

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 2,7-ДИАЛКИЛ-2,7-ДИОКСИ- МЕТИЛ-1,8-ДИОКСИ-4-ОКТЕНОВ

М. Г. АРЗУМАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1988

Синтезированы и исследованы поверхностно-активные свойства эфиров из 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октенов и хлорангидрида пальмитиновой кислоты в различных мольных соотношениях.

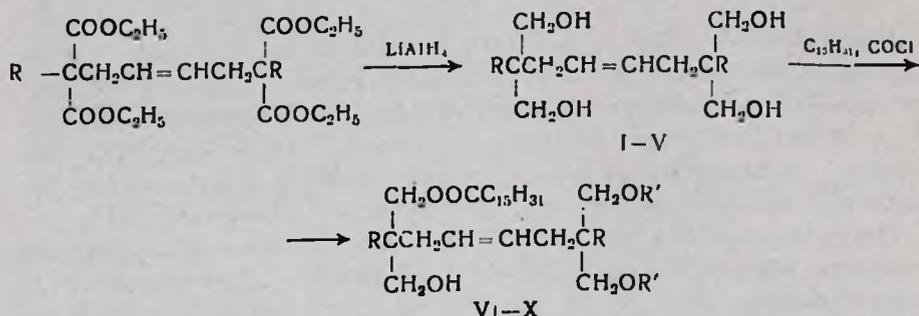
Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Многоатомные спирты и сложные эфиры на их основе нашли широкое применение в качестве различных ПАВ [1], в клеевых композициях [2], в различных низкотемпературных пластичных смазках [3], в антикоррозионных составах [4]. На их основе получают композиции, используемые для формования изделий с улучшенной механической прочностью, твердостью и ударной вязкостью [5].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению поверхностной активности моно- и трипальмитинатов 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октенов (VI—X) на границе раздела фаз бензол/вода методом максимального давления в пузырьках на приборе Ребиндера [6] при $25 \pm 0,1^\circ$. На основании полученных данных по графику зависимости межфазного натяжения от логарифма концентрации веществ [7] определялись критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и $\delta_{\text{ККМ}}$ (табл.). Установлено, что эти соединения значительно снижают δ (в их отсутствие оно равно $34,1 \text{ дин/см}$) в зависимости от углеводородного радикала и от количества сложноэфирных групп. Увеличение боковой цепи (VI—X) и числа сложноэфирных групп (VI, VII и IX, X) приводит к увеличению $\delta_{\text{ККМ}}$, т. е. к уменьшению поверхностной активности. Соответственно происходит и изменение ККМ. Сравнение веществ с различным числом сложноэфирных групп (при одинаковых боковых заместителях VI и IX, VII и X) показывает, что увеличение их числа приводит к уменьшению поверхностной активности и ККМ. Изученные соединения в воде при температуре эксперимента практически не растворяются. Однако при адсорбции на границе раздела фаз происходит увеличение концентрации вещества, т. е. имеет место положительная адсорбция, приводящая к уменьшению δ . С повышением гидрофобности веществ (удлинение боковой цепи, увеличение числа сложноэфирных групп) становится термодинамически более невыгодным переход органических молекул из объема бензольного раствора на границу раздела фаз, вследствие чего их поверхностная активность уменьшается. При достижении максимального значения адсорбции дальнейшее увеличение концентрации вещества ведет к образованию мицелл в объеме

раствора. Приведенные значения ККМ показывают, что с повышением гидрофобности молекул изучаемых веществ ККМ уменьшается, что соответствует теоретическим предпосылкам.

Таким образом, изученные соединения являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами. Установлено, что они плохо стабилизируют эмульсию типа в/м и их нецелесообразно использовать в этих целях, их можно рекомендовать в качестве солюбилизующих агентов или веществ, снижающих межфазное натяжение. Вышеуказанные сложные эфиры синтезированы из ранее полученных диэтиловых эфиров, 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтокси-4-октен-1,8-диовых кислот [8] с последующим восстановлением алюмогидридом лития в соответствующие тетролы I—V. Последние взаимодействием с хлорангидридом пальмитиновой кислоты при мольном соотношении 1:1 и 1:3 образуют целевые сложные эфиры VI—X.



I R=CH₃; II R=C₂H₅; III R=C₃H₇; IV R=C₄H₉; V R=C₅H₁₁;
 VI R=C₂H₅, R'=H; VII R=C₃H₇, R'=H; VIII R=C₅H₁₁, R'=H;
 IX R=C₂H₅, R'=C₁₅H₃₁CO; X R=C₃H₇, R'=C₁₅H₃₁CO.

Моноэфиры представляют собой высококипящие, очень вязкие жидкости, а триэфиры—кристаллические продукты. Строение полученных соединений доказано данными ИК и ПМР спектроскопии, чистота проверена методом ТСХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, спектры ПМР—в CCl₄ на спектрометре «Tesla BS 497» с рабочей частотой 100 МГц (внутренний стандарт—ГМДС). Масс-спектры сняты на МХ-1320 с использованием прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах этанол:хлороформ, 1:2 (А), бензол:четырёххлористый углерод:этанол, 2:1:1 (Б), бензол:ацетон, 4:1 (В). Проявитель—пары йода.

2,7-Диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октены (I—V). В реакционную колбу помещают раствор 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 50 мл абс. эфира и при постоянном перемешивании медленно прибавляют раствор 0,04 моля соответствующего диэтилового эфира, 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтокси-4-октен-1,8-диовой кислоты в 30 мл абс. эфира. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 2 ч при перемешивании, охлаждают ледяной водой и прибавляют по каплям ле-

дьяную воду до прекращения выделения водорода. Для полного растворения осадка гидроокиси алюминия приливают 220 мл 10% серной кислоты. Оставшийся осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из дихлорэтана. Получают вещество, выход в %, т. пл. в °С: I, 77, 104—06; II, 81, 110; III, 80, 114; V, 79, 124—26. Для соединения IV—т. кип. 275—78°/3 мм, d_4^{20} 0,9942, n_D^{20} 1,4890, выход 79%.

ИК спектр соединения III, ν , cm^{-1} : 3400—3350 (ОН). ПМР спектр соединения III, δ , м. д.: 0,9 иск. т. (6H, 2CH₃), 1,1 уш. с. (8H, 2CH₂CH₂CH₃), 2,0 м (4H, 2CH₂CH=), 2,9 с (4H, 4ОН), 3,5 с (8H, 4CH₂CH), 5,18 н. м (2H, CH=), R_f 0,63 (A).

Моно- и трипальмитинаты 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октенов (VI—X). К бензольному раствору 0,01 моля тетрала II или III прибавляют 8,3 г (0,03 моля) хлорангидрида пальмитиновой кислоты, полученного по методу [9], нагревают 8 ч. После упаривания растворителя образовавшиеся трипальмитинаты IX и X перекристаллизовывают из диоксиана.

Аналогично из 0,01 моля соединений II, III или V и 0,01 моля хлорангидрида пальмитиновой кислоты получают монопальмитинаты VI—VIII, которые очищают фракционированием в вакууме. Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Сложные эфиры VI—X

№	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Брутто-формула	R_f	ККМ, 10 ⁻³ моль/л	$\delta_{ККМ}$ дин/см
VI	49	207—210/2	—	0,9563	1,4730	C ₃₀ H ₅₈ O ₅	0,57	2,0	10
VII	51	225—228/2	—	0,9527	1,4750	C ₃₂ H ₆₂ O ₅	0,53	1,9	11
VIII	51	238—240/2	—	0,9454	1,4800	C ₃₆ H ₇₀ O ₅	0,59	1,2	22
IX	50	—	52—54	—	—	C ₈₂ H ₁₁₈ O ₇	0,63	0,035	14
X	50	—	50—52	—	—	C ₈₄ H ₁₂₂ O ₇	0,61	0,014	15

ИК спектр соединения IX, ν , cm^{-1} : 1740 (COO), 3400—3200 (ОН). ПМР спектр соединения IX, δ , м. д.: 0,9 иск. т (15H, 5CH₃), 1,3 ш. с (86H, 43CH₂), 2,0—2,3 м (10H, 5CH₂), 3,92 ш. с (6H, 3CH₂OCO), 5,4 н. м (2H, 2CH=). ПМР спектр соединения VIII, δ , м. д.: 0,9 иск. т (9H, 3CH₃), 1,2 ш. с (44H, 22CH₂), 2—2,3 м (6H, 3CH₂), 3,4 ш. с (6H, 3CH₂O), 4,0 ш. с (2H, CH₂OCO), 5,5 м (2H, 2CH=).

ՄԱԿԵՐԵՍԱՑԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 2,7-ԴԻԱԼԿԻԼ-2,7-ԴԻՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-1,8-ԴԻՕՔՍԻ-4-ՕԿՏԵՆՆԵՐԻ ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ

Մ. Հ. ԱՐՁՈՒՄԱՆՅԱՆ, Թ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Հ. ՀԱՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Սինթեզված են մակերեսային ակտիվ էսթերներ 2,7-դիալկիլ-2,7-դիօքսիմեթիլ-1,8-դիօքսի-4-օկտենների և պալմիտինաթթվի ընդհանուր հիդրոլիզի փոխազդեցությամբ տարրեր մոլային հարաբերություններով:

SYNTHESIS OF SURFACTANTS ON THE BASIS OF
2,7-DIALKYL-2,7-DIOXYMETHYL-1,8-DIOXY-4-OCTENE

M. H. ARZOUMANIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, A. H. HAKHNAZARIAN
and A. A. AVETISSIAN

Surface active esters on the basis of 2,7-dioxyethyl-1,8-dioxy-4-octenes and chloroanhydride of palmitinic acid put in different molar ratio have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абрамзон А. А., Гаевой Г. Г. — Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л., Химия, 1979, с. 319.
2. Авт. свид. 821482 (1981), СССР/Ерицяն Н. П., Давтян Л. Г., Марашлян Ж. С., Мовсисян Э. А., Карганян С. Г., Ерицяն М. Л., Габриелян С. М. — РЖХ, 1982, 1Т359П.
3. Пат. 144071 (1979), ГДР/Abel Wulf-Dietrich, Lormenn Friedrich, Ewers Hans-Filster — РЖХ, 1982, 1П299П.
4. Пат. 57—55997 (1982), Япония/Томоэ Юко, Комацуэваки Сигэки, Ито Ясуси, Каваути Йосинобу — РЖХ, 1983, 7П312П.
5. Пат. 57—23709 (1982), Япония/Савада Хидэо, Катани Мотохару. — РЖХ, 1984, 7Т1092.
6. Айвазов Б. В. — Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., Высшая школа, 1973, с. 19.
7. Маркина Э. Н., Цикурина Н. Н., Задымова Н. М., Бовкун О. П., Роскете Э., Макаров К. Н., Гервиц Л. Л. — Колл. ж., 1985, т. 47, № 1, с. 63.
8. Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 35.
9. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г., Фангхенель Э. — Органикум. М., Мир, 1979, т. 2, с. 103.