

УДК 661.185. 1: 547

## ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ СОЛИ АММОНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АЗОМЕТИНОВУЮ СВЯЗЬ

Л.И. Ворончихина, Н.В. Веролайнен, О.Е. Журавлев,  
Е.В. Андрианова, И.А. Алекберова

Тверской государственный университет  
Кафедра органической химии

Конденсацией бензальдегида и диметиламинобензальдегида с цетиламином получены длинноцепочечные азометины и их соли с протонными кислотами (HCl и CH<sub>3</sub>COOH), а также четвертичные соли кватернизацией с бутилбромидом. Определены их физико-химические характеристики.

**Ключевые слова:** азометины, основания Шиффа, конденсация, алкилирование, кватернизация, соли иминния.

Основания Шиффа (азометины) – соединения, содержащие группу RC=N, широко используются в органическом синтезе, например, как промежуточные соединения при получении аминов [1]. Комплексы металлов, содержащие альдиминовые группы, используются в качестве катализаторов при восстановлении борогидридом. Эти группы способны восстанавливаться во вторичные амины. Некоторые азометины обладают высокой биологической активностью, в том числе противоопухолевой, бактерицидной и противовирусной [2].

Многочисленные исследования показали, что такая активность оснований Шиффа обусловлена наличием функциональной группы >C=N- в молекуле соединений. Азометины родственны природным азометинкарбонным соединениям, которые являются промежуточными соединениями ряда процессов белкового обмена. Вероятно, поэтому многие синтезированные азометины известны как биологически активные вещества [3].

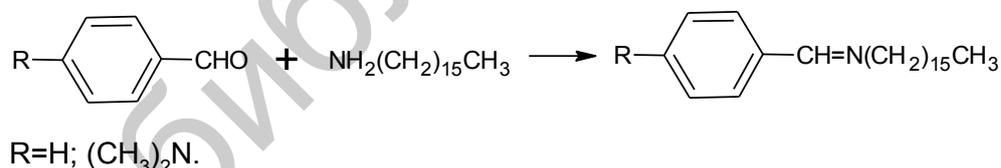
Водорастворимые азометины на основе бензальдегидов ванилинового ряда находят широкое применение в пищевой и парфюмерной промышленности в качестве ароматизаторов и отдушек [4]. Известны также макроциклические азометины, получаемые по реакции диаминов с дикарбонильными соединениями, которые могут включать в свои полости ионы металлов большого радиуса, обладающих высокими координационными числами, в том числе лантаноидов и актиноидов [5]. Некоторые комплексы азометинов обладают нелинейными оптическими свойствами [6], а сами макроциклические азометины склонны образовывать дискотические жидкие кристаллы [7]. Би- и полиядерные комплексы металлов, содержащие азометины характеризуются необычными магнитными свойствами [8].

Длинноцепные функционально замещенные ароматические азометины получены на основе цетиламина [9] и производных октадециламина [10]. Эти соединения являются перспективными объектами для получения на их основе термовакуумно-напыленных нанопленок и пленок Ленгмюра-Блоджет, необходимых для производства наноматериалов, а также для синтеза различных классов биологически активных соединений.

Однако работ по синтезу соединений, содержащих азометиновую связь в гидрофобном радикале либо в гидрофильном центре длинноцепочечных солей аммония, принадлежащих к классу катионных поверхностно-активных веществ, крайне мало [11]. Такие соединения могут представлять интерес как вещества, обладающие биологической и поверхностной активностью. Введение длинноцепных липофильных фрагментов в биологически активные молекулы позволит увеличить их способность проникать через биологические мембраны и усилить их активность [12].

В настоящей работе приведены данные по синтезу солей длинноцепочечных азометинов на основе бензальдегида, диметиламинобензальдегида и цетиламина.

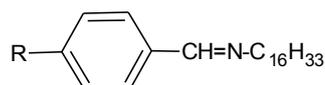
Наиболее общим методом получения азометинов является катализируемая кислотами конденсация карбонильных соединений с первичными аминами, открытая Шиффом в 1869 г. Используя эту реакцию мы получили длинноцепные азометины с препаративными выходами 85–90%. Конденсацию проводили в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя (схема 1).



Реакция завершалась за 1–2 часа, протекала в мягких условиях без применения катализатора, что предотвращало осмоление продуктов. Полученные соединения представляют собой бесцветные или слабо окрашенные вещества. Состав и строение подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл.1). Соединения растворяются в полярных растворителях и не растворяются в воде.

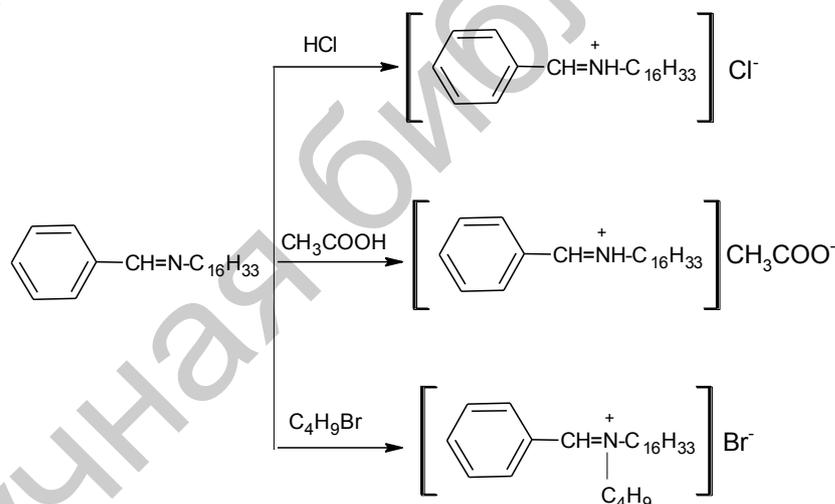
На основе полученных азометинов синтезированы их соли с протонными кислотами и четвертичные соли алкилированием бутилбромидом. Учитывая, что в молекуле азометина имеется два центра нуклеофильности – аминный и иминный атомы азота, то возможно протекание протонирования и кватернизации по обоим центрам.

Таблица 1.  
Выход и физико-химические константы азометинов общей формулы



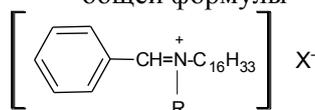
№	R	Выход, %	T <sub>пл.</sub> , °C	Элементный анализ найденно/выч., %	ИК, см <sup>-1</sup>
1	H	87	64-68	$\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{N}$ C        H        N <u>83,21</u> <u>11,92</u> <u>3,98</u> 84,22 12,32 4,01	ν <sub>CH=N</sub> 1615-1630 ν <sub>C-C</sub> ар 1600, 1580 ν <sub>C-H</sub> 2980, 2990
2	Me <sub>2</sub> N	96	51-54	$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{N}_2$ C        H        N <u>79,8</u> <u>10,91</u> <u>7,21</u> 80,06 11,82 7,52	ν <sub>CH=N</sub> 1620-1630 ν <sub>C-H</sub> 2990

Известно, что основания Шиффа легко образуют устойчивые соли с протонными кислотами и кватернизируются [13]. Возможность получения солей иминия подтверждены расчетными данными [14]. Значение торсионных углов CNCC в молекуле азометина отличается от нуля, что указывает на то, что связь >C=N- выходит из плоскости бензольного кольца и облегчается доступ к реакционному центру. Несмотря на то, что нуклеофильность иминного азота ниже, чем аминного, вероятность его протонирования и алкилирования не исключается. Для подтверждения этого факта мы изучили предварительно протонирование и кватернизацию иминной группы на примере азометина бензальдегида:

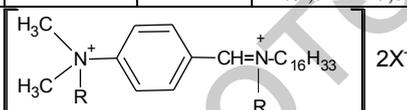


Хлоридраты и ацетаты азометина получены при добавлении к ацетоновому раствору азометина избытка соляной и уксусной кислот; кватернизацию иминного азота проводили в соотношении азометин : бутилбромид 1:1 при кипячении в абсолютном ацетоне в течение 1–2 ч.

Таблица 2.

Выход и физико-химические константы солей азометинов  
общей формулы

№	R	X	Выход, %	T <sub>пл.</sub> , °C	Элементный анализ найдено/выч., %	ИК, см <sup>-1</sup>
1	H	Cl	85	91-93	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> NCl C    H    N <u>74,91</u> <u>10,56</u> <u>3,21</u> <u>75,61</u> <u>10,95</u> <u>3,83</u>	ν <sub>C-Cl</sub> ap 1600, 1480 ν <sub>C-H</sub> 2980
2	H	OOCCH <sub>3</sub>	92	74-76	C <sub>25</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>2</sub> C    H    N <u>76,8</u> <u>10,91</u> <u>3,42</u> <u>77,2</u> <u>11,05</u> <u>3,60</u>	ν <sub>CH=N</sub> 1657-1641 ν <sub>C-H</sub> 2990
3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	52	83-88	C <sub>27</sub> H <sub>49</sub> NBr C    H    N <u>68,90</u> <u>9,85</u> <u>3,00</u> <u>69,52</u> <u>10,30</u> <u>3,02</u>	ν <sub>CH=N</sub> 1630 ν <sub>C-H</sub> 2990



№	R	X	Выход, %	T <sub>пл.</sub> , °C	Элементный анализ найдено/выч., %	ИК, см <sup>-1</sup>
1	H	Cl	73	97-100	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> C    H    N <u>66,90</u> <u>10,11</u> <u>6,03</u> <u>67,41</u> <u>10,33</u> <u>6,29</u>	ν <sub>C-Cl</sub> ap 1600, 1580 ν <sub>C-H</sub> 2980 ν <sub>C-H</sub> ap 3010
2	H	OOCCH <sub>3</sub>	68	81-83	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C    H    N <u>69,85</u> <u>10,02</u> <u>5,56</u> <u>70,73</u> <u>10,57</u> <u>5,70</u>	ν <sub>CH=N</sub> 1657 ν <sub>C-H</sub> 2995 ν <sub>C-C</sub> ap 1600-1450
3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	45	93-98	C <sub>32</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> C    H    N <u>59,71</u> <u>8,83</u> <u>4,28</u> <u>60,56</u> <u>9,78</u> <u>4,42</u>	ν <sub>CH=N</sub> 1615 ν <sub>C-H</sub> 2990

Полученные аммониевые соли при охлаждении выпадали в виде желтых кристаллических осадков, растворимых в воде и органических растворителях и не растворимых в эфире. Выход и свойства приведены в табл. 2.

При получении солей азометинов на основе диметиламинобензальдегида и цетиламина соотношение компонентов было 1:2 (схема 1). Продукты реакции выделялись в виде оранжевых осадков, растворимых

в воде и не растворимых в эфире. Выход и свойства приведены в табл. 2.

Тест-проба с бромфеноловым синим указывает на принадлежность синтезированных солей азометинов к классу катионных ПАВ. Для водных растворов солей азометинов было изучено снижение поверхностного натяжения воды методом наибольшего давления в пузырьке (метод Ребиндера). Как показали исследования, значение  $\sigma$  находятся в пределах 40–35 мН/м для концентрации  $10^{-3}$  моль/л.

#### Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записывали на спектрометре Bruker Equinox 55 в таблетках KBr марки о.с.ч.. Элементный анализ проводили на C, H, N, O, S на анализаторе Elementar Valio EL-III. Использовали цетиламин квалификации «ч.д.а.»  $T_{пл}$  45–46°C.

*Азометины.* Раствор 0,01 моль бензальдегида или диметиламинобензальдегида растворяли в 20 мл абс. метанола и добавляли 0,01 моль цетиламина в 10 мл абс. метанола. Реакционную смесь кипятили 30 мин. Горячий раствор фильтровали, выдерживали при комнатной температуре, а затем оставляли в холодильнике на 5–10 ч. Выпавший осадок отделяли фильтрованием на фильтре Шотта, промывали холодным метанолом и сушили в вакуум-эксикаторе. Выход и физические константы приведены в табл. 1.

*Соли азометинов. А.* 0,005 моль азометина растворяли в 20 мл сухого ацетона и по каплям прибавляли избыток соляной или уксусной кислоты. Реакционную смесь оставляли в холодильнике на сутки. Выпадают желтые кристаллические осадки, которые отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали сухим холодным эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе. Константы приведены в табл. 2.

*Б.* К 0,005 моль азометина в 15 мл сухого ацетона добавляли 0,011 моль бутилбромид в 10 мл сухого ацетона и кипятили 30–60 мин. Раствор охлаждали и оставляли на сутки в холодильнике. Выпавший осадок оранжевого цвета четвертичной соли азометина цетиламина отфильтровывали, промывали сухим холодным эфиром. Продукты реакции растворяются в воде, органических растворителях и не растворяются в эфире. Выход и константы приведены в табл. 2.

*Тест на катионные ПАВ.* Готовят реагент для проведения анализа. Для этого смешивают 75 мл 0,2 N водного раствора  $CH_3COONa$ , 925 мл 0,2 N водного раствора  $CH_3COOH$  и 20 мл 0,1% спиртового раствора бромфенолового синего. Реагент должен иметь pH 3,6–3,9.

Доводят pH 1%-ного бис-(алкилдиметиламида)метилфосфоновой кислоты до 7. Наливают в пробирку примерно 5 мл реагента и прикапывают несколько капель раствора вещества. В пробирках с растворами солей с радикалами от  $C_8H_{17}$  до  $C_{16}H_{33}$  появляется синее окрашивание.

Четвертичные соли с короткоцепочечным радикалом  $C_4H_9$  не дают положительной реакции.

#### Выводы

1. Синтезированы длинноцепочечные азометины (основания Шиффа) бензальдегида и диметиламинобензальдегида с цетиламином.
2. Получены соли азометинов с протонными кислотами (HCl и  $CH_3COOH$ ) и четвертичные соли кватернизацией с бутилбромидом, принадлежащие к классу катионных поверхностно-активных веществ.

#### Список литературы

1. Базанов А.Г., Тимофеев А.Ф., Зубрицкая Н.Г. // Журн. орг. химии. 2009. № 12. С. 1867–1868
2. Борисова Н.Е., Решетова М.Д., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 9. С. 843–884.
3. Слопин Жао, Дзен Кванг Сонг, Радбиль А.Б. // Журн. приклад. химии. 2007. Т. 80, № 8. С. 1334.
4. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Журн. общей химии. 2009. Т. 79, № 12. С. 2029.
5. Борисова Н.Е., Решетова М.Д., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 9. С. 928.
6. Сидоркин В.П., Пестунович В.А., Воронков М.Г. // Успехи химии. 1980. Т. 49, №5. С. 789.
7. Voronkov M. G., Dyakov V.M., Kirpichenko S.V. // J. Organometal. Chem. 1982. V. 233. P. 1.
8. Воронков М.Г., Дьяков В.М.. Силатраны. Новосибирск.: Наука, 1978. 203 с.
9. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Журн. орг. химии. 2009. Т. 45. № 10. С. 1496.
10. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 9. С. 1487.
11. Андриевская Н.В. // Учен. зап. ТвГУ. Тверь, 2000. Т. 7. С. 19.
12. Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Дикусар Е.А. // ХПС, №1. С. 70.
13. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии М.: Химия. 1969. 944 с.
14. Корсаков А.С., Магдалинова Н.А. // Тез. докл. I Всерос. школы-конф. «Молодые ученые – новой России». Иваново, 2005. С. 19.

**QUATERNARY AMMONIUM SALTS,  
WITH AZOMETHINE GROUP**

**L.I. Voronchikhina, N.V. Verolaynen, O.E. Zhuravlev, E.V. Andrianova,  
I.A. Alekberova**

Tver State University  
*Department of Organic Chemistry TSU*

Condensation with a benzaldehyde and dimethylaminobenzaldehyde cetylamine azomethines with long chain and their salts with protonic acids (HCl and CH<sub>3</sub>COOH) and quaternary salts quaternization with butyl bromide prepared. Influence their physical and chemical characteristics

**Keywords:** azomethines, Schiff bases, condensation, alkylation, quaternization, the imine salt.

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химического факультета ТвГУ, e-mail: [Ekaterina.2410@mail.ru](mailto:Ekaterina.2410@mail.ru)

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химического факультета ТвГУ, e-mail: [nataliverolainen@mail.ru](mailto:nataliverolainen@mail.ru)

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химического факультета ТвГУ, e-mail: [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)

АНДРИАНОВА Елена Вячеславовна – студентка 1 курса магистратуры кафедры органической химии ТвГУ, e-mail: [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)

АЛЕКБЕРОВА Иранэ Алекберовна – студентка 1 курса магистратуры кафедры органической химии ТвГУ, e-mail: [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)