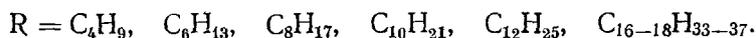
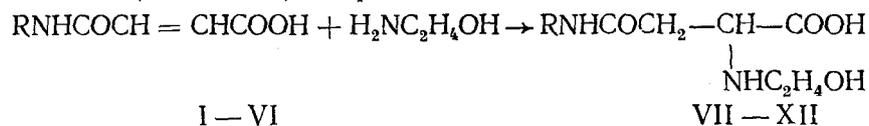


УДК 547.233

## МОНОАМИДЫ МАЛЕИНОВОЙ И N(2-ОКСИЭТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ю. В. Танчук, И. А. Ральчук, В. М. Гунько

Продолжая исследования взаимодействия производных малеиновой кислоты с алифатическими аминами [1, 2], в настоящей работе мы показали, что 2-оксиэтиламин присоединяется по двойной связи N-замещенных моноалкил- и моноариламинов малеиновой кислоты (алкилмалеаминовых кислот) с образованием соответствующих моноалкиламинов N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты:



Следует отметить, что реакция алкилмалеаминовых кислот I—VI, судя по выходу аддуктов VII—XII и продолжительности реакции, с 2-оксиэтиламином проходит в более жестких условиях, чем соответствующее взаимодействие моноэфиров малеиновой кислоты [3]. При низкой температуре (15—20°) и в присутствии эквивалентного количества триэтиламина за 10 ч выход аддуктов составляет 4—5 %, а при температуре кипения водного раствора натриевых солей алкилмалеаминовых кислот с эквивалентным количеством 2-оксиэтиламина образуются моноалкиламины N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты с выходом 60—75 % за то же время (табл.1).

Таблица 1

Моноалкил-(VII—XII) и моноариламины N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты (XVII—XXI)  $\text{RNHCOCH}_2\text{CH}(\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\text{COOH}$

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
VII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	61	205—206	51,49	8,50	11,84	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	51,71	8,67	12,06
VIII	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	68	202—203	55,03	9,01	10,28	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	55,36	9,29	10,76
IX	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	70	198—199	57,98	9,67	9,50	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	58,31	9,78	9,71
X	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	75	195—196	60,53	9,91	8,45	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60,92	10,22	8,88
XI	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	72	192—193	62,71	10,02	7,85	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	62,76	10,53	8,13
XII	C <sub>16-18</sub> H <sub>33-37</sub>	70	180—185	—	—	6,38	—	—	—	—
XVII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69	212—212	56,79	6,14	10,93	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	57,12	6,39	11,10
XVIII	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	219—220	58,13	6,87	10,60	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	58,63	6,81	10,52
XIX	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	65	208—209	55,02	6,19	9,44	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55,31	6,42	9,92
XX	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	61	207—208	44,00	4,51	8,73	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	43,52	4,56	8,46
XXI	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	208—209	48,11	4,75	13,78	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	48,18	5,03	14,13

Согласно [4], более низкая (по сравнению с моноэфирами) реакционная способность алкилмалеаминовых кислот обусловлена низкими электроноакцепторными свойствами амидных групп. Индукционная константа Тафта метиламидной группы ( $\sigma^* = 0,86$ ) примерно в 2,5 раза

меньше сложноэфирной группы ( $\sigma^* = 2,00$ ) [5]. Нам представлялось, что реакционную способность моноамидов малеиновой кислоты можно повысить, увеличив электроотрицательные свойства заместителя у NH-связи амидной группы. Для этого были синтезированы моноариламида малеиновой кислоты (арилмалеаминовые кислоты), содержащие в *n*-

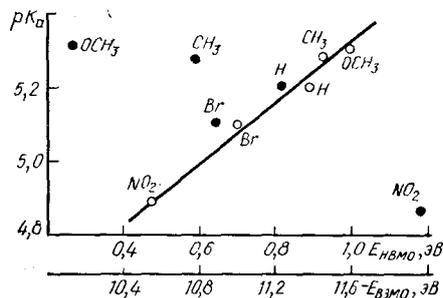
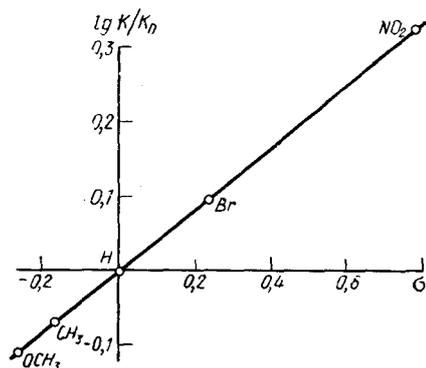


Рис. 1. Корреляционная зависимость  $\lg K/K_0$  от  $\sigma$ -констант Гаммета заместителей в *n*-положении ароматического ядра моноариламида малеиновой кислоты.

Рис. 2. Корреляция  $pK_a$  с  $E_{nvmo}$ , эВ (кривая) и  $E_{vzmo}$ , эВ (темные кружки).

положении ароматического ядра различные по природе заместители:  $X-C_6H_4-NHCOCH=CHCOOH$  (XIII–XVI), где  $X=H, CH_3, CH_3O, Br, NO_2$ .

Влияние заместителя  $X$  на реакционную способность полярной сопряженной системы арилмалеаминовых кислот можно проследить, изучая кислотно-основные свойства этих соединений. На рис. 1 показано, что константы ионизации  $pK_a$  карбоксильных групп находятся в линейной зависимости (коэффициент корреляции  $r=0,996$ ) от величины  $\sigma$ -констант Гаммета. Однако низкое значение реакционной константы  $\rho=0,418$  свидетельствует о том, что донорно-акцепторные свойства заместителей в *n*-положении ароматического ядра ариламида группы незначительно влияют на ионизацию карбоксильных групп, а следовательно, и на реакционную способность сопряженной с ней двойной углерод-углеродной связи в арилмалеаминовых кислотах. Причем это влияние практически отсутствует в продуктах реакции — моноариламидах N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты. Эти данные хорошо согласуются с данными квантово-химического расчета, выполненного по методу ППДП/2 (табл. 2).

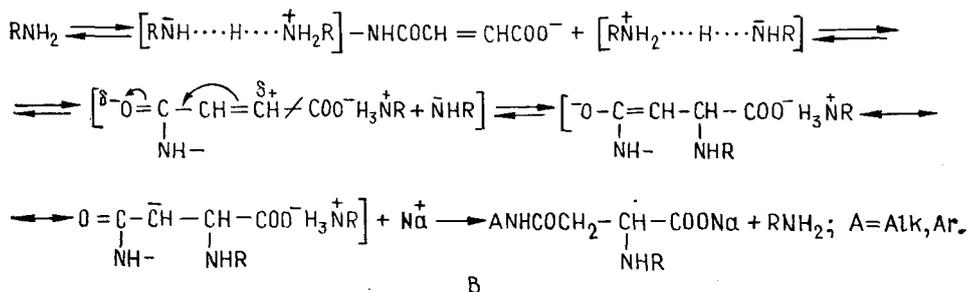
Ранее нами было показано [6], что реакционная способность двойной связи  $\alpha, \beta$ -непредельных соединений удовлетворительно коррелиру-

Таблица 2

Результаты квантово-химического расчета молекул моноариламида малеиновой кислоты  $X-C_6H_4NHCOCH=CHCOOH$

X	$-q_{C\beta}$	$\pi_{C\beta}$	$-q_{C\alpha}$	$\pi_{C\alpha}$	$-q_{C=C}$	Порядок связи по		$q$ заместителя	$q_{\alpha}$ -группы	$-q_{\beta}$ -группы	$-E_{vzmo}$ , эВ	$E_{nvmo}$ , эВ
						Маллену	Вайбергу					
$NO_2$	0,034	0,012	0,026	0,016	0,041	2,010	1,832	-0,187	-0,003	0,059	12,37	0,481
В	0,038	0,016	—	0,014	0,016	2,010	1,832	-0,152	0,010	0,066	11,89	0,708
Н	0,041	0,015	0,023	0,015	0,019	2,008	1,832	-0,006	0,006	0,075	11,64	0,898
$CH_3$	0,042	0,015	0,022	0,015	0,021	2,008	1,832	0,005	0,007	0,076	11,18	0,927
$CH_3O$	0,041	0,015	0,023	0,015	0,019	2,008	1,832	-0,080	0,029	0,076	10,54	1,007

ет только с величиной  $\pi$ -заряда на  $\beta$ -атоме углерода углерод-углеродной двойной связи, активированной электроотрицательными заместителями у  $\alpha$ -атома углерода, например, в эфирах акриловой, малеиновой и фумаровой кислот. В результате квантово-химического расчета моноариламидов малеиновой кислоты установлено, что величина  $\pi$ -зарядов на  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомах углерода С=С связи ( $q_{\alpha}^{\pi}=0,015\pm 0,003$  и  $q_{\beta}^{\pi}=0,015\pm 0,002$ ), порядок связи С=С ( $2,008\pm 0,002$ ), а также суммарный заряд ( $q^{\Sigma}_{\text{COOH}}=0,013-0,014$ ) неионизированной карбоксильной группы практически не зависят от донорно-акцепторных свойств заместителей. Сопряжение ароматической системы прерывается на атоме азота ариламидной группы. Удовлетворительная корреляция констант ионизации наблюдается только с энергией нижней вакантной молекулярной орбитали  $E_{\text{НВМО}}$  арилмалеаминовых кислот (рис. 2), которая наиболее чувствительна к изменениям в структуре молекул и на которую идет перенос заряда при образовании переходного комплекса В по вероятному механизму присоединения аминов.



Корреляция  $pK_a$  с энергией верхней занятой молекулярной орбитали  $E_{\text{В}}^{\text{ЗМО}}$  значительно хуже (см. рис. 2).

Эти представления хорошо согласуются с экспериментальными данными. Ни по выходу аддуктов, ни по степени превращения исходного 2-оксиэтиламина, ни по продолжительности реакции нам не удалось заметить различий в реакционной способности моноариламидов малеиновой кислоты, содержащих различные по природе заместители в ароматическом ядре. Выход образующихся моноариламидов N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты (ариласпартатов XIII—XXI) составляет 60—80 % (см. табл. 1), то есть соответствует выходу алкиласпартатов VII—XII в аналогичных условиях.

Согласно данным потенциометрического титрования, ариласпартаты XVII—XXI характеризуются двумя константами ионизации,  $pK_{a1}$  (отщепление протона) и  $pK_{a2}$  (присоединение протона), значения которых практически не зависят от донорно-акцепторных свойств заместителей (табл. 3). Химическое строение моноалкил- (VII—XII) и моноариламидов N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты (XVII—XXI) подтверждаются данными ИК-спектроскопии. Однако по качественным данным ИК-спектроскопии оказалось трудно проследить за превращением исходных моноамидов малеиновой кислоты в соответствующие моноамиды N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты. Полосы поглощения в области 1670—1640  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний С=С связи малеаминовых кислот, перекрываются полосами поглощения С=О связи амидной группы (I амидная полоса в области 1690—1650  $\text{см}^{-1}$ ), имеющимися в спектрах исходных и целевых продуктов.

Таблица 3  
 $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  моноэфиров N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты  
4-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NHCOCH<sub>2</sub>CH(NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)COOH

X	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
H	3,66±0	8,54±0,01
CH <sub>3</sub>	3,53±0,02	8,90±0,03
CH <sub>3</sub> O	3,56±0,02	8,84±0,02
Br	3,57±0,01	8,74±0,04
NO <sub>2</sub>	3,60±0,03	8,77±0,02

Появление гидроксильной группы в моноамидах N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты ведет только к расширению полосы поглощения в области 3500—3300 см<sup>-1</sup> вследствие наложения полос поглощения ОН связи 2-оксиэтильной и карбоксильной групп, NH-связи вторичной амина- и амидной групп. В области остальной части спектра также нет существенных отличий. Полосы поглощения 1550—1530, 1750 и 2700—2500 см<sup>-1</sup> подтверждают наличие в структуре исследуемых производных малеиново- и аспарагиновой кислот амидных и карбоксильных групп [7].

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрометре UR-20 в таблетках с КВГ. Константы ионизации  $pK_a$  определяли потенциометрическим титрованием арилмалеаминовых кислот и моноариламинов N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты в водном диметилформамиде (1:1) при 25±0,1° 0,5 н. раствором соляной кислоты и едкого кали на приборе рН-340 с каломельным и стеклянным электродами. Квантово-химический расчет проводили по программе, приведенной в работе [8]. Контроль за превращением 2-оксиэтиламина осуществляли потенциометрическим титрованием проб после осаждения ацетоном натриевых солей ариламинов малеиновой и N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислот.

*Монодециламид N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты (X)* К раствору 26,5 г монодециламида малеиновой кислоты в 100 мл 4 %-ного водного раствора едкого натра прибавляли 6,1 г 2-оксиэтиламина и кипятили 10 ч, периодически отбирая пробы для контроля содержания в них исходного 2-оксиэтиламина. После охлаждения до комнатной температуры рН реакционной смеси доводили до 7,5. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме над серной кислотой. Выход 24 г (75 %), т. пл. 195—196° (из спирта).

Найдено, %: С 60,53; Н 9,91; N 8,45. С<sub>16</sub>Н<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 60,92; Н 10,22; N 8,88.

Другие моноалкиламины N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты (табл. 1, VII—XII) получены аналогично.

*Монофениламид N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты (XVII)*. 19,1 г моноанилида малеиновой кислоты и 6,1 г 2-оксиэтиламина в 50 мл 8 %-ного водного раствора едкого натра кипятили 10 ч, периодически отбирая пробы для определения не вступившего в реакцию 2-оксиэтиламина. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь подкисляли соляной кислотой до рН 7,5. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали на фильтре до нейтральной реакции, сушили и очищали перекристаллизацией из водного этанола.

Аналогично получены моноариламины XVIII—XXI, их характеристика приведена в табл. 1.

Исходные моноамины малеиновой кислоты (I—VI и XIII—XVI) получали по известной методике [9].

1. Танчук Ю. В., Ральчук И. А. Взаимодействие диэфиров малеиновой кислоты с этилен-, гексаметилендиаминами и моноэтаноламином.— Журн. орган. химии, 1978, 14, вып. 11, с. 2252—2258.
2. Танчук Ю. В., Ральчук И. А. Синтез производных морфолино- и пиперидиноянтраных кислот.— Там же, 1980, 16, вып. 8, с. 1617—1622.
3. 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. 732—737.
4. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.— М.: Мир, 1973.— 1054 с.
5. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.— 359 с.
6. Электронная структура и реакционная способность производных акриловой и малеиновой кислот в реакции с алкантолами / Ю. В. Танчук, В. М. Гунько, Л. М. Роев, А. А. Корниенко.— Теорет. и эксперим. химия, 1980, 16, № 5, с. 609—614.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.— М.: Мир, 1965.— 216 с.
8. Маслов В. Г. Программа для расчета методом ППДП молекулярных систем, включающих до 232 орбиталей с включением d-электронов.— Журн. структур. химии, 1979, 20, № 5, с. 949—950.
9. Ральчук И. А. Синтез и исследование новых поверхностно-активных веществ — производных аминоянтраных кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1981.— 20 с.

Отделение нефтехимии  
Института физико-органической  
химии и углехимии АН УССР

Поступила  
15 января 1982 г.