

Рутт ТОМСОН, С. ФАЙНГОЛЬД, Д. РОИЗ

ДИНАТРИЕВЫЕ СОЛИ 1-АМИНОАЛКИЛ-N,N-БИС(ω-ЭТАН- СУЛЬФОКИСЛОТЫ)

1. СИНТЕЗ

(Представил О. Эйзен)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) гомологического ряда динатриевых солей 1-аминоалкил-N,N-бис(ω-этансульфокислоты) (ДААБЭС), общая формула которых $RN(CH_2CH_2SO_3Na)_2$, где R-алкильный радикал с длиной цепи C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} и C_{16} , в литературе не освещены. Вещества этого типа относятся к классу амфолитных ПАВ, так как в их молекуле содержатся щелочная и кислотная группы, которые при определенных рН образуют цвиттерионы. Поскольку кислотная группа значительно сильнее щелочной, эти вещества применяются преимущественно в анионной форме. Их катионная форма проявляется лишь в очень сильных кислых средах, изоэлектрическая точка находится в широком диапазоне рН, а в цвиттерионной форме они нерастворимы в воде. Поэтому эти вещества правильнее считать несбалансированными амфолитными ПАВ, не проявляющими в нейтральной среде свойств неионногенных ПАВ, так как общий заряд остается все же высоким, и в цвиттерионной форме они не обладают свойствами полноценных ПАВ.

По методу синтеза ДААБЭС близки к алкилтауратам (АТ) — динатриевым солям 1-аминоалкил-N-этансульфокислоты, практическое применение которых затруднено плохой растворимостью в воде [1, 2]. Близкими по химическому строению веществами, о синтезе которых имеются сведения в литературе, являются динатриевые соли 1-аминоалкил-N,N-бис(ω-пропансульфокислоты) $RN(CH_2CH_2CH_2SO_3Na)_2$ (ДААБПС) [3], динатриевые соли 1-аминоалкил-N,N-бис(ω-оксипропансульфокислоты) $RN(CH_2CHONCH_2SO_3Na)_2$ (ДААБОПС) [4], дикалиевые соли 1-аминоалкил-N,N-бис(ω-метилэфиропропансульфокислоты) $RN(CH_2COO(CH_2)_3SO_3K)_2$ (ДААБЭПС) [5]. Общее для всех вышеперечисленных соединений — хорошие санитарно-гигиенические свойства, отсутствие токсичности и раздражающего действия на кожу, а также легкая биохимическая окисляемость.

Благодаря коллоидно-химическим свойствам указанные вещества обладают повышенной способностью диспергировать кальциевые соли высших жирных кислот. В табл. 1 приведены числа гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) для различных веществ с алкильными радикалами, равными C_{12} , рассчитанные по методике [6]. Как видно, лучшие показатели диспергирующей способности для АТ соответствуют C_{12} , для ДААБЭС — C_{14} , а для ДААБОПС и ДААБЭПС — C_{16} . Хотя данные ГЛБ имеют несколько условный характер, по-видимому, все же можно предсказать, что вещества с одинаковыми числами ГЛБ, содержащие в молекуле азот и две гидрофильные группы, обладают равной диспергирующей способностью. Динатриевые соли 1-аминоалкил-N,N-бис(ω-этансульфокислоты) могут быть получены путем конденсации натриевой соли алкилтаурина с натриевой солью бета-галондэтансульфокислоты.

Числа ГЛБ и диспергирующая способность некоторых ПАВ

Химическое название	Формула	Условное название	Число ГЛБ для $R=12$	Диспергирующая способность
Натриевая соль 1-аминоалкил-N-этансульфокислоты	$RNHCH_2CH_2SO_3Na$	АТ	20,75	$8(R=C_{12})$
Динатриевая соль 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты)	$RN(CH_2CH_2SO_3Na)_2$	ДААБЭС	30,8	$3(R=C_{14})$
Динатриевая соль 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -пропансульфокислоты)	$RN(CH_2CH_2CH_2SO_3Na)_2$	ДААБПС	29,85	$3(R=C_{16})$
Динатриевая соль 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -оксипропансульфокислоты)	$RN(CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na)_2$	ДААБОПС	33,65	—
Дикалиевая соль 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -метилэфиропропансульфокислоты)	$RN(CH_2COO(CH_2)_3SO_3K)_2$	ДААБЭПС	33,7	$8(R=C_{16})$

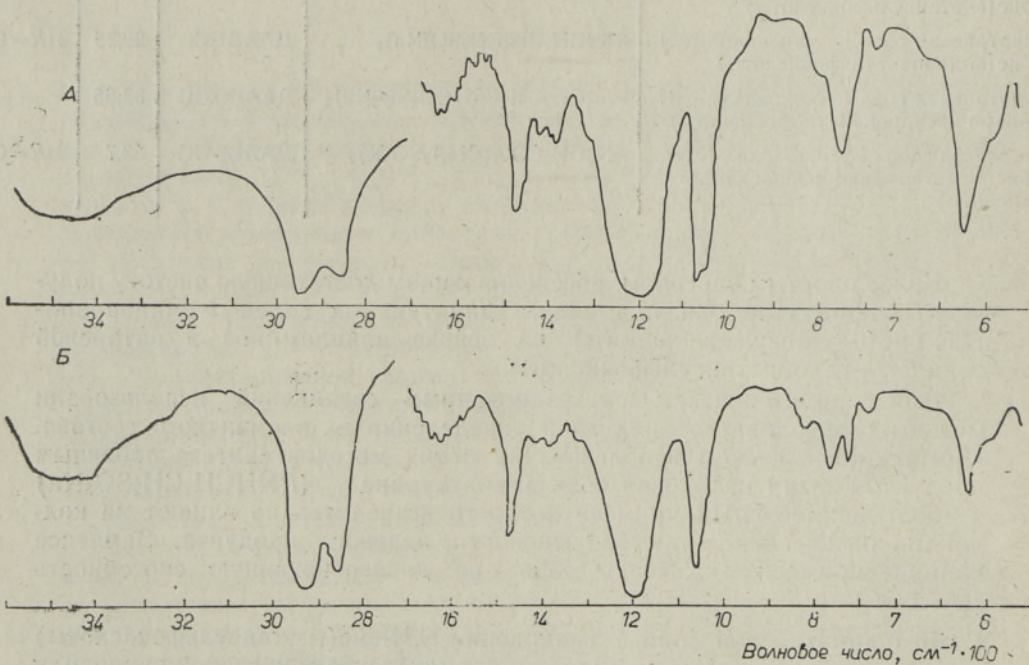
Более простым способом, обеспечивающим достаточную чистоту получаемых продуктов, оказался синтез динатриевых солей 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты) на основе алкиламинов и натриевой соли бета-галоидэтансульфокислоты.

Для характеристики синтезированных соединений использовали методы спектрального анализа и определения их элементного состава. При технологическом использовании обоих методов синтеза побочным продуктом была натриевая соль алкилтаурина ($RNHCH_2CH_2SO_3Na$) — полноценное ПАВ, примеси которого незначительно влияют на коллоидно-химические свойства основного целевого продукта. Заметное влияние примеси оказывают лишь на диспергирующую способность ДААБЭС.

Синтез динатриевой соли 1-аминодецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты) по реакции алифатических аминов с бромэтансульфокислотой проводили следующим способом. 422 г (2 моля) натриевой соли бета-бромэтансульфокислоты растворяли при нагревании в растворе едкого натрия: 80 г (2 моля) едкого натрия в 1370 мл 70%-ного спирта. Затем при перемешивании добавляли 157,3 г (1 моль) дециламина, растворенного в 100 мл 96%-ного этанола. Реакция длится 21 ч. По окончании реакции непрореагировавший дециламин отделяли гексаном и спирто-водный слой высушивали досуха. Продуктами реакции, кроме динатриевой соли 1-аминодецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты), является и натриевая соль 1-аминодецил-N-этансульфокислоты. Для их разделения натриевую соль 1-аминодецил-N-этансульфокислоты выделяли при помощи экстракции изобутиловым спиртом, так как 1-аминодецил-N-этансульфокислота растворяется в изобутиловом спирте лучше, чем динатриевая соль 1-аминодецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты). Экстракция изобутиловым спиртом дает лучшие результаты для гомологов с высшим числом атомов углерода, так как растворимость динатриевой соли 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты) в изобутиловом спирте уменьшается с ростом молекулярной массы. После растворения сухого остатка в воде и экстракции изобутиловым спиртом полученный водный слой опять высушивали досуха, обрабатывали 96%-ным этанолом и отделяли динатриевую соль 1-аминодецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты). В табл. 2

Характеристика динатриевых солей 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты)

Кол-во атомов С в алкильной цепи	Метод	Элементный состав, %					
		N		C		H	
		теор.	экспер.	теор.	экспер.	теор.	экспер.
8	I	3,59	3,52	37,1	33,6	6,44	6,3
10	II	3,36	3,32	40,3	37,3	6,95	6,97
12	II	3,15	3,06	43,1	41,3	7,43	7,74
14	II	2,96	2,64	45,7	42,01	7,82	7,76
16	II	2,79	2,34	47,9	45,02	8,18	8,29



ИК-спектры: А — динатриевая соль 1-аминодецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты); Б — динатриевая соль 1-аминогексадецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты). Деформационные колебания: 722 см^{-1} , 750 см^{-1} — наличие полиметиленовой цепи; 1380—1382 см^{-1} — метильная группа; 1470 см^{-1} — метиленовая группа. Валентные колебания: 1060 см^{-1} — алифатический амин; 1200 см^{-1} — сульфонат; 2855 см^{-1} — метиленовая группа.

дана характеристика препарата, ИК-спектры которого снимали на спектрометре UR-10 (рисунок).

Натриевая соль 1-аминодецил-N-этансульфокислоты, образовавшаяся при синтезе вместе с динатриевой солью 1-аминодецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты) и перешедшая в слой изобутилового спирта, была получена после перекристаллизации из этанола. Изобутиловый экстракт содержал также в некотором количестве динатриевую соль 1-аминодецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты). Последнюю можно отделить от натриевой соли аминодецил-N-этансульфокислоты, учитывая их различную растворимость в этаноле.

Синтез динатриевых солей 1-аминогексадецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты) из натриевых солей 1-аминоалкил-N-этансульфокислоты и бромэтансульфокислоты проводили по следующей методике. В трехгордой колбе с мешалкой и обратным холодильником в 72 мл воды раство-

ряли 0,15 моля натриевой соли бета-бромэтансульфокислоты и прибавляли 300 мл 96%-ного этанола. К полученному 77%-ному спирто-водному раствору натриевой соли бета-бромэтансульфокислоты добавляли 0,15 моля натриевой соли 1-аминогексадецил-N-этансульфокислоты. Реакция длилась 21 ч при кипячении. В ходе реакции образовался бромистый водород, который нейтрализовали 3%-ным раствором едкого натра (0,15 моля NaOH) в течение 0,5 ч при 50 °С. После выпаривания растворителя сухой остаток растворяли в 1425 мл воды и экстрагировали бутиловым спиртом дважды по 300 мл. В водном слое, кроме неорганических солей и непрореагировавшей натриевой соли бета-бромэтансульфокислоты, обнаружили динатриевую соль 1-аминогексадецил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты). Чистый продукт получили после перекристаллизации сухого остатка из этанола (табл. 2). Из слоя бутанола выпаривали растворитель и сухой остаток обрабатывали этанолом. При этом регенерировалась непрореагировавшая натриевая соль 1-аминогексадецил-N-этансульфокислоты. Чистота полученных динатриевых солей 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты) колебалась в пределах 92—97%. Выходы чистых гомологов низкие, особенно у веществ с короткой алкильной цепью. Это объясняется трудностями в разделении компонентов реакции.

Следует отметить, что приведенные методы получения динатриевых солей 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты) различаются исходным сырьем и выходами конечных продуктов. В первом случае исходными веществами служат алифатические амины и галондоэтансульфокислоты, во втором — галондные алкилы, таурин и галондоэтансульфокислоты. Выход конечных индивидуальных веществ на конвертируемые амины составляет примерно 50, а выход на конвертируемый галоидалкил 25%.

Выводы

1. Разработана методика синтеза новых ПАВ типа динатриевых солей 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты).
2. Синтезированы пять членов гомологического ряда динатриевых солей 1-аминоалкил-N,N-бис(ω -этансульфокислоты) с длиной алкильной цепи C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} и C_{16} .
3. Синтезированные вещества обладают хорошей диспергирующей способностью и могут служить основой для составления композиций бесфосфатных моющих средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С. И., Томсон Р., Маспанов Н. А. Синтез и коллоидно-химические свойства *n*-алкиламиноэтилсульфатов и *n*-алкиламиноэтилсульфонатов. — *Масло-жировая промышленность*, 1976, № 10, 22—26.
2. Томсон Р., Файнгольд С. Синтез алкиламиноэтилсульфонатов. — *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, 1976, 25, № 4, 297—301.
3. Parris, N., Weil, J. K., Linfield, W. M. Amphoteric lime soap dispersing agents. — *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1973, 50, N 12, 509—512.
4. Kumoto, M., Nemoto, Y. Synthesis and properties of alkylimino-bis(2-hydroxypropane-3-sulfonates). — *Chem. Abstr.*, 1966, 64, 12973.
5. Michich, T. J., Sucharsky, M. K., Weil, J. K., Linfield, W. M. The synthesis and surface-active properties of sulfopropyl esters of N substituted iminodiacetic acids. — *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1972, 49, N 11, 652—655.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979, 402.

1-AMINOALKÜÜL-N,N-BIS(ω -ETAANSULFOHAPPE) NAATRIUMISOOLAD

1. Süntees

Artiklis on esitatud 1-aminoalküül-N,N-bis(ω -etaansulfohape) naatriumisoola tüüpi pindaktiivsete ühendite süntees. On kirjeldatud viit uut preparaati, mille alküülahela pikkus on C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆. Seda tüüpi pindaktiivsed ained on head dispergaatorid ja neid võib kasutada fosfaate mittesisaldavate pesemisvahendite koostisosana.

SODIUM SALTS OF 1-AMINOALKYL-N,N-BIS(ω -ETHANESULFOACID)

1. Synthesis

The paper deals with the synthesis of surface-active agents of the type of 1-aminoalkyl-N,N-bis(ω -ethanesulfoacid). Five new surface-active agents with the alkyl chains C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, were synthesized.

It was proved that surface-active agents of this type have a good dispersion ability and can be used for the composition of detergents not containing phosphates.