

NENAD LJ. RUŽIĆ
SLOBODAN D. PETROVIĆ

Tehnološko-metalurški fakultet,
Beograd

NAUČNI RAD

547.78+547.295.94:661.18

DOKAZ REAKCIONOG PUTA DOBIJANJA 1-(2-STEARAMIDOETIL)-2-HEPTADECIL- -2-IMIDAZOLINA

2-imidazolini su jedinjenja koja ulaze u sastav velikog broja proizvoda, koji se koriste u industriji i domaćinstvima. 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolin je površinski aktivno jedinjenje, koje se posle kvaternizacije dimetilsulfatom, koristi kao aditiv lubrikansima, deterdžentima, šamponima, omekšivačima i kozmetičkim proizvodima. U radu je dat dokaz reakcionog puta dobijanja 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina. Do rezultata se došlo praćenjem reakcije između stearinske kiseline i dietilentriamina volumetrijskom metodom titracije i savremenim metodama IR i ¹H NMR spektroskopije i UV-Vis spektrofotometrije. Utvrđeno je da je glavni intermedijer u reakciji dobijanja 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina 1,3-diamid: bis(stearamidoetil)amin. Pokazano je da je glavni proizvod reakcije dietilentriamina i stearinske kiseline u ksilenu, pod uslovima refluksa, so 1-(stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina i stearinske kiseline.

Značaj hemije imidazolina je veliki i određen je njihovom primenom u više grana industrije. Mnogi imidazolini supstituisani u položaju 2 kako alkil tako i aril grupama, koriste se u farmaceutskoj industriji. Supstituisani imidazolinski derivati imaju poseban značaj među amfoternim surfaktantima. Naročito veliku primenu ovi derivati su našli kao inhibitori korozije i emulgatori za ulja i bitumene i kao omekšivači i antistatici u tekstilnoj industriji. Posebno su značajni imidazolini supstituisani u položajima 1, 2 i 3, i to u položaju 1 masno kiselnim amidoetil nizom ili hidroksietil grupom, u položaju 2 dugim alkilnim nizom i u položaju 3 metil grupom. Imidazolinski derivati koji se koriste u omekšivačima rublja i deterdžentima sadrže isključivo metil sulfat kao anjon i predstavljaju kvaternerne soli dobijene u reakciji imidazolina i dimetilsulfata.

Sintezu imidazolina je moguće izvršiti polazeći od različitih reaktiva. Predmet našeg interesovanja bila je reakcija između dietilentriamina i stearinske kiseline, pri čemu je očekivani proizvod 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolin. Ovaj proizvod kvaternizacijom dimetilsulfatom daje katjon aktivnu so 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-3-metil imidazolinijum metilsulfat sa velikom industrijskom primenom. Osnovne oblasti primene su: omekšavanje tkanina, uklanjanje statičkog elektriciteta, sastojak komponenti šampona i kozmetičkih proizvoda.

Cilj rada je bio dokaz reakcionog puta dobijanja 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina. Da bi taj cilj mogao da bude ispunjen, osnovno je bilo utvrditi kroz koje stepene prolazi reakcija i koji su glavni proizvodi tih stepena kao i praćenje nastajanja i nestajanja međuproizvoda uz poznavanje strukture svakog od njih.

Da bi reakcioni put kojim nastaje 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolin bio utvrđen, kao i da bi

bio utvrđen uzrok neslaganja rezultata do kojih su došli različiti autori, praćenje reakcije je vršeno i titrimetrijski i UV spektrofotometrijom, a struktura proizvoda svake faze potvrđena je IR i ¹H NMR spektroskopijom. Takav pristup omogućio je da se dođe do najkompletnijeg pogleda na reakciju između dietilentriamina i stearinske kiseline.

EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteza svih jedinjenja [1] važnih za dokaz reakcionog puta nastajanja 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina izvršena je u aparaturi koja se sastojala od trogrlog balona od 100 cm³ na koji je spojen Din-Štarkov (Dean-Stark) nastavak sa uspravnim kondenzatorom. Jedno grlo balona služilo je za šaržiranje čvrste supstance (stearinska kiselina) i postavljanje termometra kojim se meri temperatura reakcione smeše celim tokom reakcije. Drugo grlo balona služilo je za postavljanje levka za ukapavanje dietilentriamina. Grejanje i mešanje reakcione smeše je vršeno pomoću magnetne mešalice-grejača, a za prenos toplote korišćeno je silikonsko kupatilo. Pri izvođenju reakcije u ksilenu, aparatura je bila sastavljena od istih delova ali je korišćen trogrli balon od 250 cm³. Pri radu pod vakuumom korišćena je aparatura koja se od prethodno opisane razlikuje po tome što je umesto Din-Štarkovog nastavka, za izdvajanje vode iz reakcione smeše korišćen Libigov hladnjak za rad pod vakuumom.

Hidroliza kompleksa bis(2-stearamidoetil)amina i stearinske kiseline, odnosno hidroliza 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina izvršena je u balonu od 100 cm³ na koji je postavljen uspravni hladnjak, zagrevanje i mešanje je vršeno pomoću magnetne mešalice-grejača, a za prenos toplote korišćeno je silikonsko kupatilo.

Maseni udeo ukupnih amina određivan je titrimetrijski 0,1 M rastvorom HCl u izopropanolu. Udeo tercijarnih amina određivan je titracijom uzoraka 0,1 M rastvorom HCl u izopropanolu, uz dodatak fenilzotiocijana. Sadržaj primarnih amina određivan je posredno

Adresa autora: S.D. Petrović, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, P.O. Box 494, 11000, Beograd, Jugoslavija
Rad primljen: Septembar 20, 2001.
Rad prihvaćen: Januar 18, 2002.

kao razlika udela ukupnih i udela sekundarnih i tercijarnih amina čiji je sadržaj određivan titracijom uzoraka 0,1 M rastvorom HCl u izopropanolu, uz dodatak salicilaldehida. Sve titracije su izvedene uz indikator bromfenol plavo, a kao rastvarač je korišćen hloroform.

Temperature topljenja sintetizovanih jedinjenja određene su na aparatu Electrothermal i nisu korišćene.

Praćenje reakcije nastajanja imidazolina kao i kvantitativno određivanje sadržaja imidazolina vršeno je na aparatu Shimadzu UV-160 A. Praćen je apsorpcioni maksimum na 230 nm, koji odgovara C=N grupi iz imidazolina. Određivanje sadržaja 1,3-diamida, 1,2-diamida i imidazolina u proizvodu hidrolize imidazolina je takođe izvršeno na aparatu Shimadzu UV-160 A, pri čemu je korišćena molarna apsorptivnost od 200 za sva nabrojana jedinjenja i metoda opisana u radu Yingqiu Wu, et al., "Thermal Reactions of Fatty Acids with Diethylene Triamine" [2].

IR analize su urađene na IR spektrofotometru FTIR Bomem MB102, tehnikom KBr tableta ili kapilarnog filma, u zavisnosti od agregatnog stanja jedinjenja.

¹H NMR analize su urađene na NMR spektrofotometru Varian Gemini 2000, upotrebom TMS kao unutrašnjeg standarda. Korišćene su uobičajene skraćenice u NMR spektroskopiji: s-singlet, d-dublet, t-triplet, q-kvartet i m-multiplet. Kao rastvarač je upotrebljavan deuterisani hloroform (CDCl₃).

REZULTATI RADA I DISKUSIJA

Najčešće se reakcija između masnih kiselina i dietilentriamina posmatra kao dvostepeni proces. Prvi stepen je nastajanje amida, a drugi zatvaranje prstena i nastajanje 2-imidazolina. Ima, međutim, autora koji smatraju da u reakciji masnih kiselina i dietilentriamina odmah nastaje 2-imidazolin [3].

Veliki broj radova [4,5,6] i veliki broj patenata [7,8,9,10], kao proizvod reakcije jednog mola dietilentriamina i jednog ili 2 mola masne kiseline, na visokim temperaturama od 150 do 240 °C, uz primenu ili bez primene vakuuma, sa ili bez rastvarača i veoma dugo reakciono vreme, navodi 1-(2-aminoetil)-2-alkil-2-imidazolin.

Svi ti radovi [4,5,6] i patenti [7,8,9,10] kao reakcioni put nastajanja 1-(2-aminoetil)-2-alkil-2-imidazolina navode put prikazan na slici 1.

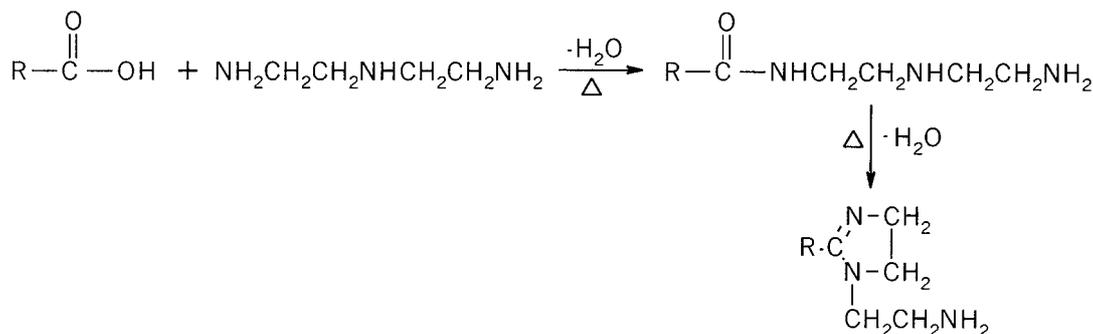
Ni struktura međuproizvoda ni navedenog proizvoda reakcije, u tom delu literature, nisu potvrđene.

Da bi se navodi u literaturi [4,5,6,7,8,9,10] proverili, reakcija između jednog mola dietilentriamina i jednog mola stearinske kiseline je izvedena pod uslovima koje navodi Pracht [9]. Dakle na temperaturi ispod 100 °C izvršeno je ukapavanje dietilentriamina u otopljenju stearinsku kiselinu, a zatim je temperatura povišena na 185 °C i 3 sata je reakciona smeša održavana na toj temperaturi, uz mešanje. Naredna 2 sata reakciona smeša je održavana na pritisku od 10 mm Hg. Posle prekrizacije iz rastvora aceton/toluen, v/v, dobijeni su beli kristali t.t. = 80–82 °C. IR i ¹H NMR spektri (IR (ν_{max}/cm⁻¹) = 3326 (NH); 1645 (CO); 1611 (CN); ¹H NMR (δ ppm) = 0,88 (6H, t, 2CH₃); 2,14–2,28 (4H, q, CH₂CO i CH₂R); 3,20 (2H, t, N-CH₂); 3,31 (2H, t, CH₂-N); 3,42 (2H, q, CH₂-NHCO); 3,71 (2H, t, CH₂-N=C)) izolovanog jedinjenja odgovaraju 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolinsu.

Dakle, pod navedenim reakcionim uslovima nije bilo moguće dobiti 1-(2-aminoetil)-2-alkil-2-imidazolin, suprotno tvrđenju nekih autora [4,5,6,7,8,9,11] koji su pripisali pogrešnu strukturu jedinjenju koje su sintetizovali.

U delu literature koja tretira sintezu 1-(2-alkanoilaminoetil)-2-alkil-2-imidazolinsu iz dietilentriamina i masnih kiselina, pri molaskom odnosu reaktanata 1:2, postoje velika neslaganja oko glavnog međuproizvoda. Svi radovi predviđaju nastajanje diamida u prvom stepenu, ali neslaganje postoji u tome da li nastaje 1,2-diamid [4,5,12] ili 1,3-diamid [9,13] (slika 2).

Autori svoju tvrdnju o nastajanju 1,2-diamida (I), u prvom stepenu reakcije, zasnivaju na činjenici da je sekundarna amino grupa reaktivnija od primarne u reakciji acilovanja. Međutim, autori, ne uzimaju u obzir sterne smetnje vezane za veličinu molekula masne kiseline i time nemogućnost tako velikog molekula da priđe sekundarnoj amino grupi koja se nalazi u centru molekula dietilentriamina [14]. Dakle iako reaktivnija, u ovom slučaju, sekundarna amino grupa ne podleže acilovanju,



Slika 1. Nastajanje 1-(2-aminoetil)-2-alkil-2-imidazolinsu

Figure 1. Synthesis of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-2-imidazoline

etil)amina je tretiran salicilaldehidom u višku, u trajanju od 30 minuta u hloroformu kao rastvaraču, na sobnoj temperaturi, odnosno onako kako je to činjeno da bi se utvrdio sadržaj sekundarnih i tercijarnih amina u uzorcima, tokom reakcije dobijanja 2-imidazolina. Salicilaldehid se koristi jer bi trebalo da reaguje samo sa primarnim amino grupama, čime bi one bile zaštićene od dejstva HCl pri titraciji i time bi se omogućilo određivanje sadržaja sekundarnih i tercijarnih amina.

Rezultat titracije uzorka bis(2-stearamidoetil)amina 0,1 M rastvorom HCl u hloroformu je sledeći:

Tabela 1. Rezultati titrimetrijske analize uzorka bis(2-stearamidoetil)amina

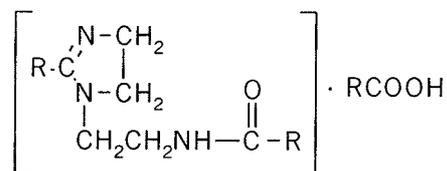
Table 1. Results of the titrimetric analysis of bis(2-stearamidoethyl)amine

| Masa uzorka, g | Broj molova sekundarnog amina/g | Utvrđen broj molova sekundarnog amina/g |
|----------------|---------------------------------|---|
| 3 | 0,00467 | 0,001486 |
| 3,5 | 0,005503 | 0,001777 |

Iz rezultata se vidi da nastajanje bis(2-stearamidoetil)amina nije moguće pratiti opisanom metodom jer sa salicilaldehidom, ipak, reaguje i sekundarna amino grupa iz bis(2-stearamidoetil)amina. A.J. Milun [15] autor metode za kolorimetrijsko kvantitativno određivanje primarne amino grupe u amino acetatima masnih kiselina i aminima masnih kiselina je, takođe, došao do zaključka da do reakcije sekundarne amino grupe i salicilaldehida može da dođe. Pomenuti autor je sadržaj primarne amino grupe pratio na talasnoj dužini od 410 nm, na kojoj se javlja maksimum apsorpcije žuto obojene Shiff-ove baze nastale iz primarnog amina i salicilaldehida. Milun [15] je zapazio da do pojave žutog obojenja dolazi i u prisustvu sekundarnih i tercijarnih amina.

U nekim radovima [2,6] se kao proizvod prvog stepena reakcije, uz potvrdu strukture nastalog intermedijera, IR i ^1H NMR spektroskopijom navodi 1,3-diamid. Ipak ni autori ovih naučnih radova na nastajanje 1,3-diamida ne gledaju na isti način. Mogućnost nastajanja 1,3-diamida se u radu Yinqiu Wu-a [2] i saradnika vidi samo kada se reakcija izvodi bez rastvarača. Kao razlog za nastajanje isključivo 1,3-diamida pod tim uslovima, navode se sterne smetnje [14], odnosno otežan pristup velikog molekula masne kiseline reaktivnijoj sekundarnoj amino grupi. Sterne smetnji nema kada se radi u rastvaraču i tada po Wu-u [2] nastaje 1,2-diamid. Očigledno da do izražaja dolazi veća reaktivnost sekundarne amino grupe u odnosu na primarnu. Autor, ipak, za nastajanje 1,2-diamida u ksilenu ne daje strukturnu portvrdnu. Po R. Butler-u [6] i u prisustvu rastvarača nastaje 1,3-diamid, kojeg je on uspeo i da izoluje i strukturu potvrdi IR i ^1H NMR spektroskopijom. Kao konačni proizvod oba autora navode 1-(2-alkanoilaminoetil)-2-alkil-2-imidazolin. Wu [2] smatra da takav proizvod nastaje samo bez prisustva rastvarača, dok Butler [6] navodi da taj proizvod nastaje

i u prisustvu rastvarača. Pažljivim razmatranjem NMR spektara koje oba autora prilažu, može da se utvrdi da proizvod reakcije sa rastvaračem ima kompleksnu strukturu (slika 4).



Slika 4. Kompleks 1-(2-alkanoilaminoetil)-2-alkil-2-imidazolina i masne kiseline

Figure 4. Complex of 1-(2-alkanoylaminoethyl)-2-alkyl-2-imidazoline with the fatty acid

To znači da je Butler [6] konačnom proizvodu reakcije pripisao pogrešnu strukturu.

Ono što ostaje kao otvoreno pitanje je da li se reakcija nastajanja kompleksa 2-imidazolina i masne kiseline (slika 4) odvija preko 1,2 ili 1,3-diamida. Hidrolizom 2-imidazolina Wu [2] je uspeo da dobije 1,2-diamid i da potvrdi njegovu strukturu IR i NMR spektroskopijom, ali nije objasnio zašto bi taj, bez dvoumljenja kinetički stabilniji međuproizvod dao u sledećem stepenu, posle zagrevanja u prisustvu rastvarača kompleks 2-imidazolina i masne kiseline, a ne sam 2-imidazolin.

Kako je utvrđeno da je glavni intermedijer u reakciji dobijanja 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina bis(2-stearamidoetil)amin, bilo je potrebno da se proveriti da li je reakcioni put koji je naveo jedan broj autora [6,9,13] tačan, jer upravo na tom putu je bis(2-stearamidoetil)amin predstavljen kao međuproizvod. Taj put je prikazan na slici 2 (deo koji se odnosi na dobijanje 1-(2-alkanoilaminoetil)-2-alkil-2-imidazolina preko 1,3-diamida).

Prvi korak je bio pokušaj sinteze kompleksa bis(2-stearamidoetil)amina i stearinske kiseline. Sintaza ovog kompleksa je sprovedena pod temperaturnim uslovima prikazanim na slici 2, pri čemu je vreme zagrevanja na temperaturi od 100 do 130°C iznosilo 2 sata, a polazne mase reaktanata: stearinske kiseline 30,00 g (0,1054 mola) i dietilentriamina 5,44 g (0,0527 mola). Proizvod je ohlađen i izvršena je kristalizacija iz etanola. Dobijeni su beli kristali t.t. = 91 do 94°C i ostvaren je prinos od 12,29 g (38,0 %). IR i ^1H NMR spektri (IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) = 1640 (C=O), 3315 i 3280 (2NH); ^1H NMR (δ ppm) = 2,16 (t, CH₂CO), 2,80 (CH₂NCH₂), 3,40 (CONHCH₂)) ovog jedinjenja su potvrdili da se radi o kompleksu strukture prikazane na slici 2 (III). To predstavlja još jedan dokaz da reakcioni put za dobijanje 1-(2-alkanoilaminoetil)-2-alkil-2-imidazolina preko 1,2-diamida nije tačan. Prema tom putu, na 130°C, trebalo bi da nastane N-bis(2-aminoetil)alkanoilamin (slika 2), a ne kompleks (slika 2, (III)). Amid takve strukture i pored toga što su reakcioni uslovi bili identični onima koje su primenjivali i autori [4] koji tvrde da on nastaje, nije izolovan. Hidrolizom nastalog kompleksa, u etanolu, dobijeni su bis(2-stearamido-

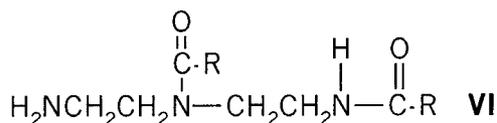
etil)amin i stearinska kiselina, što je i potvrđeno nakon višestruke prekrizalizacije iz etanola, čime su izolovani beli kristali, u prinosu od 50,0 %, čiji IR i ^1H NMR spektri odgovaraju spektrima bis(2–stearamidoetil)amina.

Isto jedinjenje (III) (slika 2) je dobijeno kada je 12,72 g (0,02 mola) bis(2–stearamidoetil)amina i 5,69 g (0,02 mola) stearinske kiseline zagrevano na 120 do 130°C i uz mešanje održavano na toj temperaturi 2 sata. Posle hlađenja, kristalizacijom iz etanola dobijeni su beli kristali kompleksa bis(2–stearamidoetil)amina i stearinske kiseline, t.t. = 91 do 94°C u prinosu od 7,73 g (42,0%).

Polazeći od 30,00 g (0,1054 mola) stearinske kiseline i 5,44 g (0,0527 mola) dietilentriamina prateći uslove prikazane na slici 2, dobijen je proizvod koji posle hlađenja i kristalizacije iz rastvora aceton/toluen v/v daje bele kristale t.t. = 108–110 °C u prinosu od 30,84 g (92,0 %). IR i ^1H NMR spektri dobijenih kristala pokazuju da se radi o bis(2–stearamidoetil)aminu.

Time je ostao još jedan korak, odnosno izolovanje i potvrda strukture još jednog jedinjenja: 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolina (V) (slika 2), čime bi reakcioni put na slici 2 bio potvrđen. Posle grejanja 30,00 g (0,0472 mola), višestrukom prekrizalizacijom iz rastvora aceton/toluen, v/v prečišćenog, bis(2–stearamidoetil)amina na temperaturi od 150°C u trajanju od 3 sata i primenu vakuuma od 2–3 mbara dobijeni proizvod je prekrizalisan iz heksana i izolovani beli kristali su imali t.t. = 80–82°C a prinos je iznosio 27,11 g (93,0%). IR i ^1H NMR spektar potvrdili su da se radi o 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolinu.

Hidrolizom 2,00 g (0,003236 mola) 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolina u 40 cm³ rastvora etanol/voda, v/v, na temperaturi refluksa u trajanju od 3 sata kao glavni proizvod nastao je 1,2–diamid strukture (slika 5).



Slika 5. 1,2–Diamid: N,N'–(stearamido)–N'–(2–aminoetil)etilendiamin

Figure 5. 1,2–Diamide: N,N'–(stearamido)–N'–(2–aminoethyl)ethylenediamine

Nakon višestruke prekrizalizacije proizvoda hidrolize iz etanola, dobijeni su beli kristali t.t. = 101 do 103°C u prinosu od 52,3 %. Struktura N,N'–(stearamido)–N'–(2–aminoetil)etilendiamina je potvrđena IR i ^1H NMR spektroskopijom (IR spektar ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) = 3283 (NH), 1621 (CO); ^1H NMR (δ ppm) = 0,88 (6H, t, 2CH₃), 2,13 (2H, t, CH₂CO), 2,36 (2H, t, CH₂CO), 2,98 (2H, t, CH₂NH₂), 3,30–3,42 (4H, m, CON–CH₂CH₂–NCO), 3,50 (2H, t, CON–CH₂)).

Time je ustanovljeno da je glavni kinetički proizvod hidrolize 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolina 1,2–diamid i ako je prekursor u reakciji nastajanja

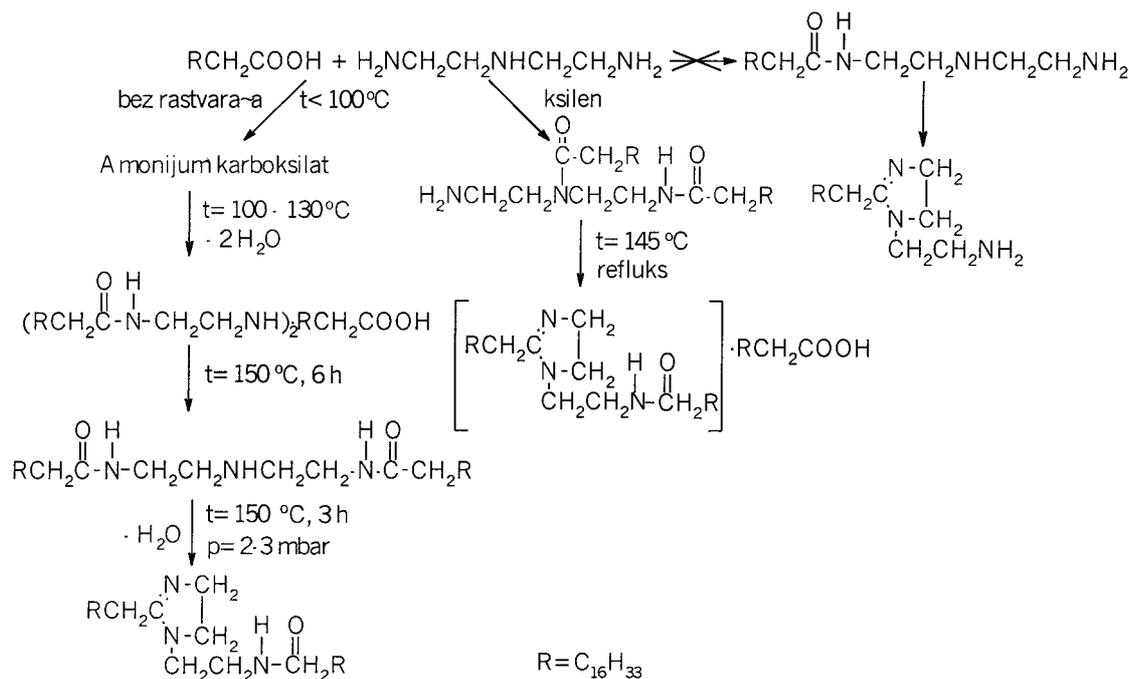
1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolina 1,3–diamid.

Kako je već napomenuto, posle prekrizalizacije, prinos 1,2–diamida je bio 52,3% što odgovara masenom udelu od 53,8 mas.%. UV–analizom proizvoda dobijenog posle hidrolize 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolina i to praćenjem maksimuma na 410 nm, karakterističnog za Schiff–ovu bazu nastalu od salicilaldehida i 1,2–diamida u reakciji primarne amino grupe tog diamida i salicilaldehida, utvrđeno je da se u smeši nastaloj posle hidrolize nalazi 57,2 mas.% 1,2–diamida. UV analizom određen je i maseni udeo 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolina u proizvodu hidrolize. Taj udeo je iznosio 15,3 mas.%. Ostatak od 27,5 mas.% je, najverovatnije, bis(2–stearamidoetil)amin.

Y. Wu i saradnici [2] navode da je 1,2–diamid, verovatno, međuproizvod za nastajanje kompleksa 1–(2–palmitoilaminoetil)–2–pentadecil–2–imidazolina i palmitinske kiseline, a koji se dobija kao posledica izvođenja reakcije između palmitinske kiseline i dietilentriamina u ksilolu kao rastvaraču. U već spomenutom radu R.N. Butler–a i saradnika [6] kao rastvarač u reakciji dietilentriamina i stearinske kiseline koristi se "traktorsko" ulje, odnosno visoko molarni ugljovodonični rastvarač, pa ipak kao konačni proizvod reakcije navodi se 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolin. Pažljivim proučavanjem IR i ^1H NMR spektara koji su poslužili autoru da iznese tvrdjenje da se radi o 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolinu, vidi se da je autor pogrešno interpretirao spektre i da se u stvari radi o kompleksu 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolina i stearinske kiseline.

Uslovi pod kojima je reakciju između palmitinske kiseline i dietilentriamina izveo Y. Wu sa saradnicima primenjeni su na reakciju dietilentriamina i stearinske kiseline. 20,63 g (0,2 mola) dietilentriamina i 100 cm³ ksilena se dovede na temperaturu refluksa i započne se ukapavanje rastvora stearinske kiseline 113,80 g (0,4 mola) u ksilenu. Kada je sva stearinska kiselina dodata, reakciona smeša se na temperaturi refluksa održava 4 sata, a zatim se ksilen, pod sniženim pritiskom, upari i dobijena smeša, posle hlađenja, prekrizališe iz etilacetata. Dobijaju se beli kristali t.t. = 83–85°C. Ostvaren je prinos od 87,0 g (72,3 %). IR i ^1H NMR spektri (IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) = 1605 (C=N), 1640 (C=O), 3320 (NH); ^1H NMR (δ ppm) = 2,14–2,21 (4H, preklapajući tripleti, 2CH₂), 3,17–3,50 (6H, m, 3CH₂), 4,66 (2H, t, CH₂), 5,85 (NH)) ukazuju da se radi o kompleksu 1–(2–stearamidoetil)–2–heptadecil–2–imidazolina i stearinske kiseline.

Cilj ovoga rada nije bio da se utvrdi da li sve masne kiseline reaguju sa dietilentriaminom, u rastvaraču, na isti način i da li tip rastvarača ima uticaj na tok reakcije, odnosno na konačni proizvod reakcije, ali i ovaj doprinos ide u prilog generalizaciji tvrdjenja da u bilo kom pogodnom rastvaraču kao proizvod reakcije bilo koje masne kiseline i dietilentriamina nastaje kompleks 1–(2–alkanoilaminoetil)–2–alkil–2–imidazolina i masne kiseline



Slika 6. Reakcija dietilentriamina i stearinske kiseline
Figure 6. Reaction of diethylene triamine with stearic acid

a ne sam 2-imidazolin. Pretpostavka Y. Wu-a i saradnika [2] da je 1,2-diamid prekursor za nastajanje kompleksa 1-(2-alkanoilaminoetil)-2-alkil-2-imidazolina i masne kiseline je zasnovana na činjenici da do nastajanja proizvoda, odnosno ciklizacije, dolazi pri mnogo blažim uslovima, nego što je to slučaj kada se reakcija izvodi bez rastvarača. Po Y. Wu-u i saradnicima [2] to ukazuje na tok reakcije preko proizvoda koji lakše nastaje, odnosno preko 1,2-diamida. Ipak autori ne daju strukturnu potvrdu za svoju tvrdnju, odnosno nisu ni pokušali da izoluju 1,2-diamid iz reakcione smeše. U ovom radu takav je pokušaj izvršen, ali bez uspeha. Ipak na tačnost toka reakcije nastajanja kompleksa 1-(2-alkanoilaminoetil)-2-alkil-2-imidazolina i masne kiseline, u ksilenu kao rastvaraču, preko 1,2-diamida: N,N'-(stearamido)-N'-(2-aminoetil)etilendiamina, ukazuje sledeći eksperiment. Izolovani bis(2-stearamidoetil)amin je podvrgnut istim reakcionim uslovima kakvi su primenjeni u sintezi kompleksa 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina i stearinske kiseline u ksilenu i pokazalo se da nije došlo do ciklizacije. Na kraju perioda zagrevanja u ksilenu prekrizacijom iz rastvora aceton/toluen v/v, dobijeni su kristali u prinosu od 92 mas.%, čija je IR i ^1H NMR analiza ukazala na to da se radi o početnom jedinjenju: bis(2-stearamidoetil)aminu.

Na osnovu svih eksperimenata, reakcija između stearinske kiseline i dietilentriamina može da se prikaže na način prikazan na slici 6.

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata svih eksperimenata može da se zaključi da reakcija između dietilentriamina i stearin-

ske kiseline u kojoj se dobija 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolin ide preko sledećih međuprovoda:

1. kompleksa bis(2-stearamidoetil)amina i stearinske kiseline,
2. 1,3-diamida: bis(2-stearamidoetil)amina kao glavnog intermedijera.

Glavni kinetički proizvod hidrolize 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina, na temperaturi refluksa, u rastvoru etanol/voda (v/v) je 1,2-diamid: N,N'-(stearamido)-N'-(2-aminoetil)etilendiamin.

Glavni proizvod reakcije između dietilentriamina i stearinske kiseline u ksilenu, kao rastvaraču, je kompleks 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina i stearinske kiseline.

Najverovatniji intermedijer u reakciji nastajanja kompleksa 1-(2-stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina i stearinske kiseline u ksilenu, kao rastvaraču, je 1,2-diamid.

LITERATURA

- [1] N.Lj. Ružić, Magistarska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [2] Y. Wu, P.R. Herrington, *JAOCS* **74** (1997) 61
- [3] E.J. Valko, U.S. Patent, 2,635,079 (April 14, 1953)
- [4] R.G. Bistline, J.W. Hampson, W.M. Linfield, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1983) 823
- [5] W.M. Linfield, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1984) 437
- [6] R.N. Butler, C.B. O'Regan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1976) 386
- [7] C.F. Huber, P.F. Thompson, U.S. Patent 2,950,211 (1960)

- [8] J. Katz, U.S. Patent 3,555,041 (1971)
- [9] H.J. Pracht, P. Nirschl, U.S. Patent 4,127,489 (1978)
- [10] H.A. Smith, D.A. Tomalia, U.S. Patent 5,331,100 (1994)
- [11] R. Puchta, JAOCS **61** (1984) 367
- [12] B.Lj. Milić, S.M. Đilas, J.M. Čanadanović-Brunet, Zbornik radova, Tehnološki fakultet, Novi Sad, **23** (1992) 197
- [13] R.R. Egan, JAOCS **55** (1978) 188
- [14] J.V. Alummootil, J.R. Scott, Tetrahedron Lett. Vol. 25, **50** (1984) 5725
- [15] A.J. Milun, Anal. Chem. Vol. 29, **10** (1957) 1502

SUMMARY

CONFIRMATION OF THE REACTION PATHWAY FOR OBTAINING 1-(STEARAMIDOETHYL)-2-HEPTADECYL-2-IMIDAZOLINE

(Scientific paper)

Nenad Lj. Ružić, Slobodan D. Petrović
Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

2-Imidazolines are components of many products, used in industry and households. 1-(Stearamidoethyl)-2-heptadecyl-2-imidazoline is a surface active compound, which after quaternization with dimethyl sulfate, is used in lubricants, detergents, shampoos, softeners and cosmetics products. Due to its importance, it was essential to establish the exact reaction pathway for obtaining this compound. Diethylene triamine and stearic acid were used as the starting components. Using titrimetric analysis, and IR and ^1H NMR spectroscopic analysis, as well as UV-Vis spectrophotometry it was established that the main intermediate was the 1,3-diamide: bis(stearamidoethyl)amine. Earlier investigations conducted by some authors, using exclusively titrimetric analysis, showed that the main intermediate was the 1,2-diamide. In this paper it was proved that the assumption of these authors that salicylaldehyde would react only with the primary and not the secondary amine groups was wrong. 1,2-Diamide is the main product of the hydrolysis of 1-(stearamidoethyl)-2-heptadecyl-2-imidazoline. It was shown, in this paper that the reaction of diethylene triamine with stearic acid in xylene at the reflux temperature, yields the salt of 1-(stearamidoethyl)-2-heptadecyl-2-imidazoline and stearic acid.

Key words: 1-(stearamidoethyl)-2-heptadecyl-2-imidazoline • Imidazoline • Surface active compound • Ključne reči: Površinski aktivne materije • Imidazolin • 1-(stearamidoetil)-2-heptadecil-2-imidazolin•