

УДК 547.435; 661.185

Татьяна ЛЕСМЕНТ, С. ФАЙНГОЛЬД, А. РЕШЕТИЛОВ

**СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
ТИПА НАТРИЕВОЙ СОЛИ
N,N-бис(АЛКИЛБЕНЗИЛ)АМИНОЭТОКСИПРОПИЛГИДРОКСИ
ЭТОКСИСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

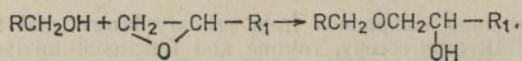
**2. СИНТЕЗ ГИДРОФИЛЬНОЙ ЧАСТИ
И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА**

(Представил О. Киррет)

Традиционные поверхностно-активные вещества (ПАВ), алкилсульфаты и алкилбензолсульфонаты, нашедшие широкое применение в различных областях промышленности и быта, обладают рядом недостатков, в частности они загрязняют окружающую среду, эффективны лишь в смеси с другими добавками, относительно токсичны (DL_{50} — 2 г/кг) и, самое главное, лишены экстремальных поверхностно-активных свойств.

Арифметический подсчет гидрофильно-липофильного баланса позволяет судить лишь об областях применения и поверхностной активности ПАВ, но он недостаточен для прогноза поверхностно-активных свойств веществ. Более перспективным, устраняющим большинство отмеченных недостатков является синтез амфолитных ПАВ с широким варьированием структуры гидрофобной и гидрофильной частей молекулы. Предполагается, что более эффективной является структура гидрофильной части, состоящей из нескольких разнохарактерных групп, в сумме обеспечивающих необходимую гидрофильность.


Для синтеза ПАВ было бы достаточно просульфатировать полученные нами дибензиламиноэтанола (ДБАЭ) [1], но в этом случае они приближались бы по свойствам к традиционным ПАВ. Поэтому более целесообразным представляется синтез новой гидрофильной части, содержащей несколько гидроксильных групп и одну функциональную группу, позволяющую присоединять гидрофильную часть к аминоспиртам, например, по реакции спиртовой группы с оксигруппой [2]:



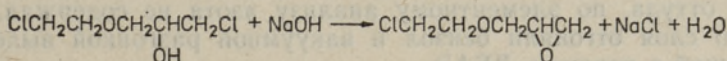
Синтез гидрофильной части включает несколько этапов. На первом из них получали 4-окса-1,6-хлор-гексан-2-ол. Этиленхлоргидрин (1 М) и эпихлоргидрин (1 М) загружали в колбу с мешалкой и при температуре 5—10°C очень осторожно добавляли серную кислоту (0,05 М) в течение 1—1,5 ч. Затем реакционную смесь нагревали на водяной бане с обратным холодильником и перемешивали в течение 12—14 ч. Нейтрализацию кислоты проводили сухой Na_2CO_3 . Избыток соды отфильтровывали, и реакционную смесь перегоняли. Получали невступившие в реакцию исходные вещества и целевую фракцию 4-окса-1,6-хлор-гексан-2-ола (табл. 1).

Таблица 1

**Характеристика исходных продуктов и полученного
4-окса-1,6-хлор-гексан-2-ола**

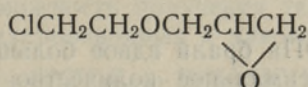
Вещество	Мол. масса	Темп. кип., °C	n_D^{20}	Элементный анализ			
				С		Н	
				тео- рия	полу- чено	тео- рия	полу- чено
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	80,5	128,8	1,4419	24		5	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 	92,5	118	1,4397	36		5	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$	173	85—90 при 1 мм рт. ст.	1,4750	34,6	34,61	5,78	6,0

Для получения оксипроизводного [3] к 100 г 4-окса-1,6-хлор-гексан-2-ола по каплям прибавляли 56 г 40%-ного раствора NaOH, перемешивая и нагревая примерно до 100°. Смесь мутнела, сразу выпадал осадок. Перемешивание при нагревании продолжали 4—5 ч. После окончания реакции



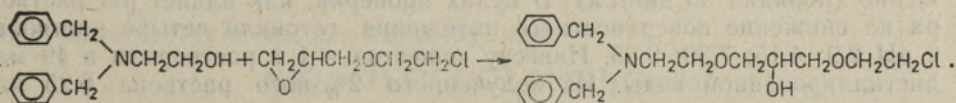
осадок отфильтровывали. Фильтрат разделялся на два слоя: водный с NaCl и органический. Для контроля определяли ионный хлор в водном слое.

Анализ показал, что продукт получается не совсем чистым. Наибольшая чистота достигается вакуумной дистилляцией. Целевой продукт хлорэтиловый эфир оксипропила (ХЭОП)



имеет температуру кипения 69—71° при 2 мм рт. ст. и следующий элементный состав, вес. %: С 43,9, Н 6,6, Cl 26 (теория); С 41,69, Н 6,32, Cl 25,8 (получено).

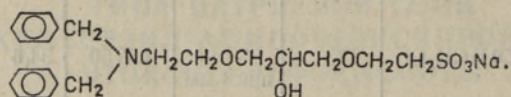
Присоединение оксигруппы гидрофильной части к спиртовой группе гидрофобной части проводили следующим образом. Брали ДБАЭ и ХЭОП в молярном соотношении 1:1. В качестве растворителя использовали бензол, в качестве катализатора — моногидрат серной кислоты в количестве 0,06 М. Реакционную смесь охлаждали до -5°. Серную кислоту добавляли очень медленно, чтобы температура не поднималась выше 0°. После прибавления всего количества катализатора реакционную смесь еще перемешивали без подогрева около 4 ч, а затем при температуре 70° в течение 12 ч. Реакция:



Для получения ПАВ необходимо хлор заменить на группу $-\text{SO}_3\text{Na}$. Имеется методика [4] для получения натриевой соли 3-хлор-2-эпокси-

пропансульфоновой кислоты. По аналогии мы делали расчет, какое количество метабисульфита натрия необходимо добавить. Метабисульфит растворяли в воде и при перемешивании и нагревании добавляли к бензольному раствору. Перемешивание и нагрев с обратным холодильником продолжали не менее 12 ч. Затем происходило расслоение реакционной массы. Верхний бензольный слой промывали водой, и водный раствор соединяли с нижним водным слоем.

ПАВ растворено в воде, там же находится невступивший в реакцию ХЭОП и неорганические соли. Бутиловым спиртом проводили селективную экстракцию синтезированного нового вещества. Элементный анализ, проведенный после отгонки растворителя, подтверждает его структуру:

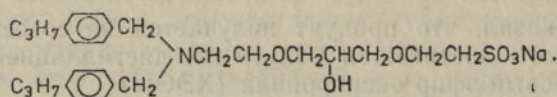


Элементный состав вещества, вес. %: N 3,5, C 56,52, H 6,29 (получено); N 3,14, C 56,6, H 6,58 (теория).

Приготовленный 0,23%-ный раствор нового вещества при температуре 16,5° дал снижение поверхностного натяжения до 48,3 дин/см. Таким образом, есть основание считать, что синтезировано полноценное ПАВ.

Водный раствор также подвергали сушке, но сухой остаток, выделенный оттуда, по элементному анализу азота не содержал. От бензольного слоя отгоняли бензол и вакуумной разгонкой выделяли невступивший в реакцию ДБАЭ.

Таким же образом проводили синтез натриевой соли N,N-бис(изопропилбензил)аминоэтоксипропилгидрокси этоксисульфокислоты:



В этом случае ХЭОПа брали вдвое больше, чем требуется по стехиометрии, чтобы максимальное количество бис(динизопропилбензол)-аминоэтанола вступило в реакцию. В качестве растворителя использовали бензол, прибавление H_2SO_4 шло 1,5 ч. После перемешивания при 70° в течение 12 ч добавляли водный раствор NaHSO_3 . Перемешивание с обратным холодильником при 80° шло в течение 14 ч. Количество бисульфита натрия рассчитывали на замещение хлора не только в полученном продукте, но и в избыточном ХЭОПе.

После разделения слоев и отгонки бензола вакуумной дистилляцией был выделен невступивший в реакцию N,N-бис(изопропилбензил)-аминоэтанол.

Из водного слоя экстракцией бутиловым спиртом получили синтезированный продукт. Бутиловый спирт отгоняли. Элементный анализ подтвердил состав вещества.

Определение поверхностного натяжения показало небольшое снижение (порядка 53 дин/см). В целях проверки, как влияет рН раствора на снижение поверхностного натяжения, готовили четыре раствора с рН 2,9; 4,15; 7,30; 9,55. Навеску вещества в 1 г растворяли в 49 мл дистиллированной воды. Из полученного 2%-ного раствора 6,25 мл помещали в мерную колбу на 50 мл и раствором с определенным значением рН доводили до метки. рН раствора несколько менялась по сравнению с исходной, но все же оставалась в тех же пределах, что

и приготовленные растворы. Определение рН проводили на приборе рН-340 со стеклянным электродом типа ЭСЛ-41Г-05 и хлорсеребряным электродом сравнения типа ЭВЛ-1М3.

По изменению поверхностного натяжения 0,25%-ного раствора (рис. 1), определенного сталагмометрическим методом, ясно видно, что изменение рН раствора влияет на поверхностное натяжение синтезированного вещества, что характерно для амфолитных веществ.

Для определения снижения поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ПАВ в качестве растворителя брали раствор с рН 9,55 (рис. 2).

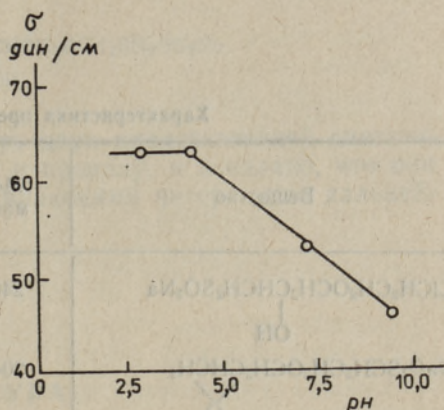


Рис. 1.

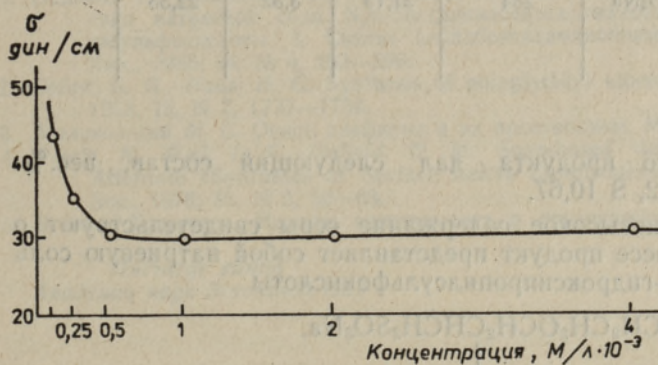
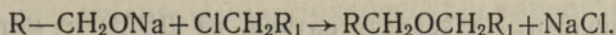


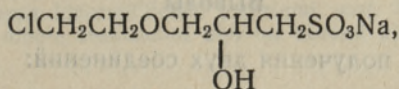
Рис. 2.

Далее проверили возможность получения тех же веществ по реакции присоединения галоидпроизводных к алкоголятам спиртов [5]:

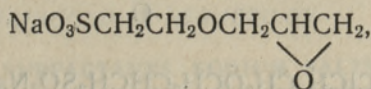


Для проведения этой реакции к ХЭОПу присоединяли группу $-SO_3Na$ взаимодействием с водным раствором метабисульфита и сульфита натрия [4].

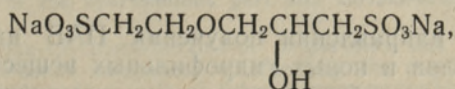
Продукт реакции мог представлять собой



если присоединение прошло по оксигруппе, или



если присоединение прошло по хлору, или



если присоединение прошло по обоим группам.

Для установления структуры соединения был проведен анализ. Содержание углерода и водорода устанавливали по элементному анализу, хлора — по Степанову, серы — колбовым методом (табл. 2).

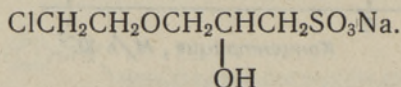
Таблица 2

Характеристика предполагаемых продуктов

Вещество	Мол. масса	Теоретическое содержание, %			
		C	H	S	Cl
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	240,5	24,95	4,16	13,30	14,76
$\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}_2$	204	29,41	4,41	15,69	—
$\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	284	21,13	3,52	22,53	—

Анализ полученного продукта дал следующий состав, вес. %: C 22,55, H 3,77, Cl 13,22, S 10,67.

Наличие хлора и невысокое содержание серы свидетельствуют о том, что в основной массе продукт представляет собой натриевую соль хлорэтилового эфира 2-гидроксипропилсульфонокислоты

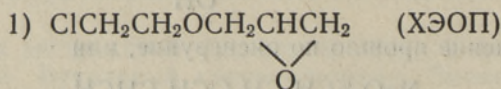


Такое гидрофильное соединение представляет интерес для химиков-органиков с точки зрения возможности его реакции с различными веществами.

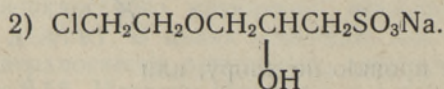
Попытка получить алкоголяты натрия из ДБАЭ и металлического натрия не увенчалась успехом, отчего синтез ПАВ по Вильямсону остался пока неосуществленным.

Выводы

1. Разработан способ получения двух соединений:

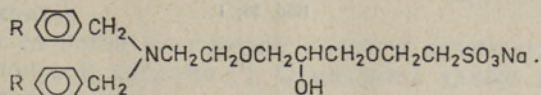


и



Проработано два направления получения ПАВ на основе диалкилбензиламиноэтанола и новых гидрофильных веществ. Положительный результат получен способом присоединения аминокислот к ХЭОПу с последующим присоединением сульфогруппы.

2. Синтезированы ПАВ типа натриевых солей N,N-бис(алкилбензил)-аминоэтоксипропилгидрокси этоксисульфокислот



3. Проверена поверхностная активность двух представителей синтезированного ряда с R, равным водороду и пропилу, и показано, что они являются полноценными ПАВ, представляющими интерес для дальнейшего всестороннего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лесмент Т., Файнгольд С., Решетилов А. Синтез поверхностно-активных веществ типа натриевой соли N,N-бис(алкилбензил)аминоэтоксипропилгидрокси этоксисульфокислоты. 1. Синтез алкилбензиламиноэтанола. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 4, 292—296.
2. Cohen, S. G., Haas, H. C. Synthesis of polyglycidyl ethers. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 7, 1733—1734.
3. Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные. М., 1961, 96.
4. Parris, N., Weil, J. K., Zinfeld, W. M. Soap-based detergent formulations: XII Alternate «Syntheses of Surface Active Sulfobetaines». — J. Amer. Oil Chem. Soc., 1976, 53, N 2, 60—63.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., 1969.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/I 1985

Tatjana LESMENT, S. FAINGOLD, A. RESETILOV

N,N-bis(ALKÜÜLBENSÜÜL)AMINOETOKSUPROPUULHÜDROKSUETOKSU-SULFOHAPPE NAATRIUMISOOLA TÕUPI PINDAKTIIVSETE AINETE SÜNTEES

2. Pindaktiivse aine ja hüdrofiilse osa süntees

Artiklis on toodud 4-oks-1,6-kloro-heksaan-2-ooli süntees. Selle baasil on sünteesitud 2-hüdroksüpropaansulfohape klooretüüleetri naatriumi sool. N,N-bis(alküülbensüül)aminoetanooli ja nimetatud ainete reaktsiooni abil on saadud pindaktiivsed ained ja määratud nende omadused.

Tatjana LESMENT, S. FAINGOLD, A. RESHETILOV

SYNTHESIS OF SURFACTANTS. SODIUM SALTS OF N,N-bis(ALKYL-BENZYL)AMINOETHOXYPROPYLHYDROXYETHOXY SULFOACIDS

2. Synthesis of the hydrophilous part and surface-active matter

The reaction of the 4-oxa-1,6-chloro-hexan-2-ol preparation has been examined. The properties of the surface-active substances obtained by the reaction of N,N-bis(alkylbenzyl)aminoethanols with sodium salt of 2-hydroxypropanesulfonate chlorethyl ethers have been studied.