

ЖАҢА БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАР (ДИМЕРЛІ БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАР)

*Лектор: қауымдастырылған профессор, химия
ғылымдарының кандидаты Тюсюпова Бакыт
Баймуратовна*

Дәрістің жоспары:

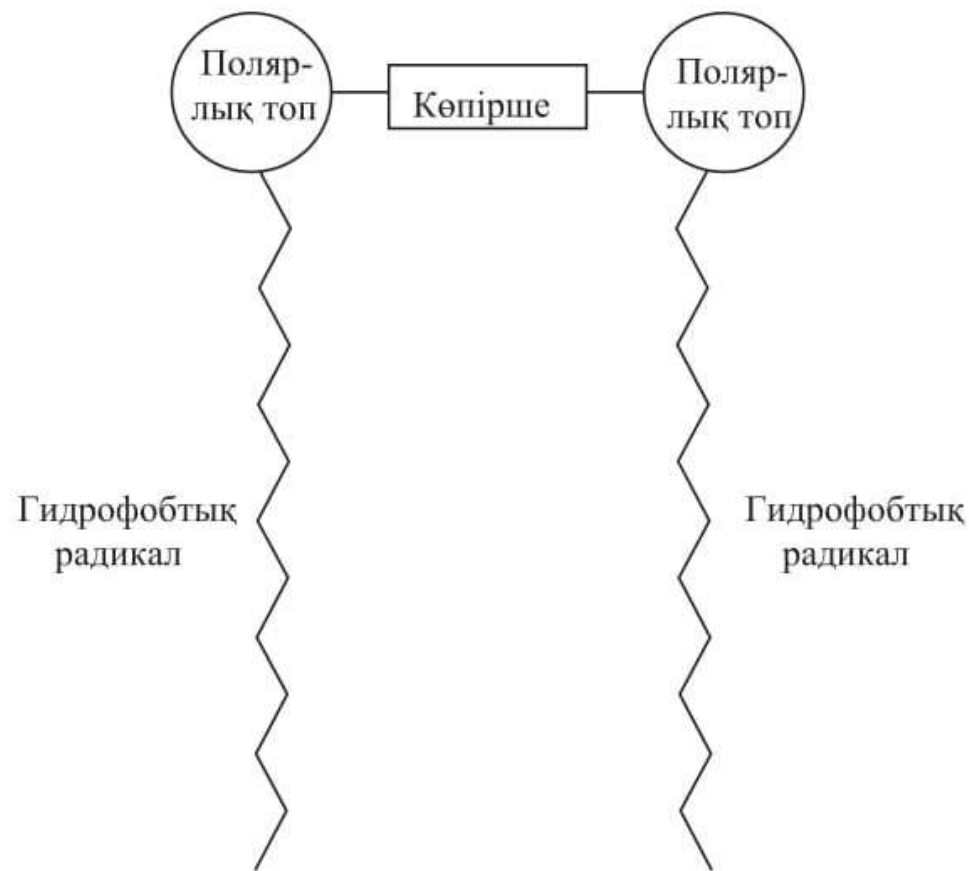
- 1. Ерекше құрылымы бар беттік-активтік заттар:
димерлі БАЗ-дар**
- 2. Димерлі БАЗ-дардың синтезі**
- 3. Димерлі БАЗ-дардың мицелла түзуі және су-ауа бөліну
шекарасындағы сипаты**
- 4. Димерлі БАЗ мицеллаларының пішіні және оның
ерітіндісінің реологиялық қасиеттеріне әсері**

Ерекше құрылымы бар беттік-активтік заттар: димерлі БАЗ-дар

Димерлі беттік-активтік заттың молекуласын **көпірше(спейсер)** арқылы жалғасқан екі дифильді молекулалар ретінде көрсетуге болады.

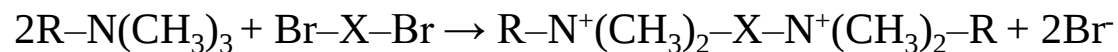
Димерлі беттік-активтік заттарды **БАЗ-егіздер немесе бис-БАЗ** деп те атайды.

Көпірше гидрофилдік немесе гидрофобтық, қатты немесе иілгіш болып келеді. Ол екі молекуланы полярлы топтары арқылы жалғастырады.



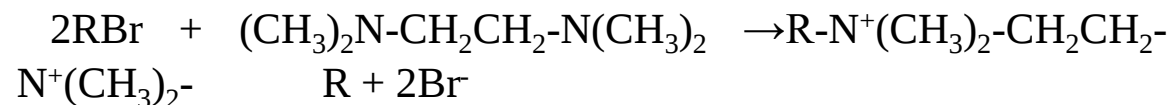
1-сурет. Димерлі БАЗ-дардың сұлбалық құрылымы

Димерлі БАЗ-дардың синтезі

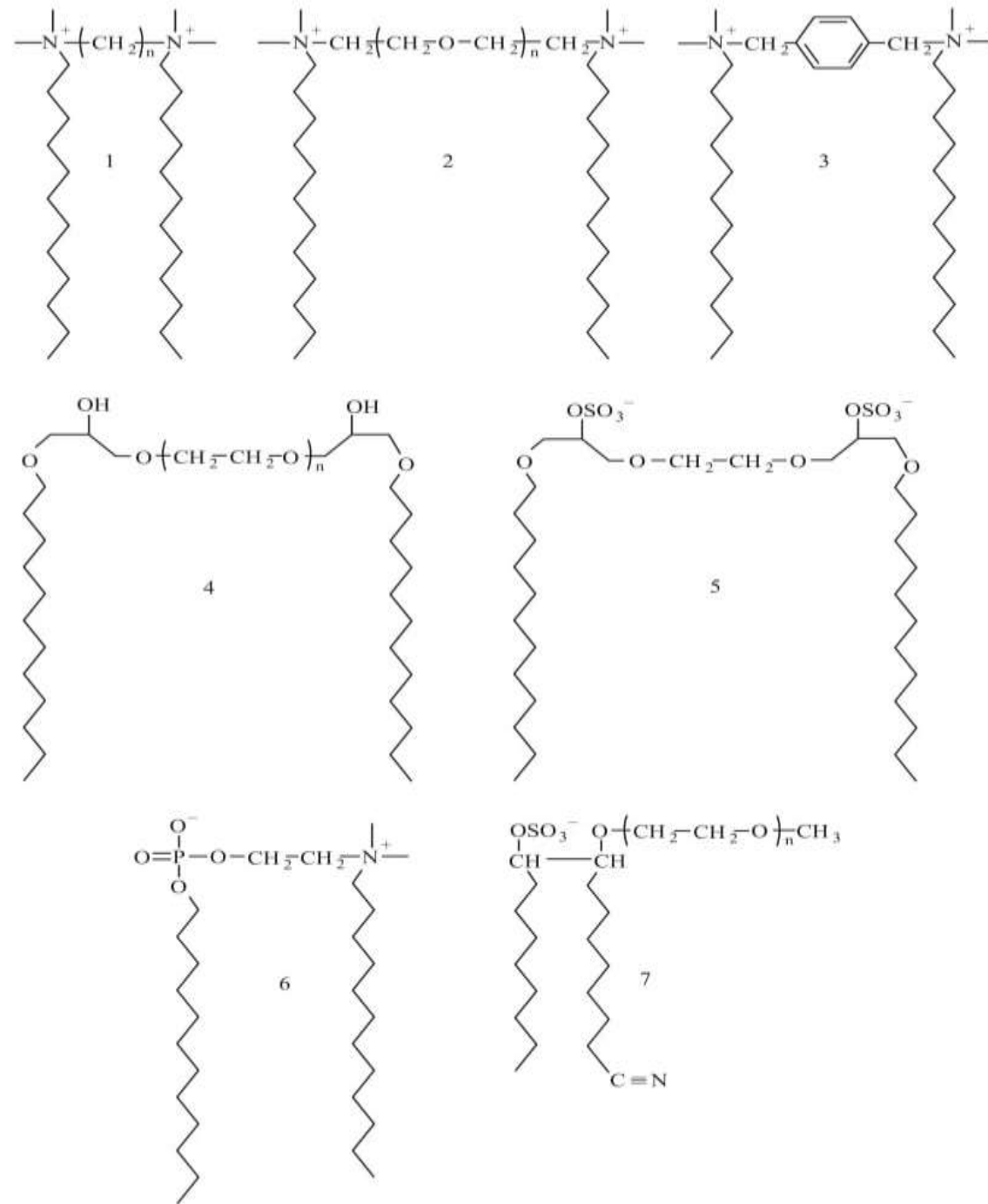


мұндағы, R –БАЗ-дың қарапайым ұзындығына сәйкес алкилдік радикал, мысалы, $C_{12}H_{25}$. X – алкилен тобы, гидрофобтық иілгіш көпірше қажет болған жағдайда; **$CH_2CH(OH)CH_2$ немесе $CH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2$ – гидрофилдік иілгіш көпірше алу үшін;** $CH_2-\phi-CH_2$ – көпірше гидрофобтық және қатты болу керек жағдайда (бұл жағдайда $\phi - C_6H_4$).

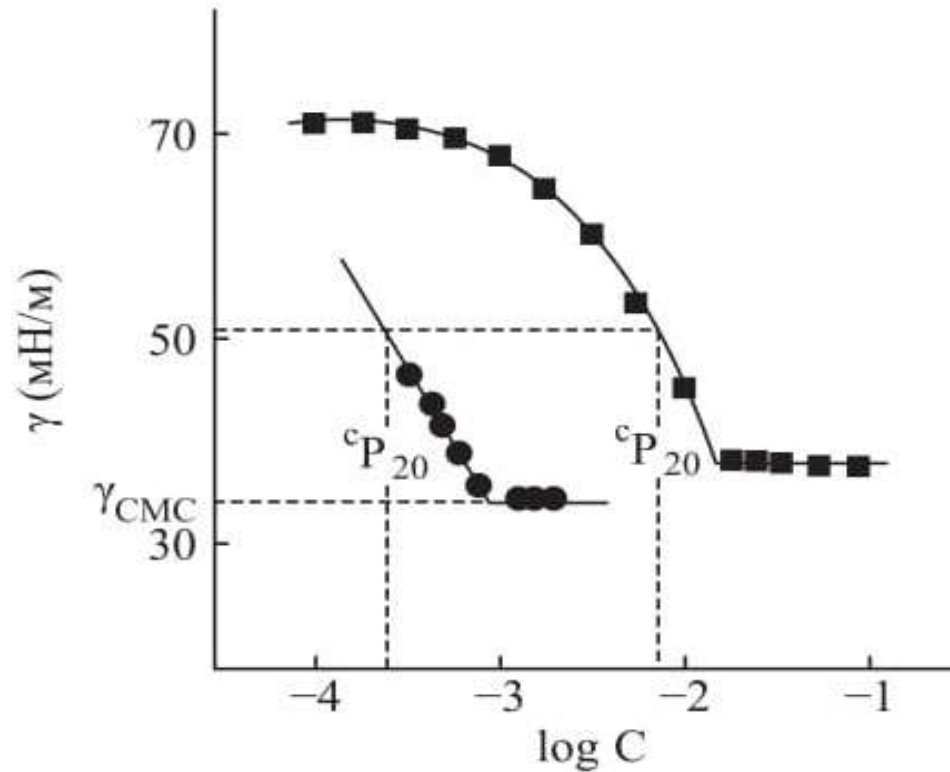
Егер арнайы, бірақ өте маңызды жағдайда, X жоғарыда келтірілген реакцияда CH_2CH_2 тобы болуы керек болса, онда $NaI-CH_2CH_2-NaI$ типті қосылысының реакциялық қабілеттілігі жеткіліксіз. Бұл жағдайда синтездің басқа жолын пайдалануға тура келеді:



2-сурет. Димерлі БАЗ құрылымдары: 1-3 – қосылыстары көпірше түрімен өзгешеленетін катиондық БАЗ-дар; 4 және 5 – қосылыстары негізгі тізбектің құрылымдары бірдей, сәйкесінше, иондық емес және аниондық БАЗ; 6 және 7 – қосылыстары әртүрлі полярлы топтары бар, гетеродимерлі БАЗ-дар.

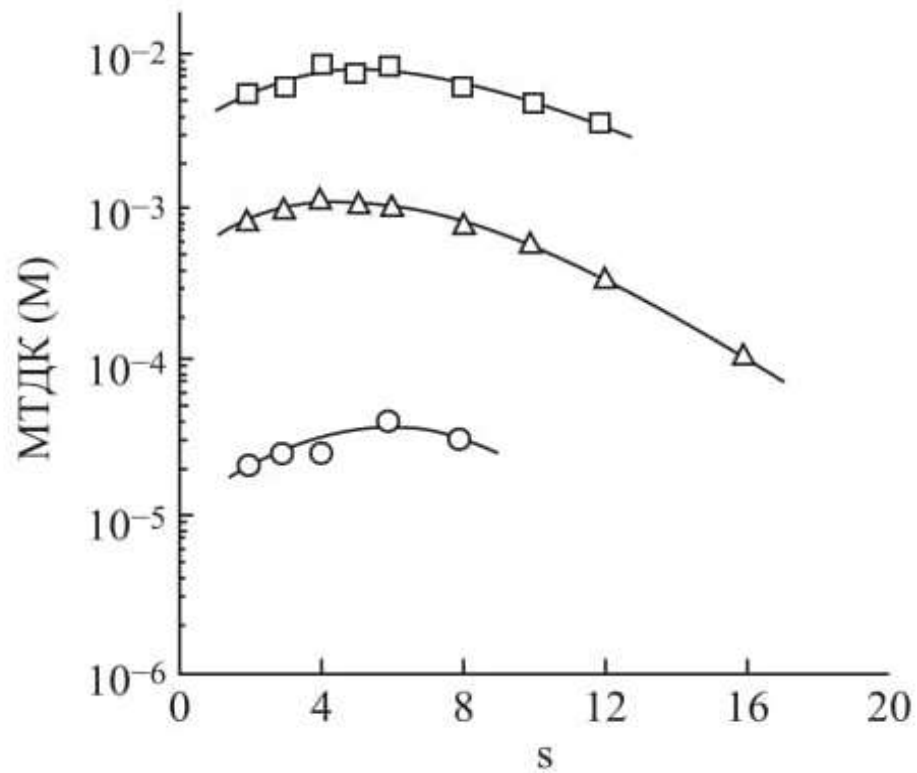


Димерлі БАЗ-дардың мицелла түзуі және су-ауа бөліну шекарасындағы сипаты



Димерлі БАЗ-дардың ғажайып қасиеті, олардың ерітіндісіндегі мицелла түзілу сәйкесті «мономерлі» БАЗ-дарға қарағанда бір саты төмен концентрацияда басталады. Мицелла түзілудің дағдарыстық концентрациясы мәнінің төмен болуы полярлы емес қосылыстардың **солюбилизациясы кезінде димерлі БАЗ-дардың өте тиімді** болатынын білдіреді. C_{20} (БАЗ-дың γ беттік керілуді 20 мН/м-ге төмендету концентрациясы) шамасымен көрсетілген беттік керілудің төмендеуінің тиімділігі де БАЗ үшін жоғары. Мұндай БАЗ ерітінділеріне арналған беттік керілу МТДК нүктесінде «мономерлі» БАЗ ерітінділеріне арналған беттік керілуден аз.

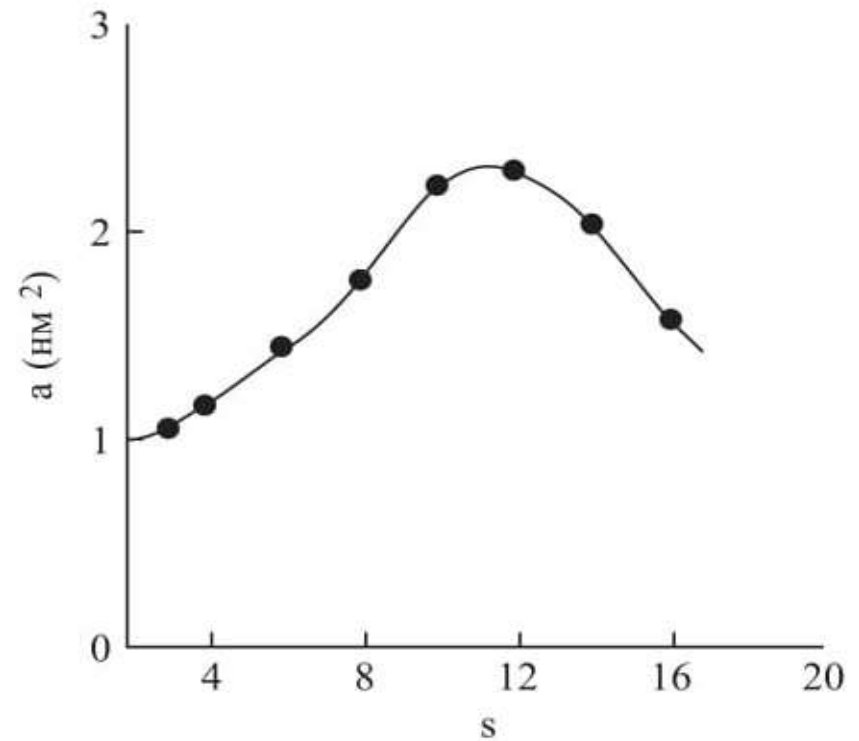
3-сурет. Димерлі БАЗ $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2-(CH_2)_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}^{2+}2Br(1)$ және мономерлі (қарапайым) БАЗ $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+ Br^- (2)$ үшін беттік керілудің $\lg C$ -ға тәуелділігі. R. Zana, Dimeric (gemini) surfactants, in *Novel Surfactants*, K. Holmberg (Ed.), Surfactant Science Series, 74, Marcel Dekker, New York, 1998



4-сурет. Үш түрлі катиондық димерлі БАЗ-дар МТДК-ның көпіршедегі метилен топтарының санына (s) тәуелділігі:

- 1 – $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2-(CH_2)_2-N(CH_3)_2C_{10}H_{21}^{2+}2Br^-$;
- 2 – $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2-(CH_2)_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}^{2+}2Br^-$;
- 3 – $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2-(CH_2)_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}^{2+}2Br^-$.

R. Zana, Dimeric (gemini) surfactants, in *Novel Surfactants*, K. Holmberg (Ed.), Surfactant Science Series, 74, Marcel Dekkel, New York, 1998



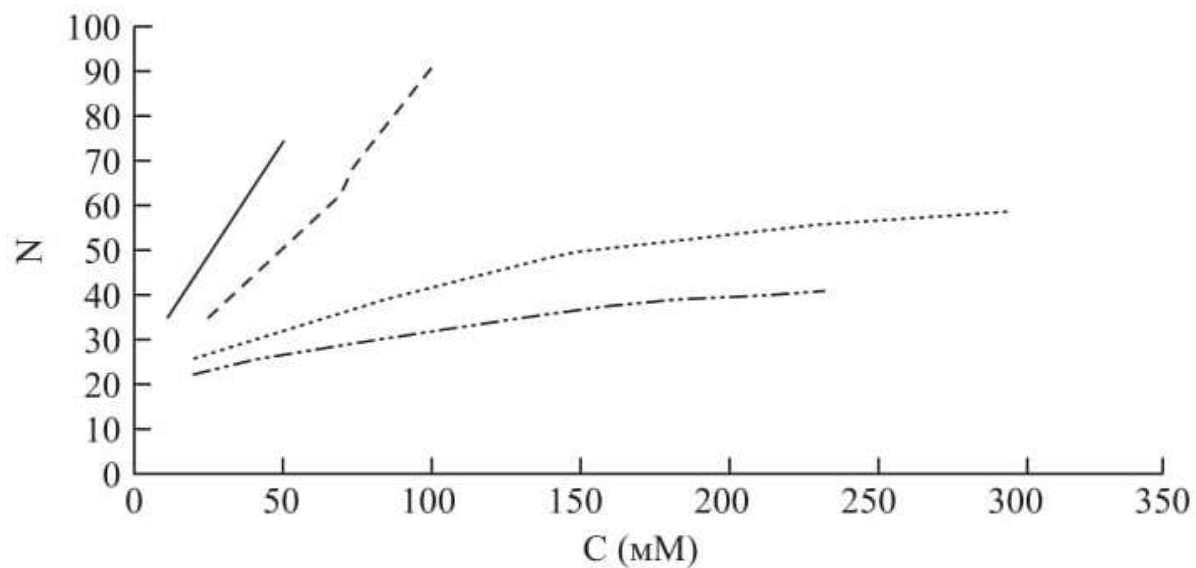
5-сурет. Су-ауа шекарасындағы БАЗ молекуласы ауданының a бірқатар димерлі БАЗ-дар үшін $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2-(CH_2)_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}^{2+}2Br^-$ көпіршедегі метилен топтарының санына тәуелділігі. R. Zana, Dimeric (gemini) surfactants, in *Novel Surfactants*, K. Holmberg (Ed.), Surfactant Science Series, 74, Marcel Dekkel, New York, 1998

Димерлі БАЗ-дардың МТДК мәндеріне көпіршенің полярлығы аз әсер етеді, бірақ олар көпіршенің ұзындығына тәуелді болып келеді (11.4-сурет). 11.4-суретте үш түрлі димерлі БАЗ-егіздер үшін МТДК-ның гидрофобтық көпіршелердің ұзындығына тәуелділіктері көрсетілген. Бұл БАЗ-дардың барлығына МТДК-ның максималды мәні көпіршенің тек бір нүктесінде ғана байқалады (көміртектің 5-6 атомдары). Максимум көпіршенің конформациясының өзгеруімен байланысқан, ол полярлы топтың гидратациясына және алкилдік тізбектердің бағытталуына әсер етеді. Егер көпірше едәуір ұзын болса, онда ол оның орта бөлігі мицелланың ішінде қалатындай етіп иіле алады, ол өз кезегінде БАЗ-дардың гидрофобтылығын арттырады. Егер димерлі БАЗ-дардың гидрофилдік көпіршесі болса, мысалы, олиго (этиленгликоль), оның ұзындығының ұзаруымен, МТДК монотонды өседі.

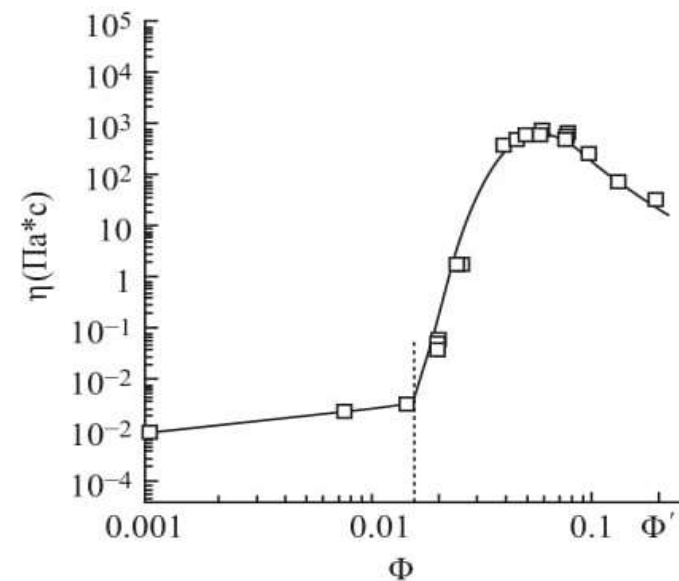
Су-ауа бетіндегі БАЗ молекуласының алатын ауданын, беттік керілудің γ концентрация логарифмінен $\ln C$ тәуелділігіндегі көлбеуден Гиббс теңдеуі көмегімен бағалауға болады. Гиббс теңдеуін БАЗ-дың беттен орналасуын зерделеу үшін пайдалануға болады.

Димерлі БАЗ мицеллаларының пішіні және оның ерітіндісінің реологиялық қасиеттеріне әсері

1. Катиондық димерлі БАЗ төмен концентрацияларда (МТДК-нан сәл жоғары), басқа да сәйкес қарапайым катиондық БАЗ секілді, сфералық мицеллалар түзеді.
2. Агрегациялану саны (мицеллаға кіретін молекула саны) гидрофобтық «бақайшықтарда» 12 көміртек атомы бар БАЗ үшін, көпірше ұзындығы екі метилен тобынан он метилен топтарына дейін өзгерген жағдайда, 40-тан 25-ке дейін өзгереді.
3. Қысқа көпіршелі БАЗ-дарда (2, 3 немесе 4 метилен топтары бар) төмен концентрацияларда агрегациялану санының өсуі байқалады, сфералық мицеллалардан созылған мицеллаларға айналады. Ал көпіршесі ұзынырақ БАЗ-дарға концентрация өскен сайын мицеллалардың шамалы ұлғаюы сай келеді.



6-сурет. Агрегацияның мицеллярлық сандарының N , $C_{12}H_{25}$ гидрофобтық тобы және әртүрлі ұзындықтағы көпіршесі бар катиондық димерлі БАЗ концентрациясына тәуелділігі. Көпірше ұзындығы: үш метилен тобы (—), төрт метилен тобы (----), бес метилен тобы (.....). Салыстыру үшін, мономерлі аналогы (дидодецилдиметиламмоний) (-·-·-) көрсетілген. K. Esumi *et al.*, *Langmuir*, **13** (1997) 2585, 2803



7-сурет. η нөлдік жылжу тұтқырлығының 20°C ерітіндідегі бетті-активтік заттың көлемдік үлесінен Φ тәуелділігі. БАЗ – $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2-(CH_2)_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}^{2+}2Br^-$. K. Kern *et al.*, *Langmuir*, **10** (1994) 1714 рұқсатымен. (1994) American Chemical Society.

ҚОРЫТЫНДЫ:

Қазіргі уақытта димерлі БАЗ көптеген зерттеулердің нысаны болып табылады, олардың нәтижелерінде, олардың ерекше қасиеттері (жоғары тиімділік, МТДК-ның және МТДК нүктесіндегі беттік керілудің төмен мәндері δ , сонымен қатар концентрацияның ұлғаюы кезінде тұтқырлықтың бірден өсуі) практикалық мақсаттарда кеңінен пайдалануға болатындығын болжауға мүмкіндік береді.

Димерлі БАЗ-дардың төлсипаттық геометриясы көмегімен берілген геометриясы бар молекулалар жасап шығаруға көп күш жұмсалады. Мұндай БАЗ-дар везикулалар және кең концентрациялық аймақтарда сұйық-кристалдық фазалар түзеді. Бұл қасиеттің практикада пайдалану үшін келешегі мол болып табылады.

Пысықтау сұрақтары:

1. Димерлі беттік-активті заттар дегеніміз не?
2. Қарапайым (моно) БАЗ-дарға қарағанда димерлі БАЗ-дардың ерекшелігі қандай?
3. Димерлі БАЗ молекуласы қандай құрылымдық элементтерден тұрады?
4. Димерлі БАЗ-дардың критикалық мицелла түзілу концентрациясы (КМТК) моно БАЗ-дарға қарағанда қалай өзгереді?
5. Димерлі БАЗ-дардың қолдану салаларын атаңыз.
6. Димерлі БАЗ-дардың биологиялық ыдырауы моно БАЗ-дарға қарағанда қалай өтеді?
7. Димерлі БАЗ-дардың беткейлік керілуді төмендету қасиеті туралы не білесіз?
8. Димерлі БАЗ-дар қай салада аса тиімді: медицина, ауыл шаруашылығы, әлде өндіріс?
9. Неліктен димерлі БАЗ-дар экологиялық тұрғыдан маңызды зерттеу нысаны болып табылады?

Пайдаланылған әдебиеттер:

1. Тәжібаева С.М. Беттік-активті заттар. Оқу құралы. Алматы, 2016. - 220 б.
2. Тәжібаева С.М., Тюсюпова Б.Б., Мұсабеков Қ.Б. БАЗ-дардың физика-химиясы бойынша зертханалық жұмыстар. Алматы: Қазақ университеті, 2016.- 50 б.
3. Kudaibergenov S.E. Polyampholytes. Past, Present, Perspectives. Cop-Almaty.kz. 2021. - 222 p.
4. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс водорастворимых полиэлектролитов. Успехи химии. 2002. Т.LI, N9. 1447-1483.
5. Jean-Rene Authelin, Alan P. Mackenzie, Don H. Rasmussen, Evgenyi Y. Shalaev. Water Clusters in Pharmaceuticals Review. Journal of Pharmaceutical Sciences. 2014. Wiley Periodicals, Inc. and the American Pharmacists Association.
6. Қоқанбаев.Ә.Қ.. Сулы ерітінділердегі бетті-активтік заттар және полимерлер: Оқулық. /К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман / Ағылшын тілінен аударма – Алматы: 2017.
7. С.Ш.Құмарғалиева. Коллоидтық химия. Беттік құбылыстар және дисперсті жүйелер: оқу құралы. - Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 274 б.

Назарларыңызға рахмет!!!