

УДК 547.333.4

Студ. А.И. Савельев, О.В. Уласень, А. В. Черницкая
Науч. рук.: зав. каф., доц. С. Г. Михалёнок;
доц. Н. М. Кузьменок; проф. В. С. Безбородов
(кафедра органической химии, БГТУ)

ПЕРЕАЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛДИМЕТИЛАМИНОВ В ДИАЛКИЛМЕТИЛАМИНЫ ЧЕРЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЙНЫЕ СОЛИ

Бензалконий галогениды – важный класс катионных поверхностно-активных веществ с широким спектром промышленного применения. Они используются в качестве консервантов для офтальмологических и назальных препаратов и продуктов, в качестве дезинфицирующих средств, антисептиков для медицинского оборудования и др. [1].

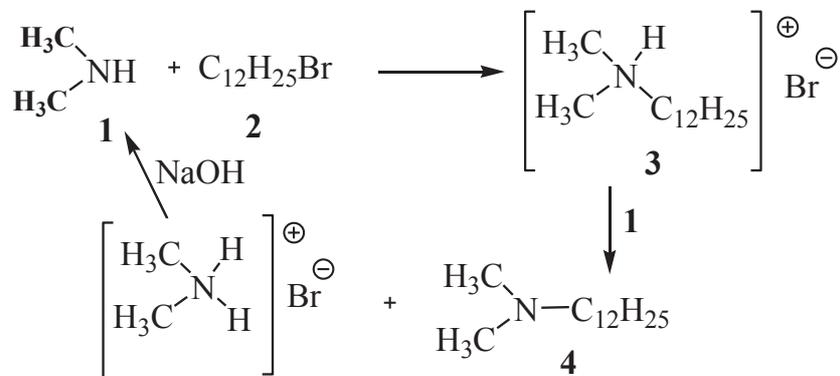
Цель настоящей работы заключалась в синтезе диметилалкиламинов, содержащих длинный углеводородный фрагмент (C_{12} , C_{16}), для последующего введения в реакции кватернизации при получении дифильных катионных ПАВ. Существует несколько подходов к синтезу диметилалкиламинов, сущность которых сводится или к метилированию высших первичных аминов, или алкилированию диметиламина галоидными алкилами [2]. Последний подход используется для получения третичных аминов достаточно высокой степени чистоты. В литературе представлено несколько методик синтеза диметилдодециламина алкилированием диметиламина додецилбромидом в различных растворителях (абсолютный этанол, сухой ацетон, двухфазные смеси) [3, 4]. Осуществление реакции в водно-бензольной системе показалось нам предпочтительным в связи с исключением необходимости получения растворов диметиламина в органическом растворителе.

Однако оказалось, что двухфазная методика алкилирования диметиламина высшими алкилгалогенидами (додецил- и цетилбромидами) осложняется обстоятельствами, не указанными в ее описании:

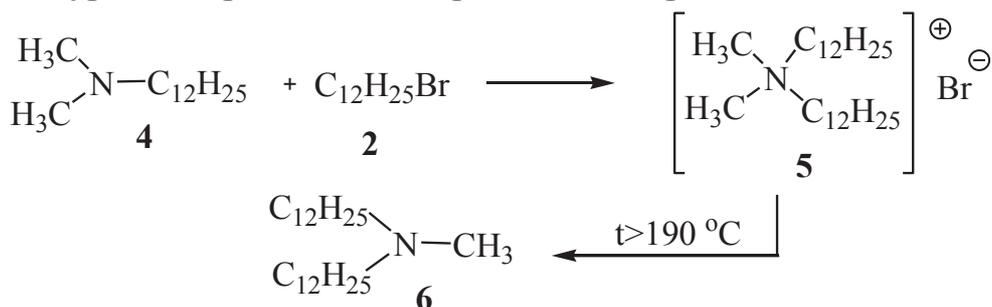
- образованием устойчивой эмульсии при промывке органической фазы в процессе выделения третичных аминов;
- образованием продуктов переалкилирования типа диалкилметиламина, которые отделяются в процессе перегонки в виде высококипящей фракции, что снижает выход целевого амина.

Реакция газообразного диметиламина, хорошо растворяющегося в полярных протонных растворителях типа вода, спирт, с первичными высшими галоидными алкилами, плохо растворимыми в подобных растворителях, протекает, как известно, по механизму S_N2 , реализации

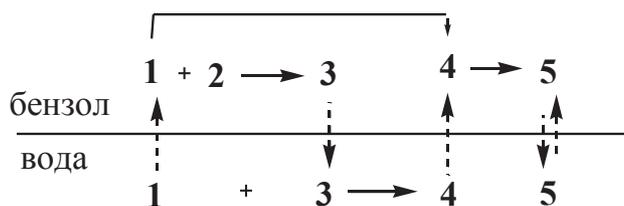
которого благоприятствует использование апротонных растворителей. Этим обусловлен выбор бензола как реакционной среды, в которой хорошо растворяются додецил- и цетилбромиды и диметиламин. Реакция диметиламина **1** с додецилбромидом **2** протекала в водно-бензольной смеси согласно схеме:



Образующийся диметилдодециламин из водной фазы экстрагируется в органическую, где при избытке галоидного алкила имеет место конкурентная реакция повторного алкилирования амина **4**:



Фазовые переходы реагентов и образующихся солей и аминов представлены на схеме:



Очевидно, что для подавления процесса повторного алкилирования амина **4** необходимо избегать избытка додецилбромид по отношению к амину и использовать избыток диметиламина. Поэтому при практической реализации реакции мы прибавляли додецилбромид в три этапа и использовали двукратный мольный избыток диметиламина. Для перевода диметилалкиламмоний бромида, образующего-

ся в ходе реакции в форму активного основания к водному раствору прибавляли эквимолярное количество гидроксида натрия.

Серьезную проблему в процессе осуществления синтеза амина **4** представляло, как уже упоминалось, образование стойкой водно-бензольной эмульсии, разрушить которую не удалось ни добавлением сульфата натрия, ни дополнительным количеством щелочи, а лишь упариванием водно-бензольной смеси. Тем не менее, обработка щелочью оказалась не напрасной, поскольку позволила перевести соль **5** в соответствующее основание, которое в отличие от соли при нагревании способно претерпевать расщепление по Гофману с выделением целевого амина **4**. Обработка эмульсии щелочью позволила повысить выход амина **4** с 80 (без обработки) до 88% и снизить выход продукта переалкилирования **6** с 10 до 5 %.

Интересно отметить, что при проведении реакции цетилбромида с диметиламином в водно-бензольной системе при отсутствии двукратного избытка диметиламина выход побочного метилдицетиламина достиг 31 % и значительно осложнил выделение целевого диметилцетилбромида.

Таким образом, в результате проведенного исследования отработана препаративная методика синтеза диметилалкиламинов алкилированием диметиламина, в которой минимизированы конкурентные реакции переалкилирования и предложены операции по эффективному выделению целевых аминов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Related Environmental Problems and Research Progresses of Quaternary Ammonium Compounds (QACs) / L. Xiang [et al.] // Progress in Chemistry. – 2016. – Vol. 28, № 5. – P. 727–736.
2. Ковалев В.М., Петренко Д.С. Технология производства синтетических моющих средств: Учеб. пособие. М.: Химия, 1992 – 272 с.
3. Synthesis of various salts of quaternary ammonium bases / B. N. Stepanenko [et al.] // Pharm. Chem. J. – 1973. – Vol. 8, № 10. – P. 602–604.
4. Synthesis of some acyclic quaternary ammonium compounds. Alkylation of secondary and tertiary amines in a two-phase system / A. V. Kharlamov [et al.] // Russ. Chem. Bulletin – 2014. – Vol. 63, № 11. – P. 2445–2454.