

11,12-dihydroquinazolino[3,2-c][2,3]benzodiazepin-14(6H)-ones, obtained by Pictet-Spengler reaction of 3-amino-2-(3,4-dimethoxybenzyl)quinazoline-4(3H)-one with aliphatic or aromatic aldehydes, were converted to the quinazolino[3,2-c][2,3]benzodiazepin-14(6H)-ones by oxidation.

The reaction of oxidation of 11,12-dihydroquinazolino[3,2-c][2,3]benzodiazepin-14(6H)-ones with various oxidants was investigated. Potassium permanganate in methylene chloride in the presence of catalytic amounts of 18-crown-6, and chromic anhydride in acetic acid were used as the oxidants. The reaction of 11,12-dihydroquinazolino[3,2-c][2,3]benzodiazepin-14(6H)-one with potassium permanganate gave quinazolino[3,2-c][2,3]benzodiazepin-14(6H)-one with 50 % yield. But 11-substituted 11,12-dihydroquinazolino[3,2-c][2,3]benzodiazepin-14(6H)-ones gave corresponding products of oxidation with low yields and reaction proceeds incompletely. Reaction of 11-substituted dihydrodiazepines with chromic anhydride in 50-70 % acetic acid gave corresponding diazepines with moderate yield (30-50 %). The best yields of desired products were reached at the temperature not above 30 °C. At the temperature above 30 °C, the further oxidation occurs with the destruction of the diazepine cycle and yields of products are reduced. 7,12-Dihydrothieno[2',3':4,5]pyrimido[1,2-c][2,3]benzodiazepin-14(6H)-ones react similarly.

Structures of the synthesized compounds were confirmed by ^1H and ^{13}C NMR and mass spectra.

Key words: oxidation, potassium permanganate, chromic anhydride, 11,12-dihydroquinazolino[3,2-c][2,3]benzodiazepin-14(6H)-ones, quinazolino[3,2-c][2,3]benzodiazepin-14(6H)-one

Толкунов Андрей Сергеевич – мл.н.сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина; E-mail: andr.tolkunov@gmail.com

Богза Сергей Леонидович – д-р хим.наук, ст.науч.сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина; E-mail: bogza@i.ua

УДК 544.72:541.183

С.Л. Хилько, канд.хим.наук, ст.науч.сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДНЫЙ РАСТВОР-ВОЗДУХ

Изучены реологические характеристики поверхностных слоев цетилтриметиламмоний бромида (вязкоупругие, упругие и вязкостные) на границе раздела водный раствор-воздух. Установлено, что сочетание высоких значений модуля упругости и дилатационной вязкости характеризует поверхностные слои цетилтриметиламмоний бромида как упругие неньютоновские пленки.

Ключевые слова: цетилтриметиламмоний бромид, поверхностные слои, ПАВ, дилатационная реология.

Важным источником информации о структуре и свойствах адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются дилатационные реологические характеристики. Адсорбционные слои ПАВ характеризуются определенными механическими свойствами, наиболее значимыми из которых являются упругость и вязкость. Эти свойства обусловлены способностью молекул ПАВ взаимодействовать друг с другом и образовывать структурированные адсорбционные слои [1].

В этой работе изучены реологические характеристики поверхностных слоев катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) на границе раздела водный раствор-воздух.

Экспериментальная часть

Использовали ЦТАБ со степенью чистоты выше 99% (SigmaUltra, Sigma-Aldrich). Реологические характеристики поверхностных слоев ЦТАБ изучали методом дилатационной реометрии (метод формы осциллирующей капли) - тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany [2, 3].

Измеряли дилатационный модуль (модуль вязкоупругости, $|E|$, мН/м). Значения модуля упругости (E_r), модуля вязкости (E_i) и дилатационной вязкости (η_δ) рассчитывали. Между этими параметрами существуют следующие соотношения [3, 4]:

$$|E| = E_r + iE_i, \quad E_r = |E| \cos \phi, \quad E_i = |E| \sin \phi, \quad |E| = \sqrt{E_i^2 + E_r^2}$$

$E_i = 2\pi f \eta_\delta$, где η_δ – дилатационная вязкость; f – частота осцилляции капли, Гц.

Обсуждение результатов

Как следует из рис. 1, зависимости изменения модуля вязкоупругости от концентрации ЦТАБ имеют выраженный максимум при $C_{\text{ЦТАБ}} \approx 0.01-0.05$ ммоль/л.

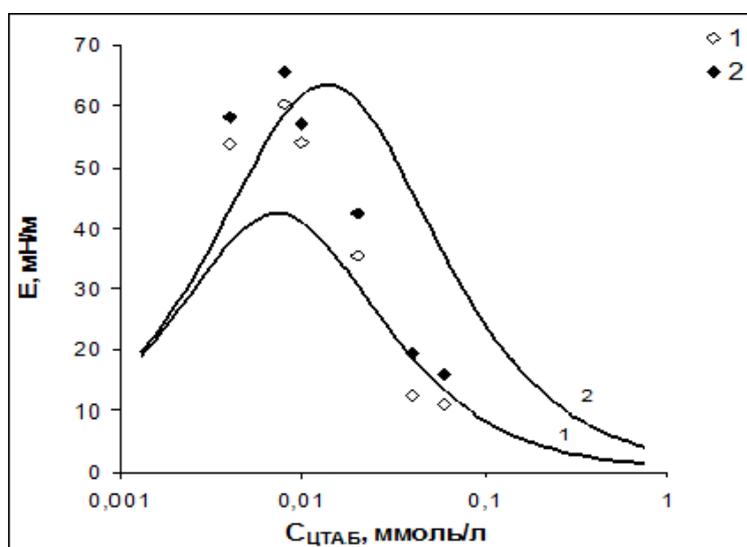


Рис. 1. Изменение модуля вязкоупругости от концентрации ЦТАБ при двух частотах, f , Гц: 0.01 (1) и 0.1 (2).

Это указывает на образование прочных поверхностных слоев ЦТАБ в области определенных концентраций ПАВ в растворе, когда поверхностный слой приближается к насыщению.

Результаты измерения реологических характеристик адсорбционных слоев цетилтриметиламмоний бромида показали, что вязкостная (мнимая) часть модуля вязкоупругости (E_i) намного ниже, чем его упругая (реальная) составляющая, E_r (рис. 2). Частота осцилляции капли практически не влияет на

упругие и вязкостные характеристики поверхностных слоев ЦТАБ. Поэтому мономолекулярные слои, образованные ЦТАБ, следует относить к упругим поверхностным пленкам.

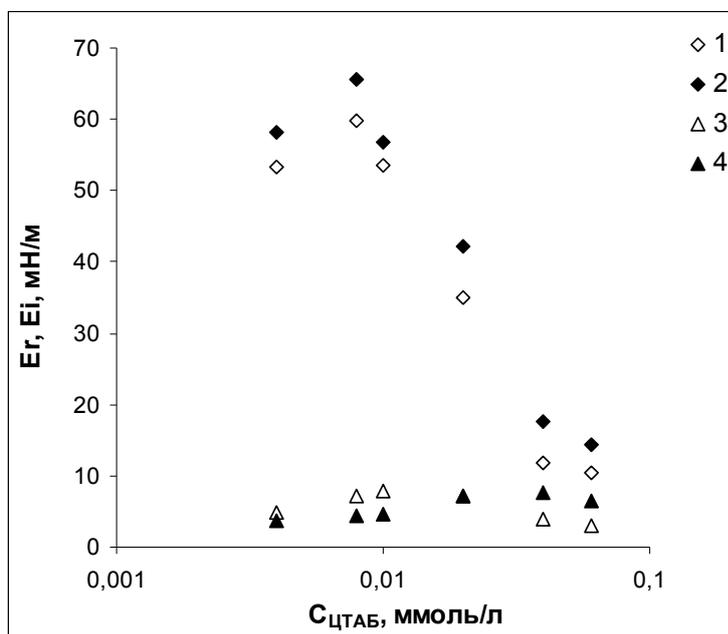


Рис. 2. Изменение модулей упругости, E_r (1, 2), и вязкости, E_i (3, 4), от концентрации ЦТАБ при частоте осцилляций 0.01 Гц (1 и 3) и 0.1 Гц (2 и 4)

Изменение дилатационной (поверхностной) вязкости от концентрации ЦТАБ существенно зависит от частоты осцилляции капли (рис. 3). При низкой частоте осцилляций ($\nu = 0.01$ Гц) изменение дилатационной вязкости носит экстремальный характер и имеет выраженный максимум при концентрации ЦТАБ, сопоставимой с $C_{\text{ЦТАБ}}$ на зависимости $E_r = f(C_{\text{ЦТАБ}})$ – рис. 2. При высокой скорости осцилляции капли ($\nu = 0.1$ Гц) изменение дилатационной вязкости незначительны.

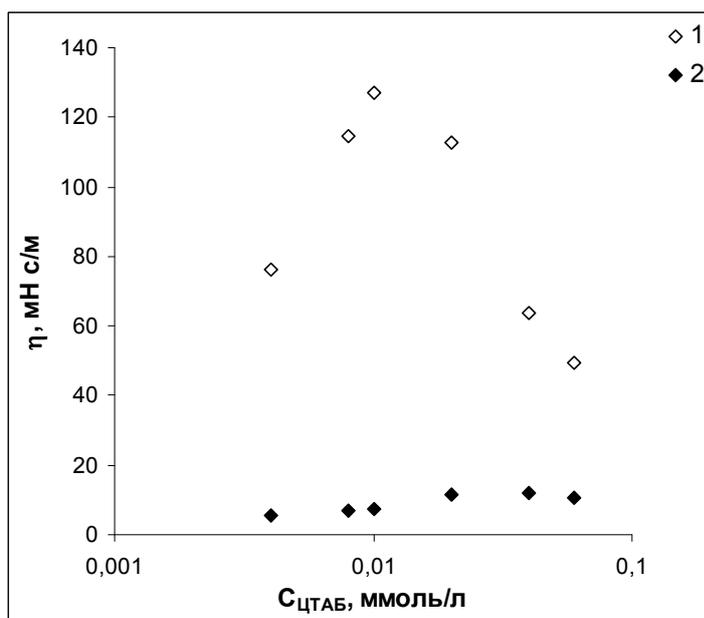


Рис. 3. Зависимость дилатационной вязкости растворов ЦТАБ от концентрации при частоте осцилляций 0.01 Гц (1) и 0.1 Гц (2)

Сочетание высоких значений упругости и дилатационной вязкости в близкой области концентрации ЦТАБ ($C_{\text{ЦТАБ}} \approx 0.01$ ммоль/л) характеризует поверхностные слои ЦТАБ на границе раздела водный раствор-воздух как упругие неньютоновские пленки.

Список использованной литературы

1. Русанов А.И. Межфазная тензиометрия / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. — Санкт-Петербург: Химия, 1994. — 400 с.
2. Loglio G., Pandolfini P., Miller R., et al. Novel Methods to Study Interfacial Layers. Amsterdam: Elsevier, 2001.
3. Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R. and Fainerman V.B. // Adv. Colloid Interface Sci. — 2007. — V. 322. — P. 134.
4. Kovalchuk V.I., Miller R., Fainerman V.B., Loglio G. // Advances in Colloid and Interface Science. — 2005. — V. 114-115. — P. 303.

Надійшла до редколегії 18.01.2013.

С.Л. Хилько РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНІЙ БРОМІДУ НА МЕЖІ РОЗПОДІЛУ ВОДНИЙ РОЗЧИН-ПОВІТРЯ

Вивчено реологічні характеристики поверхневих шарів цетилтриметиламмоній броміду - в'язкопружні, пружні та в'язкі. Встановлено, що поєднання високих значень модуля пружності і дилатаційної в'язкості характеризує поверхневі шари цетилтриметиламмоній броміду як пружні неньютонівські плівки.

Ключові слова: цетилтриметиламмоній бромід, поверхневі шари, ПАР, дилатаційна реологія.

S.L.Khil'ko RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF SURFACE LAYERS CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE AT THE INTERFACE OF AQUEOUS SOLUTION-AIR

Dilatation rheological properties of the surface layers of the surface-active agents (surfactants) are due to the ability of the surfactant molecules interact with each other and form a structured adsorbed layers. Adsorbed layers of surfactants characterized mechanical properties - elasticity and viscosity.

In this paper were studied rheological characteristics of the surface layers of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) - viscoelastic on the concentration of CTAB. The values of elastic modulus, viscous modulus and dilatational viscosity were calculated. Rheological properties of the surface layers of CTAB were studied by rheometry dilated (form method oscillating drops) - Tensiometer PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany.

It was shown that the variation of the concentration of the viscoelastic modulus of CTAB have a pronounced maximum at $C_{\text{CTAB}} \approx 0.01-0,05$ mmol/l, indicating the formation of stable surface layers of CTAB at these concentrations.

It was found that the viscous (imaginary) part of the module viscoelasticity of adsorption layers of cetyltrimethylammonium bromide is much lower than its elastic (real) component. In this case, the oscillation frequency has almost no effect on the elastic and viscous characteristics of the surface layers of CTAB.

Dilatational viscosity change is extreme in nature and has a pronounced maximum at $C_{\text{CTAB}} \approx 0.01-0,05$ mmol/l. The dependence of the change of dilated (surface) viscosity on the concentration of CTAB depends strongly on the frequency of oscillation.

The results of research showed that the combination of high values modulus of elasticity and viscosity characterizes dilated superficial layers of cetyltrimethylammonium bromide as a non-Newtonian elastic film.

Key words: cetyltrimethylammonium bromide, surface layers, surfactants, rheology dilated.

Хилько Светлана Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: sv-hilko@eandex.ru.