

А. КУУСК, С. ФАЙНГОЛЬД

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ АЛКИЛЬНЫХ АКРИЛАТОВ

A. KUUSK, S. FAINGOLD. PINDAKTIIVSETE AINETE SÜNTEES SEKUNDAARSETEST ALKOOL-
AKRÜLAATIDEST

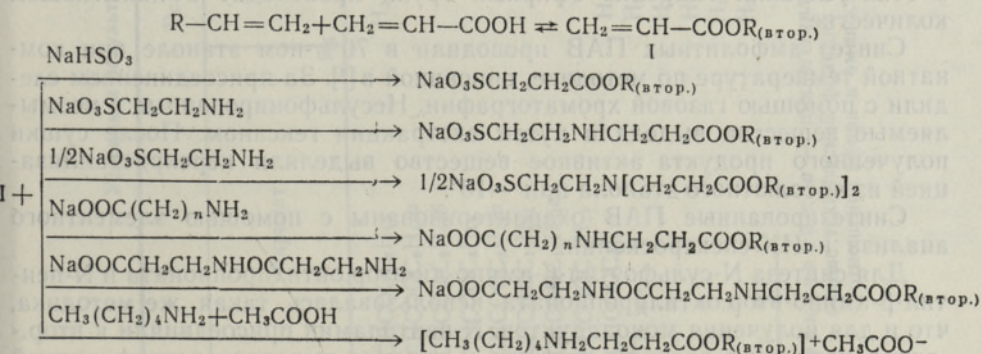
A. KUUSK, S. FAINGOLD. SYNTHESIS OF SURFACTANTS ON THE BASIS OF SECONDARY
ALKYL ACRYLATES

В настоящей статье представлены результаты исследования возможностей получения поверхностно-активных веществ (ПАВ) различных типов на основе вторичных акрилатов, синтезируемых путем кислотно-катализируемой этерификации акриловой кислоты недефицитными низкокипящими алкенами C_6-C_{12} [1].

Экспериментальная часть

На основе вторичных акрилатов, кроме известных β -сульфопропионатов, синтезируемых из жирных спиртов [2, 3], можно получить различные новые ПАВ. Нами разработана и предложена схема использования вторичных акрилатов, позволяющая синтезировать несколько гомологических рядов новых, главным образом амфолитных ПАВ (схема).

Синтез вторичных β -сульфопропионатов проводили при $100^\circ C$ аналогично присоединению бисульфита натрия к первичным акрилатам [3]. В качестве эталонного вещества для газохроматографического определения количеств непрореагировавшего эфира и жирного спирта, который может образоваться в результате гидролиза, добавляли небольшое коли-



где $R_{(втор.)}$ — вторичный алкильный радикал C_8-C_{12} ; R — алкил C_4-C_{10} ; n — 1, 3 и 6.

Синтез ПАВ на основе вторичных алкильных акрилатов

Таблица 1

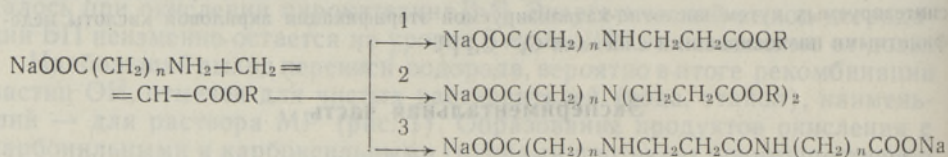
Результаты и условия синтеза β -сульфопропионатов

β -Сульфопропионат	Время реакции, ч	Выход, мол. %	Несульфонируемые вещества	
			Исходный эфир, мол. %	Спирт, мол. %
Втор.гексиловый β -сульфопропионат	7	81,0	16,9	2,1
Втор.октиловый β -сульфопропионат	7	76,0	21,3	2,7
Втор.дециловый β -сульфопропионат	7,5	75,8	22,0	2,2

чество *n*-ундекана, *n*-тетрадекана, дифенила или другого инертного вещества (табл. 1).

β -Сульфопропионаты выделяли известными методами экстракции и кристаллизации [3].

На основе изучения реакции присоединения натриевых солей таурина и аминокислот к вторичным акрилатам в целях получения амфолитных ПАВ установлено, что реакция в спирто-водном растворе может протекать в трех основных направлениях:



Целевым продуктом процесса в случае применения в качестве аддукта аминокислот является *N*-карбоксиялкил- β -амино-втор.алкилпропионат (направление 1). Основными побочными реакциями служат присоединение к моноаддукту второй молекулы акрилата (направление 2) и аммонолиз эфирной группы (направление 3). Подавление побочных реакций и максимальный выход моноаддукта обеспечиваются эквимолекулярностью реагирующих веществ (для предотвращения возникновения свободной NaOH аминсоединения брали примерно с 0,1%-ным избытком), и возможно низкой температурой реакции (не выше 20–25°). В этих условиях гидролиз эфирных групп происходит в наименьшем количестве.

Синтез амфолитных ПАВ проводили в 70%-ном этаноле при комнатной температуре по методике, описанной в [4]. За присоединением следили с помощью газовой хроматографии. Несульфонируемые и неомыляемые вещества выделяли путем экстракции гексаном. После сушки полученного продукта активное вещество выделяли перекристаллизацией из абсолютного этанола при –10°.

Синтезированные ПАВ охарактеризованы с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Для синтеза *N*-сульфоэтил- β -имино-ди-втор.октилпропионата и *N*-пентил- β -амино-втор.октилпропионата использовалась такая же методика, что и для получения моноаддуктов. *N*-пентиламин присоединяли к втор.-октилакрилату в растворе этанола и продукт выделяли ректификацией (132–135°; 2,5 мм рт. ст.). Нейтрализацию с образованием четвертичной аммонийной соли осуществляли ледяной уксусной кислотой.

Таблица 2

Условия и результаты синтеза амфолитных и катионактивных ПАВ на основе вторичных акрилатов

Акрилат	Реагент	Присоединяемое аминосоединение	Концентрация амина в этан- оле, г-экв/л	Время реак- ции, ч	Темпе- ратура реакции, °С	Продукты, мол. %	
						Актив- ное ве- щество	Несульфониран- ные или неомы- ляемые вещества
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_6\text{H}_{13}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$		2,13	4,5	20	97,5	0,3
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_8\text{H}_{11}\alpha$	То же		2,08	5,5	20	97,8	—
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17}\beta$	"		2,01	5,0	20	96,6	—
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17}$	"		2,01	5,0	23,5	97,0	—
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17}\delta$	"		1,98	6,0	20	95,6	0,5
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_{10}\text{H}_{21}$	"		1,98	5,0	35	96,4	1,1
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_{10}\text{H}_{21}\epsilon$	"		1,98	6,0	25	96,5	0,2
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_{12}\text{H}_{25}$	"		2,08	5,0	20	95,8	1,5
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COONa}$		2,01	4,5	20	97,2	—
То же	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{COONa}$		2,01	10,0	20	96,0	0,8
"	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COONa}$		2,01	5,0	17	97,0	—
"	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{COONa}$		2,01	7,0	20	94,7	—
"	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$		1,98	5,0	23,5	94,4	0,5
"	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	δ	1,98	10,0	20	85,5	4,9

Примечание: *a* — циклогексильный акрилат, *b* — первичный октиловый акрилат, δ — эфир синтезирован из 2-октена [4], ϵ — эфир на основе технической фракции олефинов с т. кип. 160—180°, содержащий в главном образце втор.дециловой акрилат [4], δ — молярное соотношение эфира и аминсоединения равно 2 : 1, в остальных синтезах — 1 : 1.

Результаты синтеза (табл. 2) свидетельствуют о том, что присоединение Na-солей таурина и аминокислот к акрилатам в спирто-водном растворе проходит с высокими выходами и с большой скоростью. Обычно к концу прибавления эфира уже 80—90% его расходовалось. С ростом молекулярного веса акрилатов выходы продуктов снижаются незначительно. Образование жирного спирта можно объяснить гидролизом и аммонолизом продуктов реакции.

Выводы

1. На основе вторичных акрилатов синтезировано 17 новых ПАВ анионоактивного, катионоактивного и амфолитного типов.
2. Используемый способ синтеза амфолитных ПАВ типа N-производных β -амино-втор.алкилпропионатов обеспечивает почти количественные выходы продуктов. В целях уменьшения побочных реакций процесс необходимо вести при низкой температуре (не более 20—25°) и при избытке аминсоединения (около 0,1%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кууск А., Файнгольд С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 312 (1973).
2. Димитров Д. И., Калинкова И. П., Цветков Т. Д., Табакова Д. С., Химия и индустрия (Болг.), 45, 9—14 (1973).
3. Смирнов О. К., Леви Л. М., Авербах К. О., Кочнева С. Н., Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинемат., 8, 321 (1962).
4. Кууск А., Синтез и свойства амфолитных поверхностно-активных веществ на основе акриловой кислоты и алкенов. Канд. дис., Таллин, 1974, с. 96.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/II 1975