the ions are in good agreement with literature data.

In this connection, the translation of the concentration of CTAB on the average activity of the ions in the solution takes into account the effect of the addition of strong electrolytes and achieve comparable with published data for mixtures of surfactant-electrolyte.

Keywords: cetyltrimethylammonium bromide, surface tension, adsorption, electrolytes additives, pH.

Хилько Светлана Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: sv-hilko@eandex.ru.

УДК 547.63:547.7:547.8

А.О. Савсуненко, Ю.А. Широководова, Е.А. Карпичев, канд.хим.наук, ст.науч. сотр., **А.Ф.Попов**, акад. НАН Украины (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины г. Донецк, Украина), **Ю. Матондо**, асоц. проф., **И. Рико-Латт**, проф., **А.Латт**, проф. (Лаборатория IMRCP - Университет Поля Сабатье, г. Тулуза, Франция)

АЛКИЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПИРИДИН-3-БОРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Получена и охарактеризована супрамолекулярная структура – пентадекамер пиридин-3-бороновой кислоты. Изучено его строение, устойчивость и способность к образованию N-алкилпроизводных. Избирательное алкилирование пентадекамера йодалканолами приводит к образованию нового типа амфифилов — моно- и триалкилзамещенных бороксинов пиридин-3-бороновой кислоты, а в случае 1,10-дийоддекана и 1,2-бис(2-йодэтокси)этана позволяет получить димерные структуры – прекурсоры ковалентных органических каркасов

Ключевые слова: пиридин-3-бороновая кислота, бороксин, алкилирование, ковалентные органические каркасы.