

УДК 543.544 : 661.185

Вейко АЛЛИКМАА*

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ОБРАЩЕННОФАЗНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АМФОТЕРНЫХ И КАТИОНАКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДОГРУППЫ

В последнее время для анализа поверхностно-активных веществ (ПАВ) эффективно используется жидкостная хроматография. Этим методом, например, количественно определен в водных растворах и косметических продуктах алкиламидопропил-N,N-диметил-N-(2,3-дигидроксипропил)аммоний хлористый (катионактивное ПАВ) [1], разделены различные сульфобетаины, амидоамины и карбоновые кислоты [2, 3], амфотерные ПАВ типа β -аланина [4], а также четыре неионогенных, семь анионактивных и четыре амфотерных ПАВ, широко применяемых в композициях шампуней и моющих средств [5].

В настоящей работе исследовано разделение 10 гомологических рядов ПАВ. Синтез большинства из них базируется на последовательных реакциях амидирования карбоновых кислот или их сложных эфиров диамином и присоединения к полученному третичному амидоамину электрофильных реагентов. Амидоамины в виде солей кислот являются катионактивными ПАВ. Оксид амидоamina также рассмотрен как катионактивное ПАВ, поскольку в кислой среде он существует в виде катионов.

Экспериментальная часть

Синтезы ПАВ (табл. 1) описаны ранее [6–8] или проведены по известной методике [9–12].

Индивидуальные ПАВ (гомологи рядов I—VI; VII—X C_{13} и C_{15} ; VII C_{12} ; VIII C_{11}) идентифицированы по ИК-спектрам и элементному составу. Содержание основного вещества ($\geq 98\%$) определено по данным жидкостной хроматографии и потенциометрического титрования. Технические продукты (вещества VII—X C_{6-9} ; VII, IX, X C_{9-15}) применяли без очистки.

Условия хроматографирования. В хроматографической системе использован микронасос МР-2С (СКБ АН Эстонии) с узлом ввода пробы, снабженным петлей 10 мкл, а в качестве детектора — дифференциальный рефрактометр RIDK 101 (Lab. Põistroje, ЧСФР). Анализы проведены на колонке с Сепароном SGX C_{18} («Tessek Ltd», ЧСФР), диаметр частиц 5 мкм. Длина колонки 150 мм и внутренний диаметр 3,3 мм. Элюент метанол—вода в соотношении 835 : 165 или 80 : 20 по объему, содержащий 0,1 моль/л гексилсульфата натрия. Из четырех испытанных спаривающих агентов — NaCl, NaClO₄, NH₄Cl, C₆H₁₃OSO₃Na — именно последний обеспечивал наилучшее разделение и симметричность пиков

* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии). 200108 Tallinn, Akadeemia tee 15. Estonia.

Изученные гомологические ряды ПАВ

Обозначение	Формула вещества	Химическое название	Ссылка на синтез
I	$RCONHCH_2CH(OH)CH_2N(C_2H_5)_2$ $R=C_{10}H_{21}, C_{11}H_{23}, C_{12}H_{25}, C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}$	N-(3-алканкарбоксамидо-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламин	[6]
II	$RCONHCH_2CH(OH)CH_2N^+(C_2H_5)_2CH_2COO^-$ $R=C_{10}H_{21}, C_{11}H_{23}, C_{12}H_{25}, C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}$	N-(3-алканкарбоксамидо-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламмониацетат	„
III	$RCONHCH_2CH(OH)CH_2N^+(C_2H_5)_2CH_2COOCH_3 \cdot Cl^-$ $R=C_{11}H_{21}, C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}$	N-(3-алканкарбоксамидо-2-гидроксипропил)-N,N-диэтил-N-карбоксиметил-аммоний хлористый	„
IV	$RCONHCH_2CH(OH)CH_2N^+(C_2H_5)_2CH_2C_6H_5 \cdot Cl^-$ $R=C_{11}H_{21}, C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}$	N-(3-алканкарбоксамидо-2-гидроксипропил)-N,N-диэтил-N-бензиламмоний хлористый	[7]
V	$RCONHCH_2CH(OH)CH_2N(C_2H_5)_2O$ $R=C_{10}H_{21}, C_{11}H_{23}, C_{12}H_{25}, C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}$	Оксид N-(3-алканкарбоксамидо-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламина	[6]
VI	$RNHCOC_2H_4NHC_2H_4COOH$ $R=C_8H_{17}, C_9H_{19}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{15}H_{31}$	N-[2-(алкилкарбамоил)-этил]-β-аланин	[8]
VII	$RCONHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ $R=C_{12}H_{25}, C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}, C_9H_{19}-C_{15}H_{31}, C_6H_{13}-C_9H_{19}$	N-(3-алканкарбоксамидо-пропил)-N,N-диметиламин	[9]
VIII	$RCONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ $R=C_{10}H_{21}, C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}, C_6H_{13}-C_9H_{19}$	N-(3-алканкарбоксамидо-пропил)-N,N-диметил-аммониацетат	[10]
IX	$RCONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$ $R=C_{12}H_{25}, C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}, C_6H_{13}-C_9H_{19}, C_9H_{19}-C_{15}H_{31}$	3-[N-(3-алканкарбоксамидо-пропил)-N,N-диметил-аммонио]-2-гидроксипропан-1-сульфонат	[11]
X	$RCONHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2O$ $R=C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}, C_6H_{13}-C_9H_{19}, C_9H_{19}-C_{15}H_{31}$	Оксид N-(3-алканкарбоксамидопропил)-N,N-диметиламина	[12]

для большинства изученных ПАВ. рН элюента доведен до 3 ортофосфорной кислотой. Перед употреблением элюент обезгажен в вакууме. Скорость элюирования 0,5 мл/мин.

Растворы ПАВ приготовлены в метаноле или в смеси метанол—вода в концентрации приблизительно 20 мг/мл. Время удерживания несорбирующегося вещества определено с использованием H_2O .

Результаты и их обсуждение

Предварительные результаты хроматографирования ПАВ разных ионных классов с различной длиной алкильной цепи (n_c) показали, что элюент метанол—вода (835 : 165) обеспечивает разделение большинства компонентов при оптимальной продолжительности анализа.

Приведенные факторы емкости (k') представляют собой средние значения 2—3 опытов. Величины $\log k'$, вычисленные по времени удержива-

ния, в пределах гомологического ряда пропорциональны n_c (рис. 1) и могут быть представлены уравнением:

$$\log k' = An_c + B, \quad (1)$$

где A соответствует доле величины $\log k'$, приходящейся на одну CH_2 -группу, B характеризует влияние функциональной группы изучаемого ряда на удерживание. В табл. 2 приведены коэффициенты A и B уравнения (1), а также корреляционные коэффициенты r для всех изученных гомологических рядов. Для ряда N -(3-алканкарбоксамидо-2-гидроксипропил)- N,N -диэтиламина (I, табл. 1) параметры удерживания измерены также в элюенте метанол—вода (80:20). Получены $A=0,178$, $B=-1,436$ при $r=0,9995$. Эти значения, а также данные табл. 2 хорошо согласуются с данными других авторов для неионогенных ПАВ [13]. Для этих веществ с различными гидрофильными группами (амидной, сложноэфирной, эфирной) найдено, что значения коэффициента A приблизительно одинаковы при постоянной концентрации элюента и линейно уменьшаются с возрастанием содержания метанола в элюенте [13]. Аналогичные результаты получены и для изученных нами ПАВ.

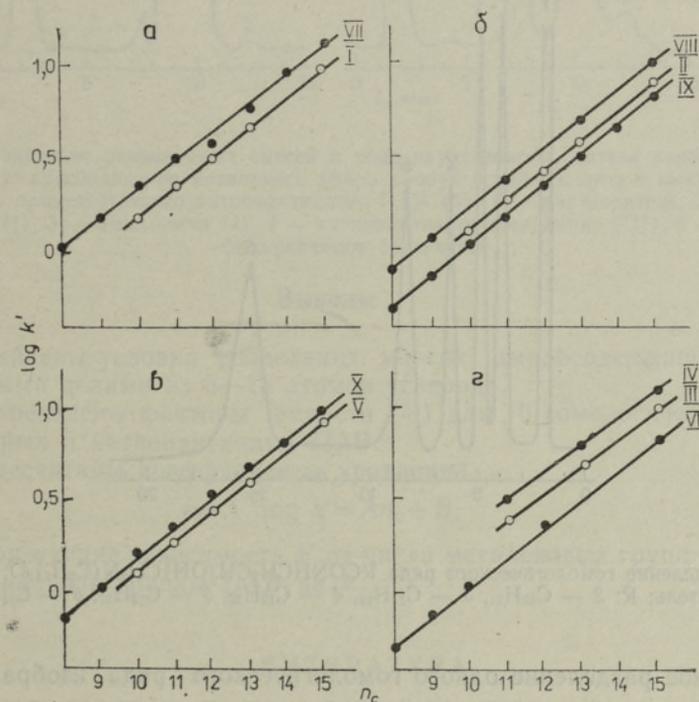


Рис. 1. Зависимость значений k' от длины гидрофобной части молекулы (обозначения веществ см. в табл. 1, пояснения в тексте).

Амидоамины I и VII, карбоксибетaines II и VIII и оксиды амидоаминов V и X различаются по гидроксильной группе у второго углеродного атома и этиловыми заместителями вместо метиловых в аминогруппе (табл. 1). Значения k' для более гидрофильных веществ (I, II, V) меньше, чем для аналогов VII, VIII и X соответственно (рис. 1, а, б, в). Сульфобетaines имеют более низкие значения k' , чем карбоксибетaines с такой же гидрофобной частью (рис. 1, б; IX и VIII). Производные β -аланина VI (амфотерные вещества) удерживаются в хроматографической колонке значительно слабее, чем катионоактивные вещества III и IV с равной длиной алкильной цепи (рис. 1, г).

Коэффициенты корреляционного уравнения $\log k' = An_c + B$.
 Элюент: метанол—вода (835 : 165), содержащий 0,1 моль/л
 $C_6H_{13}OSO_3Na$. рН 3 (доведен H_3PO_4).

Номер гомологического ряда	A	B	r
I	0,160	-1,420	0,9999
II	0,160	-1,504	0,9996
III	0,154	-1,298	0,9998
IV	0,150	-1,158	0,9993
V	0,162	-1,499	0,9998
VI	0,161	-1,566	0,9997
VII	0,149	-1,17	0,9970
VIII	0,156	-1,33	0,9998
IX	0,163	-1,61	0,9993
X	0,156	-1,37	0,9995

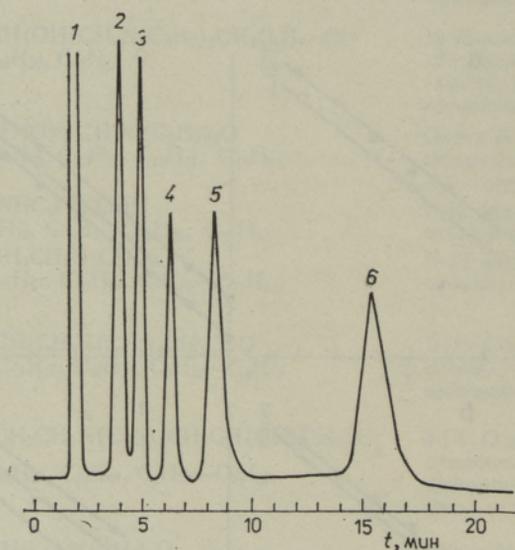
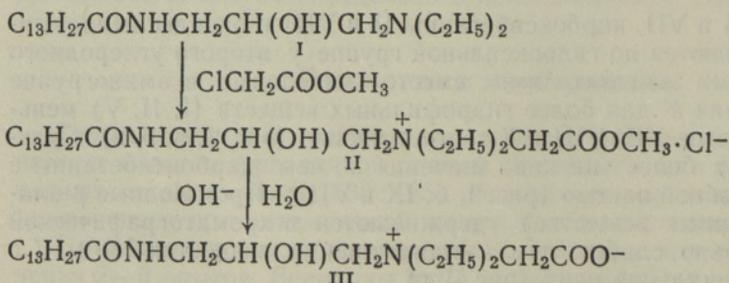


Рис. 2. Разделение гомологического ряда $RCONHCH_2CH(OH)CH_2N(C_2H_5)_2O$. 1 — растворитель; R: 2 — $C_{10}H_{21}$, 3 — $C_{11}H_{23}$, 4 — $C_{12}H_{25}$, 5 — $C_{13}H_{27}$, 6 — $C_{15}H_{31}$.

Типичное разделение одного гомологического ряда изображено на рис. 2.

Возможность наблюдения за ходом реакций проиллюстрирована на рис. 3. Проанализированы реакционные смеси двухэтапного синтеза карбоксибетаина:



а

б

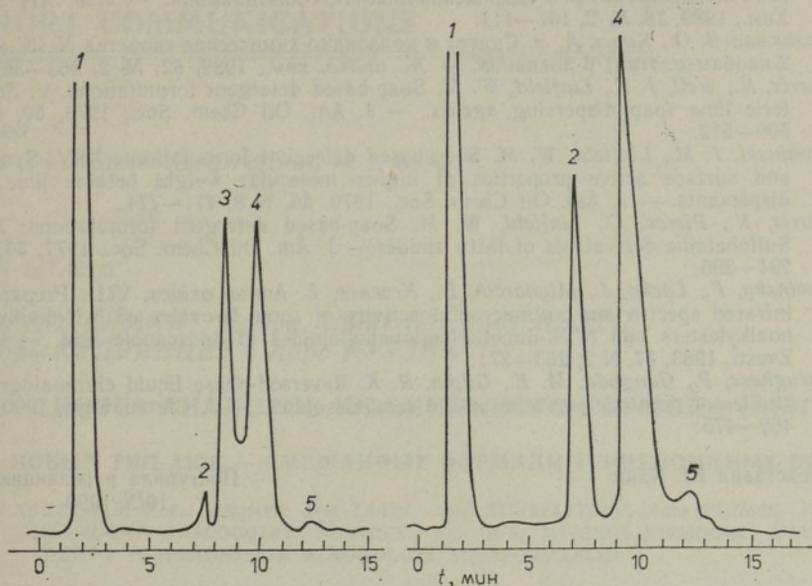


Рис. 3. Разделение реакционных смесей в ходе двухэтапного синтеза карбоксибетанна (см. схему): присоединение метилового эфира хлоруксусной кислоты к амидоамину (а) и гидролиз промежуточного катионактивного ПАВ (б). 1 — растворитель, 2 — карбоксибетанн (II), 3 — амидоамин (I), 4 — катионактивное соединение (III), 5 — неидентифицированное соединение.

Выводы

1. Найлены условия разделения многих амидосодержащих ПАВ с алкильными цепями из 8—15 атомов углерода.
2. Определены факторы емкости (k') для 10 гомологических рядов амфотерных и катионактивных ПАВ.
3. Рассчитаны коэффициенты уравнения

$$\log k' = An_c + B,$$

характеризующие зависимость k' от числа метиленовых групп и влияния функциональной группы ПАВ на k' .

ЛИТЕРАТУРА

1. Caesar, R., Weightman, H., Mintz, G. R. High performance liquid chromatographic determination of alkylamidopropyl-N,N-dimethyl-N-(2,3-dihydroxypropyl) ammonium chlorides in aqueous solutions and cosmetic formulations. — J. Chromatogr., 1989, 478, 191—203.
2. Parris, N. Reversed-phase HPLC. Determination of ionic surfactants as UV-absorbing ion pairs. — J. Liq. Chromatogr., 1980, 3, N 11, 1743—1751.
3. Parris, N., Linfield, W. M., Barford, R. A. Determination of sulfobetaine amphoteric surfactants by reverse phase high performance liquid chromatography. — Anal. Chem., 1977, 49, N 14, 2228—2231.
4. Kawase, J., Ueno, H., Tsuji, K. Analysis of amphoteric surfactants by liquid chromatography with post-column detection. 1. Mono- and dialanine type surfactants. — J. Chromatogr., 1983, 264, 415—422.
5. Nakamura, K., Morikawa, Y. Determination of surfactant mixtures in shampoos and detergents by HPLC. — J. Am. Oil Chem. Soc., 1984, 61, N 6, 1130—1135.
6. Алликмаа В., Кууск А., Файнгольд С., Метсмаа Т. Исследование зависимости свойств поверхностно-активных веществ от их химической структуры. 2. Бетаиновые и аминокислые производные N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламина. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, 38, № 2, 98—106.

7. Алликмаа В., Метсмаа Т., Кууск А. Исследование зависимости свойств поверхностно-активных веществ от их химической структуры. 3. Катионактивные производные N-(3-алкилкарбамонил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламина. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, 38, № 2, 107—111.
8. Алликмаа В. О., Кууск А. Э. Синтез и коллоидно-химические свойства N-(N'-алкил-2-карбамонлэтил)-β-аланинов. — Ж. прикл. хим., 1989, 62, № 2, 363—367.
9. Parris, N., Weil, J. K., Linfield, W. M. Soap-based detergent formulations. V. Amphoteric lime soap dispersing agents. — J. Am. Oil Chem. Soc., 1973, 50, N 12, 509—512.
10. Kaminski, J. M., Linfield, W. M. Soap-based detergent formulations. XXV. Synthesis and surface active properties of higher molecular weight betaine lime soap dispersants. — J. Am. Oil Chem. Soc., 1979, 56, N 8, 771—774.
11. Parris, N., Pierce, C., Linfield, W. M. Soap-based detergent formulations. XXIV. Sulfobetaine derivatives of fatty amides.— J. Am. Oil Chem. Soc., 1977, 54, N 7, 294—296.
12. Devinsky, F., Lacko, J., Mlynarčík, D., Kracnec, L. Amine oxides. VIII. Preparation, infrared spectra and antimicrobial activity of some N-oxides of N,N-dialkylaminoalkylesters and N',N'-dimethylaminoalkylamides of dodecanoic acid. — Chem. Zvesti, 1983, 37, N 2, 263—271.
13. Varughese, P., Gangoda, M. E., Gilpin, R. K. Reversed-phase liquid chromatographic studies of nonionic surfactants and related solutes. — J. Chromatogr., 1990, 499, 469—475.

Представил Ю. Қанн

Поступила в редакцию
10/X 1990

Veiko ALLIKMAA

AMIDORÜHMA SISALDAVATE AMFOTEERSETE JA KATIOONAKTIIVSETE PINDAKTIIVSETE AINETE PÖÖR DFAASILINE VEDELIKUKROMATO GRAAFIA

On esitatud pindaktiivsete ainete (erinevad amidoamiinid, karboksibetaiinid, sulfo-betaiinid, amidoamiinoksiidid, bensalkooniumkloriidid, betaiini estrite kloriidid ja β-alaniini derivaadid) 10 homologilise rea faktori k' väärtused ning leitua korrelatsiooni-võrrandi

$$\log k' = A n_c + B$$

koefitsiendid. Ained on eraldatud C₁₈-pöördfaasi sisaldaval analüütilisel kolonnil eluendiga metanool—vesi, mis sisaldab ioonipaare moodustavat agenti.

Veiko ALLIKMAA

REVERSED-PHASE HPLC STUDIES OF AMPHOTERIC AND CATIONIC AMIDO-GROUP-CONTAINING SURFACTANTS

Retention properties of amidoamines, betaines, sulfobetaines, amidoamine oxides, benzalkonium chlorides, betaine ester chlorides and β-alanine derivatives have been studied by an ion-pairing reversed-phase technique using C₁₈ columns. The coefficients A and B of the equation

$$\log k' = A n_c + B$$

have been determined for all these types of surfactants.