

УДК 547.436+661.185

Татьяна ЛЕСМЕНТ, А. РЕШЕТИЛОВ

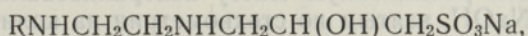
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТИПА НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ ДИМЕТИЛЕНДИАМИН-N-АЛКИЛ- N'-МОНО-2-ГИДРОКСИПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

(Представил Ю. Лилле)

Азотсодержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ) составляют лишь малую долю в общем объеме производства ПАВ. Тем не менее интерес к этим соединениям стремительно растет в связи с тем, что они обладают рядом преимуществ перед типичными ПАВ. Так, они малотоксичны, биологически легко разлагаются, не раздражают кожу и могут входить в композиции почти со всеми известными ПАВ. Можно ожидать, что азотсодержащие ПАВ найдут широкое применение в производстве бесфосфатных моющих средств, детских шампуней, косметики и т. д.

В Институте химии АН ЭССР в течение ряда лет систематически изучаются азотсодержащие ПАВ, их получение и коллоидно-химические свойства [1-6]. Особое внимание уделяется соединениям на основе диметилендиамина, которые благодаря наличию двух вторичных аминных групп могут проявлять бактерицидные, антистатические, комплексообразующие и другие полезные свойства.

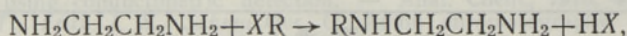
Настоящая работа посвящена разработке синтеза новых ПАВ типа натриевых солей диметилендиамин-N-алкил-N'-моно-2-гидроксипропансульфонокислоты общей формулы



где R — алкил с 8, 10, 12 и 14 атомами углерода.

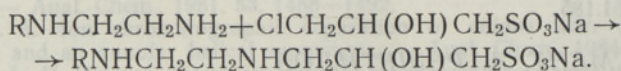
Синтез этих ПАВ складывался из двух этапов. На первом получали диметилендиамин-N-алкилы из диметилендиамина и галондалканов. Алкилирование аминов алкилгалогенидами является реакцией нуклеофильного замещения и согласуется с механизмом $\text{S}_{\text{N}}2$ [7]. Скорость реакции определяется нуклеофильностью амина, легкостью замещения и полярностью растворителя. В случае диметилендиамина возможно образование моно-, ди-, три- и тетразамещенных производных, которые чрезвычайно трудно разделяются. Поэтому для получения алкилированного диметилендиамина важен подбор соотношения реагирующих веществ. При 3-кратном и большем избытке диметилендиамина образования три- и тетразамещенных не наблюдается. Но такого избытка недостаточно для получения монозамещенного производного. Нами разработан способ получения последнего исходя из полярности растворителя, в котором проходит реакция. В водных и спирто-водных смесях, диэлектрическая постоянная ϵ в которых не бывает меньше 24, преимущественно получают дизамещенные производные. В бензоле, ϵ которого равна 2,28 [8], реакция не проходит. Правилу аддитивности ϵ не подчиняется, тем не менее нам удалось найти растворитель — смесь этилового спир-

та и бензола, в которой протекает преимущественно образование моноалкилированного диметилендиамина:



где X — Cl или Br.

На втором этапе синтеза на основе индивидуальных монозамещенных диметилендиамина получали новые амфолитные ПАВ путем присоединения гидрофильной группы



К диметилендиамин-N-алкилам присоединяли натриевую соль 1-хлор-2-гидроксипропансульфокислоты, которую синтезировали по методике [9] из эпихлоргидрина и бисульфита натрия. Полученные натриевые соли диметилендиамин-N-алкил-N'-моно-2-гидроксипропансульфокислоты представляли собой полноценные ПАВ.

Экспериментальная часть

Подбор растворителя. Изучали реакцию замещения между диметилендиамин и бромалканом в трех растворителях: воде, 50%-ном этиловом спирте и в смеси спирт—бензол (1:4). Во всех случаях соблюдали постоянные условия реакции: мольное соотношение диметилендиамина и бромалкана 3:1, температура реакции 78°C, продолжительность 20 ч. По окончании реакции смесь нейтрализовали 40%-ным раствором едкого натра, охлаждали до 5°C и выделяли дизамещенные производные в виде кристаллов, которые отфильтровывали и промывали эфиром. Монозамещенные производные экстрагировали из фильтрата бензолом (табл. 1).

Синтез диметилендиамин-N-алкилов. Реакцию проводили в спирто-бензольном растворителе при мольном соотношении диметилендиамин и галоидалкан 6—4:1 [10]. Галоидалкан добавляли к спирто-бензольному раствору диметилендиамина при интенсивном перемешивании в колбе с обратным холодильником при температуре кипения бензола. Ход реакции контролировали по количеству выделяющегося ионного галоида. По окончании реакции реакцию массу нейтрализовали 40%-ным водным раствором NaOH, взятым по стехиометрии на количество выделив-

Таблица 1

Соотношение моно- и дизамещенных производных в продуктах реакции присоединения галоидалканов к диметилендиамину в различных растворителях, %

Длина алкильного радикала	Растворитель		
	50%-ный водный раствор диметилендиамина	50%-ный спиртовой раствор диметилендиамина	безводный диметилендиамин в смеси спирт—бензол
C ₈	3,2/63,3	4,3/65,4	79/9,1
C ₁₀	4,4/66,8	6,2/65,4	86/7,3
C ₁₂	3,6/60,2	5,9/62,3	82/6,8
C ₁₄	5,0/64,7	7,0/59,7	84/7

Таблица 2

Условия получения диметилендиамин-N-алкилов из диметилендиамина и галоидалканов

Галоидалкан	Соотношение галоидалкан: диметилендиамин, М:М	Соотношение спирт: бензол, мл	Время реакции, ч	Выход от теорет., % вес.
Cl-октил	1:3	1:3	26	79
Br-октил	1:6	1:4	30	92
Br-децил	1:4	1:2	28	80
Br-додecil	1:6	1:3	21,5	82
Br-миристил	1:5	1:2	78	84

Характеристика полученных диметилендиамин-N-алкилов

Длина алкильного радикала	Внешний вид	M	Элементный состав, вес. %						T пл., °C
			N		C		H		
			теория	найдено	теория	найдено	теория	найдено	
C ₈	аморфная масса желтоватого цвета	172	16,3	15,8	69,2	69,2	13,9	13,6	—
C ₁₀	белый комковатый порошок	200	14	12,64	72	70,46	14	13,7	43
C ₁₂	„	228	12,3	10,89	73,7	72,79	14,03	13,9	55
C ₁₄	„	256	10,94	9,8	75	74,6	14,06	13,85	60

шегося галоидводорода, охлаждали и разделяли на слои. В верхнем бензольном слое растворен диметилендиамин-N-алкил, в нижнем спирто-водном — соли и избыток диметилендиамина. После отгонки бензола и высушивания получали диметилендиамин-N-алкил (табл. 2).

Данные элементного анализа приведены в табл. 3. Строение полученных продуктов подтверждается ИК-спектрами, снятыми в микрослое на спектрофотометре «Specord 75 IR». В ИК-спектре диметилендиамин-N-додецила (рис. 1) по полосам валентных и деформационных колебаний определены CH₂- (720, 1463 и 2960 см⁻¹) и CH₃-группы (1380 см⁻¹), CN- (1130 см⁻¹), NH- (900 см⁻¹) и NH₂-связи (3380 и 3400 см⁻¹).

Синтез натриевых солей диметилендиамин-N-алкил-N'-моно-2-гидроксипропансульфо кислот. К водному раствору диметилендиамин-N-алкила при 60 °C добавляли, интенсивно перемешивая, по каплям водный раствор натриевой соли 1-хлор-2-гидроксипропансульфо кислот. Мольное соотношение реагентов 1:1. Затем перемешивание продолжали еще 24 ч. После этого смесь нейтрализовали стехиометрическим количеством

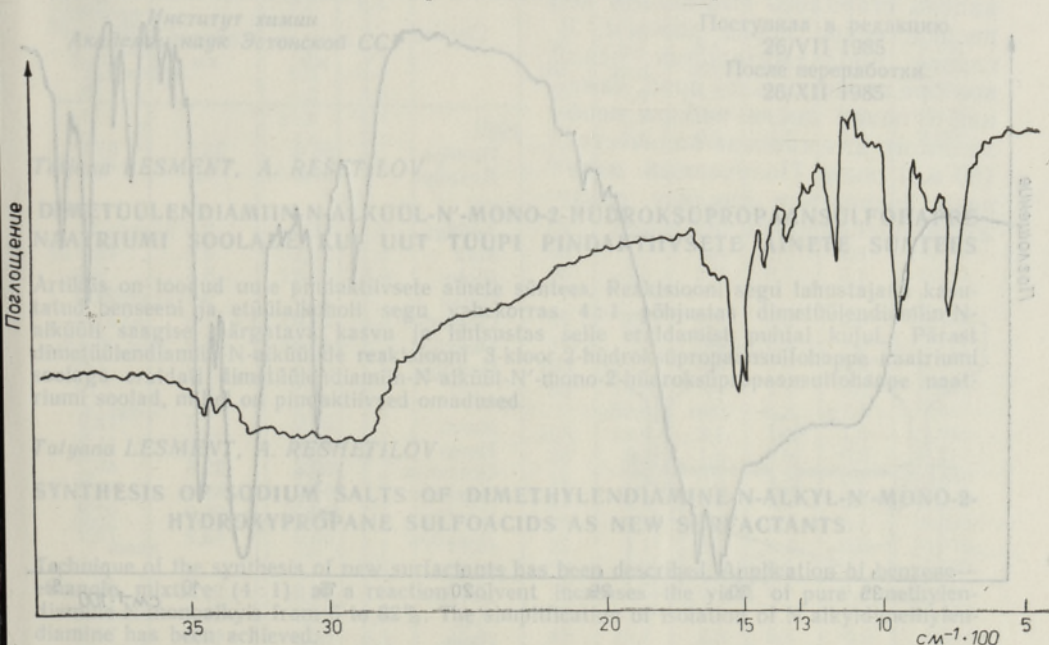


Рис. 1. ИК-спектр синтезированного диметилендиамин-N-додецила.

Характеристика синтезированных натриевых солей
диметилендиамин-N-алкил-N'-моно-2-гидроксипропансульфокислоты

Длина алкильного радикала	Выход от теорет., вес. %	рН 1%-ного водного раствора продукта	Элементный состав, вес. %					
			N		C		H	
			теория	найдено	теория	найдено	теория	найдено
C ₈	60	6,7	8,4	8,30	46,9	45,46	8,73	9,04
C ₁₀	65	6,3	7,78	7,42	50	48,89	9,17	8,86
C ₁₂	76	6,3	7,21	7,49	52,58	52,60	9,54	9,49
C ₁₄	78	6,4	6,97	6,62	52,73	53,36	9,70	9,75

Примечание. Температуру плавления определить на малогабаритном нагревательном столе БОЭЦИУС с наблюдательным устройством РНМК-0,5 (ГДР) в запаянном плоском стеклянном капилляре не удалось. Разложение продуктов наблюдалось при 220 °С.

раствора NaOH. Водный раствор трижды экстрагировали изобутанолом. Вытяжки объединяли, изобутанол отгоняли. Полученную в остатке однородную массу обрабатывали этиловым спиртом при кипячении с обратным холодильником. Выпавший после охлаждения осадок в виде белого порошка отфильтровывали и высушивали на воздухе.

В табл. 4 дана характеристика полученных продуктов. Строение их подтверждается ИК-спектрами (рис. 2). Наличие SO₃-группы определено по интенсивному поглощению при 1040 и 1190 см⁻¹, NH-группы — при 1590 см⁻¹.

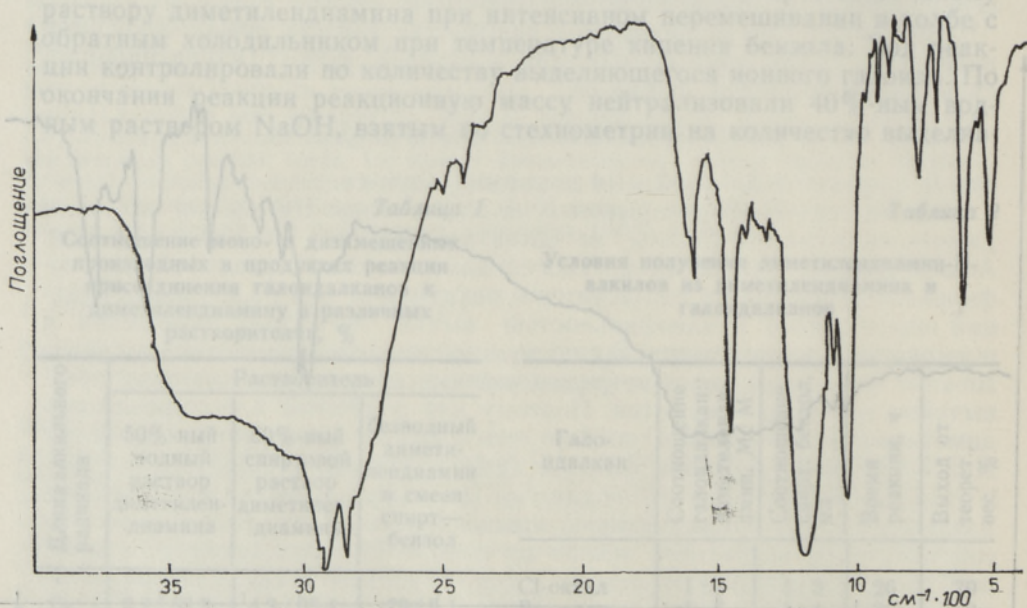


Рис. 2. ИК-спектр синтезированной натриевой соли диметилендиамин-N-додецил-N'-моно-2-гидроксипропансульфокислоты.

Выводы

1. Разработан новый способ селективного получения моноалкилпроизводных диметилендиамина.
2. Описан способ синтеза новых поверхностно-активных веществ типа натриевых солей диметилендиамин-N-алкил-N'-моно-2-гидроксипропансульфокислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кийк Х. Э., Кяспер Э. А. Натриевая соль N-сульфоацетилэтилендиамина для синтеза поверхностно-активных веществ. — Открытия, изобретения, 1984, № 46, авт. свид. СССР № 1129203.
2. Файнгольд С. И., Ройз Д. Б. Соли N-диметилендиамин-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты для синтеза моющих веществ. — Открытия, изобретения, 1985, № 2, авт. свид. СССР № 1134562.
3. Ройз Д. Б., Файнгольд С. И. Соли моноалкиламидодиметиленамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты в качестве пенообразователей. — Открытия, изобретения, 1985, № 6, авт. свид. СССР № 1139724.
4. Кийк Х. Э., Файнгольд С. И. Натриевые соли дизфиоров N-сульфоацетилэтилендиамин-N'-днуксусной кислоты в качестве смачивателей при изготовлении кинофотоматериалов. — Открытия, изобретения, 1985, № 33, авт. свид. СССР № 1177294.
5. Файнгольд С. И., Кууск А., Кийк Х. Э. Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ. Таллин, 1984.
6. Файнгольд С., Кууск А. Амфолитные поверхностно-активные вещества. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 210—220.
7. Общая органическая химия. Т. 3. Азотсодержащие соединения. М., 1982.
8. Матве Ж., Алле А. Принципы органического синтеза. М., 1962.
9. Parris, N., Weil, J. K., Zinfield, W. M. Soap-based detergent formulations. XII. Alternate syntheses of surface active sulfobetaines. — J. Amer. Oil Chem. Soc., 1976, 53, N 2, 60—63.
10. Файнгольд С. И., Лесмент Т. Н., Решетилов А. Н., Гордеева Е. А. Соли диметилендиамин-N-алкил-N'-моно-2-гидроксипропансульфокислоты в качестве ПАВ для диспергирования кальциевых и магниевых мыл и способ их получения. — Открытия, изобретения, 1986, № 9, авт. свид. СССР № 1216180.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/VII 1985
После переработки
26/XII 1985

Tatjana LESMENT, A. REŠETILOV

DIMETÜULENDIAMIIN-N-ALKÜÜL-N'-MONO-2-HÜDROKSÜPROPAANSULFOHAPPE NAATRIUMI SOOLADE KUI UUT TÜÜPI PINDAKTIIVSETE AINETE SÜNTEES

Artiklis on toodud uute pindaktiivsete ainete süntees. Reaktsiooni segu lahustajana kasutatud benseeni ja etüülalkoholi segu vahekorras 4:1 põhjustas dimetüülendiamiin-N-alküüli saagise märgatava kasvu ja lihtsustas selle eraldamist puhtal kujul. Pärast dimetüülendiamiin-N-alküülide reaktsiooni 3-kloor-2-hüdroksüpropaansulfohappe naatriumi soolaga eraldati dimetüülendiamiin-N-alküül-N'-mono-2-hüdroksüpropaansulfohappe naatriumi soolad, millel on pindaktiivsed omadused.

Tatyana LESMENT, A. RESHETILOV

SYNTHESIS OF SODIUM SALTS OF DIMETHYLENDIAMINE-N-ALKYL-N'-MONO-2-HYDROXYPROPANE SULFOACIDS AS NEW SURFACTANTS

Technique of the synthesis of new surfactants has been described. Application of benzene-ethanol mixture (4:1) as a reaction solvent increases the yield of pure dimethylenediamine-N-monoalkyls from 6 to 82%. The simplification of isolation of N-alkyldimethylenediamine has been achieved.

The further condensation of N-alkyldimethylenediamines with 3-chloro-2-hydroxypropane sulfoacid has given dimethylenediamine-N-alkyl-N'-mono-2-hydroxypropane sulfoacids which possess surface active properties.