

Sposób otrzymywania halogenków alkilobetainianu metylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania halogenków alkilobetainianu metylu o wzorze ogólnym 1, gdzie A⁻ oznacza anion jodkowy lub bromkowy lub chlorkowy.

Czwartorzędowe sole amoniowe to organiczne związki, posiadające atom azotu o ładunku dodatnim połączony z czterema podstawnikami węglowymi. Najpopularniejszymi podstawnikami są grupy alkilowe, alkiloaromatyczne oraz alkoksymetylowe. W cząsteczce czwartorzędowej soli, ładunek ujemny stabilizuje dodatni ładunek na atomie azotu. Przeciw jonem może być zarówno anion nieorganiczny jak i organiczny. Najbardziej popularny jest anion chlorkowy, następnie bromkowy, a najslabiej jodkowy.

Czwartorzędowe halogenki amoniowe posiadają szereg właściwości, a co z tym idzie, wiele możliwości aplikacji w przemyśle. Są one związkami wielofunkcyjnymi, wykorzystywanymi między innymi jako środki powierzchniowo czynne, zmiękczacze do tkanin. Oprócz tego, zastosować je można również do pozbycia się ładunku elektrycznego z powierzchni materiału. Dzięki tej własności można wykorzystać czwartorzędowe halogenki amoniowe jako antyelektrostatyki. Jednym z ważniejszych zastosowań aplikacyjnych halogenków, jest zastosowanie ich jako prekursorów cieczy jonowych. Halogenki amoniowe alkilobetainianu metylu zawierają w swej budowie ugrupowanie estrowe. Dzięki tej budowie odznaczają się one dobrą biodegradacją oraz niską toksycznością. Właściwości te sprawiają, że są one przyjazne dla środowiska.

Według źródeł literaturowych R. Bordes, K. Holmberg, *Amino acid-based surfactants – do they deserve more attention*, *Advances in Colloid and Interface Science* 222, (2015), 79-91 estry betain znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Estry betain

kwasów tłuszczowych powszechnie wykorzystywane są jako środki powierzchniowo czynne. Związki te zostały zbadane jako biocydy tymczasowe, czyli substancje wykazujące działanie dezynfekcyjne jedynie w pojedynczym procesie, które można zneutralizować poprzez płukanie roztworem wodnym o odczynie lekko zasadowym. Substancje te pod wpływem zasady rozpadają się na nieszkodliwe produkty hydrolizy. Z tego względu estry betainy mogą znaleźć swoje zastosowanie w przemyśle spożywczym oraz do odkażania ran, gdzie utrzymujące się działanie dezynfekcyjne jest niepożądane. Zgłoszenia patentowe „Herbicial ionic liquids with betaine type cation”, EP 15461533 oraz „Sposób otrzymywania amoniowych cieczy jonowych z kationem pochodnym betainy i anionem nonanianowym oraz ich zastosowanie jako herbicydy” - P.415210 opisują wykorzystanie halogenków alkilobetainianów alkilowych, jednak nie przedstawiają sposobu ich otrzymywania.

Przedmiotem wynalazku są następujące związki:

- chlorek butylobetainianu metylu
- bromek heksylobetainianu metylu
- jodek oktylobetainianu metylu
- bromek decylobetainianu metylu
- jodek dodecylobetainianu metylu
- chlorek tetradecylobetainianu metylu
- jodek heksadecylobetainianu metylu.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania czwartorzędowych halogenków alkilobetainianu metylu, o wzorze ogólnym **1**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy prostotańcuchowy o długości łańcucha węglowego od czterech do szesnastu atomów węgla, który polega na tym, że alkilodimetyloaminę o wzorze ogólnym **2**, gdzie R oznacza podstawnik alkilowy prostotańcuchowy o długości łańcucha od czterech do szesnastu atomów węgla, poddaje się reakcji czwartorzędowania z halogenooctanem metylu o wzorze ogólnym **3**, gdzie A⁻ oznacza anion chlorkowy lub bromkowy lub jodkowy, w stosunku molowym aminy do czynnika czwartorzędującego od 1:0,9 do 1:1,1, korzystnie 1:1, w temperaturze 40-70 °C, korzystnie 60 °C, w rozpuszczalniku organicznym z grupy: albo metanol, albo etanol, albo izopropanol, albo butanol, albo acetonitryl, w czasie poniżej 72 godzin, korzystnie 12 godzin, po czym rozpuszczalnik odparowuje się, produkt przemywa

rozpuszczalnikiem z grupy heksan, albo heptan, albo aceton, albo eter dietylowy, a następnie suszy pod obniżonym ciśnieniem.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- opracowano tanią i efektywną metodę otrzymywania czwartorzędowych halogenków alkilobetainianu metylu,
- zastosowany w procesie rozpuszczalnik organiczny o niskiej masie molowej jest łatwiej odparować od stosowanej najczęściej wody,
- zastosowana metoda otrzymywania halogenków nie wymaga wyspecjalizowanej aparatury chemicznej,
- otrzymane produkty charakteryzują się wysoką czystością,
- wydajność reakcji otrzymywanych związków według powyższej metody jest wysoka, powyżej 90%.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład 1.

Sposób wytwarzania chlorku butylobetainianu metylu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 1,01 g (0,010 mola) butylodimetyloaminy rozpuszczonej w 15 cm³ metanolu, przy ciągłym mieszaniu dodano 1,09 g (0,010 mola) chlorooctanu metylu rozpuszczonego w 15 cm³ metanolu. Reakcję prowadzono przez 10 godzin w temperaturze 40 °C. Następnie odparowano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej rotacyjnej, a otrzymany produkt przemyto 3 razy heksanem w celu oddzielenia od zanieczyszczeń. Gotowy produkt suszono próżniowo. Wydajność reakcji wyniosła 92%.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,99 (t, J = 7,4 Hz, 3H), 1,43 (m, 2H), 1,75 (m, 2H), 3,37 (m, 2H), 3,57 (s, 6H), 3,81 (s, 3H), 5,01 (s, 2H), ¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 165,1; 63,9; 60,8; 52,5; 51,0; 24,2; 19,0; 13,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_9H_{20}ClNO_2$ ($M_{mol} = 209,71$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 51,54; H = 9,61; N = 6,68; wartości zmierzone: C = 51,29; H = 10,11; N = 6,49.

Przykład 2.

Sposób wytwarzania bromku heksylobetainianu metylu

W reaktorze umieszczono 1,16 g (0,009 mola) heksyldimetyloaminy rozpuszczonej w 20 cm³ acetonitrylu, przy ciągłym mieszaniu dodano stechiometryczną ilość bromooctanu metylu rozpuszczonego uprzednio w 20 cm³ acetonitrylu. Całość mieszano przez 12 godzin w temperaturze 50 °C. Po tym czasie odparowano rozpuszczalnik, a otrzymany produkt suszono próżniowo. Otrzymano bromek z wydajnością 96%.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,93 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H), 1,29 (m, 6H), 1,73 (m, 2H), 3,24 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 3,30 (s, 6H), 3,68 (s, 3H), 4,20 (s, 2H), ¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 167,3; 64,1; 59,9; 51,7; 49,9; 31,5; 25,1; 24,0; 22,7; 14,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{11}H_{24}ClNO_2$ ($M_{mol} = 237,77$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 55,57; H = 10,17; N = 5,89; wartości zmierzone: C = 55,79; H = 10,01; N = 5,66.

Przykład 3.

Sposób wytwarzania jodku oktylobetainianu metylu

1,57 g (0,010 mola) dimetylooktyloaminy rozpuszczono w 15 cm³ etanolu, następnie przy ciągłym mieszaniu dodano 1,99 g (0,010 mola) jodooctanu metylu rozpuszczonego w 15 cm³ etanolu. Całość mieszano przez 12 godzin w temperaturze 55 °C. Z mieszaniny odparowano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej rotacyjnej, a następnie produkt przemyto 3 razy heptanem w celu usunięcia nieprzereagowanych substratów. Produkt suszono próżniowo. Wydajność reakcji wyniosła 92%.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 1,28 (m, 10H), 1,75 (m, 2H), 3,28 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 3,33 (s, 6H), 3,71 (s, 3H), 4,44 (s, 2H), ¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 166,7; 64,3; 59,8; 50,3; 48,1; 31,9; 29,3; 26,8; 25,3; 22,1; 13,9.

Analiza elementarna CHN dla $C_{13}H_{28}ClNO_2$ ($M_{mol} = 265,82$ g/mol): wartości obliczone (%):
C = 58,74; H = 10,62; N = 5,27; wartości zmierzone: C = 58,46; H = 10,32; N = 4,99.

Przykład 4.

Sposób wytwarzania bromku decylobetainianu metylu

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 1,48 g (0,008 mola) decyloдимetyloaminy rozpuszczonej w 15 cm³ izopropanolu, przy ciągłym mieszaniu dodano stechiometryczną ilość czynnika czwartorzędowego, bromooctanu metylu rozpuszczonego w 15 cm³ izopropanolu. Reakcję prowadzono przez 12 godzin w temperaturze 60 °C. Rozpuszczalnik odparowano, a produkt przemyto eterem dietylowym w celu oddzielenia od zanieczyszczeń i nieprzereagowanych substratów. Otrzymany związek suszono próżniowo. Bromek decylobetainianu metylu otrzymano z wydajnością 93%.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

1H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H), 1,27 (m, 14H), 1,67 (m, 2H), 3,25 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 3,37 (s, 6H), 3,71 (s, 3H), 3,99 (s, 2H), ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 167,2; 65,2; 59,1; 51,6; 49,4; 31,8; 29,8; 26,9; 25,4; 22,8; 14,5.

Analiza elementarna CHN dla $C_{15}H_{32}ClNO_2$ ($M_{mol} = 293,87$ g/mol): wartości obliczone (%):
C = 61,31; H = 10,98; N = 4,77; wartości zmierzone: C = 61,67; H = 10,61; N = 4,74.

Przykład 5.

Sposób wytwarzania jodku dodecylobetainianu metylu

2,35 g (0,011 mola) dodecyloдимetyloaminy rozpuszczono w 20 cm³ butanolu, przy ciągłym mieszaniu dodano stechiometryczną ilość czynnika czwartorzędowego, jodooctanu metylu rozpuszczonego w 20 cm³ butanolu. Reakcję prowadzono przez 12 godzin w temperaturze 70 °C. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej, a produkt przemyto heksanem w celu usunięcia zanieczyszczeń. Otrzymany jodek suszono próżniowo. Wydajność reakcji wyniosła 95%.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 3H), 1,25 (m, 18H), 1,74 (s, 2H), 3,39 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 3,58 (s, 6H), 3,80 (s, 3H), 5,08 (s, 2H), ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 165,3; 63,9; 60,9; 52,6; 51,2; 31,5; 29,2; 25,9; 22,5; 22,3; 13,8.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{ClNO}_2$ ($M_{\text{mol}} = 321,93$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 63,43; H = 11,27; N = 4,35; wartości zmierzone: C = 63,68; H = 11,59; N = 3,99.

Przykład 6.

Sposób wytwarzania chlorku tetradecylobetainianu metylu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczno umieszczono 2,41 g (0,010 mola) dimetylotetradecyloaminy rozpuszczonej w 15 cm^3 acetonitrylu, następnie powoli dodano 1,09 g (0,010 mola) chlorooctanu metylu rozpuszczonego w 15 cm^3 acetonitrylu. Reakcję prowadzono przez 12 godzin w temperaturze 55 °C. Po tym czasie, rozpuszczalnik odparowano, a otrzymany chlorek przemyto acetonem w celu usunięcia nieprzereagowanych substratów. Gotowy produkt suszono próżniowo. Wydajność reakcji wyniosła 94%.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,83 (t, J = 7,2 Hz, 3H), 1,26 (m, 22H), 1,73 (m, 2H), 3,19 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 3,41 (s, 6H), 3,82 (s, 3H), 4,215 (s, 2H), ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 167,3; 64,6; 58,1; 51,8; 49,8; 32,0; 29,7; 26,9; 25,1; 22,7; 13,8.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{ClNO}_2$ ($M_{\text{mol}} = 349,98$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 65,20; H = 11,52; N = 4,00; wartości zmierzone: C = 64,97; H = 11,22; N = 3,97.

Przykład 7.

Sposób wytwarzania jodku heksadecylobetainianu metylu

W reaktorze umieszczono 2,43 g (0,009 mola) heksadecyloaminy rozpuszczonej w 15 cm^3 metanolu, przy ciągłym mieszaniu dodano stechiometryczną ilość jodoctanu metylu rozpuszczonego w 15 cm^3 metanolu. Roztwór mieszano przez 15 godzin w temperaturze 55 °C. Otrzymany jodek przemyto 2 razy eterem dietylowym w celu

pozbycia się zanieczyszczeń i nieprzereagowanych substratów. Gotowy produkt suszono próżniowo. Wydajność reakcji wyniosła 93%.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,95 (t, J = 7,9 Hz, 3H), 1,22 (m, 26H), 1,71 (m, 2H), 3,11 (t, J = 6,7 Hz, 2H), 3,41 (s, 6H), 3,77 (s, 3H), 4,19 (s, 2H), ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 168,0; 64,2; 59,1; 5,8; 49,0; 32,0; 29,9; 26,3; 25,0; 23,1; 15,0.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{ClNO}_2$ ($M_{\text{mol}} = 378,03$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 66,72; H = 11,73; N = 3,71; wartości zmierzone: C = 67,02; H = 11,97; N = 4,10.

REKTOR
POLITECHNIKI POZNAŃSKIEJ

prof. dr hab. inż. Tomasz Łodygowski