

УДК 547.466+541.183

В. АЛЛИКМАА, А. КУУСК, С. ФАЙНГОЛЬД, Тийна МЕТСМАА

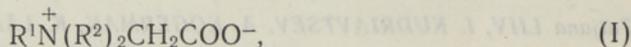
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

2. БЕТАИНОВЫЕ И АМИНООКИСНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-(3-АЛКИЛКАРБАМОИЛ-2-ГИДРОКСИПРОПИЛ)-N,N-ДИЭТИЛАМИНА

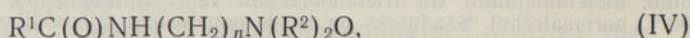
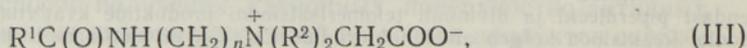
(Представил Ю. Канн)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) типа бетанов и аминокисей в промышленно развитых странах широко применяются в косметических моющих средствах. Такие ПАВ мало раздражают кожу, обладают высокой пенообразующей способностью и биологически легко разлагаются. Они применимы в широком интервале рН, являются диспергаторами труднорастворимых кальциевых и магниевых мыл и совмещаются с анионоактивными и неионогенными ПАВ.

Большее применение нашли соединения, синтезированные из третичных аминов



и меньшее — соединения, изготовленные из аминоамидов

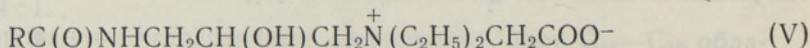


где $R^1 = C_8H_{17} - C_{18}H_{37}$, $R^2 = -CH_3$ (в основном), $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $n = 2-6$.

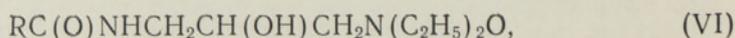
В Советском Союзе бетанны до сих пор не нашли широкого практического применения, поскольку их получают только опытными партиями.

Коллоидно-химические свойства соединений (I) и (II) широко изучены [1-12], однако в литературе мало данных для соединений (III) и (IV) [13-16].

Нами синтезированы гомологические ряды ПАВ — N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламмонийацетаты формулы



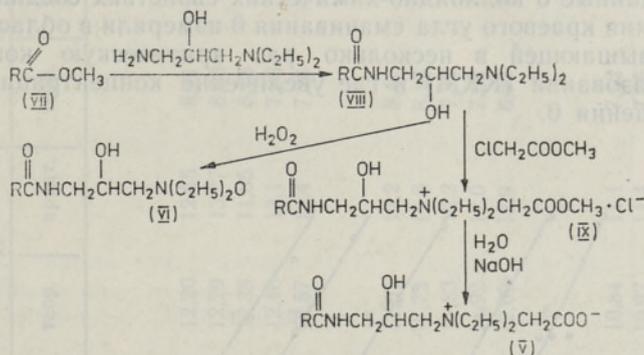
и N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламиноокиси формулы



где $R = C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{13}H_{27}$, $C_{15}H_{31}$, в целях изучения влияния структурного фрагмента $-CH_2CH(OH)CH_2N(C_2H_5)_2$ — на коллоидно-химические свойства ПАВ и для выяснения их прикладных свойств.

Экспериментальная часть

Схема синтеза следующая:



Метилловые эфиры жирных кислот (VII) перед употреблением очищали ректификацией. Чистота >99% (по газохроматографическому анализу). Синтез N,N-диэтил-2-гидроксипропилендиаминна $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ провели по методике [17].

Аминоамиды (VIII). К смеси сложного эфира карбоновой кислоты и N,N-диэтил-2-гидроксипропилендиаминна (при 1,05—1,1-кратном избытке) добавляли 5 мольных процентов металлического натрия (катализатор) и нагревали при 140—150°C 6 ч с обратным холодильником. Целевой продукт получали перекристаллизацией реакционной смеси из ацетона (члены гомологического ряда $\text{R}=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) или из этанола ($\text{R}=\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$). Выходы 75—85%.

Аминоокиси (VI). 0,1 моля аминоамида (VIII) растворяли в 100 мл этанола и добавляли 0,15 моля водного раствора H_2O_2 . Нагревали 2 ч при 60°C и отгоняли при пониженном давлении этанол. Целевой продукт получали перекристаллизацией из ацетона в виде моногидрата аминоокиси. Выходы 75—90%.

Бетаины (V). Синтез проводится в два этапа.

Получение (IX). Смесь 0,1 моля аминоамида (VIII) и 0,15 моля метилового эфира хлоруксусной кислоты в 100 мл гексана кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 8 ч. Отгоняли гексан и непрореагировавший эфир. Перекристаллизацией остатка из ацетона получали промежуточный катиоактивный продукт (IX). Выходы 50—75%.

Получение (V). 0,1 моля (IX) растворяли при нагревании в минимальном количестве воды и добавляли эквивалентное количество концентрированного раствора NaOH. К смеси добавляли 200 мл метилового спирта, и при -5°C бетаин (V) выкристаллизовывался почти полностью.

Ход всех реакций контролировали жидкостной хроматографией. Чистоту продуктов определяли также жидкостной хроматографией, тонкослойной хроматографией и потенциометрическим титрованием. Чистота продуктов >98%.

Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца, диспергирующую способность по [18] и краевой угол смачивания (θ) аналогично [19]. Исследуемые вещества очищали двукратной перекристаллизацией из ацетона (аминоокиси) или из метанола (бетаины).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 изображены изотермы поверхностного натяжения бетайнов и аминокисей. В табл. 1 приведены выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений, в табл. 2 — данные о коллоидно-химических свойствах соединений (V) и (VI). Значения краевого угла смачивания θ измеряли в области концентрации, превышающей в несколько раз критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) и где увеличение концентрации не вызывает уменьшения θ .

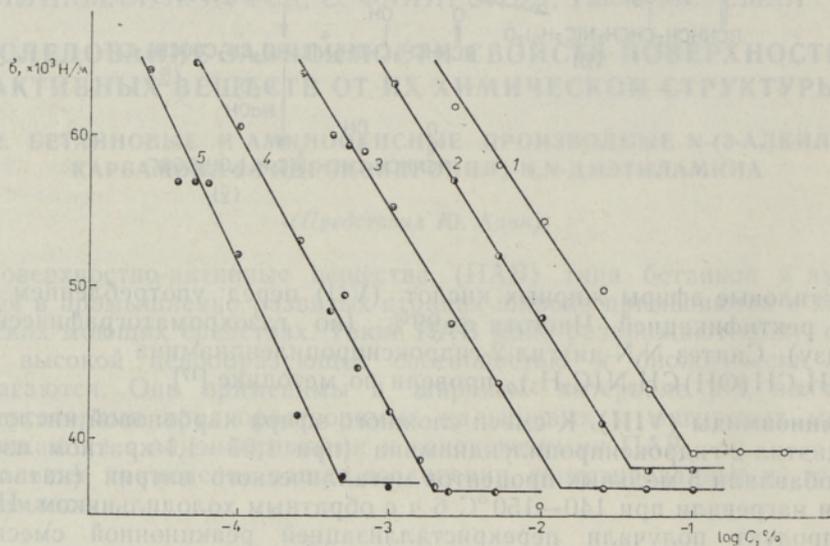


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов бетайнов (V) с длиной углеводородной цепи $n=10$ (1), 11 (2), 12 (3), 13 (4) и 15 (5) при 22°C.

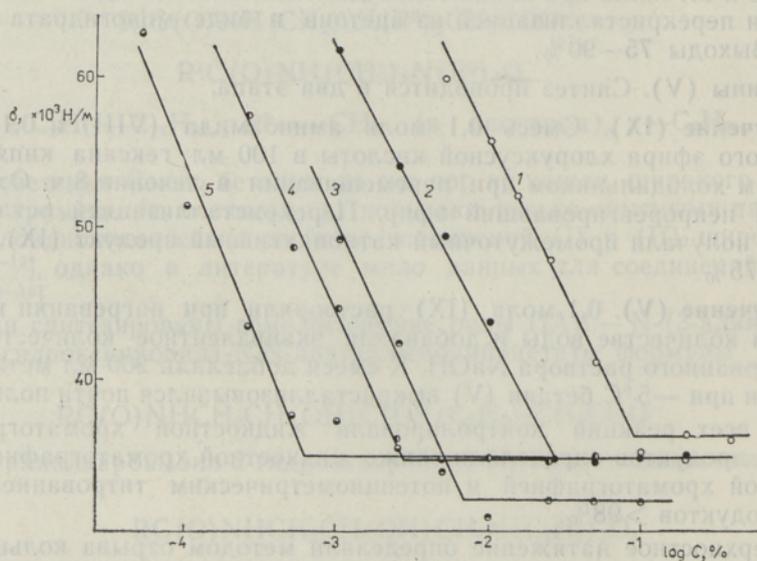


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов аминокисей (VI) с длиной углеводородной цепи $n=10$ (1), 11 (2), 12 (3), 13 (4) и 15 (5) при 22°C.

Характеристика синтезированных аминоксидов, аминоксидов и бетаинов

| Вещество | Молекулярная масса | Темп. пл. °C | Элементный анализ | | | | | | Выход, % |
|---|--------------------|--------------|-------------------|--------|-------|--------|-------|--------|----------|
| | | | C | | H | | N | | |
| | | | теор. | практ. | теор. | практ. | теор. | практ. | |
| RC(O)NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ R = C ₁₀ H ₂₁ C ₁₁ H ₂₃ C ₁₂ H ₂₅ C ₁₃ H ₂₇ C ₁₅ H ₃₁ | 314,58 | 35,3 | 68,72 | 69,3 | 12,20 | 12,65 | 8,91 | 9,02 | 75 |
| | 328,61 | 29,3 | 69,44 | 71,7 | 12,29 | 13,27 | 8,53 | 8,87 | 66 |
| | 342,64 | 45,0 | 70,10 | 70,4 | 12,38 | 11,85 | 8,18 | 8,15 | 82 |
| | 356,67 | 37,8 | 70,7 | 71,8 | 12,46 | 13,1 | 7,85 | 7,82 | 80 |
| | 384,73 | 46,0 | 71,8 | 73,2 | 12,57 | 11,4 | 7,28 | 7,38 | 80 |
| RC(O)NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ O R = C ₁₀ H ₂₁ C ₁₁ H ₂₃ C ₁₂ H ₂₅ C ₁₃ H ₂₇ C ₁₅ H ₃₁ | 330,58 | 60,6 | 65,39 | 65,2 | 11,61 | 12,2 | 8,47 | 8,25 | 57 |
| | 344,61 | 61,2 | 66,22 | 66,7 | 11,72 | 11,8 | 8,13 | 8,34 | 77 |
| | 358,64 | 71,4 | 66,97 | 65,4 | 11,83 | 12,2 | 7,81 | 7,64 | 80 |
| | 372,67 | 70,7 | 67,68 | 67,1 | 11,92 | 12,0 | 7,52 | 7,43 | 86 |
| | 400,73 | 73,1 | 68,93 | 68,5 | 12,09 | 12,9 | 6,99 | 6,91 | 92 |
| RC(O)NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ COO ⁻ R = C ₁₀ H ₂₁ C ₁₁ H ₂₃ C ₁₂ H ₂₅ C ₁₃ H ₂₇ C ₁₅ H ₃₁ | 372,62 | 180,7 | 64,46 | 65,1 | 10,84 | 11,1 | 7,52 | 7,60 | 55* |
| | 386,65 | 180,6 | 65,23 | 66,2 | 10,97 | 11,4 | 7,25 | 7,23 | 96** |
| | 400,68 | 179,4 | 65,94 | 67,1 | 11,09 | 11,7 | 6,99 | 7,07 | 35*** |
| | 414,71 | 178,6 | 66,61 | 67,2 | 11,23 | 11,6 | 6,76 | 6,67 | 97** |
| | 442,77 | 175,0 | 67,81 | 68,4 | 11,40 | 11,8 | 6,32 | 6,28 | 99** |

* Суммарный выход ПАВ после первого и второго этапов; ** выход ПАВ на втором этапе; *** синтез проведен по другому пути.

Таблица 2

Коллоидно-химические свойства бетанов (V) и аминокисел (VI)

| Вещество | ККМ, моль/л | Поверхностное натяжение при ККМ σ , $\times 10^3$ Н/м | Предельная адсорбция Γ_{∞} , $\times 10^{10}$ кмоль/м ² | Площадь, занимаемая молекулой в адсорбционном слое, S_0 , $\times 10^{20}$ м ² | Толщина адсорбционного слоя δ , $\times 10^{10}$ м | Угол смачивания θ , град | Диспергирующая способность, % | |
|--|-------------------------------------|---|---|--|--|------------------------------------|----------------------------------|-----|
| RC(O)NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ COO ⁻ | R = C ₁₀ H ₂₁ | $2,56 \cdot 10^{-3}$ | 39,4 | 62,9 | 9,8 | 62 | 8 | |
| | C ₁₁ H ₂₃ | $1,27 \cdot 10^{-3}$ | 38,2 | 59,3 | 10,8 | 57 | 6 | |
| | C ₁₂ H ₂₅ | $3,5 \cdot 10^{-4}$ | 36,8 | 28,3 | 58,7 | 11,3 | 54 | 6 |
| | C ₁₃ H ₂₇ | $4,8 \cdot 10^{-5}$ | 36,6 | 32,0 | 51,9 | 13,3 | 51 | 7 |
| | C ₁₅ H ₃₁ | $1,08 \cdot 10^{-5}$ | 37,2 | 36,7 | 45,3 | 16,2 | — | 8—9 |
| RC(O)NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ O | R = C ₁₀ H ₂₁ | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 36,2 | 36,0 | 46,1 | 57 | 9 | |
| | C ₁₁ H ₂₃ | $8,4 \cdot 10^{-4}$ | 36,0 | 33,3 | 49,8 | 55 | 8 | |
| | C ₁₂ H ₂₅ | $2,1 \cdot 10^{-4}$ | 32,0 | 38,2 | 43,5 | 13,7 | 54 | 7 |
| | C ₁₃ H ₂₇ | $8,6 \cdot 10^{-5}$ | 34,7 | 37,5 | 44,3 | 14,0 | 54 | 7 |
| | C ₁₅ H ₃₁ | $1,5 \cdot 10^{-5}$ | 35,0 | 42,0 | 39,5 | 16,8 | — | 8 |

Предельную адсорбцию Гиббса вычисляли по формуле

$$\Gamma_{\infty} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{2,303d \log C}, \quad (1)$$

где $\frac{d\sigma}{d \log C}$ — наклон прямолинейной части изотермы поверхностного натяжения в координатах $\sigma - \log C$. Площадь, занимаемую одной молекулой в адсорбционном слое, рассчитывали по формуле

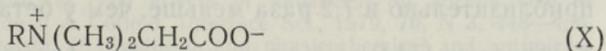
$$S_0 = \frac{1}{N\Gamma_{\infty}}, \quad (2)$$

где N — число Авогадро, и толщину адсорбционного слоя — по формуле

$$\delta = \frac{M \cdot \Gamma_{\infty}}{d}, \quad (3)$$

где M — молярная масса вещества, d — плотность вещества, принятая равной 1000 кг/м^3 .

Из табл. 2 видно, что значения ККМ соответствующих гомологов (V) и (VI) близки, но аминокисы уменьшают поверхностное натяжение до $(32-36) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, а бетаины до $(36-39) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Поверхностный избыток Γ_{∞} у бетаинов меньше и, следовательно, площадь, занимаемая одной молекулой, больше, чем у аминокисей. Это обусловлено меньшими геометрическими размерами аминокислотной гидрофильной группы. Литературные данные для $\text{C}_8\text{H}_{17}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^- - \Gamma_{\infty} = 25,6 \cdot 10^{-10} \text{ кмоль/м}^2$ и $S_0 = 64,5 \text{ \AA}^2$ [3] — сравнимы с данными для бетаинов (V). Это свидетельствует о том, что дополнение бетаиновой структуры



фрагментом $-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ мало влияет на адсорбционные свойства.

Краевой угол смачивания θ у бетаинов зависит от длины углеводородного радикала, он уменьшается от 62° для $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ до 51° для $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$. Дальнейшее увеличение гидрофобной части приводит к малой растворимости и уменьшению смачивания. У аминокисей θ мало зависит от углеводородной цепи и в среднем равен $54-57^\circ$.

Диспергирующая способность в отношении олеата кальция у бетаинов (V) и аминокисей (VI) в пределах $6-9\%$. Как диспергаторы эти ПАВ сравнимы с аналогами (III) и (IV), у которых $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$ и $n = 3$ [15, 16]. У бетаинов (X) эта величина около 20% [16], у аминокисей



$9-10\%$ [15].

На рис. 3 приведена зависимость логарифма ККМ от числа углеродных атомов в гидрофобной цепи. Методом линейной регрессии вычисляли коэффициенты A и B уравнения Клевенса

$$\log \text{ККМ} = A - Bn, \quad (4)$$

где n — число углеродных атомов в гидрофобной цепи.

По нашим данным получены следующие зависимости: для бетаинов (V)

$$\log \text{ККМ} = 2,53 - 0,506n, \quad (5)$$

коэффициент корреляции $r = 0,9848$; для аминокисей (VI)

$$\log \text{ККМ} = 1,80 - 0,446n, \quad (6)$$

$r = 0,9948$.

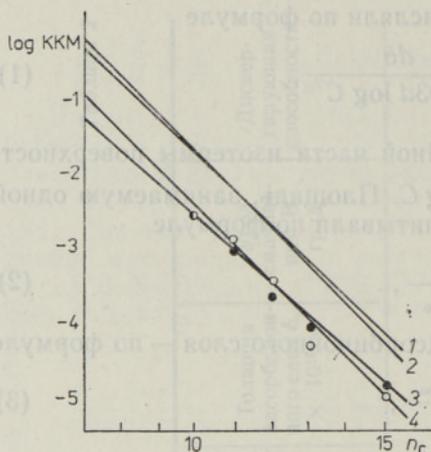


Рис. 3. Зависимость логарифма ККМ от длины углеводородной цепи аминокислот (XI) (1), (VI) (3) и бетаинов (X) (2), (V) (4).

Анализ литературных данных [1-5] дает для бетаиновой структуры (X) зависимость

$$\log \text{ККМ} = 3,39 - 0,507n, \quad (7)$$

$r = 0,9990$; и для аминокислот (XI) [11] — зависимость

$$\log \text{ККМ} = 3,06 - 0,48n. \quad (8)$$

В литературе отсутствуют данные о ККМ соединений (III) и (IV). Структура бетаинов (V) и (X) отличается фрагментами молекул

—C(O)NHCH₂CH(OH)CH₂N⁺(C₂H₅)₂—. Величина ККМ у бетаинов (V) приблизительно в 7,2 раза меньше, чем у бетаинов (X). Следовательно, в

бетаиновых ПАВ замена структурного фрагмента —N⁺(CH₃)₂— на фрагмент

—C(O)NHCH₂CH(OH)CH₂N⁺(C₂H₅)₂— уменьшает ККМ в 7,2 раза, что соответствует увеличению гидрофобной части молекулы на 1,7 атома углерода. Предполагая, что замещение у четвертичного атома азота метильных групп этильными в бетаиновых ПАВ существенно не влияет

на ККМ (по уравнению (7) для бетаина C₁₂H₂₅N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻

ККМ = 2 · 10⁻³ моль/л и для бетаина C₁₂H₂₅N⁺(C₂H₅)₂CH₂COO⁻

ККМ = 1,6 · 10⁻³ — 2,8 · 10⁻³ моль/л [3]), этот эффект уменьшения ККМ можно приписать структурному фрагменту —C(O)NHCH₂CH(OH)CH₂—.

Аналогичный эффект наблюдается также в случае аминокислот (VI) и (XI). Но из-за разницы в коэффициентах B в уравнении Клевенса при членах R = C₁₀H₂₁ гомологических рядов (VI) и (XI) значения ККМ отличаются в 7,9 раза, а при членах R = C₁₅H₃₁ — в 5,6 раза (рис. 3).

Свободную энергию мицеллообразования для одной метиленовой группы вычисляли по формуле

$\Delta G_{\text{CH}_2}^{(1)} = RT \frac{d \ln \text{ККМ}}{dn_{\text{CH}_2}}$ (9)

Для бетаинов эта величина составляет 2,85 кДж/моль и для аминокислот — 2,52 кДж/моль.

Выводы

1. Разработаны методы получения ПАВ бетаинового и аминокислотного типов и синтезированы соответствующие гомологические ряды

N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламмонийацетатов и N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламинооксидей.

2. Синтезированные вещества являются хорошими диспергаторами кальциевых и магниевых мыл и умеренными смачивателями.

3. Найдено, что дополнение молекулы ПАВ бетаиновой структуры фрагментом молекулы — $C(O)NHCH_2CH(OH)CH_2$ —эквивалентно увеличению гидрофобной части молекулы на 1,7 атома углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Swarbrick, J., Daruwala, J. Micellar aggregation properties of some zwitterionic N-alkyl betaines // *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, N 6, 1293—1296.
2. Molyneux, P., Rhodes, C. T., Swarbrick, J. Thermodynamics of micellization of N-alkyl betaines // *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 1043—1052.
3. Tori, K., Nakagawa, T. Colloid chemical properties of amphoteric surfactants // *Kolloid-Z. und Z. Polym.*, 1963, **188**, N 1, 47—52.
4. Beckett, A. H., Woodward, R. J. Surface-active betaines: N-alkyl-N,N-dimethylglycines and their CMC // *J. Pharm. Pharmacol.*, 1963, **15**, N 7, 422—431.
5. Swarbrick, J., Daruwala, J. Thermodynamics of micellization of some zwitterionic N-alkyl betaines // *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, N 2, 2627—2632.
6. Beckett, A. H., Kirk, G., Virji, A. S. Surface-active betaines: N-alkyl-N,N-dimethylalanine hydrobromides and their critical micelle concentrations // *J. Pharm. Pharmacol.*, 1967, **19**, 71S—75S.
7. Dahanayake, M., Rosen, M. J. Surface properties of zwitterionic surfactants // *ACS Symp. Ser.*, 1984, **253**, 49—59.
8. Herrmann, K. W. Micellar properties of some zwitterionic surfactants // *J. Colloid. Interface Sci.*, 1966, **22**, N 3, 352—359.
9. Ikeda, S., Tsunoda, M., Maeda, H. The effects of ionization on micelle size of dimethyldodecylamine oxide // *J. Colloid. Interface Sci.*, 1979, **70**, N 3, 448—455.
10. Kanetani, F., Negoro, K., Takaiishi, H. Synthesis and physicochemical and antimicrobial properties of N,N-bis(2-hydroxyethyl)alkylamine oxides and some related compounds // *Nip. Kag. Kai.*, 1982, N 9, 1538—1545.
11. Lin, J. J., Zimmels, Y. The effect of polar functional groups on the critical micelle concentration and hydrophobicity of ionic surfactants // *Tenside-Deterg.*, 1981, **18**, N 6, 313—319.
12. Hayashi, Y., Shirai, F. Synthesis and properties of 2-alkoxy-N,N-dimethylethylamine N-oxides // *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62**, N 3, 555—587.
13. Cretu, S. Studiul comportarii tensidelor de tip halogenuri de dialchil-N-carboximetil-N-alchilamidoalchilenamoniu in medii apose // *Rev. Chim.*, 1979, **30**, N 11, 1091—1095.
14. Bielowski, P., Dutkiewicz, Z. Betainy — synteza, wlasciwosci, zastosowanie // *Chemik*, 1984, **37**, N 1, 1—4.
15. Marmar, W. N., Linfield, W. M. Soap-based detergent formulations. XVII. Synthesis and surface active properties of alkylbenzene derived amine oxides // *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1976, **53**, N 2, 73—76.
16. 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. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1979, **56**, N 8, 771—774.
17. Gilman, H., Scherman, C. S., Price, C. C. Synthesis of 1-diethylamino-2,3-epoxypropane, 3-diethylamino-2-hydroxypropylamine // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, N 7, 1291—1293.
18. Borghetty, H. C., Bergman, C. A. Synthetic detergents in the soap industry // *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1950, **27**, N 3, 88—90.
19. Томсон Р., Файнгольд Я. Коллоидно-химические свойства поверхностно-активных веществ типа натриевых солей алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислот // *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1988, **37**, № 1, 11—17.

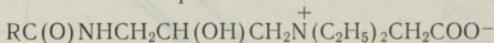
Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/VII 1988

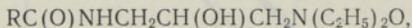
PINDAKTIIVSETE AJNETE OMADUSTE SÖLTUVUS NENDE KEEMILISEST STRUKTUURIST

2. N-(3-alküülkarbamouül-2-hüdroksüpropüül)-N,N-dietüülamiini betaiinsed ja aminooksüdsed derivaadid

On sünteesitud pindaktiivsete ainete homoloogilised read



ja



kus R on süsivesinikahel 10, 11, 12, 13 ja 15 süsinikuaatomiga.

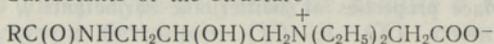
Pindpinevuse ja kontsentratsiooni sõltuvusest vesilahustes 22°C juures on määratud kriitiline mitsellimoodustamise kontsentratsioon (KMK), pindliig, molekuli pindala kül- lastunud püripinnal ning pindkihi paksus. On leitud KMK sõltuvus süsivesinikahela pikkusest ning käsitletud KMK muutusi sõltuvuse struktuur—omadus aspektist.

On uuritud sünteesitud pindaktiivsete ainete vesilahuste märgamist parafiinil ning võimet dispergeerida raskestilahustuvaid kaltsiumi- ja magneesiumiseepe.

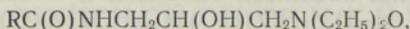
STRUCTURE—PROPERTY RELATIONSHIP OF SURFACTANTS

2. Betainic and aminooxidic derivatives of N-(3-alkylcarbamoyl-2-hydroxypropyl)-N,N-diethylamines

Surfactants of the structure



and



where R is an alkyl chain of 10, 11, 12, 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 differences in CMC have been observed in terms of structure—property dependences. The wetting power and lime soap dispersing ability of the surfactants synthesized have been determined.