

УДК 661.185.23

В. АЛЛИКМАА, Тийна МЕТСМАА, А. КУУСК

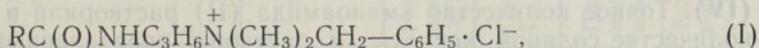
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

3. КАТИОНАКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-(3-АЛКИЛКАРБАМОИЛ-2-ГИДРОКСИПРОПИЛ)-N,N-ДИЭТИЛАМИНА

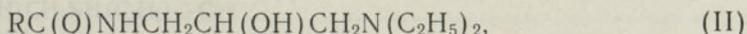
(Представил Ю. Канн)

Четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) широко применяются как смягчители тканей, антистатики, ингибиторы коррозии, дезинфицирующие и дезодорирующие вещества. В связи с практической важностью их прикладные свойства изучены шире по сравнению с коллоидно-химическими свойствами.

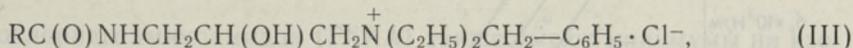
В литературе описан синтез ЧАС формулы



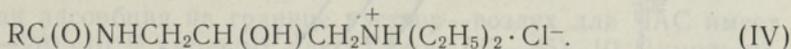
где $R = \text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, и приведена бактерицидная активность этих соединений [1, 2]. Ранее нами синтезированы бетайновые и аминокислые поверхностно-активные вещества (ПАВ) [3], где в качестве промежуточного продукта использован N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламин (аминоамид) формулы



где R — алкильная цепь с 10, 11, 12, 13, 15 атомами углерода. Исходя из указанного сырья нами получены ЧАС — N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтил-N-бензиламмонийхлориды



где $R = \text{C}_{11}\text{H}_{23}, \text{C}_{13}\text{H}_{27}, \text{C}_{15}\text{H}_{31}$, которые по химической структуре близки к соединению (I). Аминоамид (II) в виде солей кислот также является катионактивным ПАВ



Настоящая работа посвящена синтезу катионактивных веществ (III) и (IV) и исследованию их коллоидно-химических свойств.

N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтил-N-бензиламмонийхлорид (III) синтезировали, используя видоизмененную методику [1]. Смесь 0,1 моля аминоквида (II), 0,05 моля бикарбоната натрия и 0,15 моля бензилхлорида в 40 мл 2-пропанола кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 9 ч. К этому моменту времени содержание непрореагировавшего амина по потенциометрическому титрованию не превышало 5%. После фильтрации реакционной смеси и отгонки при пониженном давлении 2-пропанола и непрореагировавшего бензилхлорида остаток при температуре -5°C дважды перекристаллизовывали из ацетона и высушивали в вакуумном эксикаторе. Целевой продукт получали в виде белой гигроскопичной массы. Выход 62—65%. Этот процесс применим для веществ с алкильной цепью $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ и выше.

Характеристика синтезированных ЧАС (III)

R	Молекулярная масса	Темп. пл., °C	Элементный анализ								Выход, %
			C		H		N		Cl		
			теор.	практ.	теор.	практ.	теор.	практ.	теор.	практ.	
C ₁₁ H ₂₃ (ЧАС-11)	455,2	масло	68,6	69,4	10,43	10,7	6,15	5,82	7,87	7,9	90
C ₁₃ H ₂₇ (ЧАС-13)	483,3	50,0	69,58	70,8	10,66	10,6	5,80	5,84	7,33	7,0	62
C ₁₅ H ₃₁ (ЧАС-15)	511,3	65,5	70,47	70,6	10,84	11,3	5,47	5,41	6,93	6,9	65

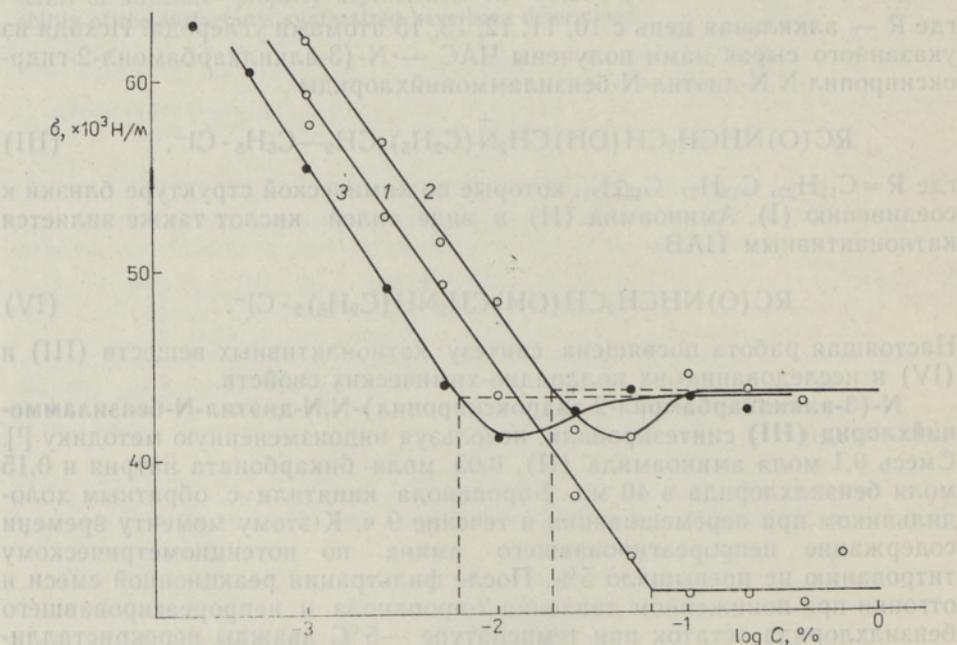
Вещество с алкильной цепью C₁₁H₂₃ очистить перекристаллизацией не удалось из-за его высокой растворимости. Его использовали в виде коричневой воскообразной массы.

В табл. 1 приведены выходы, температуры плавления и данные элементного анализа синтезированных веществ.

N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламмонийхлорид (IV). Точное количество аминоквида (II) растворяли в эквивалентном количестве соляной кислоты, и растворы определенных концентраций готовили разбавлением.

Вещество (IV) в чистом виде очень гигроскопично и поэтому хранить его в твердом виде нецелесообразно.

Методика определения коллоидно-химических свойств описана в [3].



Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ с длиной углеводородной цепи $n=11$ (1), 13 (2) и 15 (3) при 22 °C.

На рисунке изображены изотермы поверхностного натяжения ЧАС (III). Как видно, соединения ЧАС-13 и ЧАС-15 имеют на изотермах небольшие минимумы, что свидетельствует о наличии небольшого количества примесей. Перекристаллизацией вещества их устранить не удалось. У ЧАС-11 (которое использовали без очистки) значения поверхностного натяжения при концентрациях, превышающих ККМ, приблизительно на 10^{-2} Н/м ниже, чем у гомологов ЧАС-13 и ЧАС-15.

Таблица 2

Коллоидно-химические свойства ЧАС и ГХАА

Вещество	ККМ, моль/л	Поверхностное натяже- ние при ККМ σ , $\times 10^3$ Н/м	Предельная адсорбция Γ_{∞} , $\times 10^{10}$ кмоль/м ²	Площадь, занимаемая молекулой в адсорбцион- ном слое, S_b , $\times 10^{20}$ м ²	Толщина адсорбцион- ного слоя, δ , $\times 10^{10}$ м
$RC(O)NHCH_2CH(OH)CH_2N^+(C_2H_5)_2CH_2-C_6H_5 \cdot Cl^-$					
R = C ₁₁ H ₂₃ (ЧАС-11)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	33,0	25,2	65,9	11,5
C ₁₃ H ₂₇ (ЧАС-13)	$4,0 \cdot 10^{-4}$	43,4	25,8	64,4	12,5
C ₁₅ H ₃₁ (ЧАС-15)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	43,3	27,6	60,2	14,1
$RC(O)NHCH_2CH(OH)CH_2NH(C_2H_5)_2 \cdot Cl^-$					
R = C ₁₀ H ₂₁ (ГХАА-10)	$2,8 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
C ₁₁ H ₂₃ (ГХАА-11)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	37,6	34,7	47,9	12,7
C ₁₃ H ₂₇ (ГХАА-13)	$7,2 \cdot 10^{-4}$	41,0	33,6	49,4	13,2
C ₁₅ H ₃₁ (ГХАА-15)	$2,1 \cdot 10^{-4}$	39,0	32,6	51,0	13,7

Гидрохлориды аминоксидов (ГХАА) также имеют минимумы на изотерме поверхностного натяжения, причем воспроизводимость их была низкой. Приведенные в табл. 2 значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для ГХАА — средние 4—5 опытов с ошибкой до 30%.

Предельная адсорбция на границе раствор—воздух для ЧАС имеет значение $(25—28) \cdot 10^{-10}$ кмоль/м², для ГХАА — $(33—35) \cdot 10^{-10}$ кмоль/м². Соответственно площади, занимаемые одной молекулой в адсорбционном слое, для ЧАС составляют $(60—65) \cdot 10^{-20}$ м², для ГХАА — $(48—51) \cdot 10^{-20}$ м². Разница обусловлена большими геометрическими размерами гидрофильной части ЧАС.

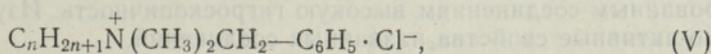
Зависимости ККМ от длины углеводородной цепи для ЧАС можно выразить формулой

$$\log \text{ККМ} = 0,20 - 0,275 n, \quad (1)$$

где n — число углеродных атомов алкильной части, и для ГХАА — формулой

$$\log \text{ККМ} = 0,39 - 0,22 n. \quad (2)$$

В [4] исследованы соединения



где $n=8-19$. На основе данных [4] можно получить зависимость

$$\log \text{ККМ} = 2,273 - 0,370 n \quad (3)$$

при коэффициенте корреляции $r=0,9995$.

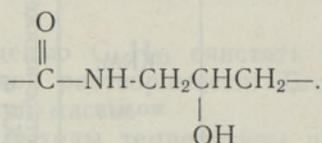
В [5] приведены аналогичные зависимости для гидрохлоридов первичных аминов $C_nH_{2n+1}NH_2 \cdot HCl$

$$\log \text{ККМ} = 1,51 - 0,286 n \quad (4)$$

и для алкилтриметиламмонийбромидов $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3Br^-$

$$\log \text{ККМ} = 1,98 - 0,311 n \quad (5)$$

Полученные нами заниженные значения коэффициента B (0,275 для ЧАС и 0,22 для ГХАА, формулы (1) и (2)), обусловлены, очевидно, влиянием фрагмента молекулы



Величины поверхностного натяжения при концентрациях выше ККМ для соединений (V) $(42-43) \cdot 10^{-3}$ Н/м [4] хорошо согласуются с нашими данными для ЧАС-13 и ЧАС-15. Однако в [4] отсутствуют данные об адсорбционных параметрах.

Таблица 3

Смачивание парафина растворами ПАВ типа ЧАС и ГХАА

C, мас. %	Краевой угол смачивания θ град				
	ЧАС-11	ЧАС-13	ЧАС-15	ГХАА-13	ГХАА-15
0,5	—	—	—	62	—
0,2	32	68	—	63	—
0,1	33	71	66	64	44
0,05	42	73	66	67	49
0,025	43	75	—	66	—
0,01	78	84	69	71	64
0,005	92	92	70	93	95
0,0025	94	—	—	—	—
0,001	—	—	89	—	99

Значения краевого угла смачивания (θ) на парафине в зависимости от концентрации ПАВ в водном растворе приведены в табл. 3. Все гомологи, за исключением ЧАС-11, являются слабыми смачивателями ($\theta=62-70^\circ$). У ЧАС-11 эта величина составляет $32-33^\circ$ при концентрациях выше 0,1%. Несколько лучшую смачивающую способность показало и вещество ГХАА-15 — $44-49^\circ$.

Таким образом, синтезированы ПАВ N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтил-N-бензиламмонийхлориды (III) и N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламмонийхлориды (IV), причем фрагмент молекулы $-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ обеспечивает синтезированным соединениям высокую гигроскопичность. Изучены поверхностно-активные свойства названных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaminski, J. M., Linfield, W. M. Soap-based detergent formulations. XXIII. Synthesis of *p*-sulfobenzyl ammonium inner salts and structural correlation with analogous amphoteric // J. Amer. Oil Chem. Soc., 1977, 54, N 11, 516—520.
2. Лиманов В. Е., Эпштейн А. Е., Якушкин М. И., Телегин М. Ю., Котов В. И., Федорова Т. А., Скворцова Е. К. Синтез и бактерицидная активность четвертичных солей *N*-ациламинопропиламмония // Хим.-фарм. ж., 1981, 15, № 2, 28—30.
3. Алликмаа В., Кууск А., Файнгольд С., Метсмаа Т. Исследование зависимости свойств поверхностно-активных веществ от их химической структуры. 2. Бетанновые и аминокислые производные *N*-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-*N,N*-диэтиламина // Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, 38, № 2, 98—106.
4. Cutler, A., Cimijotti, E. B., Okolowich, T. J., Wetterau, W. J. Alkylbenzyl dimethylammonium chlorides // Soap Chem. Spec., 1967, N 3, 84—92.
5. Gerrens, H., Hirsch, G. Critical Micelle Concentration. Polymer Handbook. New York, 1975, 483—497.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

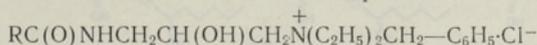
Поступила в редакцию
27/IX 1988

V. ALLIKMAA, Tiina METSMAA, A. KUUSK

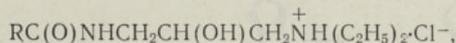
PINDAKTIIVSETE AINETE OMADUSTE SÖLTUVUS NENDE KEEMILISEST STRUKTUURIST

3. *N*-(3-alküülkarbamoüül-2-hüdroksüpropüül)-*N,N*-diethylamiini kationaktiivsed derivaadid

On sünteesitud kationaktiivsete pindaktiivsete ainete homoloogilised read



ja



kus R on süsivesinikahel 11, 13, 15 süsinikuaatomiga.

Pindpinevuse ja konsentratsiooni sõltuvusest vesilahustes 22 °C juures on määratud kriitiline mitsellimoodustamise konsentratsioon (KMK), pindliig, molekuli pindala kül- lastunud piirpinnal ning pindkihi paksus. On leitud KMK sõltuvus süsivesinikahela pikkusest.

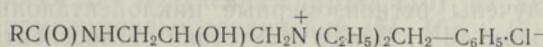
On uuritud pindaktiivsete ainete vesilahuste määrgamist parafiinil.

V. ALLIKMAA, Tiina METSMAA, A. KUUSK

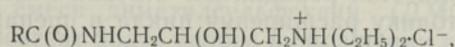
STRUCTURE—PROPERTY RELATIONSHIP OF SURFACTANTS

3. Cationic derivatives of *N*-(3-alkylcarbamoyl-2-hydroxypropyl)-*N,N*-diethylamine

Cationic surfactants of the structure



and



where R is an alkyl chain of 11, 13, 15 carbon atoms, have been synthesized. From surface tension—concentration curves in aqueous solutions at 22 °C critical micelle concentration (CMC), surface excess concentration, area per molecule at surface saturation and thickness of the adsorbed layer have been calculated. The CMC dependence on the alkyl chain length has been studied and the wetting power determined.