ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОЛЕФИНОВ

Махмудова Феруза Ахмаджановна
Докторант Ташкентского химико-технологического института
100132, Узбекистан, город Ташкент, улица Виждан, дом №11
feruza_ahmadjonovna@mail.ru
Максумова Айтура Ситдиковна
доктор химических наук, профессор
Ташкентского химико-технологического института
100011, Узбекистан, город Ташкент, улица Наваий, дом №36
omaksumovas@mail.ru

Аннотация. В данной работе приводятся результаты процесса синтеза и исследования четвертичных аммониевых соединений на основе изомеров гексена. Изучен процесс получения изогексилмонохлорацетата на основе гексеновых изомеров с монохлоруксусной кислотой и взаимодействия полученного продукта с триэтиламином были получены четвертичные аммониевые соли. Предложена принципиальная технологическая схема синтеза четвертичных аммониевых соединений.

Ключевые слова: гексен, изоалкилмонохлорацетат, четвертичная аммониевая соль, этерификация, кватернизация

Abstract: This article presents the results of the process of synthesis and study of quaternary ammonium compounds based on hexene isomers. The process of obtaining isohexyl monochloroacetate based on hexene isomers with monochloroacetic acid and the interaction of the obtained product with triethylamine were studied; quaternary ammonium salts were obtained. A basic technological scheme for the synthesis of quaternary ammonium compounds was proposed.

Key words: hexene, isoalkyl monochloroacetate, quaternary ammonium salt, esterification, quaternization

Annotatsiya. Ushbu maqolada geksen izomerlari asosida to'rtlamchi ammoniy birikmalarini sintez qilish va tadqiq qilish jarayonining natijalari keltirilgan. Monoxlorosirka kislota bilan geksen izomerlari asosida izoheksilmonoxloroatsetat olish jarayoni va olingan mahsulotning trietilamin bilan o'zaro ta'siri natijasida to'rtlamchi ammoniy tuzlari sintez qilingan. To'rtlamchi ammoniy birikmalarini sintez qilishning texnologik sxemasi taklif qilingan.

Kalit so‘zlar: geksen, izoalkilmonoxloroatsetat, to'rtlamchi ammoniy tuzi, eterifikatsiya, kvaternizatsiya

Введение

ISSN 3030-3907

Промышленное производство четвертичных аммониевых соединений продолжают сохранять ведущие позиции из-за их стабильно растущей потребности. Они в качестве целевых продуктов, исходного сырья и промежуточной продукции используются в различных химических и нефтехимических синтезах, в производстве композиционных материалов для различных областей химии и нефтехимии, в промышленности пластических масс, синтетических смол, электронной, металлообрабатывающей и химико-фармацевтической промышленности, для нужд сельского хозяйства и изготовления предметов бытовой химии. Эти производства во многих странах мира, являются крупно-, средне и малотоннажными, а также разнообразными по ассортименту производимой товарной продукции [1; с.10; 2; с.268-271].

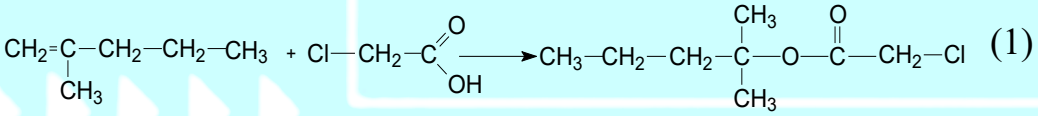
С целью расширения базы исходных веществ для получения функциональнозамещенных аммониевых соединений нами синтезированы четвертичные аммониевые соли [3; с.36-37].

Объекты и методы исследование. Объектом исследования являются изомеры гексена, монохлоруксусная кислота, триэтиламин.

Достоверность результатов исследования подтверждается ИК-спектроскопией и термоаналитическими исследованиями. Инфракрасный Фурье-спектрометр «IRTracer-100» (SHIMADZU CORP., Япония, 2017) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел - 4000÷400 $см^{-1}$; разрешение - 4 $см^{-1}$, чувствительность соотношение сигнал/шум - 60,000:1; скорость сканирования - 20 спектров в секунду).

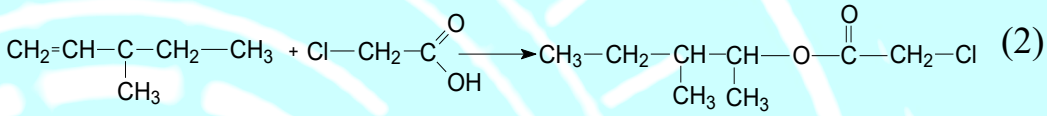
Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы проводились с использованием прибора серии DTG-60 (Shimadzu, Япония). Устройство оснащено высокоточной весовой системой, чувствительными детекторами и обеспечивает равномерное распределение температуры в зоне нагрева, что позволяет фиксировать изменения массы образцов до 1000 мг с точностью до 0,1 мкг в широком диапазоне ДТА. Параметры ДТА: ±1000 мкВ, расход газа — 80 мл/мин в атмосфере аргона.

Результаты и их обсуждение. Реакцию этерификации олефинов (в примере изомеров гексена) с монохлоруксусной кислотой (МХУК) в присутствии катализатора можно описать следующими уравнениями:

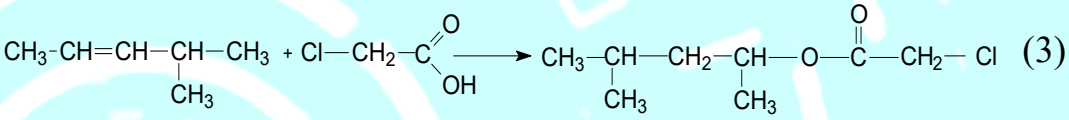


(1)

ISSN 3030-3907



(2)



(3)

Процесс проводился в присутствии катализатора – серной кислоты при температуре 40-60 °C. После окончания реакции, отделяли катализатор обработкой 10%-ным раствором щелочи, и смесь подвергали перегонке в вакууме. Синтезированные сложные эфиры представляют собой бесцветные жидкости; растворяются в ацетоне, толуоле, изопропиловом спирте, четыреххлористом углероде.

Для установления структуры исходных веществ и полученных продуктов были использованы методы ИК-спектроскопии (рис.1).

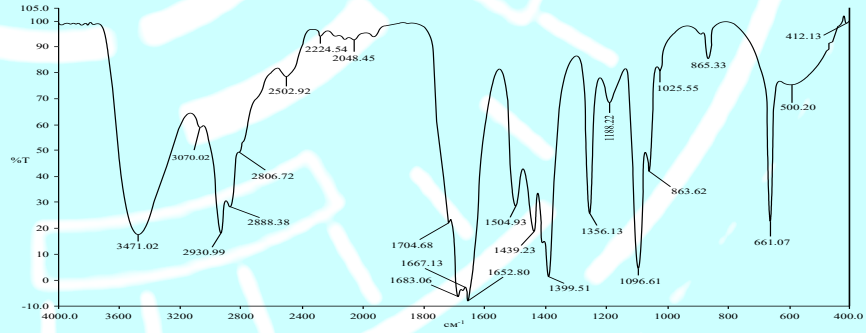
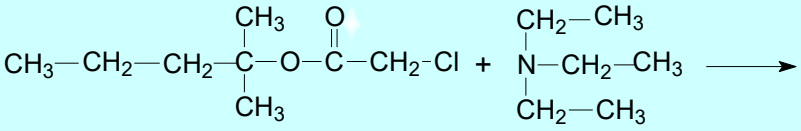
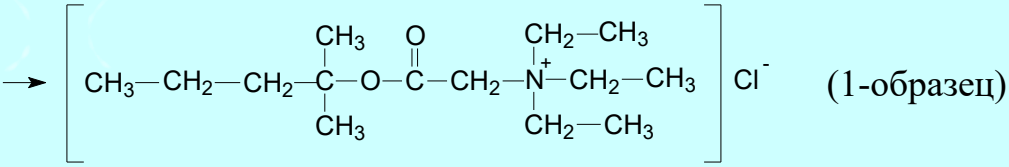


Рис.1. ИК-спектр изогексилмонохлорацетат на основе 2-метил-1-пентена с монохлорацетатом

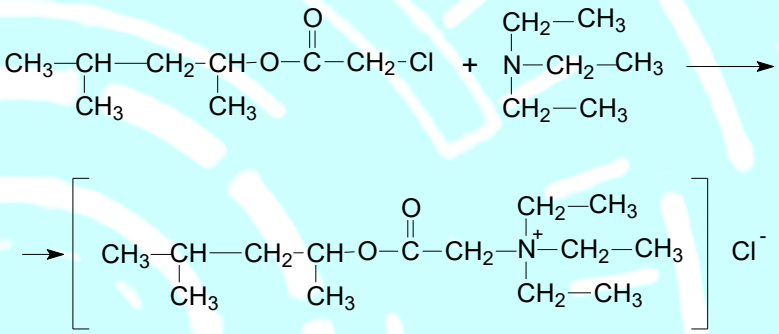
На второй стадии процесса синтеза четвертичных аммониевых солей, изогексилмонохлорацетаты использованы в качестве алкилирующего агента в реакции кватернизации с триэтиламином. Реакции их синтеза можно представить следующим образом:



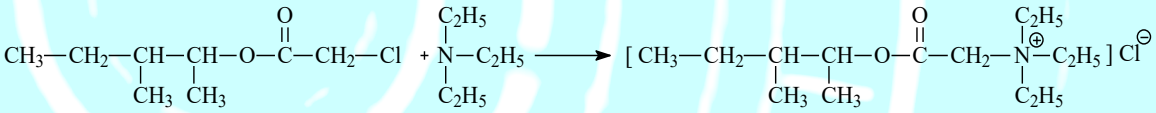


(1-образец)

ISSN 3030-3907



(2-образец)



(3-образец)

Строение синтезированных четвертичных солей доказано данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

В ИК-спектрах ЧАС наблюдается появление полосы поглощения в области 2976–2940 $см^{-1}$ которая указывает на наличие солеобразования, тогда как полосы поглощения в области 1398–1476 $см^{-1}$ характерны для деформационных колебаний метиленовых групп, соединенных с аммонийным азотом (рис.2).

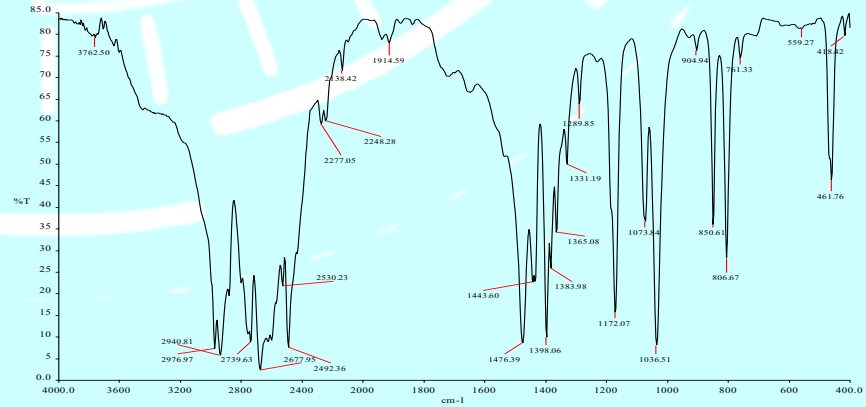


Рис.2. ИК-спектр четвертичной соли изогексилмонохлорацетата с триэтиламином (1-образец)

Синтезированные аммониевые четвертичные соли растворяются в воде, ацетоне, бензоле, диметилформамиде, мало растворяются в 1,4-диоксане, не растворяются в диэтиловом эфире.

Далее нами проведены термоаналитические исследования синтезированных четвертичных солей (рис.3,4 и 5).

Как видно из термограмм наблюдаются эндотермические пики при 220-240 ºС. Синтезированные четвертичные соли стабильны до температуры 160 °С. При температуре 160 °С происходит плавление с последующим разложением образца. В температурном диапазоне 160-250 °С 1-образец

ISSN 3030-3907

теряет массу до 91,9 %, 2-образец 93,7 %, а третий образец 80,5 %. Соответствующие эндотермические пики имеют max при 220-230 °C. Данная потеря массы по-видимому, соответствует выходу летучих компонент CO_2, NH_3, HCl, H_2O.

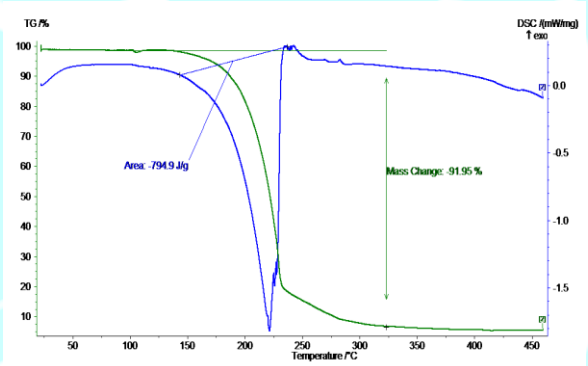


Рис.3. Термограмма четвертичной соли на основе триэтиламина с изогексилмонохлорацетатом (1-образец)

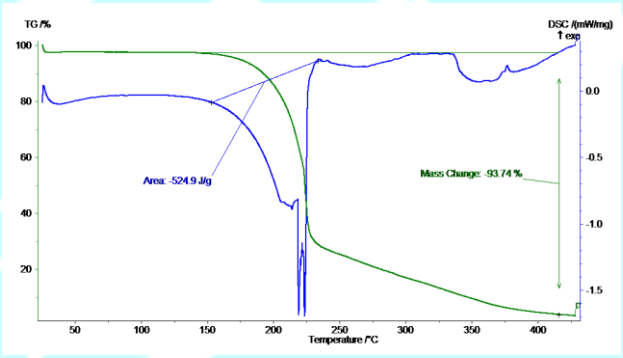


Рис.4. Термограмма четвертичной соли на основе триэтиламина с 3-метил-пентилмонохлорацетатом (2-образец)

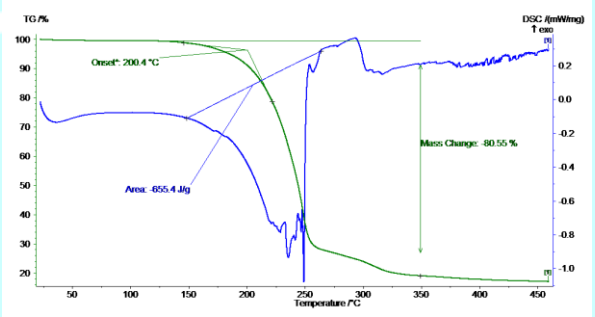


Рис.5. Термограмма четвертичной соли на основе триэтиламина с 4-метил-пентилмонохлорацетатом (3-образец)

В результате выше описанных исследований предложена принципиальная технологическая схема синтеза четвертичных аммониевых соединений (рис.6).

Синтез изогексилмонохлорацетатов проводят в реакторе 1, снабженном мешалкой рубашкой, штуцерами для загрузки реагентов. Расчетное количество олефина, диметилформамида, монохлорацетата и катализатора загружают в реактор 1 и осуществляется перемешивание.

ISSN 3030-3907

Процесс этерификации ведется при постоянном перемешивании при 60 °С в течение 8 часов. После окончания реакции перемешивание останавливают и полученный продукт подают в отгонную колонну 2, где происходит отгон олефина и диметилформамида при атмосферном давлении. Пары олефина и ДМФА конденсируются в конденсаторе 3 и поступают в приемники 4,5 соответственно.

Олефин и диметилформамид возвращаются на стадию этерификации, продукт реакции изогексилмонохлорацетат через промежуточную емкость 6 и насос 7 подается в реактор 8 с рубашкой. Туда же подается триэтиламин и растворитель. При взаимодействии исходных реагентов начинают выпадать белые игольчатые кристаллы. Реакцию проводят при 30^0С в течение 4 часов. По окончание процесса, реакционную массу пропускают через фильтр 9, где происходит отделение от неё твёрдого осадка, и подают на плёночный испаритель 10. В испарителе происходит выкипание растворителя, который после конденсации поступают в рецикл на кватернизацию. Оставшийся белые кристаллы отправляют на отмывку ацетоном в аппарате 11 и подают в вакуумный испаритель 12. Готовые четвертичные аммониевые соли отправляют на упаковку.

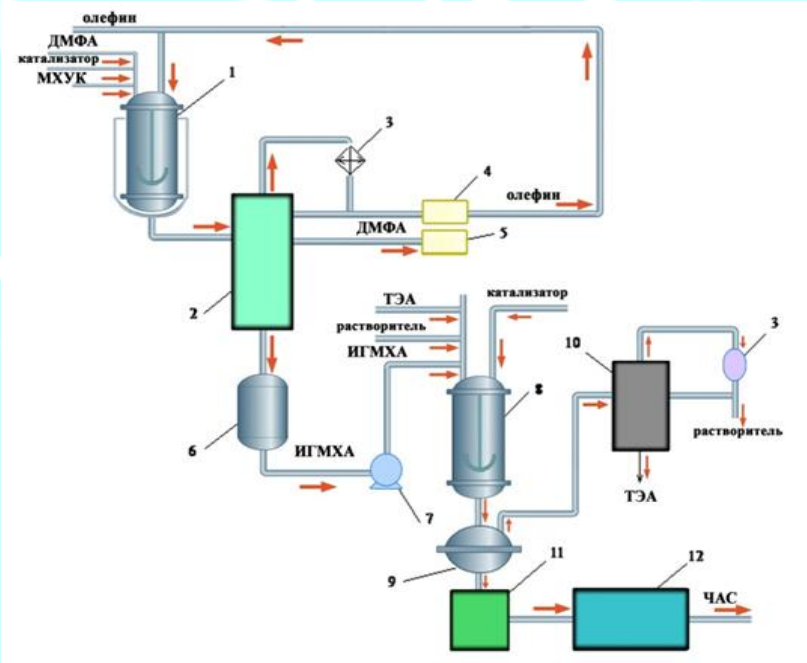


Рис.6-Принципиальная технологическая схема получения четвертичной аммониевой соли

1,8-реакторы; 2-отгонная колонна; 3-водяной конденсатор; 4,5-приемники; 6-промежуточная емкость; 7-насос; 9-фильтр; 10-отгонная колонна;
11-отмывочный аппарат; 12-вакуумный испаритель

ISSN 3030-3907

Заключение:

1. Синтезированы аммониевые четвертичные соли с использованием реакции кватернизации изоалкилмонохлорацетатов с триэтиламином. Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа идентифицирована структура синтезированных четвертичных солей, а также проведены термоаналитические исследования.

2. Выявлены условия образования четвертичных аммониевых соединений и предложена принципиальная технологическая схема реакции кватернизации изоалкилмонохлорацетатов с триэтиламином в среде органического растворителя при 60 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов Д.Н., Фахретдинов П.С., Романов Г.В. Синтез аммониевых соединений на основе децена-1 и их влияние на вязкость высокопарафинистой нефти. Нефтегазовое дело, 2007. -с.10.

2. В. И. Левашова, Н. И. Никонорова. Синтез и исследование свойств четвертичных аммонийных солей на основе N,N'-тетраметилдиаминометана и 4-хлор-2-пентена. Нефтехимия. 2009, том 49, № 3. -с.268-271.

3. Махмудова Ф.А., Максумова О.С.Синтез и исследование аммонийных солей на основе изогексилмонохлорацетата и триэтиламина. Доклады Академии наук Республики Узбекистан. Ташкент – 2012. №5. -с.36-37.

4. Makhmudova F.A., Maksumova A.S. Quaternary ammonium salts on a basis of alkyl ethers of chloroacetic acids. The Strategies of Modern Science Development. XII International scientific–practical conference. 4-5 April 2017, North Charleston, SC, USA. -p.27-29.

ISSN 3030-3907