

УДК 547.26

## АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИМЕРНЫХ ДЕТЕРГЕНТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ДИЭПОКСИДОВ

А.В. Аникеев, Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова, Т.М. Прокопьева, А.Ф. Попов

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко*

*Национальной академии наук Украины*

*ул. Р. Люксембург 70, Донецк 83114, Украина, euak@skif.net*

*Методом контактной низкочастотной кондуктометрии изучено агрегационное поведение димерных (Gemini) катионных детергентов в водных растворах при 25°C. Детергенты были синтезированы на основе диэпоксидных реагентов. Показано, что эти соединения обладают сравнительно высокой растворимостью в воде и характеризуются малыми критическими концентрациями мицеллообразования, низкими температурами Крафта и высокой степенью ионизации мицелл.*

### ВВЕДЕНИЕ

Высокий уровень мирового промышленного выпуска поверхностно-активных веществ (ПАВ), более 10 миллионов тонн в год, обходящийся в несколько миллиардов долларов, заставляет производителей задуматься не только о затратной части производства, но и об экологических последствиях применения его продуктов. Ведь ясно, что в настоящий момент львиная доля промышленных и бытовых стоков отработанных ПАВ попадает в окружающее пространство, и в конечном итоге - в Мировой Океан. Поэтому в последнее время в мире прослеживается ужесточение требований, предъявляемых к производству новых моющих составов. Они, в основном, сводятся к малому уровню токсичности и биологического воздействия на экосистему, а также к возможности разложения компонентов этих составов естественными природными процессами. Это стимулирует возрастание интереса исследователей к поиску таких молекул ПАВ, которые могли бы иметь принципиально отличные, по сравнению с уже известными, поверхностные и биохимические свойства.

В этом смысле одним из наиболее перспективных классов ПАВ, открывающих широкие возможности в создании организо-

ванных микрогетерогенных систем, являются т.н. димерные (сдвоенные или Gemini) детергенты. Научный интерес к этой разновидности ПАВ особенно возрос на протяжении последних десяти лет [1-6]. Структурная специфика их заключается в том, что они составлены из двух амфифильных, подобных мономерному ПАВ, фрагментов, связанных на уровне головных групп мостиковой группой различной протяженности и строения, т.н. спейсером. Эта особенность строения Gemini ПАВ в значительной степени определила и их физико-химическую специфику [1, 2]. Например, они обладают высокой поверхностной и межфазной активностью, солюбилизующей способностью и формируют в водных и органических средах мицеллы различной конфигурации при крайне низких концентрациях [3, 5]. Кроме того, эти соединения характеризуются низкой температурой Крафта, а их критические концентрации мицеллообразования (ККМ) оказались минимум на порядок меньше величин ККМ соответствующих мономерных детергентов. Наконец, исследования последних лет показали, что водные микрогетерогенные системы, содержащие весьма малые концентрации Gemini ПАВ (до  $10^{-3}$  моль/л), являются весьма благоприятными реакционными средами для проведения процессов гидролитического расщепления эфиров кар-

боновых [7] и фосфорных [8] кислот, а также реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре [9].

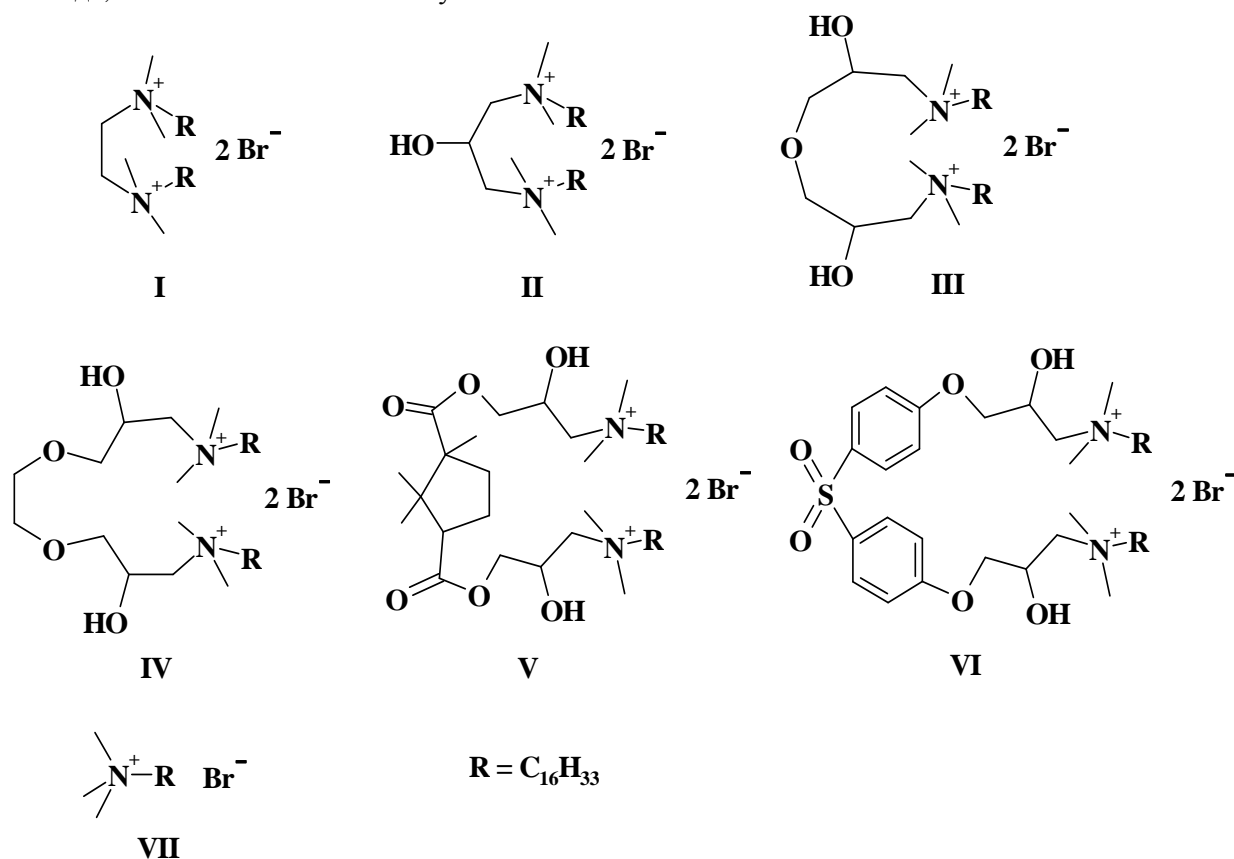
Все это означает, что для создания эффективных моющих, эмульгирующих, солибилизирующих и реакционных составов на основе Gemini ПАВ потребуются их дозы в 10–100 раз меньше, чем при использовании мономерных детергентов. Поэтому такие системы могут быть подвержены более гибкому и эффективному экологическому контролю.

Производство ПАВ азот-катионного типа в настоящее время составляет примерно 10% от суммарного мирового выпуска промышленных детергентов. Столь малая доля выпуска таких ПАВ объясняется, прежде всего, повышенной сложностью их синтеза и дефицитом научно-технической информации об их физико-химических свойствах. Отметим также, что прецедентов промышленного производства катионных Gemini детергентов, насколько нам известно, нет. Это, на наш взгляд, объясняется тем обстоятельством, что указанные амфифилы характеризуются, как правило, весьма малой растворимостью в воде, особенно если их молекулы со-

держат углеводородные цепочки с более чем восемью–десятью атомами углерода. Поэтому здесь, очевидно, существует проблема увеличения гидрофильности указанных ПАВ.

С целью решения этой задачи в нашей лаборатории синтезированы и исследованы электрохимические характеристики и агрегационные свойства - критические концентрации мицеллообразования (ККМ) и температуры Крафта – новых димерных детергентов (II–VI) со спейсером различной протяженности и строения. Отличительной особенностью этих веществ является повышенное сродство к воде, обусловленное имеющимися в их структуре гидроксильными группами, а также эфирными и карбонильными атомами кислорода. Физико-химические параметры детергентов (II–VI) проанализированы в сравнении со свойствами димерного ПАВ (I) и его "мономерного" прототипа (VII), которые детально были изучены ранее [2, 10, 11].

Исследования проводились в воде при 25°C методом контактной низкочастотной кондуктометрии [12] в соответствии с известными методиками [10, 11].



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы коммерческие (Sigma) цетилтриметиламмоний бромид, эпихлогидрин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин и 1-бромгексадекан с содержанием основных веществ не менее 99%. N,N'-дицетил-N,N,N',N'-тетраметил-2-гидроксипропан-1,3-диаммоний дибромид (II) приготовлен, исходя из эпихлоргидрина. В синтезе детергентов (III) и (IV) исходными реагентами послужили соответствующие диглицидные эфиры, полученные известными методами [13]. Соединения же (V) и (VI) приготовлены на базе диглицидных производных DL-камфорной кислоты и бис-фенола-S – продуктов Опытного производства ИнФОРУ НАН Украины.

Третичные аминоспирты получены по следующему методикам.

**N,N,N',N'-тетраметил-1,3-диамино-2-пропанол.** В круглодонную колбу, снабженную ледяной водяной баней, механической мешалкой и капельной воронкой, вводят 150 мл 2,5 М раствора диметиламина (0,375 моль) в метаноле и 7 г (0,175 моль) гидроксида натрия. Затем, не прекращая перемешивания, из капельной воронки в течение трех часов прикапывают раствор 14 г (0,153 моль) эпихлоргидрина в 50 мл метанола. После прибавления всего эпихлогидрина реакционную смесь перемешивают еще 3 часа при комнатной температуре и оставляют на ночь. Далее содержимое колбы вновь охлаждают до 0°C при перемешивании, отфильтровывают из холодного раствора хлорид натрия и отгоняют при атмосферном давлении смесь метанола и избыточного диметиламина. Кубовый остаток фракционируют в вакууме. Выход 15,4 г (69%), т. кип. 86–88°C (32 мм рт.ст.),  $d_4^{23}$  0,891,  $n_D^{27}$  1,4404. Найдено, %: С 57,42; Н 12,29; N 19,28, C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 57,49; Н 12,41; N 19,16.

Приготовление необходимых для синтеза соединений (III–VI) третичных аминоспиртов проводили по аналогичной методике, но без введения в реакционный раствор гидроксида натрия и без фракционирования полученных продуктов. При этом мольное соотношение диэпоксида и диметиламина во всех случаях было 1:5. Полученные смолообразные аминоспирты вакуумировали в течение двух часов при 90–95°C в слабом токе аргона.

Целевые димерные детергенты (I–VI) синтезированы в ампулах, заполненных смесью соответствующего аминоспирта (в случае соединения (I) – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина) и 1-бромгексадекана при его 7%-ном избытке с добавлением 10–20 объемных % ацетонитрила. Ампулы прогревали в течение 10 часов при 120°C, после чего выделившиеся твердые продукты промывали на фильтре ацетонитрилом и кристаллизовали из сухого ацетонитрила. Сушку солей проводили в вакууме. Выходы продуктов приведены в табл. 1.

Количественную оценку растворимости полученных соединений в воде проводили из данных аргентометрического потенциометрического титрования бромид-анионов.

Температуры плавления полученных веществ определяли между стеклами на нагревательном столике Voetius. Скорость изменения температуры была не более 1 град/мин.

Приготовление гетерогенных образцов для измерения точек Крафта проводили в соответствии с методиками [11, 14]. Гетерогенный раствор детергента концентрации 1 ммоль/л выдерживали в герметично укупоренной колбе 2 часа на горячей (92–95°C) водяной бане, периодически встряхивая колбу. Затем охлаждали раствор до комнатной температуры и помещали его в холодильную камеру (0–1°C) на сутки. Для опыта отбирали в кондуктометрическую ячейку аликвоту 20 мл гетерогенного раствора. Его разогрев осуществляли под контролем электрической проводимости по мере достижения ее равновесного (постоянного во времени) при каждом шаге увеличения температуры значения.

Для приготовления растворов веществ использован бидистиллят с удельной электропроводностью не более  $2 \cdot 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Измерения проводились на кондуктометре CDM-2d (Denmark) при частоте переменного тока 1000 Гц. Использована двухэлектродная кондуктометрическая ячейка вместимостью 20 мл со свободно перемещающейся системой электродов.

Структура соединений (I–VI) подтверждена данными элементного анализа (табл. 1) и спектрами ЯМР <sup>1</sup>H.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на приборе BRUKER Avance II 400 с рабочей частотой 400,13 МГц в ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Химические сдвиги определяли относительно остаточного сигнала растворителя 2,49 м.д. (ДМСО-*d*<sub>5</sub>). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений (I–VI) (δ, м.д.): (I): 0,80 т (6H, 2ω-CH<sub>3</sub>,

цепь,  $J$  6,6 Гц), 1,13–1,29 м (56Н, средняя часть цепи), 1,60–1,72 м (4Н,  $2\alpha$ -CH<sub>2</sub>, цепь), 3,07 с (12Н, 4СН<sub>3</sub>-N, головная группа), 3,80 с (4Н, 2СН<sub>2</sub>-N, спейсер); (II): 0,84 т (6Н,  $2\omega$ -СН<sub>3</sub>, цепь,  $J$  6,7 Гц), 1,15–1,31 м (56Н, средняя часть цепи), 1,56–1,78 м (4Н,  $2\alpha$ -СН<sub>2</sub>, цепь), 3,12 с (12Н, 4СН<sub>3</sub>-N, головная группа), 3,28–3,40 м (5Н, 2СН<sub>2</sub>-N и СН-ОН, спейсер); (III): 0,85 т (6Н,  $2\omega$ -СН<sub>3</sub>, цепь,  $J$  6,6 Гц), 1,15–1,31 м (56Н, средняя часть цепи), 1,55–1,78 м (4Н,  $2\alpha$ -СН<sub>2</sub>, цепь), 3,08 с (12Н, 4СН<sub>3</sub>-N, головная группа), 3,21–3,40 м (10Н, 2СН<sub>2</sub>-N, 2СН-ОН и 2СН<sub>2</sub>-О, спейсер); (IV): 0,85 т (6Н,  $2\omega$ -СН<sub>3</sub>, цепь,  $J$  6,5 Гц), 1,10–1,38 м (56Н, средняя часть цепи), 1,52–1,81 м (4Н,  $2\alpha$ -СН<sub>2</sub>, цепь), 3,07 с (12Н, 4СН<sub>3</sub>-N, головная группа), 3,21–3,39 м (10Н, 2СН<sub>2</sub>-N, 2СН-ОН и 2СН<sub>2</sub>-О, спейсер), 3,57 уш. с (4Н, ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>О, спейсер); (V): 0,84 т (6Н,  $2\omega$ -СН<sub>3</sub>, цепь,  $J$  6,6 Гц), 1,13–1,34 м (65Н, средняя часть цепи и 3СН<sub>3</sub>, цикл в спейсере), 1,52–1,78 м (4Н,  $2\alpha$ -СН<sub>2</sub>, цепь), 2,89 т (1Н, цикл в спейсере,  $J$  9,2 Гц), 3,09 с (12Н, 4СН<sub>3</sub>-N, головная группа), 3,21–3,39 м (10Н, 2СН<sub>2</sub>-N, 2СН-ОН и 2СН<sub>2</sub>-О, спейсер), 4,85–4,08 м (4Н, цикл в спейсере); (VI): 0,84 т (6Н,  $2\omega$ -СН<sub>3</sub>, цепь,  $J$  6,4 Гц), 1,14–1,32 м (56Н, средняя часть цепи), 1,54–1,80 м

(4Н,  $2\alpha$ -СН<sub>2</sub>, цепь), 3,09 с (12Н, 4СН<sub>3</sub>-N, головная группа), 3,26–3,41 м (10Н, 2СН<sub>2</sub>-N, 2СН-ОН и 2СН<sub>2</sub>-О, спейсер), 7,13 д (4Н<sup>аром</sup>, спейсер,  $J$  8,9 Гц), 7,86 д (4Н<sup>аром</sup>, спейсер,  $J$  8,6 Гц).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего, отметим, что переход от стандартного Gemini ПАВ (I) к любому из полученных детергентов (табл. 2) сопровождается существенным возрастанием растворимости в воде ( $S$ ). В случае структуры (III) величина  $S$  увеличивается почти на 2 порядка и становится весьма близкой к растворимости мономерного детергента (VII). Это явление, по-видимому, объясняется двумя факторами. Во-первых, расширение спейсера влечет за собой возрастание числа конформационных степеней свободы головного ядра молекулы, что способствует организации мицеллярной фазы димерного детергента. С другой стороны, указанное расширение сопровождается также увеличением количества гидроксильных групп и атомов кислорода. Это приводит к гидрофиллизации головного ядра молекулы ПАВ и, следовательно, к стабилизации мицеллярной фазы в водном растворе.

Таблица 1. Данные элементного анализа и выходы детергентов (I–VI)

№ соед.	Выход, %	Найдено, %					Формула	Вычислено, %				
		С	Н	Br	N	S		С	Н	Br	N	S
I	87	62,61	11,18	22,18	3,84	–	C <sub>38</sub> H <sub>82</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	62,79	11,37	21,98	3,85	–
II	68	62,20	11,66	21,21	3,41	–	C <sub>39</sub> H <sub>84</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	61,89	11,19	21,11	3,70	–
III	54	60,69	10,51	19,14	3,30	–	C <sub>42</sub> H <sub>90</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,71	10,92	19,25	3,37	–
IV	83	60,27	10,49	18,23	3,17	–	C <sub>44</sub> H <sub>94</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60,39	10,83	18,26	3,20	–
V	81	61,78	10,32	15,83	2,73	–	C <sub>52</sub> H <sub>104</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	61,64	10,35	15,77	2,76	–
VI	60	59,94	9,22	15,00	2,62	2,88	C <sub>54</sub> H <sub>98</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	61,00	9,29	15,03	2,63	2,92

Таблица 2. Температуры плавления ( $T_{пл}$ ), температуры Крафта ( $T_k$ ), растворимость ( $S$ ), эквивалентные электропроводности молекулярных ( $\lambda_1$ ) и мицеллярных ( $\lambda_2$ ) форм, степени электролитической диссоциации мицелл ( $\alpha$ ) и критические концентрации мицеллообразования (ККМ) детергентов (I–VII) в воде, 25°C

№ соед.	$T_{пл}$ , °C	$T_k$ , °C	$S \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\lambda_1$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> ·эquiv <sup>-1</sup>	$\lambda_2$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> ·эquiv <sup>-1</sup>	$\alpha$	ККМ·10 <sup>5</sup> , моль·л <sup>-1</sup>
I	176-179	44,9±0,1	2,6	86,7±0,2	14,7±0,2	0,170±0,003	2,9±0,1
II	123-126	40,6±0,1 <sup>1</sup>	5,4	82,4±0,7	35,3±0,3	0,428±0,007	2,0±0,1 <sup>2</sup>
III	102-106	<0	230	106,5±0,7	58,5±0,3	0,550±0,007	2,9±0,1
IV	41-43	<0	97	87,1±0,6	49,0±0,5	0,56±0,01	4,8±0,3
V	52-55	<0	126	111±1	77,0±0,4	0,697±0,009	2,7±0,2
VI	94-97	<0	88,4	96±1	52,5±0,5	0,55±0,01	2,1±0,2
VII	236-241, разложение	24±0,2 <sup>3</sup>	320	102±1	28,5±0,4	0,278±0,007 <sup>4</sup>	94±4 <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Ниже 0°C [4] для дихлоридного аналога

<sup>2</sup> 1,9·10<sup>-5</sup> [4] моль/л для дихлоридного аналога

<sup>3</sup> 24°C по данным [11]

<sup>4</sup> 0,22 [7]

<sup>5</sup> 9,4·10<sup>-4</sup> [11]

Рассмотрение концентрационных зависимостей удельной электропроводности ( $\chi$ ) водных растворов исследуемых детергентов (рис. 1) показывает, что во всех случаях эти кривые при ККМ претерпевают излом. В каждом отдельном опыте величина ККМ и ее абсолютная погрешность вычислены из корреляционных параметров линейных участков концентрационной кривой. Оказалось (табл. 2), что в рассматриваемом ряду Gemini ПАВ структура спейсера существенно не влияет на ККМ. Так, для соединений (I), (III) и (V) этот параметр сохраняет свое значение, а переход (I)  $\rightarrow$  (II),(VI) или (I)  $\rightarrow$  (IV) сопровождается уменьшением или увеличением ККМ всего в 1,5 раза. Этот результат становится особенно интересным, если учесть, что при указанных переходах происходит существенное понижение температуры плавления веществ и температуры Крафта (табл. 2), а водорастворимость детергентов, как уже отмечено, сильно возрастает. Что же касается поведения ККМ соединений (II–VI) в сравнении с мономерным ПАВ (VII), то как и следовало ожидать, в исследуемом ряду веществ эта величина уменьшается в 20–50 раз (табл. 2).

Анализ эквивалентных электропроводностей, определяемых из зависимости  $\chi = f(c)$  как  $\lambda = 0,5(d\chi/dc)$  ниже ( $\lambda_1$ ) и выше ( $\lambda_2$ ) ККМ, показывает (ср. величины  $\lambda_1$  в табл. 2), что молекулярные формы всех рассматриваемых детергентов (I–VII), несмотря на структурные различия и различия в молекулярной массе, характеризуются примерно одинаковой электролитической подвижностью своих катионов. Напротив, электролитическая подвижность мицеллярных форм этих детергентов, судя по величинам  $\lambda_2$  (табл. 2), весьма чувствительна к изменению структуры молекул, причем, просматривается тенденция ее возрастания по мере увеличения растворимости соединений в воде.

Как известно [10, 11], степень электролитической диссоциации  $\alpha$  мицелл димерных ПАВ может быть определена как отношение эквивалентных электропроводностей  $\lambda = 0,5(d\chi/dc)$  мицеллярной ( $\lambda_2$ ) и молекулярной ( $\lambda_1$ ) форм. Вычисленные величины  $\alpha$  показывают (табл. 2), что максимальной степенью диссоциации обладают мицеллы наиболее гидратируемых форм (III) и (V), а минимальной - мицеллы стандартного Gemini ПАВ (I). Более того, оказалось, что между величинами

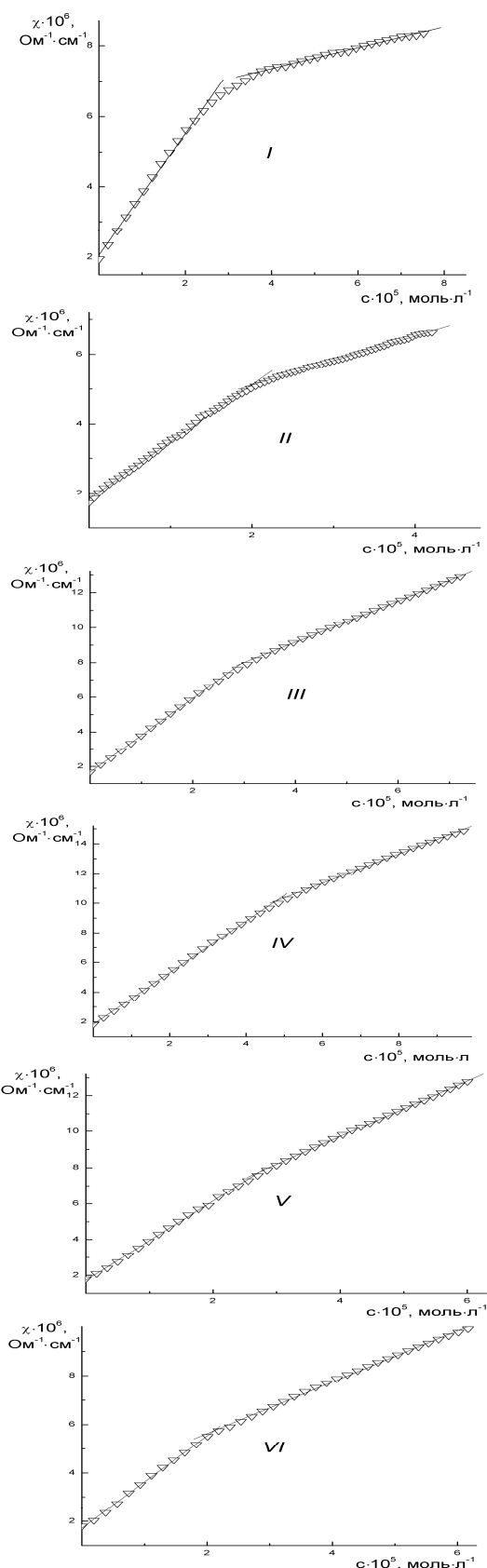
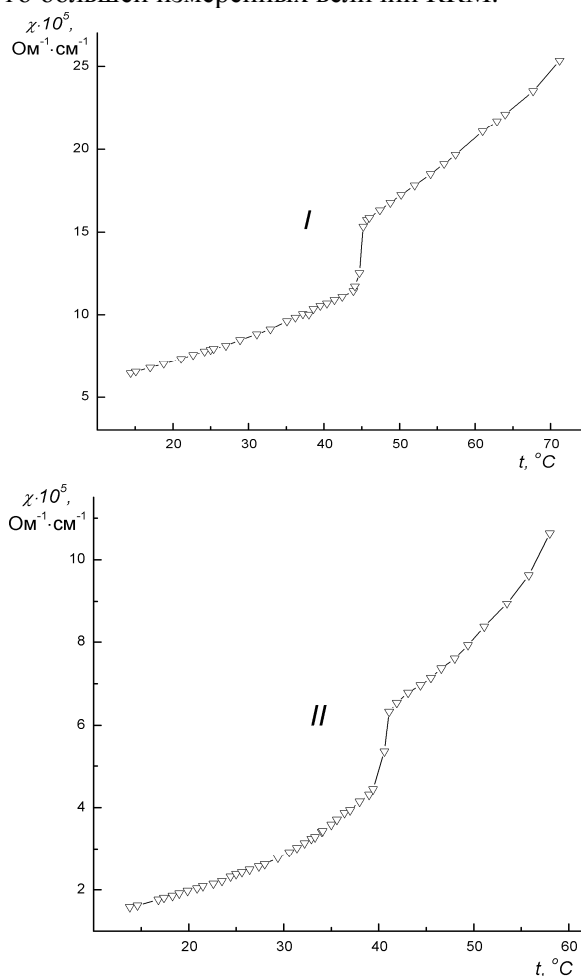


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности детергентов (I–VI) от их концентрации в воде, 25°C.

$\alpha$  и  $\log S$  в ряду соединений (I–VI) существует корреляционная зависимость, характеризующая тангенсом угла наклона прямой  $0,19 \pm 0,05$  и коэффициентом корреляции 0,9. Эти данные свидетельствуют, что по мере возрастания сродства димерного детергента к воде происходит разрыхление двойного электрического слоя мицеллы за счет образования прочной водородносвязанной гидратной оболочки. В таких условиях противоионы (в данном случае анионы брома) оказываются "отесненными" от поверхности мицеллы, что способствует их уходу в акте электролитической диссоциации.

С целью определения температур Крафта изучены температурные зависимости удельной электропроводности водных гетерогенных образцов исследуемых веществ (рис. 2) при их концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, т.е. намного большей измеренных величин ККМ.



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельной электропроводности водных гетерогенных образцов детергентов (I) и (II) при концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л

При разогреве таких образцов их удельная электропроводность возрастает за счет увеличения концентрации молекулярной формы ПАВ. В момент разжижения гидратированной фазы ПАВ часть ее переходит в мицеллярное состояние, что проявляется на зависимости  $\chi = f(t)$  появлением своеобразного скачка (рис. 2). Возрастание электропроводности при дальнейшем разогреве раствора обусловлено возрастанием уже суммарной концентрации обеих диссоциируемых форм вещества. В исследуемом ряду соединений указанный скачок наблюдается только в случае соединений (I) и (II). В остальных же случаях, начиная с температуры  $0-0,1^\circ\text{C}$ , фиксируется монотонное возрастание электропроводности, что указывает на температуры Крафта меньшие, чем температура заморозки воды (табл. 2). Поэтому, можно констатировать, что в ряду соединений (I–VI) температура Крафта, как и температура плавления веществ, понижается.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе на основе диэпоксидных реагентов синтезированы новые катионные детергенты типа Gemini с гидрофилизированным спейсером. Показано, что они отличаются от других ПАВ этого типа хорошей растворимостью в воде и высокой степенью ионизации мицелл. По агрегационным характеристикам (температурам Крафта и критическим концентрациям мицеллообразования) эти соединения не уступают известным катионным димерным детергентам. Такое поведение различных характеристик полученных детергентов объясняется, прежде всего, увеличением конформационной подвижности спейсера за счет его расширения. С другой стороны, произведенная гидрофилизация головного ядра Gemini ПАВ способствует образованию водородосвязанных комплексов с молекулами воды. Все это благоприятно влияет на стабилизацию мицеллярных фаз новых детергентов в водной среде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Menger F.M., Keiper J.S. Gemini surfactants // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – P. 1906-1920.
2. Steichen D.S. Cationic surfactants // *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* / Ed. K. Holmberg. - West Sussex: Wiley, 2001. - P. 309-348.

3. Zana R., Xia J. Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. – New York: CRC Press, 2003. – 385 p.
4. Shukla D., Tyagi V.K. Cationic Gemini surfactants: a review // J. Oleo Sci. – 2006. – V. 55, N 8. – P. 381–390.
5. Blomberg E, Verrall R, Claesson P.M. Interactions between adsorbed layers of cationic Gemini surfactants // Langmuir. – 2008. – V. 24. – P. 1133–1140.
6. Tehrani-Bagha A.R., Holmberg K. Cationic ester-containing Gemini surfactants: adsorption at Tailor-made surfaces monitored by SPR and QCM // Langmuir. – 2008. – V. 24. – P. 6140–6145.
7. Мирославська А.Б., Кудрявцева Л.А., Панкратов В.А. і др. Димерні алкіламмонієві детергенти: агрегаційні властивості та каталітична активність // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 10. – С. 1696–1702.
8. Bhattacharya S., Kumar V.P. Evidence of enhanced reactivity of DAAP nucleophiles toward dephosphorylation and deacylation reactions in cationic Gemini micellar media // J. Org. Chem. – 2004. – V. 69. – P. 559–562.
9. Qui L.-G., Xie A.-J., Shen Y.-H. Micellar effects of a triazole-based cationic Gemini surfactant on the rate of nucleophilic aromatic substitution reaction // Colloid. Polym. Sci. – 2005. – V. 283. – P. 1343–1348.
10. Zana R., Benrraou M., Rueff R. Alkanediyl- $\alpha,\omega$ -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree // Langmuir. – 1991. – V. 7. – P. 1072–1075.
11. Zhao J., Christian S.D., Fung B.M. Mixtures of monomeric and dimeric cationic surfactants // J. Phys. Chem. – 1998. – V. 102. – P. 7613–7618.
12. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. – Москва: Высш. школа. – 1975. – С. 88.
13. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. – Ленинград: ГХИ, 1962. – 471 с.
14. Sharma K.S., Hassan P.A., Rakshit A.K. Self aggregation of binary surfactant mixtures of a cationic dimeric (gemini) surfactant with nonionic surfactants in aqueous medium // Colloids Surf. A. – 2006. – V. 289. – P. 17–24.

Поступила 30.06.2010, принята 15.07.2010

## Агрегаційні властивості та електрохімічні характеристики димерних детергентів, синтезованих на основі дієпоксидів

О.В. Анікеєв, Т.М. Зубарева, І.О. Белоусова, Т.М. Прокоп'єва, А.Ф. Попов

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України  
вул. Р. Люксембург 70, Донецьк 83114, Україна, euak@skif.net

Методом контактної низькочастотної кондуктометрії вивчено агрегаційна поведінка димерних (Gemini) катіонних детергентів у водних розчинах при 25°C. Детергенти були синтезовані на основі дієпоксидних реагентів. Показано, що ці сполуки мають досить високу розчинність у воді і характеризуються малими критичними концентраціями міцелотворення, низькими температурами Крафта і високим ступенем іонізації міцел.

## Aggregative Properties and Electrochemical Characteristics of the Dimeric Detergents Synthesized from Diepoxides

A.V. Anikeev, T.M. Zubareva, I.A. Belousova, T.M. Prokopyeva, A.F. Popov

Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
70 R. Luxemburg Street, Donetsk 83114, Ukraine, euak@skif.net

Aggregative behavior of dimer (Gemini) cationic detergents were studied by contact low-frequency conductometry in aqueous solutions at 25°C. Detergents have been synthesized on the basis of diepoxy reagents. It is shown that the obtained detergents possess rather high water solubility and are characterized by small critical micellization concentration, low Krafft temperatures and high micelle ionization degree.