

УДК 661.185: 541.18: 547.82

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГАЛОГЕНИДОВ, БИСУЛЬФАТОВ И ПАРА-ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТОВ 1-АЛКИЛПИРИДИНИЯ НА АДСОРБЦИЮ И МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.И. Белоцерковец

Тверской государственной университет
Кафедра физической химии

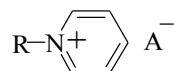
По изотермам поверхностного натяжения на границе раздела раствор-воздух определены критические концентрации мицеллообразования, значения предельной адсорбции хлоридов-, бромидов-, иодидов-, бисульфатов-, пара-толуолсульфонатов 1-децил-, 1-додецил- и 1-гексадецилпиридиния. Рассчитаны вклады метиленовых групп и гидрофильного центра молекулы в свободную энергию мицеллообразования в водных растворах исследованных соединений. Показана зависимость поверхностных и объемных свойств солей 1-алкилпиридиния от природы аниона.

Ключевые слова: *1-алкилпиридиний; мицеллообразование, адсорбция, свободная энергия мицеллообразования, поверхностно-активные вещества.*

Несмотря на большое количество имеющихся публикаций по синтезу и исследованию свойств катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного строения, проблема взаимосвязи между структурой и свойствами этих соединений остается актуальной, поскольку имеющиеся в литературе сведения разрозненны, за исключением нескольких широко известных работ справочного характера [1 – 3], и для большинства известных веществ этого класса часто ограничены лишь констатацией экспериментальных значений некоторых физических и физико-химических характеристик соединений, таких как поверхностное натяжение на межфазных границах и критическая концентрация мицеллообразования. Что же касается значений термодинамических характеристик, то они приведены лишь для весьма ограниченного числа катионных ПАВ [1–6]. Наиболее глубоко исследовано влияние структуры катионных ПАВ на их мицеллообразование в растворах, например в работах [3–6]. В работе [5] рассчитаны вклады нескольких типов полярных групп и противоионов молекул катионных ПАВ в изменение свободной энергии при мицеллообразовании в их водных растворах.

Известно, что связанные с поверхностной активностью адсорбционные и мицеллообразующие свойства ионных ПАВ зависят как от строения гидрофобного углеводородного радикала, так и от природы гидрофильной части молекулы [1; 2].

В данной статье рассмотрено влияние природы аниона (A^- = хлорид-, бромид-, иодид-, бисульфат-, пара-толуолсульфонат-анионы) на мицеллообразование в водных растворах, адсорбцию на границе раздела раствор–воздух и некоторые другие свойства четвертичных солей 1-децил-, 1-додecil- и 1-гексадецилпиридиния общей формулы



Синтез 1-алкилпиридиниевых солей осуществляли методом кватернизации пиридина алкилирующими агентами при нагревании в отсутствие растворителя с последующей очисткой методом перекристаллизации из подходящего растворителя [7]. Алкилирующими агентами служили высшие алкилгалогениды и эфиры пара-толуолсульфокислоты. Бисульфаты N-алкил-пиридиния получены из соответствующих иодистых солей путем замены иодид-аниона на бисульфат [7]. Строение и чистота соединений подтверждены методами элементного анализа, pH-метрии, ИК-спектроскопии. Степень чистоты исследованных соединений составляла не менее 98-99%.

Для указанных соединений по экспериментальным изотермам поверхностного натяжения на границе раздела водный раствор–воздух определены концентрации C_m , при которых происходит насыщение адсорбционного слоя, критические концентрации мицеллообразования ККМ, значения предельной адсорбции Γ_m . Поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в пузырьке с точностью 1–2%. При расчете предельной адсорбции использован подход, учитывающий адсорбцию противоиона [8]: $\Gamma = - \partial \sigma / 2RT \partial \ln KKM$, где σ – поверхностное натяжение, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Полученные значения свойств исследованных солей 1-алкилпиридиния приведены в табл. 1.

Известно [1-6], что при некоторых упрощениях свободная энергия мицеллообразования ΔG_m связана с ККМ уравнением:

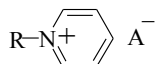
$$\Delta G_m = - RT \ln KKM,$$

и константы A и B уравнения $\ln KKM = A + B.n$ имеют вполне определенный физический смысл [5]:

$$A = \sum \Delta G_{k n_k} / RT; \quad B = \Delta G_{CH_2} / RT,$$

где ΔG_{CH_2} – вклад каждой метиленовой группы гидрофобного радикала $-C_nH_{2n+1}$; $\sum \Delta G_k n_k$ – вклад всех остальных групп и заместителей в свободную энергию мицеллообразования молекулы.

Таблица 1
Свойства (при 18 °С) исследованных соединений общей формулы

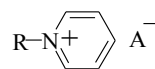


Обозначение	Строение		См* 10 ⁵ , моль.л ⁻¹	ККМ*10 ³ , моль.л ⁻¹	Г _м *10 ¹⁰ , кмоль/м ²
	R-	A ⁻			
X-10	C ₁₀ H ₂₁ -	Cl ⁻	790	85	47,4
X-12	C ₁₂ H ₂₅ -		160	11	-
X-16	C ₁₆ H ₃₃ -		10	0,76	55,5
Б-10	C ₁₀ H ₂₁ -	Br ⁻	300	53	50,8
Б-16	C ₁₆ H ₃₃ -		-	0,80 (30 ⁰ С) [1]	-
И-10	C ₁₀ H ₂₁ -	I ⁻	280	20	86,6
И-12	C ₁₂ H ₂₅ -		63	6,2	72,9
И-16	C ₁₆ H ₃₃ -		1,1	0,40	90,8
БС-10	C ₁₀ H ₂₁ -	HSO ₄ ⁻	140	89	29,4
БС-12	C ₁₂ H ₂₅ -		56	26	30,7
БС-16	C ₁₆ H ₃₃ -		1,6	0,42	39,2
Т-8	C ₈ H ₁₇ -	TsO ⁻	-	46 (20 °С)	11,8
Т-10	C ₁₀ H ₂₁ -		-	8,1 (20 °С)	18,2
Т-16	C ₁₆ H ₃₃ -		-	0,55 (20 °С)	35,8

В соответствии с этими представлениями полученные экспериментальные результаты позволяют оценить вклад в свободную энергию мицеллообразования как метиленовых групп гидрофобного радикала (ΔG_{CH_2}), так и структуры гидрофильного центра ($\sum \Delta G_k n_k$) исследованных катиоактивных солей (табл. 2).

Таблица 2

Инкременты метиленовых (ΔG_{CH_2}) и гидрофильного центра ($\sum \Delta G_{\text{кпк}}$) свободной энергии мицеллообразования в водных растворах 1-алкилпиридиниевых солей общей формулы



Анион (A^-)	T, K	ΔG_{CH_2} /RT	Гидрофильный центр	$\sum \Delta G_{\text{кпк}}$ /RT
Cl^-	291	0,750	($-\text{N}^+\equiv$) Cl^-	5,04
Br^-	291	0,639	($-\text{N}^+\equiv$) Br^-	3,45
I^-	291	0,676	($-\text{N}^+\equiv$) I^-	2,99
HSO_4^-	291	0,927	($-\text{N}^+\equiv$) HSO_4^-	6,56
TsO	293	0,621	($-\text{N}^+\equiv$) TsO	1,91

Полученные результаты подтверждают, что поверхностные и объемные свойства солей 1-алкилпиридиния существенно зависят как от длины гидрофобного радикала, так и от структуры гидрофильного центра молекулы, в том числе от природы противоиона.

Список литературы

1. Коллоидные поверхностно-активные вещества. / Шинода К., Накагава Т, Тамамури Б., Исимура Т. М.: Мир, 1966. 319 с.
2. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник. / Под ред. А. А. Абрамзона. М., 1993. 271 с.
3. Успехи коллоидной химии. Л.: Химия, 1991. 400 с.
4. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.: Мир, 1980.
5. Волков В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. М.: Легпромбытиздат, 1985. 200 с.
6. Сердюк А. И., Кучер Р. В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наук. думка, 1987. 208 с.
7. Белоцерковец Н.И. // Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства и применение: Межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Изд-во Твер. гос. ун-та, 2001. С.15–22.
8. Русанов А.И.// Успехи коллоидной химии. Л.: Химия, 1991. С.6–15.

**EFFECT OF THE STRUCTURE OF 1-ALKYLPYRIDINIUM
HALIDES, HYDROGEN SULFATES
AND P-TOLUENE SULFONATES ON THE ADSORPTION
AND MICELLE FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS**

N. Belotserkovets

Tver State University
Department of Physical Chemistry

According to the isotherms of surface tension at the interface solution-air the critical concentration of micelle formation, the values of adsorption of the 1-decyl-, 1-dodecyl- and 1-hexadecylpyridinium chloride, bromide, iodide, hydrosulfate, p-toluenesulfonate determined. The growth rates of the free energy of methylene groups and the hydrophilic center of the molecule in micelle formation in aqueous solutions of the compounds calculated. The dependence of surface and micellar properties of the salts of 1-alkylpyridinium on the nature of the anion shown.

Keywords: *1-alkylpyridinium salts; adsorption; Micelle formation; free energy of micellization; surfactants.*

Сведения об авторах:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – доцент, канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: n-belotserkovets@mail.ru