

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЫХОД ПРОДУКТА КВАТЕРНИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИНА БЕНЗИЛХЛОРАЦЕТАТОМ

Бекмуродов Зехниддин Озод ўғли,

Каршинский государственный университет, г. Карши, Узбекистан

Аннотация. Исследовано влияние природы растворителя на выход продукта кватернизации N,N-диметиланилина бензилхлорацетатом. При мольном соотношении реагентов 1:1 и продолжительности реакции 2 ч выход выделенного продукта составил 69% в ацетоне, 61% в этилацетате и 57% в абсолютном этаноле. Наиболее высокий выход в исследованной серии получен в ацетоне. Обсуждены возможная роль сольватации и особенности интерпретации результатов по выходу выделенного продукта.

Ключевые слова: N,N-диметиланилин, бензилхлорацетат, кватернизация, четвертичная аммонийная соль, растворитель, реакция Меншуткина.

Введение и цель исследования

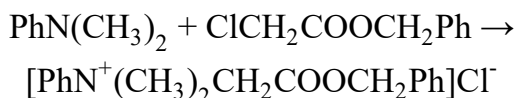
Кватернизация третичных аминов галогенсодержащими соединениями является одним из способов получения четвертичных аммонийных солей. Использование эфиров хлоруксусной кислоты позволяет вводить сложноэфирную группу в заместитель при атоме азота. Для ароматических третичных аминов выбор реакционной среды имеет особое значение, поскольку электронное взаимодействие неподелённой пары азота с ароматической системой влияет на нуклеофильность амина.

В реакциях типа Меншуткина растворитель влияет на сольватацию исходных веществ и переходного состояния. Исследования с участием производных N,N-диметиланилина показывают, что изменение среды может изменять энергетические характеристики кватернизации [1]. При этом растворительный эффект определяется совокупностью специфических взаимодействий, а не только полярностью среды [2, 3]. Цель работы — сравнить выход продукта взаимодействия N,N-диметиланилина с бензилхлорацетатом в ацетоне, этилацетате и абсолютном этаноле.

Материалы и методы

В качестве реагентов использовали N,N-диметиланилин и бензилхлорацетат. Сравнительную серию проводили при мольном соотношении амин:бензилхлорацетат 1:1, продолжительности 2 ч и одинаковом заданном режиме нагревания. Варьировали природу растворителя. После завершения процесса продукт выделяли из реакционной смеси, очищали и высушивали до постоянной массы. Выход выделенного продукта определяли гравиметрически.

Предполагаемое превращение представляет собой N-алкилирование амина по метиленовой группе хлорацетатного фрагмента. Бензильная группа сохраняется в сложноэфирной части молекулы. Ожидаемая суммарная схема взаимодействия приведена ниже.



Ph — фенильная группа.

Результаты и обсуждение

Полученные значения выхода приведены в таблице 1. В исследованной серии наиболее высокий выход выделенного продукта наблюдался в ацетоне. При замене ацетона этилацетатом он снижался на 8 процентных пунктов, а при использовании абсолютного этанола — на 12 процентных пунктов.

Таблица 1. Влияние растворителя на выход продукта

Растворитель	Тип растворителя	Выход, %
Ацетон	Полярный апротонный	69
Этилацетат	Апротонный	61
Этанол абсолютный	Полярный протонный	57

Условия сравнения: мольное соотношение 1:1, продолжительность 2 ч.

Одним из возможных объяснений различий является неодинаковая сольватация реагентов и формирующегося переходного состояния. В процессе кватернизации возрастает разделение зарядов, поэтому взаимодействие со средой может влиять на энергетический барьер реакции [2, 3]. Для этанола дополнительно существенны специфические водородные взаимодействия с амином. Однако наблюдаемая последовательность выходов относится к данной системе; она не доказывает универсального преимущества апротонных растворителей во всех реакциях Меншуткина.

Выход выделенного продукта зависит также от его растворимости и потерь при очистке. Поэтому представленные значения не следует напрямую отождествлять со скоростью реакции или степенью превращения амина. Бимолекулярное нуклеофильное замещение является обоснованной рабочей моделью данного взаимодействия, но экспериментальное подтверждение механизма требует самостоятельных кинетических измерений. Для дальнейшего уточнения результатов целесообразны повторные опыты и контроль состава продукта спектроскопическими методами.

Заклучение

Сравнение трёх растворителей показало, что при мольном соотношении N,N-диметиланилин:бензилхлорацетат 1:1 и продолжительности 2 ч наибольший выход выделенного продукта получен в ацетоне — 69%. В этилацетате и абсолютном этаноле выход составил 61 и 57% соответственно. Ацетон представляет интерес как исходная среда для последующего исследования условий синтеза. Полученные результаты служат основой для дальнейшего изучения кватернизации ароматических третичных аминов эфирами хлоруксусной кислоты.

Литература

1. Owczarek E., Kwiatkowski W., Lemieszewski M., Mazur A., Rostkowski M., Paneth P. Calculations of substituent and solvent effects on the kinetic isotope effects of Menshutkin reactions // Journal of Organic Chemistry. 2003. Vol. 68, No. 21. P. 8232–8235. DOI: 10.1021/jo034799j.
2. Acevedo O., Jorgensen W. L. Exploring solvent effects upon the Menshutkin reaction using a polarizable force field // Journal of Physical Chemistry B. 2010. Vol. 114, No. 25. P. 8425–8430. DOI: 10.1021/jp100765v.
3. Turan H. T., Brickel S., Meuwly M. Solvent effects on the Menshutkin reaction // Journal of Physical Chemistry B. 2022. Vol. 126, No. 9. P. 1951–1961. DOI: 10.1021/acs.jpcb.1c09710.