

УДК 547.32 : 661.185.23

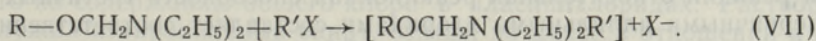
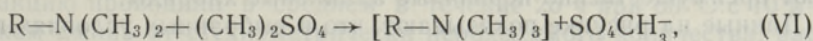
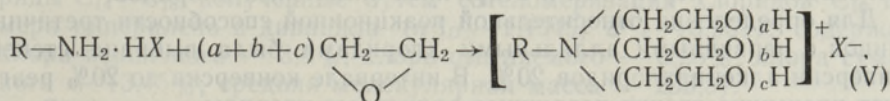
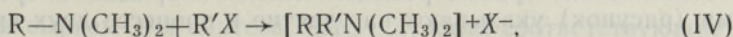
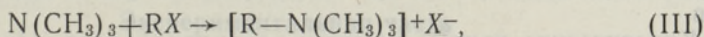
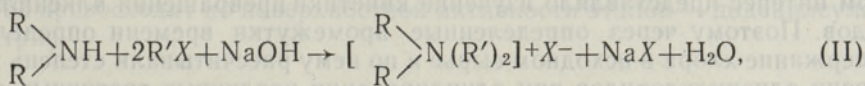
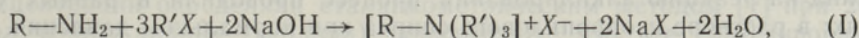
Татьяна ЛИИВ, И. КУДРЯВЦЕВ, А. КОГЕРМАН, К. ЛЭЭС

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

К настоящему времени разработано довольно много методов синтеза четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Однако в основу промышленных процессов положены только те из них, которые позволяют получать продукты с требуемыми свойствами, использовать доступное сырье и являются экономически эффективными [1-4].

ЧАС с углеводородным радикалом, содержащим 12—18 углеродных атомов, обладают поверхностной активностью. Такие катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) впервые были использованы как бактерицидные препараты. В настоящее время они применяются в качестве флотореагентов, эффективных экстрагентов в цветной металлургии. На их основе изготавливаются текстильно-вспомогательные вещества, дезинфицирующие, моющие, гербицидные и другие препараты.

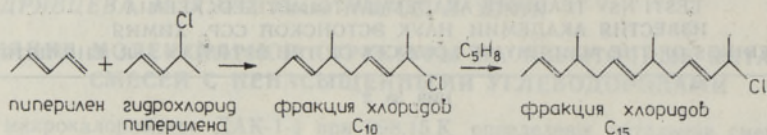
В основу процессов получения ЧАС положены следующие реакции:



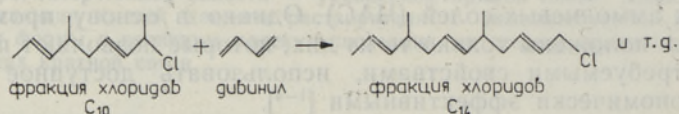
Наиболее просто протекает процесс получения ЧАС по двум первым реакциям. В этом случае первичные или вторичные алкиламины реагируют с галоидалкилами C₁—C₄ (чаще с хлористым метилом) в среде растворителя при температуре 50—100 °С и атмосферном давлении или под небольшим давлением [5-7]. Скорость реакции между аминами и алкилирующими агентами в значительной степени зависит от типа растворителя, состава и строения реагирующих компонентов.

В промышленных масштабах источниками сырья для получения ЧАС служат хлористый метил, хлористый бензил, диметилсульфат, алкилхлориды C₁₀—C₁₈, алкилбензилгалоиды [8, 9]. Нами для этих целей выбран пиперилен — диеновый углеводород, содержащий пять атомов углерода в молекуле.

Наращивание углеводородной цепи осуществляли путем теломеризации пиперилена с его гидрохлоридом в присутствии катализатора — (IV) хлорида олова:



Таким образом получали алкенилхлориды C_{10} , C_{15} и некоторое количество C_{20} . Фракция C_{15} может использоваться для получения алкенилсульфонатов, нами получен выход 50—52% [10]. Фракция же C_{10} не пригодна для этой цели. Поэтому после отгонки C_{10} из реакционной смеси ее подвергали утилизации путем повторной сотеломеризации с дивинилом в присутствии (IV) хлорида олова:



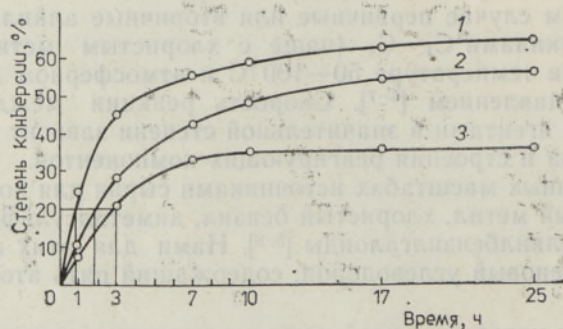
Таким образом получали алкенилхлориды C_{14} , C_{18} и выше. Такие соединения, имеющие первичный атом хлора в 1-м положении по отношению к двойной связи, являются перспективными алкилирующими агентами для получения ЧАС.

Нами была изучена возможность алкилирования алкенилхлоридами следующих доступных третичных аминов: диметиланилина, пиридина и триэаноламина. В целях установления влияния структуры третичного амина на реакцию алкилирования процесс проводили в равных условиях: в растворе изопропилового спирта при нормальном давлении. При этом интерес представляло изучение кинетики превращения алкенилхлоридов. Поэтому через определенные промежутки времени определяли содержание хлора в исходном сырье и по нему рассчитывали степень конверсии алкенилхлоридов при алкилировании различных третичных аминов.

Кинетические кривые реакции алкенилхлоридов с третичными аминами (рисунок) указывают на участие в процессе двух видов галогенопроизводных — первичных и вторичных аллильных хлоридов.

Для определения относительной реакционной способности третичных аминов с первичными аллильными хлоридами была выбрана степень конверсии алкенилхлоридов 20%. В интервале конверсии до 20% реагируют преимущественно первичные аллильные хлориды.

Данные на рисунке показывают, что в выбранных условиях проведения реакции относительная реакционная способность третичных аминов с первичными аллильными хлоридами составляет соответственно пиридин : триэаноламин : диметиланилин 3,6 : 1,4 : 1.



Кинетические кривые реакции алкилирования пиридина (1), триэаноламина (2), диметиланилина (3).

Характеристика поверхностной активности ПАВ, полученных алкилированием различных третичных аминов

ПАВ	Формула	Поверхностное натяжение, $10^{-5} \cdot \text{Н/см}$, водных растворов, мас. %			
		0,5	0,25	0,125	0,063
Додецилсульфат натрия (эталон)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$	39,2	39,3	41,3	52,8
Хлорид алкенилпиридиния	$\left[\text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	30,0	34,5	36,6	39,5
Хлорид алкенилдиметилпиридиния	$\left[\text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	21,2	31,1	31,5	32,3
Хлорид алкенилтриэтанолламмония	$\left[\text{R}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \right]^+ \text{Cl}^-$	30,7	31,0	32,3	33,0

Спиртовой раствор ЧАС после отделения от остаточных хлоридов промывали петролейным эфиром и упаривали в вакууме. Остаток экстрагировали этанолом и высушивали при 30—40 °С.

Статическое поверхностное натяжение водных растворов различной концентрации определяли стагагмометрическим методом [11] при 20 °С. Полученные данные (таблица) показывают, что все синтезированные ЧАС превосходят по поверхностной активности эталон — додецилсульфат натрия.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для синтеза ЧАС служили соответствующие хлориды C_{14} — C_{18} , полученные путем сотеломеризации хлоридов C_{10} теломера пиперилена и дивинила (n_D^{20} —1,4949; d_4^{20} —0,9511; содержание хлора первичного — 3,5%; хлора омыляемого — 8,25%; хлора суммарного — 13,45%; средняя молекулярная масса — 253,5).

Реакцию проводили в среднем в течение 25 ч при 50 °С с 10%-ным избытком амина от стехиометрически необходимого количества, рассчитанного по содержанию общего хлора в алкенилхлоридах. Растворителем служил изопропиловый спирт, взятый по массе в отношении к амину 1:1. В реактор, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником, последовательно загружали взвешенные количества алкенилхлоридов C_{14} — C_{18} , изопропилового спирта и амина. Критерием протекания реакции служит величина омыляемого хлора в остаточных хлоридах, которая по мере протекания реакции должна уменьшаться. Реакция ведется до тех пор, пока величина омыляемого хлора не достигает постоянного минимума. По окончании реакции смесь обрабатывали 50%-ным водным раствором изопропилового спирта и петролейным эфиром (темп. кип. 40—70 °С) из расчета 200 г водного спирта и 50 г петролейного эфира на 100 г загружаемых алкенилхлоридов. Смесь перемешивали в течение 10 мин. После отстоя образуется два слоя: петролейный эфир и водный 2-пропанол. Слои разделяли, и экстракцию повторяли по схеме т.н. псевдопротокола (3 раза). Соответствующие слои объединяли, петролейный эфир отгоняли. Остаток дистилляции представлял собой непрореагировавшие алкенилхлориды, в которых определяли хлор омыляемый.

Из суммарного водно-спиртового слоя отгоняли изопропиловый спирт и воду при разрежении водоструйного насоса. К остатку дистилляции добавляли воду, и вновь перегоняли в целях удаления следов аминов в виде азеотропа с водой, обладающих резким специфическим запахом. Отгонку воды вели до начала интенсивного пенообразования, после чего концентрат упаривали на водяной бане. В остатке остается соль четвертичного полиалкениламмониевого основания, в которой определяли содержание ионного хлора.

1. Реакция с пиридином. Брали 100,3 г исходных алкенилхлоридов, 20,2 г пиридина, 50,0 г 2-пропанола. Получали 84,3 г продукта (выход 100% от реакционноспособных хлоридов) и 36,0 г остаточных хлоридов. В продукте определяли хлор ионный, который составлял 9,9%, что соответствует содержанию ЧАС в количестве 92,3%.

2. Реакция с диметиланилином. Брали 100,1 г исходных алкенилхлоридов, 30,9 г диметиланилина, 50,0 г 2-пропанола. Получали 52,0 г продукта (выход 53,6% от реакционноспособных хлоридов) и 64,0 г остаточных хлоридов. В продукте определяли хлор ионный, который составлял 8,5%, что соответствует содержанию ЧАС в количестве 89,5%.

3. Реакция с триэтанол амином. Брали 100,0 г исходных алкенилхлоридов, 38,0 г триэтанол амина, 50,0 г 2-пропанола. Получали 88,7 г продукта (выход 82,7% от реакционноспособных хлоридов) и 44,0 г остаточных хлоридов. В продукте определяли хлор ионный, который составлял 7,7%, что соответствует содержанию ЧАС в количестве 87,7%.

Большинство ЧАС хорошо растворимы в низших спиртах, хлоралканах, ацетоне и практически нерастворимы в серном и петролейном эфире. В воде хорошо растворяются ЧАС, содержащие один длинный углеводородный радикал и три коротких, к которым можно отнести и синтезированные нами соединения. Использование ЧАС в ряде процессов препятствует их невысокая термическая стабильность (разложение начинается выше 100°C). Это необходимо учитывать при их сушке в конечной стадии получения ЧАС.

Выводы

1. Разработан способ получения катионных поверхностно-активных веществ — четвертичных аммониевых солей на основе продуктов сотеломеризации пиперилена и дивинила.

2. Реакция осуществлялась между алкенилхлоридами C_{14} — C_{18} и третичными аминами — пиридином, диметиланилином, триэтанол амином — при атмосферном давлении в присутствии безводного 2-пропанола в течение 25 ч при температуре 50°C. Выход продукта составляет в среднем соответственно 100, 53 и 82%.

3. Кинетические кривые алкилированных третичных аминов свидетельствуют о протекании двух реакций с первичными и вторичными аллильными хлоридами.

4. При выбранных условиях алкилирования первичными аллильными хлоридами относительная реакционная способность третичных аминов составляет соответственно пиридин : триэтанол амин : диметиланилин 3,6 : 1,4 : 1.

5. Синтезированные четвертичные аммониевые соли C_{14} — C_{18} обладают хорошими поверхностно-активными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гершенович А. И., Стефанович В. В. Получение и применение катионных поверхностно-активных веществ на основе алкилбензолов // Хим. пром-сть, 1964, № 6, 16—18.
2. Волынский Н. П., Смолянинов В. В. Образование тетра- и пентатионатов при действии кислот на тиосульфаты в присутствии солей некоторых органических оснований // Ж. орг. хим., 1963, 33, № 5, 1461—1463.
3. Комков И. П., Ворона И. И. Поверхностно-активные четвертичные аммониевые соли *o*-ацилхолинов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1971, 14, 1369—1373.
4. Egan, R. R. Cationic surface active agents as fabric softeners // J. Amer. Oil Chem. Soc., 1978, 55, 118—121.
5. Лиманов В. Е., Иванов С. Б., Крученок Т. Б., Цвирова И. М. Синтез и бактерицидная активность катионных поверхностно-активных веществ, содержащих асимметричный атом азота // Хим.-фарм. ж., 1984, 18, № 6, 703—706.
6. Борисова Н. Н., Лиманов В. Е., Старков А. В. Способ получения четвертичных аммониевых соединений с помощью циркуляционной установки // Ж. прикл. хим., 1968, № 6, 1362—1364.
7. Tamamushi, B., Watanabe, N. β -Hydroxydodecyldimethylbenzylammonium chloride as a new cationic surfactant // Tenside, 1980, 17, N 4, 193—196.
8. Schwitzer, M. K. Fats as a source for cationic surfactants // Chem. Ind., 1979, 6, N 1, 11—15.
9. Gawish, S. M., Hazzaa, A. A. D., El-Din Gebril, B. Cationic surface-active agents // J. Amer. Oil Chem. Soc., 1978, 55, 745—747.
10. Лишв Т., Кудрявцев И., Когерман А., Лэзтс К. Синтез алкенилсульфонатов на основе продуктов теломеризации пиперилена // Изв. АН ЭССР. Хим., 1987, 36, № 3, 195—199.
11. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества, свойства и применение. Л., 1975, 50.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/X 1988

Tatjana LIIV, I. KUDRIAVTSEV, A. KOGERMAN, K. LÄÄTS

KVATERNAARSETE AMMOONIUMISOOLADE SÜNTEES DIEENSETE SÜSIVESINIKE TELOMERISATSIOONIPRODUKTIDE BAASIL

On esitatud meetod katioonsete pindaktiivsete ainete saamiseks. Need kujutavad endast piperüleeni ja divinüüli telomerisatsiooni produktide kvaternaarseid ammooniumisoola. Reaktsioon kulgeb alkenüülkloriidide C_{14} — C_{18} ja tertsiaarsete aminide, nagu püridiini, dimetüülaniliini või trietanoolamiini vahel isopropanooli manulusel temperatuuril 50 °C normaalrõhul. Saaduseks on heade omadustega pindaktiivsed ained.

Tatyana LIIV, I. KUDRYAVTSEV, A. KOGERMAN, K. LÄÄTS

SYNTHESIS OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS ON THE BASIS OF TELOMERIZATION PRODUCTS OF DIENIC HYDROCARBONS

The paper reports a method of obtaining cationic surfactants — quaternary ammonium salts on the basis of telomerization products of piperylene and divinyl. The reaction between alkenyl chlorides C_{14} — C_{18} and tertiary amines, viz. pyridine, dimethylaniline, triethanolamine, is carried out in the presence of isopropanol at 50 °C at normal pressure. The products obtained have good surface-active properties.