

ЛИТЕРАТУРА

1. Овсепян С. А., Гюламирян Ш. Г., Хачатрян Р. А., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1989, т. 59, с. 480.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 54—58 (1991 г.)

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-AКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XIV. ХЛОРИСТЫЕ СОЛИ АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕ- ТИЛ(5-МЕТИЛ-2,4-ГЕКСАДИЕНИЛ)АММОНИЯ

А. В. БАБАХАНИЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, А. Б. САРГСЯН,
Дж. Д. ГРИГОРЯН и Л. Г. ГРИГОРЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 28 II 1990

Взаимодействием 1-N,N-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиена с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты синтезированы хлористые соли алкилоксикарбонилметилдиметил(5-метил-2,4-гексадиенил)аммония, представляющие интерес в качестве поверхностно-активных мономеров. Изучены некоторые коллоидно-химические свойства синтезированных соединений. Показано, что они являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами и установлена их бактерицидная активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

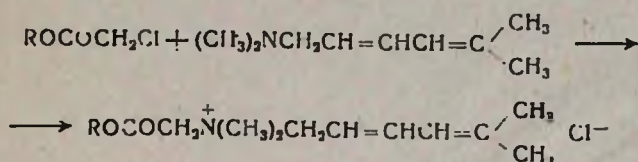
Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Практический интерес к поверхностно-активным четвертичным аммониевым соединениям (ЧАС) обусловлен комплексом полезных свойств, проявляемых ими в зависимости от химического строения. В частности, нами установлена антимикробная активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов ненасыщенных поверхностно-активных ЧАС, синтезированных на основе сопряженных 1,3-диенов [1—3]. Было показано, что изученные соединения являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) и изменение величины поверхностной активности находится в зависимости от химического строения ЧАС [4, 5].

Весьма перспективным направлением для решения целого ряда проблем теоретической и практической химии, биологии, медицины является синтез поверхностно-активных мономеров (ПАМ) с различной активностью полимеризующейся группы [6]. Учитывая эффективность ненасыщенных поверхностно-активных ЧАС в качестве антимикробных средств, ингибиторов коррозии металлов, эмульгаторов и с целью получения новых ПАМ, обладающих бактерицидными и ингибиторными свойствами, в настоящей работе описан синтез ЧАС, содержащих наряду с обеспечивающим поверхностную активность гидрофобным радикалом 5-метил-2,4-гексадиенильную группу, и изучены их некоторые коллоидно-химические свойства.

Известно, что 1-хлор-5-метил-2,4-гексадиен [7, 8] гладко реагирует с диметиламином, образуя с высокой регио- и стереоселективностью продукты нормального замещения [9].

Взаимодействием эквимолекулярных количеств 1-N,N-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиена с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты при комнатной температуре синтезированы соответствующие ЧАС I—VI (табл.).



I. R = C₆H₁₃, II. R = C₇H₁₅, III. R = C₈H₁₇, IV. R = C₉H₁₉, V. R = C₁₀H₂₁, VI. R = C₁₂H₂₅.

Синтезированные соли представляют собой растворимые в воде воскообразные гигроскопичные вещества. Строение ЧАС подтверждено ИК и ПМР спектрами.

Таблица

Константы и некоторые коллоидные характеристики синтезированных соединений формулы $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCOR}]^+\text{Cl}^-$

Соединение	R	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		ККМ · 10 ³ , кмоль/м ³	σ _{ККМ} · 10 ³ , н/м	G, нм ² /кмоль
			N	Cl ⁻	N	Cl ⁻			
I	C ₆ H ₁₃	71	4,72	10,97	4,41	11,15			
II	C ₇ H ₁₅	66	4,34	10,35	4,22	10,68	4,66	32,5	8,3
III	C ₈ H ₁₇	65	4,04	10,25	4,05	10,25	3,23	32,0	12,1
IV	C ₉ H ₁₉	71	3,95	9,64	3,89	9,85	1,94	31,5	20,4
V	C ₁₀ H ₂₁	64	3,63	9,46	3,75	9,48	0,92	31,0	43,5
VI	C ₁₂ H ₂₅	79	3,65	9,03	3,48	8,82	0,18	29,5	225,0

Поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в пузырьке на приборе Ребиндера [10] при температуре 30 ± 0,1°. Исследования показали, что изученные ЧАС значительно снижают поверхностное натяжение (σ) на границе раздела фаз водный раствор/воздух (рис.). Из зависимости σ = f(lnC) определяли критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), а по формуле (1) рассчитывали поверхностную активность (G):

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}, \quad (1)$$

где σ₀ — поверхностное натяжение в отсутствие ЧАС, σ_{ККМ} — поверхностное натяжение при ККМ, значения которых приведены в таблице.

Из данных таблицы и рисунка следует, что с увеличением числа углеродных атомов (n) в алкильном радикале молекул ЧАС, как и следовало ожидать, σ, G и ККМ уменьшаются. Для гомологических рядов ПАВ связь между G и n устанавливается правилом Дюкло-

Траубе, согласно которому, G возрастает приблизительно в 3,2 раза при удлинении углеводородной цепи на одну метиленовую группу. Однако данные, приведенные в таблице, показывают, что полученная зависимость не подчиняется этому правилу. Зависимость между ККМ и n выражается уравнением (2), характерным для мицеллообразующих ПАВ [10].

$$\lg \text{ККМ} = A - Bn \quad (2)$$

Таким образом, синтезированные ЧАС являются мицеллообразующими ПАВ.

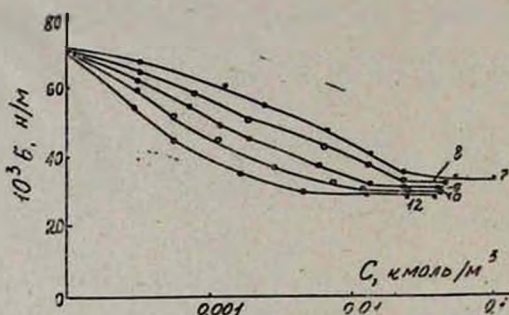


Рис. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ЧАС. Номера кривых соответствуют числу углеродных атомов в алкильном радикале соединений.

В результате проведенных исследований по изучению бактерицидных свойств синтезированных ЧАС установлена их эффективность в отношении кишечной палочки (штамм 1257) и золотистого стафилококка (штамм 906).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на спектрометре «Varian T-60». Растворитель—дейтерохлороформ, внутренний стандарт—тетраметилсилан. Исходный 1-N,N-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиен синтезирован согласно [9].

Гексилоксикарбонилметилдиметил(5-метил-2,4-гексадиенил)аммоний хлорид. Смесь 2,8 г (0,02 моля) 1-N,N-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиена и 3,6 г (0,02 моля) гексилового эфира монохлоруксусной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение 3—4 суток. Образовавшуюся соль промывают абс. эфиром, фильтруют и высушивают в эксикаторе. Получено 4,5 г (71%) соединения I (табл.).

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$), 1655, 1620 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) ПМР спектр, δ , м. д.: 0,8—1,8 [11H, м, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$]; 1,9 [6H, уш. с, $(\text{CH}_3)_2$]; 3,62 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 4,23 (2H, т, OCH_2); 4,7 (2H, д, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$);

4,8 (2H, с, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 5,3—6,1 (2H, м, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}$ и $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$); 6,95 (1H, д. д. $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$). Аналогично получены соединения II—VI (табл.).

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՉՀԱԳԵՑԱԾ
ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XIV. ԱԿԻԼՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՄԵԹԻԼԴԻՄԵԹԻԼ(5-ՄԵԹԻԼ-2,4-ՀԵՔՍԱԴԻԵՆԻԼ)
ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Հ. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Ջ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

1-N,N-Դիմեթիլամինո-5-մեթիլ-2,4-հեքսադիենի և մոնոքլորքացախա-
թթվի ալկիլեթերների փոխադրեցումբյամբ սինթեզվել են ալկիլօքսիկարբո-
նիլմեթիլդիմեթիլ (5-մեթիլ-2,4-հեքսադիենիլ)ամոնիումի քլորիդներ, որոնք
հետաքրքրություն են ներկայացնում որպես մակերեսային ակտիվ մոնոմեր-
ներ, Ուսումնասիրված են սինթեզված միացությունների որոշ կոլոիդ-քիմիա-
կան հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ նրանք հանդիսանում են միցելագոյացնող մակերե-
սային ակտիվ նյութեր և հաստատված է նրանց բակտերիցիդ ակտիվություն-
ներ գրամդրական և գրամբացասական միկրոօրգանիզմների նկատմամբ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED
SURFACE—ACTIVE QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS

XIV. ALKYL OXYCARBONYLMETHYLDIMETHYL(5-METHYL-2,4-HEXADIENYL)-
AMMONIUM CHLORIDES

A. V. BABAKHANIAN, R. S. HARUTYUNIAN, H. B. SARGSIAN,
J. D. GRIGORIAN and L. G. GRIGORIAN

By the reaction of 1-N,N-dimethylamino-5-methyl-2,4-hexadiene
with alkyl monochloroacetates alkyl oxycarbonylmethyl-dimethyl(5-methyl-
2,4-hexadienyl)ammonium chlorides have been obtained, the latter are
the matter of interest as the surface-active monomers. Some chemical
and colloidal properties of the synthesised compounds have been inves-
tigated. It has been shown their micell-originating properties as well as
their bactericidic activity in respect of both grampositive and gramne-
gative microorganisms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян Ж. Р., Соколова Н. Ф., Акопян Г. С., Бабаханян А. В. — Актуальные вопросы краевой инфекционной патологии. Ереван, 1988, в. 8, с. 21.
2. Бабалян Ж. Р., Бабаханян А. В. — Тезисы докл. 3-й Республик. конф. аспирантов АрмССР. Ереван, 1989, ч. 2, с. 19.
3. Бабаханян А. В., Бабалян Ж. Р., Акопян Г. С. — Биол. ж., Армении, 1987, т. 40, № 4, с. 328.
4. Арутюнян Р. С., Бабаханян А. В., Пирумян Г. П., Бабалян В. О. — Колл. ж., 1988, т. 50, № 5, с. 979.
5. Бабаханян А. В., Кауас Х., Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М. — Тезисы докладов семинара-совещания «Потребители-производители органических реактивов». Ереван, 1989, с. 28.
6. Егоров В. В., Зубов В. П. — Усп. хим., 1987, т. 56, в. 12, с. 2076.
7. Назаров И. Н., Фишер Л. Б. — Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 3, с. 311.
8. Bates E. B., Jones E. R. H., Whitting M. C. — J. Chem. Soc., 1951, p. 1854.
9. Паносян Г. А., Саргсян А. Б., Григорян Л. Г., Вардапетян С. К., Бадалян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 111.
10. Практикум по коллоидной химии/под ред. Р. Э. Неймана, М., Высшая школа, 1972, с. 115, 126.