

August 2019

Synthesis and study of the products of the interaction of diethanolamine and aldehyde.

Magrupov Farkhad Asadullayevich

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, farhad1944@mail.ru

Alimukhamedov Muzaffar Ganiyevich

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, MGA1953@mail.ru

Adilov Irkinovich

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, adilov_ravshan@mail.ru

Khudoyberdiev Akhmadali

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, axmadali.xudoyberdiyev.93@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Catalysis and Reaction Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Farkhad Asadullayevich, Magrupov; Muzaffar Ganiyevich, Alimukhamedov; Irkinovich, Adilov; and Akhmadali, Khudoyberdiev (2019) "Synthesis and study of the products of the interaction of diethanolamine and aldehyde.," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2019 : No. 3 , Article 39. Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss3/39>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PRODUCTS OF INTERACTION OF DIETHANOLAMINE AND ALDEHYDE

Farkhad Asadullayevich MAGRUPOV¹ (farhad1944@mail.ru), Muzaffar Ganievich ALIMUKHAMEDOV¹ (MGA1953@mail.ru), Irkinovich ADILOV¹ (adilov_ravshan@mail.ru), Akhmadali KHUDOYBERDIYEV¹ (axmadali.xudoyberdiyev.93@mail.ru), Bayoniddin Tojmurodovich ZIYOYEV² (ziyoyev2019@list.ru), Dilbar Akmalovna IKRAMOVA³ (dilbar87@inbox.ru)
¹Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan
²Jizzakh Pedagogical Institute, Uzbekistan
³Institute of Seismology, Tashkent, Uzbekistan

The influence of the nature of aldehydes of the structure of the products of their interaction with diethanolamine was studied. It was found that the interaction of one mole of diethanolamine with one mole of aldehyde produces 2-substituted 1,3-oxosolidines. Moreover, hydroxylase-containing compounds are formed at molar ratios of diethanolamine: aldehyde = 2: 1 mol / mol. By carrying out the reaction of the interaction of diethanolamine with an aldehyde at their molar ratios of 2: 1 mol / mol, hydroxylase-containing compounds containing two tertiary nitrogen and four hydroxyl groups in their structure were synthesized. The exothermic effect of the reaction of DEA with aldehydes depends on the nature of the aldehyde. So, when switching from formaldehyde to acetic aldehyde, self-heating of the reaction mixture to 30 °C takes 12.5 minutes and 5 minutes, respectively.

The physicochemical properties and elemental composition of the synthesized hydroxylase-containing compounds were studied. The formation of diamine tetrols is indicated by the presence on the IR spectra of the synthesized products of the absorption bands of primary hydroxyl groups, $-\text{CH}_2-\text{N}-$ bonds of the lateral methyl groups in the spectra of ethyldiaminotetraethanol. The stability of the synthesized products over time was studied.

Keywords: diethanolamine, formaldehyde, acetic aldehyde, hydroxy-nitrogen-containing compound, condensation, methyldiaminotetraethanol.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЭТАНОЛАМИНА И АЛЬДЕГИДОВ

Фарход Асадуллаевич МАГРУПОВ¹ (farhad1944@mail.ru), Музаффар Ганиевич АЛИМУХАМЕДОВ¹ (MGA1953@mail.ru), Рашид Иркинович АДИЛОВ¹ (adilov_ravshan@mail.ru), Ахмадали ХУДОЙБЕРДИЕВ¹ (axmadali.xudoyberdiyev.93@mail.ru), Байониддин Тоџмуродович ЗИЙОЕВ² (ziyoyev2019@list.ru), Дилбар Акмаловна ИКРАМОВА³ (dilbar87@inbox.ru)
¹Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан
²Джиззакский педагогический институт, Узбекистан
³Институт Сейсмологии, Ташкент, Узбекистан

Исследовано влияние природы альдегидов на строение продуктов их взаимодействия с диэтаноломином. При этом выявлено, что при взаимодействии одного моля диэтанолamina с одним молем альдегида образуется 2-замещенные 1,3-оксозолидины. Причем гидроксилазотсодержащие соединения образуются при молярных соотношениях диэтанолamin:альдегид = 2:1 моль/моль. Проведением реакции взаимодействия диэтанолamina с альдегидом при их молярных соотношениях 2:1 моль/моль синтезированы гидроксилазотсодержащие соединения, содержащие в своей структуре две третичные азоты и четырех гидроксильных групп. Экзотермический эффект реакции диэтанолamina с альдегидами зависит от природы альдегида. Так, при переходе от формальдегида к уксусному альдегиду на саморазогрев реакционной смеси до 30 °C требуется 12,5 мин и 5 мин соответственно.

Изучены физико-химические свойства, элементный состав синтезированных гидроксилазотсодержащих соединений. На образование диаминовых тетролов указывает присутствие на ИК спектрах синтезированных продуктов полос поглощения первичных гидроксильных групп, $-\text{CH}_2-\text{N}-$ связей боковых метильных групп на спектрах этилдиаминотетраэтанола. Изучена стабильность синтезированных продуктов во времени.

Ключевые слова: диэтанолamin, формальдегид, уксусный альдегид, гидроксилазотсодержащие соединения, конденсация, метилдиаминотетраэтанол.

DIETANOLAMIN BILAN ALDEGIDLARNING TA'SIRLANISHI NATIJASIDA HOSIL BO'LADIGAN MAHSULOTLARNI SINTEZ QILISH VA O'RGANISH

Farhod Asadullayevich MAGRUPOV¹ (farhad1944@mail.ru), Muzaffar Ganievich ALIMUXAMEDOV¹ (MGA1953@mail.ru), Ravshan Irkinovich ADILOV¹ (adilov_ravshan@mail.ru), Axmadali XUDOYBERDIYEV¹ (axmadali.xudoyberdiyev.93@mail.ru), Bayoniddin Tojmurodovich ZIYOYEV² (ziyoyev2019@list.ru), Dilbar Akmalovna IKRAMOVA³ (dilbar87@inbox.ru)
¹Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston
²Jizzax davlat pedagogika instituti, O'zbekiston
³Seismologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Dietanolamin bilan aldegidlarning ta'sirlanishi natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar tuzilishiga aldegid tabiatining ta'siri o'rganilgan. Buning natijasida, bir mol diyetanolaminning bir mol aldegid bilan o'zaro ta'siri natijasida 2-o'rinni 1,3-oksozolidinlar hosil bo'ladi. Bundan tashqari, gidroksilazotsaqlovchi birikmalar diyetanolaminning: aldegid = 2:1 mol/mol. nisbatida hosil bo'ladi. Dietanolaminning aldegid bilan o'zaro ta'sirini ularning mol nisbati 2:1 mol/mol bo'lganida, tarkibida ikkita uchlamchi azot va to'rtta gidroksil guruhini o'z ichiga olgan gidroksilazotsaqlovchi birikmalari sintez qilindi. dietanolaminning aldegidlar bilan reaktisiasining ekzotermik ta'siri aldegidning tabiatiga bog'liq. Shunday qilib, reaktisiya aralashmasi formaldegiddan sirka aldegidga o'tishda 30 °C ga qizdirish uchun 12,5 daqiqa va 5 daqiqa vaqt ketadi. Sintez qilingan gidroksilazotsaqlovchi birikmalarning elementar tarkibi, fizik-kimyoviy xususiyatlari o'rganildi.

Diamintetrollarni hosil bo'lishini IK spektrdagi birlamchi gidroksil guruhlar yutilish chizig'i orqali hamda etildiaminotetraetanol spektrida yonbog'metil guruhlari orqali ko'rsa bo'ladi. Bunda o'z tarkibida ikkita uchlamchi azot va to'rtta gidroksil guruhi saqlovchi moddalar sintez qilishga erishilgan.

Kalit so'zlar: dietanolamin, formaldegid, sirka aldegid, gidroksi-azot o'z ichiga olgan birikma, kondensatsiya, metildiaminotetraetanol.

Введение

При взаимодействии альдегидов с аминами в зависимости от природы и условий проведения реакций могут образоваться различные азотсодержащие продукты [1, 2]. В работе [3] было выявлено, что при взаимодействии моноэтаноламина с альдегидами, в зависимости от строения альдегидов, образуются различные соединения. В частности при взаимодействии

моноэтаноламина с формальдегидом происходит образование N,N',N''-трис-(β-оксиэтил)-гексагидро-S-триазина, а с другими альдегидами (уксусным, бензальдегидом, фурфуролом) образуются соответствующие азометины. Образующиеся продукты взаимодействия моноэтаноламина с альдегидами представляют большой интерес и находят широкое применение в различных отраслях, в частности, при производстве

клеев и лаков [4, 5], эластичных и жестких пенополиуретанов [6, 8]

Поэтому большой интерес представляют продукты взаимодействия альдегидов с диэтаноломином, так как образовавшиеся при этом соединения должны содержать в своей структуре третичный азот и ряд гидроксильных групп.

В данной работе приведены результаты исследований по синтезу гидроксилазотсодержащих соединений на основе диэтанолamina с формальдегидом и уксусным ангидридом.

Аминспирты относятся к гетерофункциональным соединениям, проявляют химические свойства и аминов, и спиртов. При этом взаимное влияние функциональных групп приводит к проявлению ими ряда особенностей. В частности, из-за электроноакцепторного характера гидроксильных групп основность аминспиртов и нуклеофильность атома азота в них ниже, чем в аналогичных алифатических аминах.

В свою очередь, нуклеофильность атома кислорода гидроксильной группы также понижена вследствие отрицательного индуктивного эффекта аминогруппы. Изложенное обуславливает умеренную реакционную активность функциональных групп аминспиртов в реакциях нуклеофильного присоединения [2].

Объекты и методы исследования.

Для синтеза гидроксилазотсодержащих соединений использовали диэтанолamin очищенный перегонкой в вакууме из колбы с елочным дефлегматором при остаточном давлении 12 мм. рт. ст. Отбирали фракцию, отгоняющуюся при 150 °С. Очищенный продукт имел $n_{д}^{45}=1,4776$.

Формальдегид использовали в виде 37% водного раствора, имеющего $n_{д}^{20}=1,3776$ и $\rho=1092$ кг/м³. Ацетальдегид использовали с $n_{д}^{20}=1,3316$, $\rho=783$ кг/м³.

Гидроксилазотсодержащие соединения синтезировали по методике описанной в [4]. Реакцию проводили в массе при молярных соотношениях альдегид: диэтанолamin=1:2 моль/моль. При комнатной температуре (20 °С) в колбу загружали альдегид и затем при интенсивном перемешивании диэтанолamin прикапывали к альдегиду с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды не превышал 30 °С.

Конечные продукты подвергали вакуум-перегонке при остаточном давлении 10 мм. рт. ст.

Физико-химические свойства синтезированных гидроксилазотсодержащих соединений

Показатели	Метилдиаминотетраэтанол (эксперимент/теоритически)	Этилдиаминотетраэтанол (эксперимент/теоритически)
Молекулярная масса	220/222	240/236
Содержание, %	30,4/30,6	30,0/28,8
Гидроксильных групп третичного азота	12,5/12,6	12,0/11,9
Элементный состав, %		
С	48,5/48,7	51,2/50,8
Н	10,2/9,9	10,5/10,2
О	28,8/28,8	26,3/27,1
N	12,5/12,6	12,0/11,9

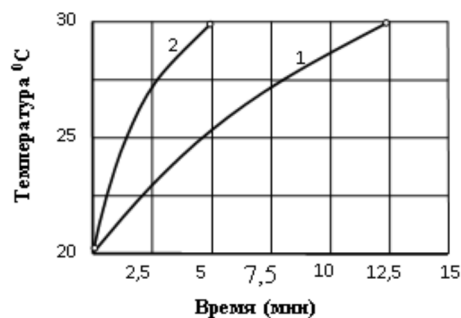


Рисунок 1. Зависимость температуры реакционной среды от времени: 1 - ДЭА: ФД; 2 - ДЭА: УА.

При этом получали вязкие жидкости.

Контроль за ходом реакции вели по изменению температуры реакционной среды, а в готовых продуктах определением содержания гидроксильных групп, третичного азота, вязкости, молекулярной массы, а также по изучению ИК спектров исходных и синтезированных соединений.

Функциональные группы определяли по известным методикам [9, 10]. ИК спектры снимали на приборе ИР-20. Вязкость продуктов реакции определяли на капиллярном стеклянном вискозиметре Остфальда.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования изменения температуры реакционной смеси в процессе реакции альдегидов с диэтаноломином в зависимости от состава исходных компонентов представлены на рисунке 1. В качестве компонента первой смеси использовали 37% водный раствор формальдегида.

Реакция альдегидов с диэтаноломином экзотермична и требует тщательного контроля температуры проведения реакции. При этом время достижения температуры реакции зависит от природы альдегида.

Как видно из данных рисунка 1 для достижения температуры в реакционной среде 30 °С, при одинаковой скорости прикапывания диэтанолamin, требуются 12,5 мин для формальдегида (кр. 1) и 5 мин для уксусного альдегида (кр. 2). Более длительное время достижения температуры в случае формальдегида обусловлено, по всей вероятности, использованием его водного раствора и большим теплосъемом водой. Выход чистых гидроксилазотсодержащих соединений составляет в случае формальдегида 83,5% и

В таблице приведены данные, определенные экспериментально и рассчитанные теоретически исходя из структуры полученных по следующей схеме соединений:

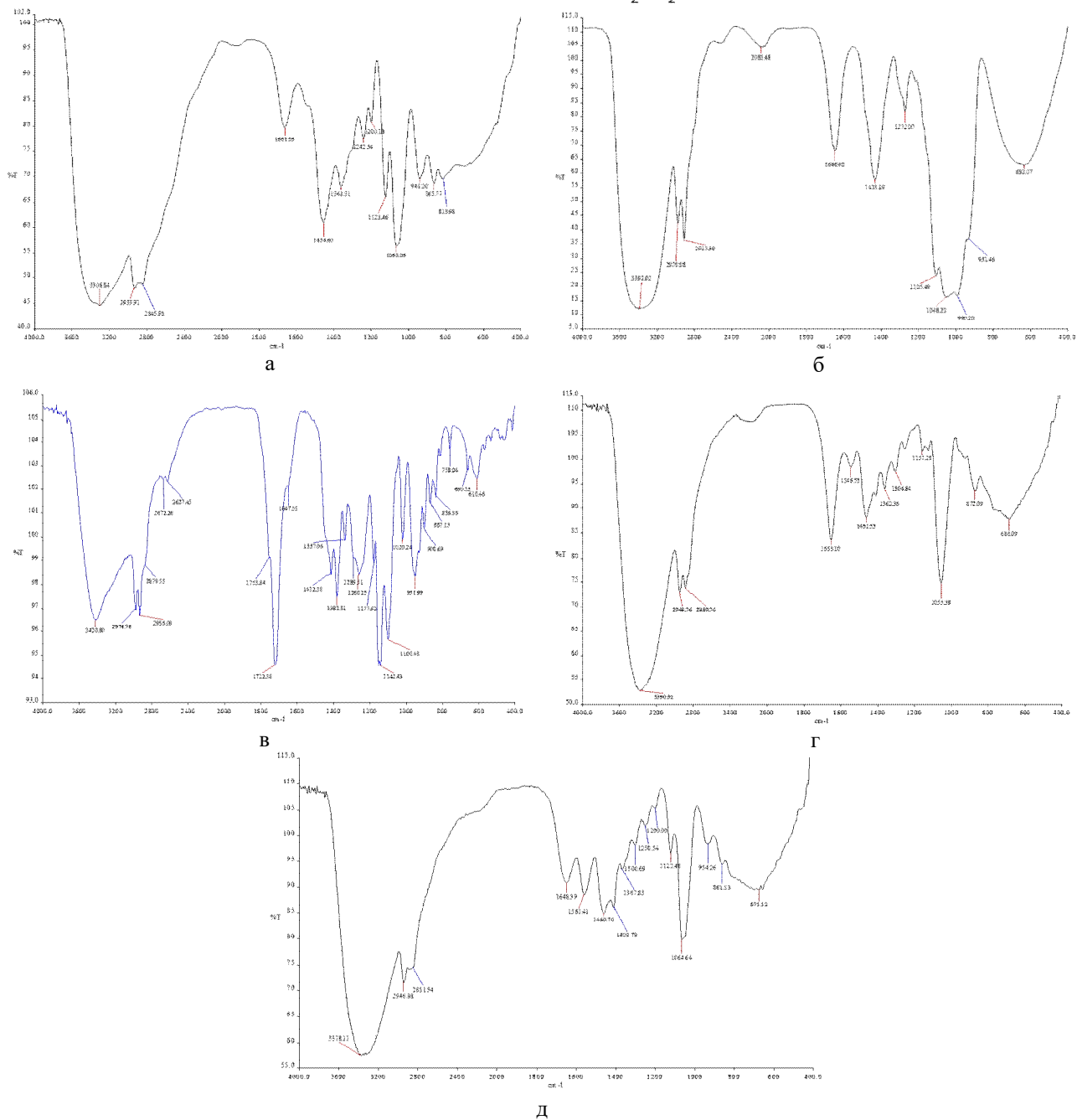
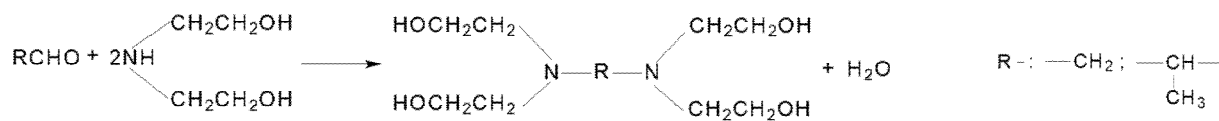


Рисунок 2. ИК спектры; а - ДЭА; б - 37% ного водного раствора формальдегида; в - уксусного альдегида; г - метилдиаминотетраэанола; д – этилдиаминотетраэанола.

в случае уксусного альдегида 91,5%. Эти данные также показывают, что в водной среде реакция диэтанолamina с формальдегидом протекает более медленно и не до конца.

Очищенные вакуум перегонкой продукты имеют следующие физико-химические свойства
 Удовлетворительное совпадение практически определенных и теоретически рассчитанных значений среднечисловой молекулярной массы,

содержания гидроксильных групп и третичного азота, а также элементного состава свидетельствует о правдоподобности приведенной схемы реакция взаимодействия одного моля альдегида с двумя молями ДЭА.

Приведенный механизм реакции и строение полученных гидроксилазотсодержащих соединений подтверждены также ИК спектроскопическими исследованиями.

Как видно из данных ИК спектра ДЭА (рис. 2а) в ИК спектре имеется широкая полоса пропускания в области $3600-3200\text{ см}^{-1}$ с пиком при 3307 см^{-1} характерная для гидроксильных групп, полоса пропускания при $2934-2846\text{ см}^{-1}$, относящаяся к метиленовым группам, а в области 1661 см^{-1} наблюдается полоса пропускания характерная для третичных аминов.

Так как формалин (рис. 2б) является водным раствором и в водных растворах при комнатной температуре формальдегид находится в виде метиленгликолей, то в ИК спектре наблюдается широкая полоса пропускания при $3600-3200\text{ см}^{-1}$ с пиком при 3392 см^{-1} , характерная для гидроксильных групп, так же наблюдаются полосы пропускания метиленовых групп в областях 2980 см^{-1} и 2913 см^{-1} . На ИК спектре уксусного альдегида в области 1713 см^{-1} (рис. 2в) наблюдается полоса пропускания характерная для карбонильных групп альдегида.

На ИК спектрах, синтезированных гидроксилсодержащих соединений (рис. 2 г,д) имеются полосы пропускания ассоциированных гидроксильных групп при $3400-3200\text{ см}^{-1}$, $1050-1060\text{ см}^{-1}$, метиленовых групп при $2980-2880\text{ см}^{-1}$, 1340 см^{-1} , $1460-1450\text{ см}^{-1}$ (метилдиаминотетраэтанол рис. 2г), метиловых групп при $2960-2950\text{ см}^{-1}$ (этилдиаминотетраэтанол рис. 2д). Эти данные также подтверждают правдивость предложенных структур синтезированных соединений.

Как было отмечено выше, после вакуум перегонки синтезированные продукты представляли собой относительно вязкие жидкости и по мере хранения при комнатной температуре происходило постепенное наращивание их вязкости. Поэтому в дальнейшем были проведены исследования по определению изменения вязкости синтезированных соединений во времени.

Так как соединения имели относительно высокую вязкость, для облегчения определения вязкости на вискозиметре Оствальда использовали 50 % водные растворы синтезированных соединений. Сами соединения выдерживали при комнатной температуре различное время и перед определением вязкости получали их 50%

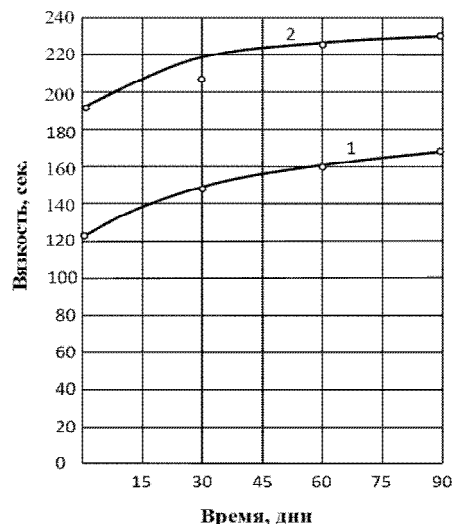


Рисунок 3. Зависимость изменения вязкости метилдиаминотетраэтанола (1) и этилдиаминотетраэтанола (2) при комнатной температуре от времени хранения

водные растворы, которые и подвергались исследованию.

Эти исследования важны так как при дальнейшем использовании синтезированных продуктов позволяют судить об их практической пригодности. Таким образом проведенные исследования показали, что изменяя природу альдегидного остатка можно регулировать физико-химические свойства синтезированных продуктов в широких пределах.

Заключение

В результате проведенных исследований синтезированы два вида гидроксилсодержащих аминалей. Показано, что структура и свойства полученных гидроксилсодержащих соединений зависят от строения альдегида. Выявлено, что при взаимодействии двух молей диэтанолamina с молекулой альдегида образуются продукты, содержащие в своей структуре два третичных амина и четыре гидроксильные группы. Это позволит использовать их для получения различных полимерных композиций, в частности при получении эластичных и жестких пенополиуретанов.

REFERENCES

- Adilov R.I. Zakonomnosti obrazovaniya monomernykh i oligomernykh produktov vzaimodeystviya monoetanolamina i al'degidov, [Patterns of the formation of monomeric and oligomeric products of the interaction of monoethanolamine and aldehydes]. *Kimyo va kimyo texnologiyasi, Spetsvypusk*, 2016, pp. 43-50.
- Beloborodov V.L., Zurabin S.E., Luzin L.N., Tyukavskaya R.A. *Organicheskaya khimiya. Kn.1, Osnovnoy kurs* [Organic chemistry. Book 1, Basic Course]. Moscow, Drifi Publ., 2003. 640 p.
- Adilov R.I. *Obrazovaniye gidroksilazot-, gidroksilammoniysoedershashchikh soedineniy i razrabotka tekhnologii polucheniya zhestkikh penopolimernov na ikh osnove, Diss.dokt.tex.nauk* [The formation of hydroxylazot-, hydroxylammonium-containing compounds and the development of technology for producing rigid polyurethane foams based on them. Dr. sci. diss.]. Tashkent, 2019. 60 p.
- Gafarov A.M., Punegina L.N., Loginova N.I., Novikova S.S., Titov N.K. Kondensatsiya monoetanolamina s formal'degidom [Condensation of monoethanolamine with formaldehyde]. *Izv. AN SSSR, Ser.khimicheskaya*, 1978, no. 9, p. 2189
- Wei Xu, Xiaoye Chai, Guohui Zhao, Ji li, Xuechuan Wang, Preparation of reactive amphoteric polyurethane with multialdehyde groups and its use as a retanning agent for chrome-free tanned leather. *Applied polymer science*, 2019, no. 8, pp. 56-70. doi :10.1002/APP.47940
- Covington A.D., *Tanning Chemistry: The Science of Leather*; Royal society of chemistry. Cambridge, United Kingdom, 2009. 556 p.
- Seggiani M., Puccini M., Vitolo S., Chiappe C., Pomelli S.S., Castiello D. *Clean Technol, Everon. Police*, 2014, no. 16, p. 1795.
- Farzaliev V.M., Abbasova M.T., Gamidova G.E., Kerimova Ya.M., Babaeva G.B., Safarova L.R. [Synthesis and Antimicrobial Properties of 3-(β-Hydroxyethyl)-1,3-oxazolidins]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 1, pp. 81–84.
- Toropceva A.M., Belogorodskaya K.B., Bondarenko V.M., *Laboratornyy praktikum po khimii i tekhnologii vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Laboratory Workshop on Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 264 p.
- Babayevskiy P.G. *Praktikum po polimernomu materialovedeniyu* [Workshop on polymer materials science]. Moscow, Khimiya Publ. 1980. 256 p.