

УДК 541.182.43

А. Б. Миргородская, Е. И. Яцкевич, С. С. Лукашенко

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ
ДЕЦИЛАМИНА В ВОДНЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ
ПАВ С ГИДРОКСИАЛКИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ В ГОЛОВНОЙ ГРУППЕ**

**ACID-BASE PROPERTIES AND NUCLEOPHILICITY OF DECYLAMINE
IN AQUEOUS MICELLAR SOLUTIONS OF CATIONIC SURFACTANTS
WITH HYDROXYALKYL FRAGMENT IN THE HEAD GROUP**

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН
120088 Казань, Россия, ул. акад. Арбузова, 8. E-mail mirgorod@iopc.knc.ru

*Различия между гидроксиалкильными ПАВ и их триметилламмонийными аналогами, которые наблюдаются в реакции гидролиза *p*-нитрофенилацетата (ПНФА), обусловлены образованием водородных связей гидроксиалкильного заместителя с субстратом. Дециламин, введенный в систему, с одной стороны выступает как нуклеофильный реагент, вносящий вклад аминолиза в общую скорость процесса расщепления ПНФА. С другой стороны он облегчает мицеллообразование в системе, образуя смешанные агрегаты с ПАВ.*

Ключевые слова: гидроксиалкилированные ПАВ, дециламин, гидролиз, кинетика, смешанные мицеллы.

*The differences between the hydroxyalkylated surfactants and their trimethylammonium analogues observed in a course of the *p*-nitrophenylacetate hydrolysis reaction are due to the hydrogen bonding of the hydroxyalkyl substitutor with the substrate. From one side, decylamine, being introduced to the system, shows up as the nucleophilic reactant responsible for the aminolysis contribution to the total *p*-nitrophenylacetate destruction rate. On the other hand it facilitates micellization in the system via the mixed aggregates formation.*

Keywords: hydroxyalkylated surfactants, decylamine, hydrolysis, kinetics, mixed micelles.

Реакции нуклеофильного замещения в эфирах карбоновых кислот ускоряются катионными мицеллами. Катализ обусловлен сольбилизацией гидрофобных субстратов в поверхностном слое мицелл, в котором также за счет электростатического притяжения к положительно заряженной мицеллярной поверхности происходит концентрирование нуклеофильных реагентов [1, 2]. В случае, когда нуклеофилы способны принимать участие в кислотно-основных равновесиях (например, амины), их реакционная способность может меняться вследствие сдвига pK_a , возникающего из-за различной сольбилизации мицеллами нейтральной и ионизированной форм [3, 4]. В мицеллярных растворах ПАВ, содержащих гидроксиалкильный фрагмент в головной группе, наряду с гидрофобными и электростатическими взаимодействиями, реализуются специфические взаимодействия (образование водородных связей). Это может создавать дополнитель-

ные условия для связывания реагентов мицеллярной поверхностью, что должно отражаться в их реакционном поведении.

Целью настоящей работы явилось выявление возможностей использования водных растворов гидроксиалкильных катионных ПАВ в качестве среды для процессов с участием гидрофобных алкиламинов. Для ее достижения предполагалось определить растворимость дециламина в мицеллярных растворах ПАВ, отличающихся длиной углеводородного радикала, количеством гидроксиалкильных фрагментов в головной группе и противоионом, а также оценить влияние среды на основность и нуклеофильность этого амина. Свойства гидроксиалкильных ПАВ обсуждены в сопоставлении с поведением аналогичного ПАВ, не способного к образованию водородных связей, бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ).

Экспериментальная часть

Для исследований применяли коммерческие образцы дециламина, *n*-нитрофенилацетата («Fluka») и ЦТАБ («Sigma»), содержащие около 99 % основного вещества. Катионные ПАВ с гидроксиалкильным фрагментом получены кватернизацией соответствующих аминспиртов цетилбромидом по методике, приведенной в работах [5].

Значения pK_a аминов определяли потенциометрическим титрованием их растворов 0,1 н соляной кислотой с помощью прибора pH-340. Концентрацию ПАВ меняли в интервале от 0 до 0,02 М. Для исследования солубилизирующего действия мицеллярных растворов ПАВ к ним (при интенсивном встряхивании и термостатировании) малыми порциями добавляли амин до тех пор, пока визуально не фиксировали нарушения однородности в системе. Далее отбирали аликвоту и титрованием соляной кислотой определяли концентрацию амина в растворе.

Концентрацию ионов брома в растворах исследуемых ПАВ находили с помощью бром-селективного электрода на иономере И-160МИ. Долю несвязанных противоионов (α) определяли из соотношения $\alpha = C_{Br^-}/C_{ПАВ}$.

Кинетику реакций изучали спектрофотометрическим методом на приборе Specord UV-VIS в термостатируемых кюветках. За протеканием процесса следили по изменению оптической плотности растворов при длине волны 400 нм (образование *n*-нитрофенолят-аниона). Начальная концентрация субстрата составляла $2 - 8 \cdot 10^{-5}$ М, степень превращения – более 90 %. Наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка (k_{obs}) определяли из зависимости $\lg(D_{\infty} - D_{\tau}) = -0.434 k_{obs}\tau + \text{const}$ (D_{τ} и D_{∞} – оптическая плотность растворов в момент времени τ и после завершения реакции). Значения k_{obs} рассчитывали с привлечением метода наименьших квадратов.

Полученные кинетические данные проанализированы в рамках псевдофазного подхода с использованием уравнения (1)

$$k_{obs} = \frac{k_m K_S C_{ПАВ} + k_0}{1 + K_S C_{ПАВ}}, \quad (1)$$

где k_0 и k_m (s^{-1}) – константы скорости первого порядка в водной среде и в мицеллярной фазе, соответственно, K_S (M^{-1}) – константа связывания субстрата; $C_{ПАВ}$ – общая концентрация ПАВ за вычетом критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [1].

Обсуждение результатов

Солюбилизация длинноцепных алифатических аминов мицеллами катионных ПАВ увеличивает их растворимость в водных растворах. Потенциометрическим титрованием нами была определена растворимость дециламина в воде, в водных растворах гидроксиалкиламмонийных ПАВ и ЦТАБ. Из полученных данных, представленных в табл. 1, следует, что практически все изученные ПАВ в концентрации 0,01М (т. е. выше ККМ) способны увеличивать растворимость дециламина в 2 – 3,5 раза. Бромид тетрадецилдиметил(гидроксиэтил)аммония имеет ККМ 0,015М, следовательно при $C_{\text{ПАВ}} = 0,01\text{М}$ не способен к мицеллообразованию и не приводит к увеличению растворимости длинноцепных аминов.

Таблица 1

Растворимость дециламина и его pK_a в водных мицеллярных растворах катионных ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} 0,01\text{М}$, 25 °С)

	ПАВ	$C_{\text{ДА, ПАВ}}/\text{М}$	$C_{\text{ДА, ПАВ}} / C_{\text{ДА, ВОДА}}$	pK_a
	H ₂ O	0,004	1	10,3
1	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂ CH ₂ OH) Br ⁻	0,0109	2,7	9,1
2	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃)(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ Br ⁻	0,014	3,5	9,0
3	C ₁₆ H ₃₃ (CH ₃) ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH) Br ⁻	0,011	2,8	9,0
4	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻	0,0093	2,3	9,0
5	C ₁₄ H ₂₉ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂ CH ₂ OH) Br ⁻	0,0084	2,1	9,3
6	C ₁₂ H ₂₅ (CH ₃) ₂ N ⁺ CH ₂ CH ₂ (OH) Br ⁻	0,0035	~1	10,2
7	C ₁₆ H ₃₃ (CH ₃) ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₂ OH) Cl ⁻			8,95

$C_{\text{ДА, ВОДА}}$ и $C_{\text{ДА, ПАВ}}$ – максимальная концентрация дециламина в воде и в растворе ПАВ, соответственно. Для соединений **1 – 4** ККМ лежит в пределах 0,0006 – 0,0009 М [6].

Встраивание дециламина в мицеллы катионных ПАВ может приводить к образованию смешанных агрегатов. При этом происходит существенное изменение исходных свойств мицеллярной системы. Например, встраивание дециламина в мицеллы катионных ПАВ модифицирует двойной электрический слой на поверхности мицелл, что сопровождается изменением степени ионизации. Увеличение доли свободных противоионов (α) зафиксировано нами с помощью Br-селективного электрода (табл. 2). Сравнительный анализ данных, полученных для гидроксиалкильных ПАВ и их триметиламмониевых аналогов в отсутствии амина, позволяет сделать заключение, что степень связывания противоионов мало зависит от строения головной группы, а определяются длиной гидрофобного радикала. Введение дециламина ослабляет связывание противоионов мицеллой и приводит к увеличению доли свободных ионов брома в растворе. Это может быть объяснено тем, что встраивание нейтральных молекул дециламина между заряженными головными группами катионного ПАВ приводит к ослаблению электростатических взаимодействий.

Растворение аминов в мицеллярных системах исследуемых катионных ПАВ сопровождается существенным снижением их pK_a по сравнению со значениями в воде (сдвиг 1 – 1,35 единицы pH) (табл. 1). Главная причина такого влияния – предпочтительная сольubilизация нейтральной формы аминов положительно заряженной поверхностью мицеллы. Гидроксиалкильные ПАВ не обнаруживают какого-то особого влияния по сравнению с триметиламмонийными аналогами. Нуклеофильные свойства, часто реализуемые в химических процессах, проявляет именно непротонированная форма аминов. Таким образом, использование катионных ПАВ расширяет возможности применения аминов в химическом синтезе: позволяет вести реакции в водных растворах в мягких условиях (в слабощелочных средах).

Таблица 2

Доля несвязанных противоионов (α), определенная с помощью Br-селективного электрода

ПАВ (0,01 М)	Концентрация дециламина, М	α
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2OH) Br^-$	0	0,28
	0,0025	0,31
	0,005	0,32
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)(CH_2CH_2OH)_2 Br^-$	0	0,28
	0,0025	0,35
	0,005	0,36
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3 Br^-$	0	0,19
	0,0025	0,33
	0,005	0,28
$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2OH) Br^-$	0	0,50
	0,0025	0,51
	0,005	0,52
$C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+CH_2CH_2(OH) Br^-$	0	>0,9
	0,0025	>0,9
	0,005	>0,9

Для выявления влияния мицеллярных растворов гидроксиалкильных ПАВ на нуклеофильную активность аминов нами изучена реакционная способность длинноцепных аминов при взаимодействии с *n*-нитрофенилацетатом (ПНФА). Как правило, основным процессом при расщеплении сложноэфирных связей в водных растворах в присутствии первичных аминов является аминолит. Наряду с этим может протекать щелочной и нейтральный гидролиз. Общая схема процесса представлена ниже:

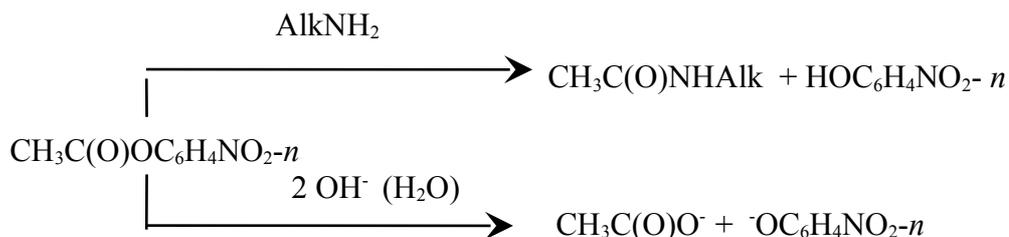


Схема 1

В мицеллярных растворах катионных ПАВ могут ускоряться оба процесса. Исследование кинетики расщепления сложных эфиров в присутствии амина и без него (при том же значении pH) позволяет разделить вклады аминолита и гидролиза в общую скорость процесса. Щелочной гидролиз ПНФА в отсутствие амина мы изучали спектрофотометрическим методом при pH 9,2 (боратный буфер). Полученные кинетические данные, представленные на рис. 1, показали, что зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) гидролиза ПНФА от концентрации ПАВ имеет характерный вид для мицеллярно катализируемых процессов с довольно резким подъемом и выходом на плато. Результаты обработки экспериментальных данных с применением модели псевдофазного катализа, позволяющие получить некоторые параметры мицеллярно катализируемой реакции, приведены в табл. 3.

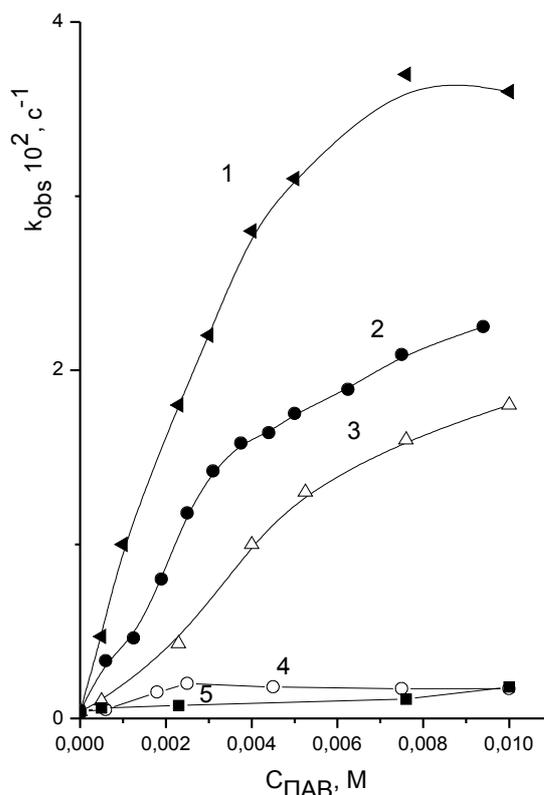


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза *n*-нитрофенилацетата от концентрации ПАВ (pH 9.2, 25 °C, $k_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$):
 1 – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Br}^-$; 2 – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Br}^-$;
 3 – $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) \text{Br}^-$; 4 – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$;
 5 – $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) \text{Br}^-$

Известно, что ПАВ, содержащие гидроксиалкильный радикал в головной группе в сильнощелочных растворах (при $\text{pH} > 12$) могут выступать как цвиттер-ионные соединения и в некоторых случаях способны выступать в качестве нуклеофилов. Тем самым они вносят дополнительный вклад в наблюдаемую скорость расщепления эфиров. Однако в условиях проведения эксперимента при pH 9 – 10 исследованные соединения являются типичными катионными ПАВ. Каталитический эффект, который можно охарактеризовать соотношением констант в мицеллярной фазе и в воде (k_m/k_0) превышает два порядка.

Таблица 3

Параметры мицеллярно катализируемой реакции ПНФА в растворах гидроксиалкильных ПАВ в присутствии и в отсутствие дециламина (рН 9.2, 25 °С)

ПАВ	C_{DA}, M	k_m, c^{-1}	K_S, M^{-1}	ККМ, М	k_0, c^{-1}	k_{obs}/k_0
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3 Br^-$	0	0,002	860	0,00056	0,0004	5
	0,0025	0,097	440	0,00016	0,0025	39
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)(CH_2CH_2OH)_2 Br^-$	0	0,029	360	0,00078	0,0004	73
	0,0025	0,074	969	0,00034	0,0025	30
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)Br^-$	0	0,063	190	0,0001	0,0004	158
	0,0025	0,082	690	0,00028	0,0025	33
$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)Br^-$	0	0,026	250	0,0016	0,0004	65
	0,0025	0,064	530	0,00054	0,0025	24

Наибольшие значения констант скорости наблюдаются для системы на основе ПАВ, содержащих два гидроксиалкильных радикала (табл. 3, рис. 1). Из литературных данных известно, что это соединение характеризуется более высоким положительным поверхностным потенциалом – 145 мВ (у ЦТАБ – 133 мВ), следовательно, и более высокой способностью к концентрированию гидроксид-иона у поверхности мицеллы, где солубилизован субстрат. Однако это не объясняет того факта, что ускорение гидролиза столь существенно выше по сравнению с ЦТАБ. Константы скорости гидролиза ПНФА в растворах гидроксиалкильных ПАВ превосходят константы, полученные в растворе ЦТАБ, в 7 – 35 раз. Вероятно, ПНФА локализованный в поверхностном слое мицеллы, образует межмолекулярную водородную связь с гидроксилом головной группы ПАВ. При этом карбонильный атом углерода приобретает дополнительный положительный заряд, что облегчает атаку гидроксид-ионом (см. схему 2).

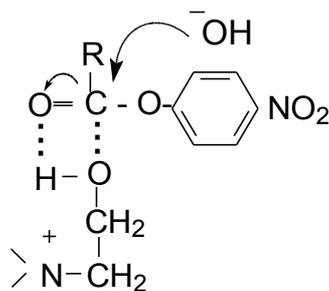


Схема 2

Таким образом, влияние головной группы гидроксиалкильных ПАВ на каталитические свойства системы в процессах гидролиза сложных эфиров с одной стороны состоит в изменении электронной плотности у четвертичного атома азота и, следовательно, поверхностного потенциала, что влечет изменение градиента концентраций ионного реагента в мицеллярной системе. С другой стороны, возможна реализация специфических взаимодействий за счет образования водородных связей гидроксиалкильного заместителя с субстратами, приводящая к увеличению их реакционной способности.

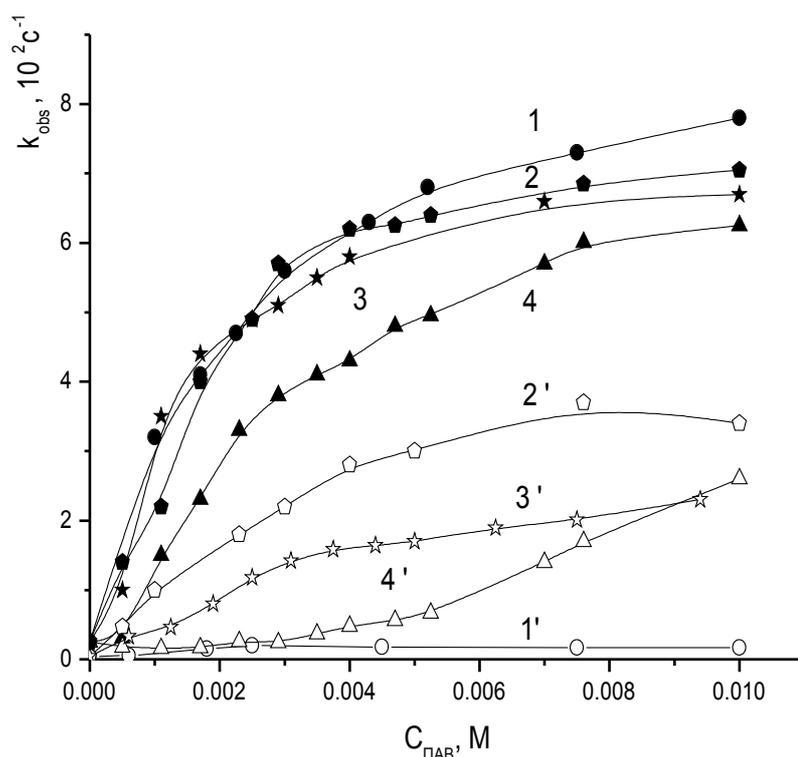


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза ПНФА от концентрации ПАВ (25 °С, pH=9,2): без дециламина – пустые символы, с дециламином ($C_{\text{ДА}} 0,0025 \text{ M}$) – закрашенные.
 1 и 1' – ЦТАБ; 2 и 2' – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \text{Br}^-$;
 3 и 3' – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Br}^-$; 4 и 4' – $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Br}^-$

Введение дециламина в систему приводит к дальнейшему увеличению скорости расщепления ПНФА за счет вклада процесса аминоллиза. Зависимости наблюдаемой константы скорости расщепления ПНФА от концентрации ПАВ в присутствии дециламина при pH 9.2 представлены на рис. 2 вместе с зависимостями, полученными в тех же условиях без амина. Из приведенных данных видно, что соотношение вкладов аминоллиза и гидролиза меняются в зависимости от природы ПАВ. Наибольший вклад аминоллиза в общую скорость процесса наблюдается для ЦТАБ. Так при $C_{\text{ПАВ}} 0,005 \text{ M}$ добавка дециламина в концентрации $0,0025 \text{ M}$ приводит к увеличению скорости процесса в ~7 раз. В случае же гидроксиалкильных ПАВ с цетильным гидрофобным радикалом превышение составляет 2 – 4 раза. Возможно, дециламин образует водородные связи с головной группой ПАВ, конкурируя с субстратом и препятствуя его активации. Следует отметить, что в системах дециламин – катионное ПАВ за счет формирования смешанных агрегатов облегчается мицеллообразование, приводящее к более раннему каталитическому эффекту (в присутствии амина нужно меньшее количество ПАВ, чтобы достичь максимального ускорения). Возможность образования смешанных мицелл дециламина с бромидом додецил- или тетрадецилдиметил(гидроксиэтил)аммония в области концентраций, где индивидуальные ПАВ находятся в неагрегированном состоянии (при $C_{\text{ПАВ}} < 0,01 \text{ M}$), позволяет проявлять этим системам достаточно высокий мицеллярный каталитический эффект. Например, для бромида тетрадецилдиметил(гид-

роксиэтил)аммония при $C_{\text{ПАВ}} 0,005\text{M}$ наблюдаемая константа скорости составляет $3 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, а без него $1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (см. рис. 2).

Таким образом, дециламин, введенный в систему, с одной стороны, выступает как нуклеофильный реагент, носящий вклад аминолиза в общую скорость процесса расщепления *n*-нитрофенилацетата. С другой стороны, он действует как амфифильное соединение, облегчающее мицеллообразование в системе. Добавление амина в мицеллярные растворы ПАВ, приводит к нивелированию тех различий между гидроксиалкильными ПАВ и их триалкиламмонийными аналогами, которые наблюдаются в реакции гидролиза ПНФА.

Список литературы

1. Березин И. В., Мартинек К., Яцимирский А. К. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1729.
2. Buntun C. A., Savelli G. // Adv. Phys. Org. Chem. 1986. Vol. 22. P. 213.
3. Миргородская А. Б., Кудрявцева Л. А., Захарова Л. Я., Бельский В. Е. // Изв. АН, Сер. хим. 1998. С. 1333.
4. Захарова Л. Я., Миргородская А. Б., Жильцова Е. П., Кудрявцева Л. А., Коновалов А. И. // Изв. РАН, Сер. хим. 2004. С. 1331.
5. Chatterjee A., Maiti S., Sanyal S. K., Moulik S. P. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 2998.
6. Миргородская А. Б., Богданова Л. Р., Кудрявцева Л. А. и др. // ЖОХ. 2008. Т. 78. С. 179.

Поступила в редакцию 5.02.2009 г.