

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_3COOH), 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 $\text{RC}=\text{N}$, 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 $>\text{C}=\text{N}$ - 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].

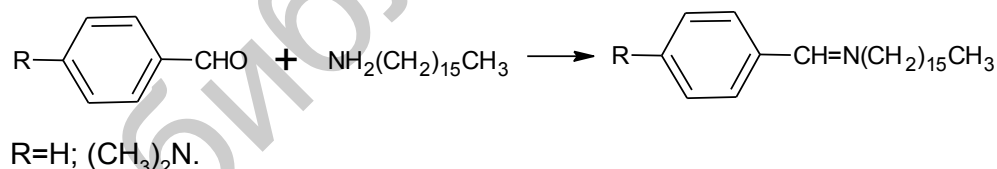
Водорастворимые азометины на основе бензальдегидов ванилинового ряда находят широкое применение в пищевой и парфюмерной промышленности в качестве ароматизаторов и отдушек [4]. Известны также макроциклические азометины, получаемые по реакции диаминов с дикарбонильными соединениями, которые могут включать 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.

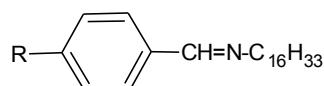
Наиболее общим методом получения азометинов является катализируемая кислотами конденсация карбонильных соединений с первичными аминами, открытая Шиффом в 1869 г. Используя эту реакцию мы получили длинноцепные азометины с препаративными выходами 85–90%. Конденсацию проводили в среде абсолютного метанола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

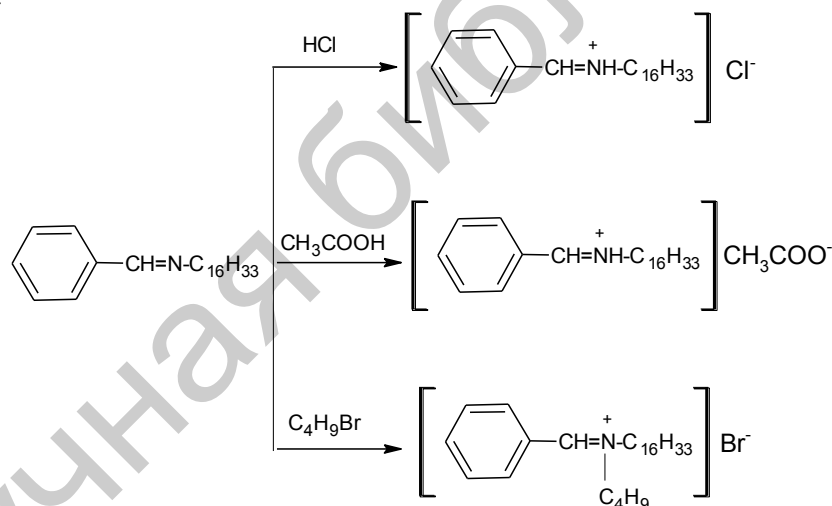
На основе полученных азометинов синтезированы их соли с протонными кислотами и четвертичные соли алкилированием бутилбромидом. Учитывая, что в молекуле азометина имеется два центра нуклеофильности – аминный и иминный атомы азота, то возможно протекание протонирования и кватернизации по обоим центрам.

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



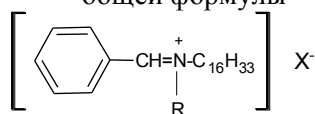
| № | R | Выход, % | T _{пл.} , °C | Элементный анализ найденно/выч., % | ИК, см ⁻¹ |
|---|-------------------|----------|-----------------------|---|---|
| 1 | H | 87 | 64-68 | $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{N}$ C H N <u>83,21</u> <u>11,92</u> <u>3,98</u> 84,22 12,32 4,01 | $\nu_{\text{CH}=\text{N}}$ 1615-1630 $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ ар 1600, 1580 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 2980, 2990 |
| 2 | Me ₂ 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 | $\nu_{\text{CH}=\text{N}}$ 1620-1630 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 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:

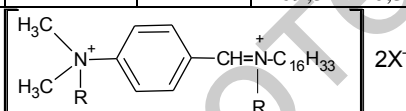


Хлоридраты и ацетаты азометина получены при добавлении к ацетоновому раствору азометина избытка соляной и уксусной кислот; кватернизацию иминного азота проводили в соотношении азометин : бутилбромид 1:1 при кипячении в абсолютном ацетоне в течение 1–2 ч.

Таблица 2.

Выход и физико-химические константы солей азометинов
общей формулы

| № | R | X | Выход, % | T _{пл.} , °C | Элементный анализ найдено/выч., % | ИК, см ⁻¹ |
|---|-------------------------------|--------------------|-------------|-----------------------|--|--|
| 1 | H | Cl | 85 | 91-93 | C ₂₃ H ₄₀ 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 _{C-Cl} ap 1600, 1480 ν _{C-H} 2980 |
| 2 | H | OOCCH ₃ | 92 | 74-76 | C ₂₅ H ₄₃ NO ₂ 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 _{CH=N} 1657-1641 ν _{C-H} 2990 |
| 3 | C ₄ H ₉ | Br | 52 | 83-88 | C ₂₇ H ₄₉ 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 _{CH=N} 1630 ν _{C-H} 2990 |



| № | R | X | Выход, % | T _{пл.} , °C | Элементный анализ найдено/выч., % | ИК, см ⁻¹ |
|---|-------------------------------|--------------------|-------------|-----------------------|---|--|
| 1 | H | Cl | 73 | 97-100 | C ₂₅ H ₄₆ N ₂ Cl ₂ 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 _{C-Cl} ap 1600, 1580 ν _{C-H} 2980 ν _{C-H} ap 3010 |
| 2 | H | OOCCH ₃ | 68 | 81-83 | C ₂₉ H ₅₂ N ₂ O ₄ 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 _{CH=N} 1657 ν _{C-H} 2995 ν _{C-C} ap 1600-1450 |
| 3 | C ₄ H ₉ | Br | 45 | 93-98 | C ₃₂ H ₆₂ N ₂ Br ₂ 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 _{CH=N} 1615 ν _{C-H} 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 σ 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 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 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 CH₃COOH) 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

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

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

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

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