

## Синтез третинних амінів діазотуванням амонійімінів. Колоїдно-хімічні властивості похідних N-алкіл-N,N- диметиламінів

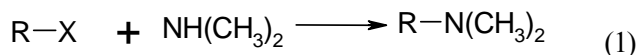
Ю. В. Танчук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1 ; факс: (044) 573-25-52

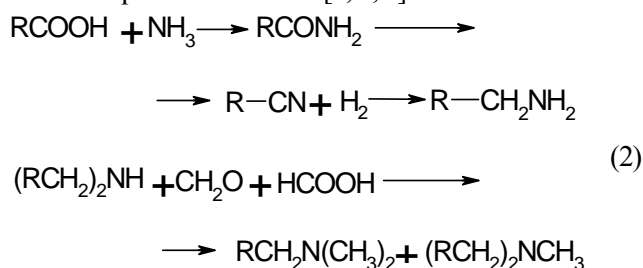
Третинні алкіл-N,N-диметиламіни отримують діазотуванням четвертинних солей несиметричних N-алкіл-N,N-диметил-гідразинбромідів. Вивчено поверхневу активність і міцелоутворення у водних розчинах амонійацетатів і N-оксидів алкілдиметиламінів

Вищі третинні алкіл-N,N-диметиламіни (*трет.*-аміни), як і незаміщені аліфатичні первинні та вторинні аміни, належать до основної вихідної сировини (напів-продуктів) для синтезу катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) [1]. Такі ПАР є найбільш дефіцитними і дорогими. Вони використовуються як інгібітори корозії, бактерициди, антистатика та ін [2].

Відомо багато способів одержання *трет.*-амінів: і дуже простих одностадійних, наприклад взаємодією відповідних галогеналканів, спиртів та їх похідних із диметиламіном (схема 1):



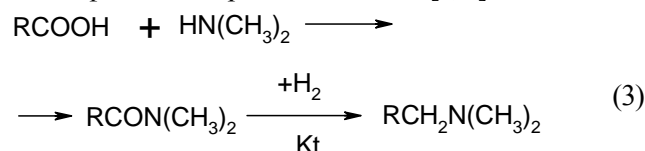
де  $R=C_nH_{2n+1}$   $X=Br, Cl, I, OH, OSO_3C_6H_4CH$  та ін. [1–3], і досить складних багатостадійних на основі із аліфатичних карбонових кислот [2, 4, 5].



Окремі стадії процесу проходять при високій температурі (до 300 °С, дегідратація), тиску (до 20 МПа, гідрування) з виділенням великої кількості вуглекислого газу (метиловання за Лейкартом) та піноутворенням і є технічно небезпечними. Крім того, завжди утворюється суміш алкілдиметил- та діалкілметиламінів. Проте, саме цей технологічно складний спосіб одержання при високих *трет.*-амінів використовується у промисловості. Отримана суміш амінів не розділяється, а застосовується для синтезу четвертинних солей, наприклад алкілдиметил-, алкілбензил- та діалкіл-

диметил-, діалкілбензил-, метиламонійхлоридів [2].

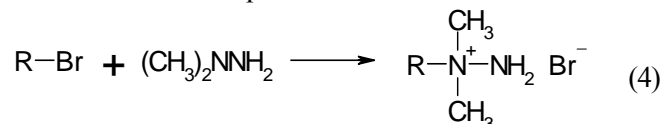
Індивідуальні алкілдиметиламіни почали отримувати каталітичним гідруванням N,N-диметиламідів вищих аліфатичних карбонових кислот [6, 7]:



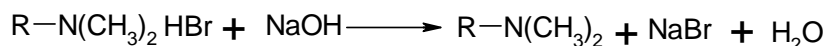
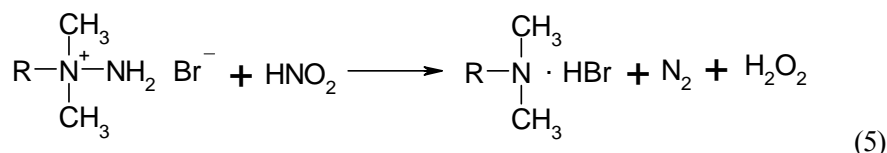
що дозволяє одночасно скоротити технологію (схема 2) на дві хімічні стадії, але не усуває необхідності працювати з високотоксичним газоподібним диметиламіном та вибухонебезпечним воднем при високих температурі і тиску.

У цій роботі пропонується новий спосіб одержання *трет.*-амінів, на основі відповідних галогеналканів та несиметричного N,N-диметилгідразину (НДМГ). Синтез проводиться у дві стадії при низькій температурі та атмосферному тиску.

На першій стадії галогеналкіли (нами бралися тільки нормальні первинні алкілброміди) реагують з НДМГ з утворенням четвертинних солей несиметричного алкілдиметилгідразинію, або N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноамонійбромідів:



Реакція проводиться як у середовищі органічного розчинника (етанол, метанол, *ізо*-пропанол), так і без нього. Вона проходить з виділенням тепла. Температуру реакційної суміші у межах 25 – 60 °С регулюють зовнішнім охолодженням. Вихід четвертинних солей – білих кристалевих продуктів – близький до кількісного, і вони без додаткової очистки використовуються у подальшому одержанні *трет.*-амінів (друга стадія синтезу)

Таблиця 1. N-Алкіл-N,N-диметиламінін, n-RN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

R	Вихід, %	Т.кип., °С/мм	n <sup>20</sup>	Знайдено		Формула	Вирахувано	
				% N	Амінне число КОН/г		% N	Амінне число КОН/г
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78	93-94/750	1,3984	13,69	549,6	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	13,84	554,3
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	86	52-53/10	1,4214	9,63	538,5	C <sub>6</sub> H <sub>21</sub> N	9,77	391,5
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	77	73-74/8	1,4241	8,88	351,3	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N	8,91	356,6
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	75	87-88/6	1,4304	8,07	315,6	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N	8,18	327,4
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	80	103-105/10	1,4321	7,47	301,3	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N	7,51	300,0
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	81	116-118/8	1,4367	6,93	277,5	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N	7,02	281,3
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	83	122-124/7	1,4617	5,59	254,8	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> N	6,56	262,8
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	92	145-146/45	-	5,69	232,3	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> N	5,80	232,2
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	91	173-176/6	-	5,34	213,8	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N	5,48	219,5
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	73	192-193/3	-	5,18	206,1	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> N	5,31	212,9
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	78	211-216/2	-	4,68	179,7	C <sub>20</sub> H <sub>43</sub> N	4,70	188,5

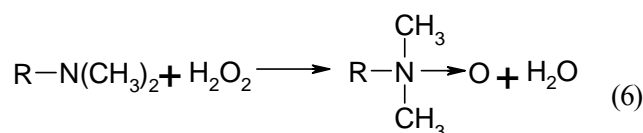
Реакцію проводять у кислому середовищі і при низькій температурі (0 – +10 °С) в умовах реакції діазотування ароматичних амінів [8] або аналізу α-амінокислот за методом ван Слайка [9]. Третинні аміни після лужної обробки реакційної суміші (після діазотування) одержуються з високим виходом (80–90 %) і за фізико-хімічною характеристикою (табл.1) відповідають довідниковим даним [10]. Їхня структура підтверджується даними потенційного титрування (амінні числа) та елементним аналізом.

Слід зазначити, що діазотуванням третинні аміни ніколи не одержувалися. Реакція N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноамонійбромідів з азотистою кислотою, яка веде до утворення третинних амінів, проведена нами вперше.

Отримані таким чином трет.-аміни можуть бути використані як вихідні продукти для синтезу найбільш розповсюджених катіонних та амфолітних ПАР [2], наприклад реакцією з метил- і бензилхлоридом, монохлороцтовою кислотою та іншими алкілюючими агентами. Нами показано, що ефективними ПАР є солі, наприклад з оцтовою кислотою – амонійацетати і N-оксиди одержаних трет.-амінів.

Амонійацетати (R-N[CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> • НОСОСН<sub>3</sub>, I) у вільному вигляді не одержували, а для вивчення колоїдно-хімічних властивостей задану кількість трет.-аміну розчиняли у певній кількості водного розчину – 0,01 н.

оцтової кислоти. N-оксиди алкілдиметиламінів (II) отримували за відомою методикою [11] – реакцією трет.-аміну з пероксидом водню:



Дослідження показали, що і амонійацетати, і N-оксиди трет.-амінів добре розчиняються у воді, понижуючи поверхневий натяг (σ) на межі розділу фаз водний розчин – повітря і утворюють в об'ємі розчину міцели вище так званої критичної концентрації міцелотворення (ККМ).

Ізотерми поверхневого натягу (рис. 1), виміряні методом відриву кільця (за Вільгельмі) на тензіометрі Lauda, мають класичний, характерний для колоїдних ПАР вигляд, тобто зі збільшенням концентрації амонійацетатів (I) і N-оксидів (II) у розчині σ зменшується, доходячи до постійних значень (σ<sub>к</sub>) після досягнення ККМ. Останні визначали звичайним способом за згинами на ізотермах σ. ККМ, як і σ<sub>к</sub>, є характеристичними величинами для всякого ПАР у стандартних умовах (температура 298 К у водному розчині).

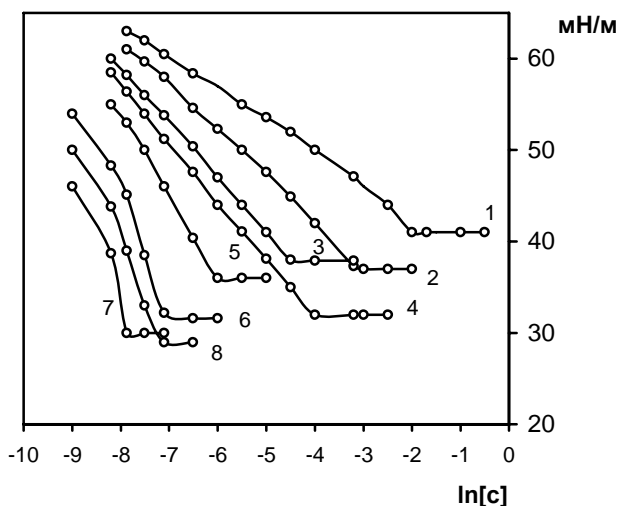


Рис. 1. Изотерми поверхностного натяжения на границе раздела фаз водный раствор /воздух/ N-оксидов октил-(1), нонил-(2), додецил-(4) и тетрадецил-N,N-диметиламина (8) та децил-(3), тетрадецил-(5), гексадецил-(6) і октадецил-N,N-диметиламиноацетату (7) при температурі 298 К.

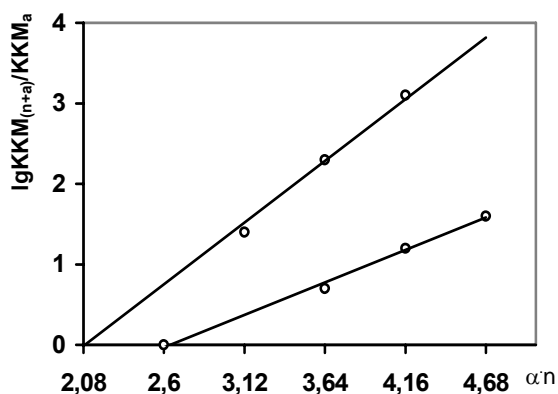


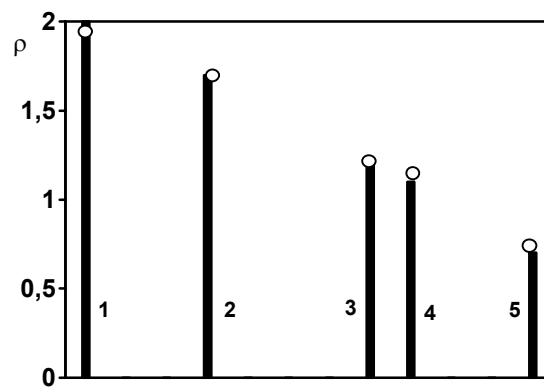
Рис. 2. Лінійність вільних енергій міцелювання у гомологічних рядах N-оксидів алкіл-N,N-диметиламінів (1) та алкіл-N,N-диметиламиноацетатів (2).

На рис. 2 зображено, що процес міцелювання у гомологічних рядах (I) і (II) добре (коефіцієнти кореляції 0,92 і 0,94) підпорядковується принципові лінійності вільних енергій і описується рівняннями

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & \lg KKM_{(n+a)} / KKM_a = 0,600 \alpha_n, \\ \text{(II)} \quad & \lg KKM_{(n+a)} / KKM_a = 1,1538 \alpha_n, \end{aligned} \quad (7)$$

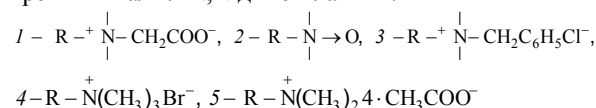
де  $KKM_a$  і  $KKM_{(n+a)}$  – критичні концентрації міцелювання будь-яких двох членів у кожному гомологічному ряду (I) і (II);  $\sigma = -0,26$  – інкремент однієї метиленової групи у вільну енергію міцелювання ( $\Delta\Delta G = 0,26 n$ ) у прийнятому за етанол гомологічному ряду натрієвих солей вищих жирних кислот

(мил) у стандартних умовах (температура 298 К, у водний розчин) [12], а цифри 0,600 і 1,538 – значення констант гідрофобності ( $\rho$ ), що показують відносний вплив співвідношення гідрофільної та гідрофобної частин (внутрішньомолекулярний баланс ВМБ =  $\rho n$ ) [13] на процес міцелювання у (I) та (II) гомологічних рядах. Константа гідрофобності  $\rho$  є характеристичною величиною для всього гомологічного ряду ПАР у стандартних умовах. Велика різниця між значеннями  $\rho = 0,600$  (I) та  $\rho = 1,538$  (II) свідчить, що N-оксиди є більш гідрофобними і зміна у них гідрофобного радикалу (R) на одну метиленову групу значно більше впливає на процес міцелювання та величину ККМ, ніж у гомологічному ряду амонійацетатів (1), яке за гідрофобністю мало відрізняється від еталонного ряду миль жирних кислот ( $\rho = 1$ ) [13]. На рис. 3 зображено зміну  $\rho$  ПАР,

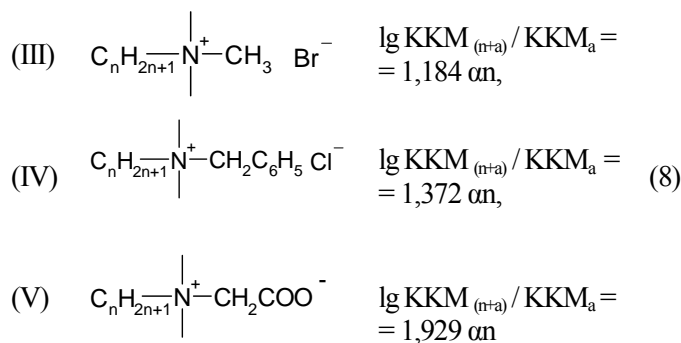


похідних алкілдиметиламінів.

Рис. 3. Зміна констант гідрофобності  $\rho$  ПАР, похідних третинних алкіл-N,N-диметиламінів:



При порівнянні отриманих результатів з відповідними характеристиками найбільш відомих катіонних ПАР, похідних трет-амінів: алкілтриметиламонійбромідів (III), алкілдиметилбензиламонійхлоридів (IV) та алкілдиметилметилкарбоксилатів (V), значення ККМ яких взято із літератури [14], нами показано, що вони підпорядковуються таким самим закономірностям:



Таблиця 2. Колоїдно-хімічна характеристика похідних третинних N-алкіл-N,N-диметиламінів, R-X у водних розчинах при температурі 298 К

R	X	$\sigma_K$ , мН/м	ККМ, моль/дм <sup>3</sup>	ВМБ	$\Gamma_{\max} \cdot 10^{-6}$ , моль/м <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{ККМ}} \cdot 10^{-6}$ , моль/м <sup>2</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·НОСОСН <sub>3</sub>	38,2	$1,30 \cdot 10^{-2}$	6,0	0,790	0,788
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>		36,5	$2,4 \cdot 10^{-3}$	8,4	3,377	3,329
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	$\rho = 0,600$	33,4	$7,31 \cdot 10^{-4}$	9,6	5,576	5,321
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>		31,6	$3,04 \cdot 10^{-4}$	10,8	7,487	6,700
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\longrightarrow$ O	42,5	$1,62 \cdot 10^{-1}$	12,30	1,363	1,363
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>		37,7	$5,41 \cdot 10^{-2}$	13,8	1,762	1,761
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	$\rho = 1,538$	33,0	$1,9 \cdot 10$	18,4	2,521	2,516
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>		29,5	$6,36 \cdot 10^{-4}$	21,5	4,947	4,820
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>		27,1	$2,72 \cdot 10^{-4}$	23,0	7,313	6,534

Із концентраційної залежності  $\sigma$  (рис.1) вираховано величину максимальної адсорбції ( $\Gamma_{\max}$ ) амонійацетатів (I) і N-оксидів (II); доведено, що ця величина відповідає адсорбції цих ПАР на межі розділу фаз водний розчин-повітря при їхній критичній концентрації міцелуотворення ( $\Gamma_{\text{ККМ}}$ ), тобто знайдено, що

$$\Gamma_{\max} \cong \Gamma_{\text{ККМ}}$$

величину  $\Gamma_{\max}$  обчислювали графічним рішенням рівняння Шишковського, а для вираховання  $\Gamma_{\text{ККМ}}$  у рівняння Ленгмюра підставляли значення ККМ, тобто

$$\Gamma_{\text{ККМ}} = \Gamma_{\max} k_{\text{ККМ}} / (1 + k_{\text{ККМ}})$$

Результати колоїдно-хімічних досліджень амонійацетатів (I) і N-оксидів (II) приведено у табл. 2.

Таким чином, нами показано, що третинні алкілдиметиламіни, вперше одержані діазотуванням несиметричних N-алкіл-N,N-диметилгідразинійбромідів, є перспективними напівпродуктами синтезу катіонних ПАР.

#### N-Децил-N,N-диметиламін .

а) До розчину 12 г (0,2 моля) несиметричного диметилгідразину у 55 л етанолу при перемішуванні додавали 46,2 г (0,21 моля) нормального первинного децилброміду і при перемішуванні реакційну суміш витримували 6 год. при температурі 20–60 °С (саморозігрівання) і залишали при кімнатній температурі на ніч. Утворюється суцільна тверда маса.

Із проби 10 г реакційної суміші фільтруванням відділяли 4,6 г (вихід 83 % теоретичного) білого кришталевого N-децил-N,N-диметил-N-аміноамонійброміду, т.топ. 123–124 °С (із спирту). Знайдено, %: С–50,71, Н–10,11; N–10,00; Br–27,05, C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>Br. Вираховано, %: С–51,24; Н–10,39; N–9,96; Br–28,40.

б) У герметичний реактор об'ємом 250 мл, оснащений механічною мішалкою, термометром, крапельною лінійкою і зворотнім холодильником, з'єднаним з газометром поміщали, 50 г реакційної суміші (0,1 моля N-децил-N,N-диметил-N-аміноамонійброміду) і 30 мл 10%-ної соляної кислоти. Отриманий розчин охолоджували до 0 °С і при перемішуванні із крапельною лінійкою по краплях додавали розчин азотистої кислоти

натрію у 20 мл води з такою швидкістю, щоб температура реакційної суміші не перевищувала + 10 °С. Азот, що виділяється у процесі діазотування, збирали за допомогою спеціального газометра [9].

Реакційну суміш нейтралізували концентрованим розчином їдкою натрію до рН 9–10, децилдиметиламіні, що при цьому виділяється, екстрагували три рази ефіром по 50 мл. Об'єднані ефірні витяжки висушували над твердим гідроксидом калію, ефір відганяли, а залишок переганяли у вакуумі.

Аналогічно отримані й інші алкілдиметиламіни (табл.1).

**Додецил-N, N-диметиламіно-N-оксид .** У суміші 213 г (1 моль) додецилдиметиламіну і 500 мл води поміщали 10 алюмінієвих пластинок розміром 1 x 1 x 0,3 см, витісняли повітря і в атмосфері вуглекислого газу при перемішуванні суміш нагрівали до 65 °С. При цій температурі та перемішуванні до реакційної суміші по краплях протягом 1 год. додавали 83 г 50%-го пероксиду водню. В цих умовах реакційну суміш витримували 2 год.

Воду і залишок пероксиду водню відганяли у вакуумі (10 мм рт.ст.) при температурі 60 °С на водяній бані й витримували у глибокому вакуумі (до 1 мм) ще 2 год. Одержували 227 г в'язкої прозорої безколірної рідини, що містить понад 99 % додецил-N,N-диметил-аміно-N-оксиду.

Аналогічно отримували N-оксиди й інших алкілдиметиламінів. Їх без додаткової очистки використовували для дослідження поверхневої активності

#### Література

1. Поверхностно-активные вещества, Справочник, Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого, Ленинград, Химия, 1979.- 376 с.
2. Иоффе Б.С., Бабаян Е.Л., Злотник Р.Е. Синтез и применение катионных ПАВ. Химическая промышленность. Серия: Хлорная промышленность/ Обзорная информация. М.: НИИТЭхим.-1988.- 42 с.

3. Заявка 3128889 ФРГ С 07 С 87/81. Verfahren zur Herstellung von tert Aminen / H.Mueller, H.Axel, A.Wittwer. Опубл. 10.02.83.
4. Шукин Е.Д., Гершинович А.И. Поверхностно-активные вещества – состояние и перспективы развития производства // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.М. Менделеева.-1980.- 27, № 5.- С.537 – 580.
5. Tauber G, May A. Chemismus, Eigenschaften und Anwendung der kationischen Tenside // Tenside.- 1982.- 19, № 3.- S.151-154.
6. Пашкова Л.П. Разработка способа синтеза высших третичных диметиламинов гидрированием диметиламидов жирных кислот: Автореф. Дис. кан. хим. наук.-Л.-1987.- 15 с.
7. E P. 357470 С 07 С 209/50. Verfahren zur Herstellung von N,-Dimethyl-N-alkylamine/ R.Brouard, C.Forguy – 07.03.90; Tenside – 1993.- 30, № 4.- S/294.
8. Николенко Л.Н. лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям. М.: Высшая школа.-1961.-383 с.
9. Губен-Вейль. Методы органической химии. Том 2. Методы анализа.- М.: Госхимиздат, 1963.- 1032 с.
10. Beilstein's. Handbuch der organischen Chemie. Viertes Ergänzungswerke.-S. 546,735, 777.
11. Пат. 494260 США, МКИ С07С 135/02. Amine oxide process with CO<sub>2</sub> and aluminium/ K.S.Laurenzo, I.D.Saner.- Опубл. 17.07.90.
12. Танчук Ю.В. Критическая концентрация мицеллообразования и строение ионных ПАВ // Коллоидн. Журн.- 1977.- 39, № 4.- с.725-731.
13. Танчук Ю.В. Поверхностно-активные вещества. Химическое строение и свойства// Нефтепереработка и нефтехимия.- Киев: Наукова думка.- 1991.- Вып.41.- С.12-23.
14. Vukerjee P., Mysels K.J. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. Madison, Wisconsin: NSRDS – NBS 36 – 1971.- 196 P.

*Надійшла до редакції 30 травня 2000 р.*

## Синтез третичных аминов диазотированием аммонийиминов. Коллоидно-химические свойства производных N-алкил –N,N -диметиламинов

**Ю. В. Танчук**

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Третичные алкил-N,N-диметиламины получают диазотированием четвертичных солей несимметричных N-алкил-N,N-диметилгидразин бромидов (аммонийиминов). Изучены поверхностная активность и мицеллообразование в водных растворах ацетатов и оксидов алкилдиметиламинов,

## Synthesis of tertiary amines by diazotation of ammoniainines. Colloidal and chemistry properties of derivatives of N-alkyl-N,N-dimethylamines.

**Ju. V. Tanchuk**

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Science of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Tertiary alkyl-N,N-dimethylamines have been obtained by diazotation of quaternary salts of asymmetric N-alkyl-N,N-dimethylhydraziniumbromides (ammoniaimines). Surface activity and micelle formation in water solutions of acetates and N-oxides of alkyl dimethylamines have been investigated