

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИСТЫХ
СОЛЕЙ АЛКОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ
(4-П-ХЛОРФЕНИЛОКСИБУТИН-2-ИЛ)АММОНИЯ**

А. В. БАБАХАНЫ, С. А. ОВАКИМЯН и Р. С. АРУТЮНЯН

Армянский государственный педагогический университет
им. Х.Абовяна, Ереван

Ереванский государственный университет

Поступило 7 V 2001

Синтезирован ряд хлористых солей алкоксикарбонилметилдиметил(4-п-хлорфенилоксибу-
тин-2-ил)аммония и изучены их некоторые коллоидно-химические свойства. Установлено, что
указанные соединения являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами,
обладающими пеноустойчивым, стабилизирующим эмульсию типа масло/вода свойствами и
антимикробной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных
микроорганизмов.

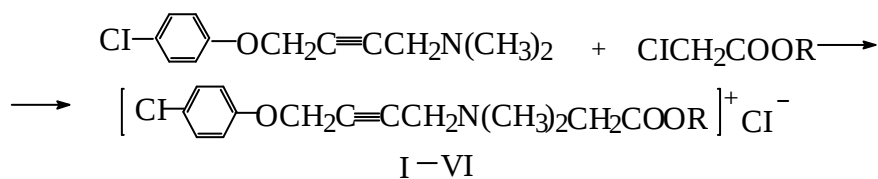
Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок. 12.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соединения (ЧАС),
содержащие наряду с гидрофобным радикалом функционально замещенную буте-
нильную группу, являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществ-
ами (ПАВ) [1-3] и проявляют антимикробные свойства [3,4]. Выявлено также, что
ЧАС с бутин-2-ильной группой и их композиции с пероксидом водорода обладают
бактерицидным действием в отношении грамположительных и грамотрицательных
микроорганизмов [5].

Учитывая антимикробную активность поверхностно-активных ЧАС с арилок-
сибутенильной группой [6], представляло интерес синтезировать и исследовать
ЧАС, содержащих гидрофобный алкоксикарбонилметильный радикал и арилок-
сибутинильную группу.

В настоящей работе приведены результаты синтеза и изучения некоторых коллоид-
но-химических свойств ЧАС, содержащих 4-п-хлорфенилоксибути-2-ильную груп-
пу. Указанные соединения (I-VI) синтезированы взаимодействием 1-диметиламино-
(4-п-хлорфенилоксибути-2) [6] с соответствующими алкиловыми эфирами монох-

лоруксусной кислоты в эквимольных количествах при комнатной температуре (табл. 1):



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

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) синтезированных ЧАС и поверхностные характеристики на границе раздела фаз воздух/водный раствор определены из изотерм поверхностного натяжения и удельной электропроводности водных растворов соединений I-VI, измеренных при температуре 323±0,1 К согласно [7]. На рис. 1 приведены изотермы поверхностного натяжения (σ) на границе раздела фаз воздух/водный раствор ЧАС. Полученные результаты свидетельствуют, что синтезированные соединения I-VI являются мицеллообразующими ПАВ. С удлинением алкильного радикала в сложноэфирной группе поверхностная активность (G) и величина предельной адсорбции (Γ) увеличиваются, а площадь, приходящаяся на одну молекулу ЧАС в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (S), и поверхностное натяжение (σ) уменьшаются (табл. 1).

Из полученных данных следует, что изменение G в изученном ряду ЧАС отклоняется от правила Дюкло-Траубе, что часто наблюдается для коллоидных ПАВ [8]. Из зависимости lgC_{Δδ}=f(n) [7] (n-число атомов углерода в алкильном радикале) графически определены адсорбционный потенциал для одного моля метиленовых групп (N_{Δφ}), где N – число Авогадро, а по значениям поверхностной активности (G) по формуле lnG_{n+1}/lnG_n=-ΔW/RT [7] рассчитано изменение работы адсорбции (ΔW) для одной метиленовой группы (ΔW=-N_{Δφ}). Совпадение значений N_{Δφ} и ΔW удовлетворительно (табл.1) и согласуется с литературными данными для коллоидных ПАВ [1,8,9].

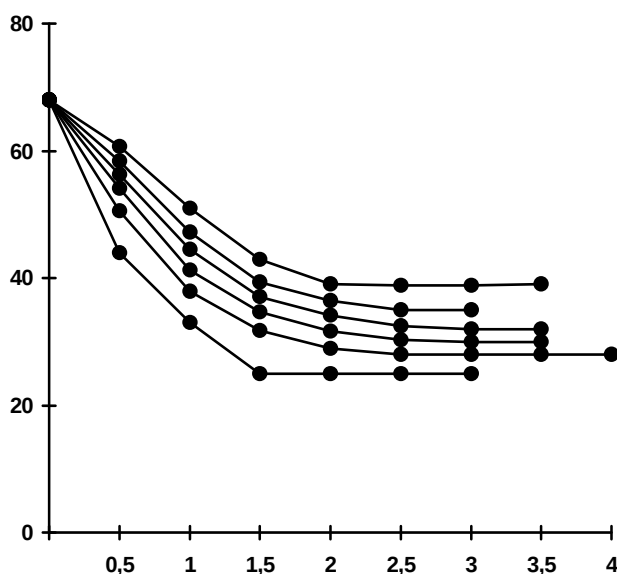


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ЧАС ((VI (номера кривых соответствуют числу атомов углерода в алкильном радикале). $T=323\text{K}$.

Как и следовало ожидать, в гомологическом ряду ЧАС с удлинением алкильного радикала ККМ закономерно уменьшается (табл. 1), и эта зависимость описывается известным уравнением

$$\ln \text{ККМ} = A - Bn,$$

где A и B – постоянные, значения которых ($A=2,0 \text{ кмоль/м}^3$, $B=0,1$) определены графически [$\ln \text{ККМ}=f(n)$] и расчетным путем [3,8].

Установлено также, что с удлинением алкильного радикала (R) свободная энергия мицеллообразования (ΔG) уменьшается, а ее величины для одного атома углерода, определенные расчетным путем (ΔG_1) и графически ($\Delta G_1'$) [3], практически совпадают и не зависят от R , что наблюдалось нами ранее [3].

Учитывая то обстоятельство, что на мицеллообразование значительно влияют неорганические и органические добавки, нами изучено влияние ряда спиртов (метанол, этанол, н-бутанол и н-гексанол) и солей (KCl , K_2CO_3) на ККМ при $T=323\pm 0,1 \text{ K}$. На рис. 2 приведены кривые зависимости ККМ ЧАС VI от концентрации указанных спиртов, при этом выявлено, что метанол увеличивает, этанол практически не влияет, а бутанол и гексанол уменьшают ККМ. Нами установлено также, что соли уменьшают ККМ (при концентрации KCl и K_2CO_3 $0,1 \text{ кмоль/м}^3$ ККМ равна $0,3 \cdot 10^{-3}$ и $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$, соответственно). Аналогичная зависимость ККМ от концентрации, природы спиртов и солей нами установлена и для других ненасыщенных ЧАС [3].

Таблица 1

Константы, коллоидные и термодинамические характеристики синтезированных ЧАС I-VI

G – поверхностная активность, Γ – величина предельной адсорбции, S – площадь приходящаяся на одну молекулу ЧАС в адсорбционном слое. $N_{\Delta\phi}$ и ΔW – работа адсорбции, ККМ – критическая концентрация мицеллообразования, $\sigma_{\text{ККМ}}$ – поверхностное натяжение при ККМ. G – свободная энергия мицеллообразования, ΔG_1 и $\Delta G'_1$ – свободная энергия мицеллообразования, приходящаяся на 1 атом углерода, определенная расчетным путем и графически.

Соединение	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		$T_{\text{пл}}$, °C	G , $\frac{\text{нм}^2}{\text{кмо ль}}$	$\Gamma \cdot 10^9$, $\frac{\text{кмо ль}}{\text{м}^2}$	$S \cdot 10^{19}$, м^2	$N_{\Delta\phi}$, $\frac{\text{кдж}}{\text{моль}}$	$-\Delta W$, $\frac{\text{кдж}}{\text{моль}}$	ККМ $\cdot 10^3$, $\frac{\text{кмо ль}}{\text{м}^3}$	$\sigma_{\text{ККМ}}$, $\frac{\text{н}}{\text{м}}$	$-\Delta G$, $\frac{\text{кдж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{(1)}$, $\frac{\text{кдж}}{\text{моль}}$	$\Delta G'_{(1)}$, $\frac{\text{кдж}}{\text{моль}}$
		N	Cl ⁻	N	Cl ⁻											
I	85	3,59	9,03	3,48	8,81	129 – 130	6,5	2,4	6,9	1,8	1,6	2,48	37	26,8	0,5	0,6
II	83	3,46	8,34	3,36	8,51	123 – 124	12	2,7	6,0	1,8	1,8	1,91	35	27,5	0,5	0,6
III	80	3,66	8,27	3,25	8,24	122 – 123	24	2,9	5,7	1,8	1,8	1,55	33	28,1	0,5	0,6
IV	82	3,20	7,66	3,15	7,98	121 – 122	48	3,1	5,3	1,8	1,8	1,30	30	28,6	0,5	0,6
V	81	3,33	7,81	3,06	7,73	120 – 121	96	3,3	5,1	1,8	1,8	1,09	29	29,0	0,5	0,6
VI	79	3,05	7,12	2,88	7,29	117 – 118	185	3,6	4,6	1,8	1,8	0,80	25	29,7	0,5	0,6

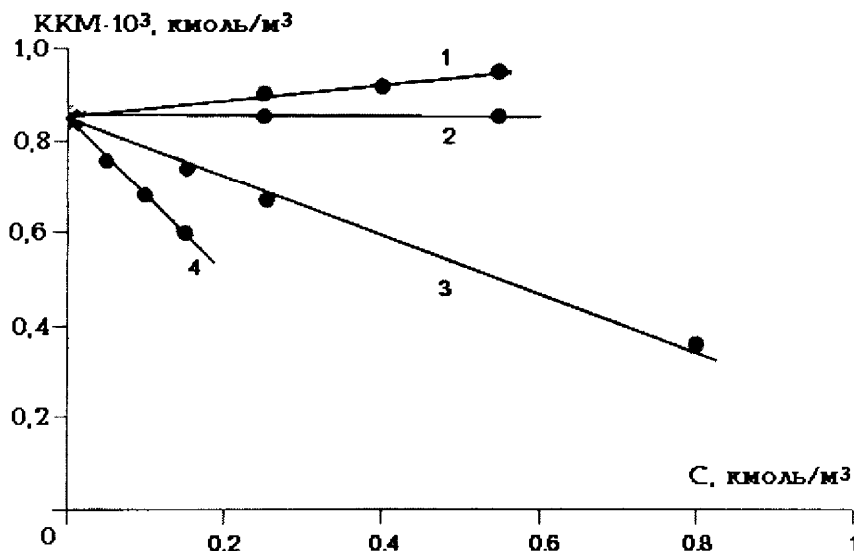


Рис. 2 Кривые зависимости ККМ (ЧАС VI) от концентрации спиртов: (1) метанол, (2) этанол, (3) н-бутанол, (4) н-гексанол $T=323\text{K}$.

Влияние температуры на ККМ, в основном, зависит от природы и строения молекул ПАВ [7, 8, 11]. Следует отметить, что отсутствует определенная зависимость ККМ от температуры. Проведенные исследования показали, что с повышением температуры в интервале $323\div 343\text{ K}$ ККМ практически не изменяется.

Определены также величина площади предельной эмульсии S_{∞} (площадь эмульсии, которую может стабилизировать данное ПАВ) [10] и время полураспада эмульсии стирол/вода, стабилизированной данным ЧАС (табл.2). Расчеты S_{∞} проводились при концентрации ЧАС $5 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$ (для 1 л раствора при объемном соотношении фаз $V_{\text{H}_2\text{O}}: V_{\text{орг.}}=2:1$). С удлинением алкильного радикала (R) S_{∞} уменьшается, однако за счет уменьшения при этом ККМ и (стабильность эмульсии увеличивается (табл.2). Таким образом, исследованные ЧАС можно рекомендовать в качестве стабилизаторов эмульсий типа масло/вода.

Одной из важных характеристик ПАВ, имеющих практическое значение, является устойчивость и кратность пены [8]. Пенообразующую способность оценивали определением пеноустойчивости водных растворов ЧАС, определяя отношение высоты столба пены через 5 мин после образования к начальной высоте [11]. Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что с ростом R устойчивость пены увеличивается, а изменение кратности не существенно, и можно заключить, что синтезированные ЧАС являются хорошими пенообразующими агентами.

Необходимо также отметить, что ЧАС I-VI обладают бактерицидным действием в отношении кишечной палочки (штамм 1257) и золотистого стафилококка (штамм 906) [12].

Таблица 2

Время полураспада($\tau_{1/2}$) эмульсии стирол/водный раствор ЧАС, площадь предельной эмульсии (S_{∞}), устойчивость (h) и кратность (K) пен при 298K. [ЧАС]= $5 \cdot 10^{-2}$ кмоль/ m^3 , соотношение фаз стирол/водный раствор=1:2

n	$S_{\infty} \cdot 10^{-4}, m^2$	$\tau_{1/2}$	h	K
Без ЧАС	–	10 с	–	–
6	2,1	100 мин	0,61	10,7
8	1,7	5 суток	0,75	11,3
10	1,5	9 суток	0,85	11,3
12	1,4	12 суток	0,88	11,5

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе “UR-20”. Чистота ЧАС контролировалась методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254” в системе н-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:6:4, проявитель – пары йода.

Общее описание синтеза ЧАС I-VI. Смесь 0,02 моля 1-диметиламино-4-п-хлор-фенилоксибутина-2 и 0,02 моля соответствующего алкилового эфира монохлоруксусной кислоты выдерживали при комнатной температуре. Образовавшуюся соль промывали абсолютным эфиром и высушивали.

Выходы и константы приведены в табл.1.

ИК спектр, γ, cm^{-1} ; 1740 (COO); 1595,1580,1498 (п-ClC₆H₄).

ԱԼԿՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՍԵԹԻԼԴԻՄԵԹԻԼ(4-պ-ՔԼՈՐՖԵՆԻԼՕՔՍԻԲՈՒՏԻՆ-2-ԻԼ)ԱՍՏՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿՈԼՈՐԴ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Վ. ԲԱԲԱՆԱՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Մինթեզված է ակօքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլ(4-պ-քլորֆենիլօքսիբուտին-2-ի)ամոնիումի քլորական աղերի շարք և ուսումնասիրված են որոշ կոլորդ-քիմիական հատկություններ: Հաստատված է, որ նշված միացությունները հանդիսանում են միցելագոյացնող մակերևութային-ակտիվ նյութեր, որոնք փրփրակայուն են, կայունացնում են յուղ/ջուր տիպի էմուլսիան և օժտված են հակամանրէային ակտիվությամբ գրամդրական և գրամբացասական մանրէների նկատմամբ:

**SYNTHESIS AND SOME COLLOID CHEMICAL PROPERTIES
OF CHLORIDES OF ALKOXICARBONYLMETHYLDIMETHYL
(4-p-CHLORPHENYLOXIBUTYN-2-YL)AMMONIUM**

A. V. BABAKHANYAN, S. A. HOVAKIMYAN and R. S. HAROUTYUNYAN

A number of chlorides of alkoxicarbonylmethyl(4-p-chlorophenyl)oxibutyn-2-yl)ammonium (alkyl C_6H_{13} ÷ $C_{12}H_{25}$) was synthesized by the interaction of 1- dimethylamino(4-p-chlorophenyl)oxibutyn-2) with alkyl ethers of monochloroacetic acid with the aim of the studying of colloid chemical and antimicrobial properties.

Critical concentration of micelle formation (CCM) and surface characteristics on the borders of the division of air/aqueous solution phases were determined from the isotherms of surface tension and specific electroconductance of aqueous solutions of synthesized QAC. Obtained results testify, that the studied compounds are micelle-forming surface-active substances. The influence of a number of alcohols and salts on CCM was studied.

It has been established as well that QAC possess foam-resistant and stabilizing emulsion of oil/water type properties and antimicrobial activity in accordance to standard strains *Escherichia coli* (str. 1257) and *Staphylococcus aureus* (906).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Haroutyunian R.S., Beylerian N.M., Babakhanian A.V.* // J. Surf. Sci. Technol., 1995, v.11, №1-4, p. 21.
- [2] *Арутюнян Р.С., Кауас Х., Григорян Дж.Д., Бабахянян А.В., Бейлерян Н.М.* // Хим.ж. Армении, 1996, т. 49, №1-3, с. 158.
- [3] *Haroutyunian R.S., Babakhanian A.V., Beylerian N.M.* // J. Surf. Sci. Technol., 1998, v.14, №1-4, p. 55.
- [4] *Бабахянян А.В., Бабаян Ж.Р.* // Биол. ж. Армении, 1995, №3, с. 26
- [5] *Казарян А.Э., Бабахянян А.В., Овакимян С.А., Бабаян Ж.Р., Кочарян С.Т.* Тезисы докладов международного симпозиума "Диагностическая медицина", 1999, Ереван, с. 91.
- [6] *Худавердян Г.А., Бабахянян А.В., Бабаян В.О.* Тезисы докладов 38 науч. сессии АГПИ им. Х. Абовяна, Ереван, 1982, с. 85.
- [7] Практикум по коллоидной химии (под ред. Р.Э. Неймана.), М., Высшая школа, 1972, с. 126, 136.
- [8] *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1979.
- [9] *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С. И.* Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1988, с. 169.
- [10] *Абрамзон А.А., Славина З.Н.* // ДАН СССР, 1969, т. 186, №1, с. 116.
- [11] Поверхностно-активные вещества. Справочник (под ред. Абрамзона А.А., Гаевого Г.М.), Л., Химия, 1979.
- [12] *Бабахянян А.В., Худавердян Г.А., Бабаян Ж.Р.* // Актуальные вопросы краевой инфекцион. патологии, 1990, в. 9, с. 22.