

Příprava *N*-alkylchinolinových solí a jejich vlastnosti v roztocích

Bc. Gabriela Gabková

Diplomová práce
2017

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Gabriela Gabková**
Osobní číslo: **T15319**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie tuků, detergentů a kosmetiky**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava N-alkylchinolinových solí a jejich vlastnosti v roztocích**

Zásady pro vypracování:

- 1. V literární rešerši se zaměřte na kategorizaci surfaktantů dle náboje v molekule. Podrobněji popište významné zástupce a využití kationických surfaktantů. Charakterizujte chinolin a jeho N-alkylchinolinové soli. Popište metody příprav kvarterních amoniových solí.**
- 2. V praktické části připravte a charakterizujte N-alkylchinolinové soli. U připravených látek proveďte měření na povrchovou aktivitu roztoků. Proveďte měření kritické micelární koncentrace připravených látek i ve směsích.**
- 3. Dosažené výsledky diskutujte a formulujte patřičné závěry.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Blažej Anton. Tenzidy. Bratislava: Alfa, 1977
2. Joule, J. A. a K. Mills. Heterocyclic chemistry. 5th ed. Hoboken, N.J.: Wiley, c2009.
3. Marek, Jan a kol. Preparation of Quinolinium Salts Differing in the Length of the Alkyl Side Chain. Molecules. 2012
4. Publikace kolektivu Ryszarda Mikulskiho γ -ve5ejn2n0 v Polish Journal of Chemistry.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Ondřej Rudolf, Ph.D.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce:

3. února 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

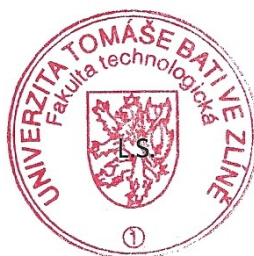
17. května 2017

Ve Zlíně dne 3. února 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.

děkan



doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.

ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 16. 5. 2017


.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Byly připraveny *N*-alkylchinoliniové soli v uspokojivých výtěžcích a jejich vlastnosti byly charakterizovány metodami strukturní analýzy. U látek byly měřeny i některé povrchové vlastnosti, jako kritická micelární koncentrace, povrchové napětí a pěnovost. Kritická micelární koncentrace byla měřena konduktometrickou metodou a metodou ITC. CMC vzorku QC12Br dosahovala hodnot 4,7 mmol/l pro konduktometrii a 4,2 mmol/l pro ITC. U vzorku QC14Br byla CMC 1,3 mmol/l pro konduktometrii a 0,9 mmol/l pro ITC. Hodnota CMC vzorku QC16Br byla 0,6 mmol/l pro konduktometrii a 0,21 mmol/l pro ITC. Dále bylo měřeno povrchové napětí. Při koncentraci vzorků 0,5 g/l dosahoval vzorek QC12Br hodnotu povrchového napětí 47 mN/m, vzorek QC14Br 39 mN/m a vzorek QC16Br měl hodnotu povrchového napětí 40 mN/m.

Klíčová slova: kationický tenzid, kvarterní amoniová sůl, alkylchinolinium-bromid, kritická micelární koncentrace, povrchové napětí, pěnovost.

ABSTRACT

N-alkylquinoline salts were prepared in satisfactory yields and their properties were characterized by structural analysis methods. Were measured some surface properties for the substances, such as critical micellar concentration, surface tension and foaming. The critical concentration was measured by the conductometric method and the ITC method. The CMC sample QC12Br reached the value of 4,7 mmol/l for conductivity and 4,2 mmol/l for ITC. For sample QC14Br CMC mmol/l was 1,3 mmol/l for conductivity and 0,9 mmol/l for ITC. The CMC sample QC16Br was 0,6 mmol/l for conductivity and 0,21 mmol/l for ITC. Furthermore, the surface tension was measured. At a sample concentration of 0,5 g/l, the QC12Br sample was 48 mN/m, the QC14r sample was 39 mN/m and the sample QC16Br had a surface tension value of 40 mN/m.

Keywords: cationic surfactants, quaternary ammonium salt, alkylquinolinium-bromide, critical micellar concentration, surface tension, foaming.

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Ondřeji Rudolfovi, PhD., Ing. Zdeňce Pruckové, PhD., Mgr. Robertu Víchovi, PhD., Ing. Michalu Rouchalovi, PhD. a laborantkám Lence Plechačové a Haně Geržové za ochotu, trpělivost, odborné vedení a cenné rady, které mi pomohly při zpracování diplomové práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	12
1.1 CHARAKTERISTIKA.....	12
1.2 KLASIFIKACE TENZIDŮ	12
1.3 CHEMICKÁ STRUKTURA.....	13
1.4 TVORBA MICEL.....	14
2 KLASIFIKACE POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK PODLE NÁBOJE	16
2.1 ANIONICKÉ POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	16
2.2 AMFOTERNÍ POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	17
2.3 NEIONICKÉ POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	17
2.4 KATIONICKÉ POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	18
3 KATIONICKÉ POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	19
3.1 TYPY A ZÁSTUPCI KATIONICKÝCH POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK	19
3.1.1 Alkylové kvarterní amoniové soli	19
3.1.2 Benzalkonia.....	20
3.1.3 Amidoaminy.....	22
3.1.4 Imidazolia.....	22
3.1.5 Esterové dusíkaté sloučeniny - Ester Quats	22
3.1.6 Ethoxylované kvarterní sloučeniny.....	23
3.1.7 Pyridiniové a alkyipyridiniové soli	23
3.1.8 Polyquaternia.....	24
3.2 VYUŽITÍ	26
3.3 KATALYZÁTORY FÁZOVÉHO PŘENOSU	28
4 CHINOLIN	30
5 METODY PŘÍPRAVY KVARTERNÍCH AMONIOVÝCH SOLÍ	33
5.1 VLASTNOSTI AMINŮ	33
5.2 REAKCE VEDOUcí KE KVARTERNÍM AMONIOVÝM SOLÍM.....	34
5.3 N-ALKYLCHINOLINOVÉ SOLI.....	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	39
6 PŘÍPRAVA N-ALKYLCHINOLINIOVÝCH SOLÍ	40
6.1 SYNTÉZA N-ALKYLCHINOLINIOVÝCH SOLÍ	40
6.2 STRUKTURNÍ ANALÝZA PŘIPRAVENÝCH SOLÍ	41
6.2.1 UV-VIS spektroskopie	42
6.2.2 FTIR spektroskopie	43
6.2.3 Nukleární magnetická rezonance	46
6.2.4 ESI-MS spektrometrie.....	49
7 POTENCIOMETRICKÁ TITRACE	51
8 MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	59
9 STANOVENÍ CMC	62

A) KONDUKTOMETRICKÁ METODA	62
B) METODA IZOTERMÁLNÍ TITRAČNÍ KALORIMETRIE – ITC	62
10 TVORBA PĚNY	68
11 RYCHLOST REAKCE KRYSTALOVÉ VIOLETI S HYDROXIDOVÝMI IONTY	80
ZÁVĚR	85
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	86
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	94
SEZNAM OBRÁZKŮ	96
SEZNAM TABULEK.....	99

ÚVOD

Tenzidy, známé také jako povrchově aktivní látky nebo surfaktanty, patří mezi látky používané jak v každodenním běžném životě, tak i v průmyslu, a to v různých rolích. Jako detergenty, solubilizátory, emulgátory atd. Tyto látky jsou složeny ze dvou částí (hydrofilní, hydrofobní). Převaha jedné části nad druhou určuje vlastnosti a charakter využití daného tenzidu. Při určité koncentraci tenzidu dochází k tvorbě shluků, kterým se říká micely. Tyto micely mají důležitou schopnost, a to odstraňovat nečistoty z různých substrátů.

Velmi důležitou skupinou tenzidů jsou kationické tenzidy, jejichž molekula vykazuje kladný náboj. Tato skupina tenzidů je hojně využívána především v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, a to především v odlišných úlohách než je detergence.

Tato práce v praktických kapitolách pojednává o laboratorní přípravě kvarterních amoniových solí vyrobených syntézou chinolinu s alkylbromidem. Podobně jako kationické tenzidy, tak i alkylchinoliniové soli, obsahují ve své molekule kladný náboj, a proto mají i podobné vlastnosti. Produkty syntézy jsou dále popsány metodami strukturní analýzy. Dále jsou získané preparáty podrobovány dostupným metodám zkoumání jejich vlastností jako tenzidů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY

1.1 Charakteristika

Povrchově aktivní látky (PAL) jsou sloučeniny, které mají schopnost hromadit se na fázovém rozhraní a tím snižovat mezipovrchové napětí. Již při nízkých koncentracích mohou měnit podmínky reakcí nebo energetické poměry na rozhraní dvou fází.¹ [1; 2]

Vlastnosti povrchově aktivních látek jsou dány chemickou strukturou molekul a je pro ně typická přítomnost hydrofilní a hydrofobní části molekuly. Hydrofilní část molekuly se vyznačuje vysokou afinitou k vodě a určuje orientaci molekul tenzidu ve vodě. Tato část také ovlivňuje polaritu povrchově aktivních látek. Hydrofobní část se ve vodě snaží zaujmout uskupení, které co nejvíce omezuje jejich vzájemný kontakt za vzniku nekovalentních interakcí. [2; 3]

Při dosažení určité koncentrace tenzidu v roztoku dochází ke vzniku nadmolekulárních útvarů, kterým říkáme micely. Tato koncentrace se označuje jako kritická micelární koncentrace (CMC) a dochází při jejím dosažení k náhlým změnám fyzikálních a chemických vlastností roztoků povrchově aktivních látek.

CMC patří mezi jeden z nejdůležitějších a nejtypičtějších parametrů tenzidů. Hodnoty CMC závisí na teplotě, na typu a struktuře použitého tenzidu, způsobu stanovení CMC, typu roztoku – vodný, nevodný, iontová síla roztoku atd. [2]

1.2 Klasifikace tenzidů

Rozdělení tenzidů můžeme provést podle mnoha jejich různých parametrů a vlastností. Níže jsou uvedeny některé z možných a častých pohledů:

- dle typu hydrofobní složky
- dle typu hydrofilní složky
- dle hodnoty hydrofilně-lipofilní rovnováhy (HLB)
- dle systematiky – nomenklatury organických sloučenin. [3]

¹ Pozn.: g – g, l – g, s – g, l – l, s – l, s – s

Tenzidy lze také dělit podle toho, jaký náboj nese ion, který je původcem povrchové aktivity:

- anionické (laurát sodný, dodecylsírán sodný)
- kationické (cetyltrimethylamonium-bromid, cetylpyridinium-chlorid)
- amfoterní – obojetné – zwitterionické (betainy)
- neionické (Span[®], Tween[®], Triton[™]). [3; 4; 5]

Toto rozdělení je při bližším pohledu podobné na položku z předešlého výčtu, dělení dle hydrofilní složky, a také zčásti podle názvosloví.

Tenzidy lze také klasifikovat podle jejich biodegradability a vlivu na životní prostředí:

- primární biologická rozložitelnost
- konečná aerobní biologická rozložitelnost [6]

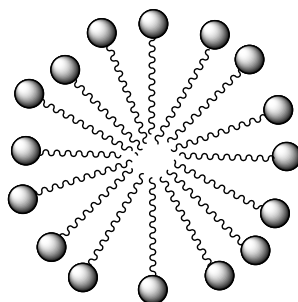
Další rozdělení tenzidů se odvíjí od jejich toxického působení na organismy:

- vysoce toxické (alkylpyridinivé sloučeniny, ethoxylované mastné aminy)
- velmi toxické (lauryl sulfát sodný, acetyl sulfát sodný)
- toxické (kondenzáty kyseliny stearové)
- mírně toxické (sloučeniny na bázi ethylenoxidu) [2]

Tenzidy mohou působit i cytotoxicky. Toto působení je spojeno především s jejich dezinfekčním a antimikrobním působením. Tenzidy jsou schopné narušit buněčnou stěnu mikroorganismů a tím je připravit o jejich negativní působení.

1.3 Chemická struktura

Tenzidy jsou lineární i heterocyklické sloučeniny charakteristické svou amfifilní strukturou. To znamená, že je sloučenina složená z hydrofilní a hydrofobní části. Hydrofilní část je složena z atomů s vysokou elektronegativitou, jako jsou atomy kyslíku, dusíku, síry nebo fosforu. Hydrofobní část je tvořena uhlovodíkovými zbytky alkanů, alkenů a aromatických uhlovodíků. [1; 2] Každá z těchto částí má odlišnou afinitu k rozpouštědлу. O tom, jak bude tenzid rozpustný v rozpouštědlech, vypovídá hodnota HLB. Látky s vyšší hodnotou HLB jsou výborně rozpustné ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech, jako jsou nižší alkoholy, *N,N*-dimethylforamid aj. Naopak sloučeniny s nízkou hodnotou HLB jsou dobře rozpustné v rozpouštědlech lipofilní povahy, hexany, petrolethery aj. [7; 8]



Obrázek 1 Obecná struktura micely

1.4 Tvorba micel

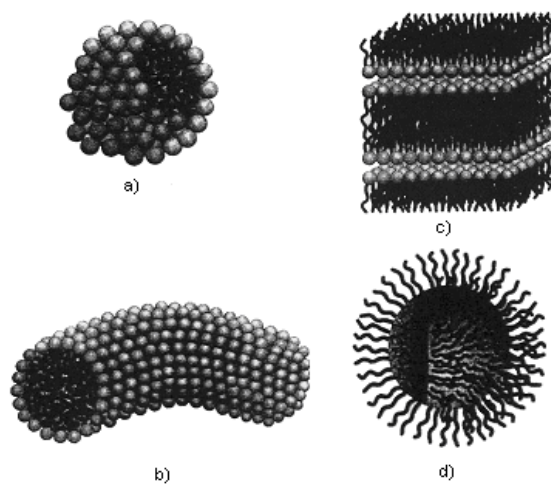
Při nízké koncentraci tenzidu v roztoku dochází k jeho postupnému rozpouštění. Rozpustnost tenzidu ovlivňuje délka a typ alkylového řetězce. S rostoucí délkou hydrofobní části dochází ke snižování rozpustnosti tenzidu. Nicméně se vzrůstající délkou hydrofilního řetězce dochází u neionických tenzidů k jejich lepší rozpustnosti v rozpouštědle. [1; 2]

Se vzrůstající koncentrací tenzidu v systému dochází k postupnému shlukování molekul za vzniku micel, které jsou ve vodném prostředí orientovány svou polární částí k vodě. Cílem shlukování je dosáhnout stavu s nejnižší volnou energií systému. [1; 2]

Ke snížení povrchového napětí roztoku dochází okamžitě při rozpuštění tenzidu. Molekuly jsou orientovány na rozhraní dvou fází, hydrofobní částí ven a hydrofilní částí do polárního rozpouštědla (voda). Postupným zvyšováním koncentrace tenzidu je dosaženo kritické micelární koncentrace (CMC) a molekuly tenzidu se začnou shlukovat do micel. [9; 10]

Pokud je jako rozpouštědlo použita nepolární látka, například hexan nebo petrolether, dochází k orientaci molekul tenzidu hydrofilní částí ven a hydrofobní částí do rozpouštědla.

Micely mohou mít různé tvary, které jsou ovlivněny konformací a velikostí molekul tenzidu. Mezi základní tvary micel patří sférické (ionické PAL), válcové (neionické PAL), cylindrické a lamelární (vysoce koncentrované roztoky tenzidů). Tvar micel je závislý na kritické délce molekuly, objemu a povrchu micely. Micely kationických tenzidů při vyšších koncentracích v roztoku zaujímají lamelární struktury. V důsledku toho se roztoky obsahující tyto tenzidy jeví jako opaleskující, mají perleťový lesk. [2; 11]



Obrázek 2 Typy micel (a – sférická, b – válcovitá, c – lamelární, d – reverzní) [11]

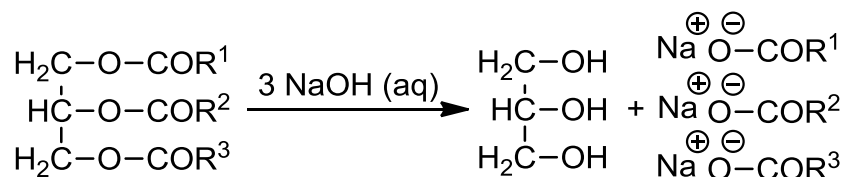
2 KLASIFIKACE POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK PODLE NÁBOJE

V této kapitole o něco podrobněji probereme jednotlivé skupiny tenzidů podle náboje hydrofilní složky molekuly.

2.1 Anionické povrchově aktivní látky

Tato skupina látek obsahuje ve své molekule jednu nebo více funkčních skupin, které mají schopnost ve vodném prostředí disociovat na ion se záporným nábojem. Tento ion funguje jako nositel povrchové aktivity. [3]

Mezi nejdéle známé anionické tenzidy patří mýdla. Z chemického hlediska se podle násady do reakce jedná o směsi sodných, draselných nebo amonných solí vyšších mastných kyselin (palmitová, stearová). Nejčastěji se pro výrobu mýdel využívá hovězí lůj a rostlinné oleje. Reakce, při které vzniká mýdlo, se nazývá zmýdelnění. Chemicky jde o alkalickou hydrolýzu. K reakci dochází za varu s výrazným přidavkem alkálií, hydroxidy nebo uhličitanu sodné nebo draselné. [4; 12]



Obrázek 3 Schéma výroby mýdla

Anionické tenzidy ve své struktuře obsahují disociovatelné polární skupiny. Mezi hlavní funkční skupiny patří $-\text{COOH}$ (karboxylové kyseliny), $-\text{SO}_3\text{H}$ (deriváty kyseliny siřičité/sulfonové), $-\text{OSO}_3\text{H}$ (deriváty kyseliny sírové) a $-\text{PO}_4^{3-}$ (deriváty kyseliny fosforečné), u kterých je proton kyseliny nahrazen amonným kationtem nebo kationtem alkalického kovu. Reakcí z karboxylových kyselin vznikají soli mastných kyselin jako stearát draselný, oleát sodný a další. [1; 3]

Deriváty kyseliny sírové vznikají její hydrolýzou v kyselém prostředí. Tímto způsobem se vyrábí například alkylsírany (laurylsíran sodný – z kokosového oleje, cetylsíran sodný – z hovězího loje).

Sulfatací se vyrábí deriváty sulfonových kyselin, jako je sodná sůl dodecylbenzensulfonátu nebo sulfosukcináty. [12; 3]

2.2 Amfoterní povrchově aktivní látky

Amfoterní tenzidy obsahují ve své struktuře funkční skupiny s kladným i záporným nábojem. Mají tudíž schopnost disociovat ve vodném prostředí v závislosti na jeho pH. V kyselém prostředí je látka schopna tvořit kationický tenzid, v zásaditém prostředí tvoří anionický tenzid. Nejznámější komerční amfoterní tenzidy jsou betainy. [4; 3]

Přesněji podle vlivu pH roztoku jsou amfoterní tenzidy rozděleny na zwitterionické a vlastní amfoterní systémy.

Zwitterionické tenzidy obsahují ve své struktuře alespoň jednu kladně a jednu záporně nabitou skupinu, ty mohou být navzájem neutralizovány. Kladný náboj zůstává nezměněn v celém rozsahu pH.

Amfoterní tenzidy se vyznačují výbornou interakcí s anionickými tenzidy a jsou využívány jako sekundární tenzidy ve smáčecích a pěnotvorných přípravcích. [2]

2.3 Neionické povrchově aktivní látky

Neionické tenzidy obsahují ve své struktuře polární skupiny, které tvoří vodíkové můstky s vodou, a tím se zvyšuje jejich rozpustnost ve vodě. Nejčastější funkční skupiny ve struktuře neionických tenzidů jsou hydroxylové a etherické skupiny. [4]

Ve vodném prostředí nedochází k jejich disociaci na ionty, ale k hydrataci polární části tenzidu molekulami vody. [1]

Neionické tenzidy můžeme rozdělovat dle jejich hodnoty hydrofilně-lipofilní rovnováhy HLB. [13] S tímto parametrem souvisí rozpustnost daného tenzidů ve vodě a jeho praktická využitelnost.

Mezi neionické tenzidy rozpustné ve vodě patří Polysorbát 60, Polysorbát 80, estery a ethery polyethylenglykolu a vyšších alifatických kyselin nebo estery vyšších alifatických kyselin a sacharózy. Mezi ve vodě nerozpustné neionické tenzidy patří deriváty vyšších alifatických alkoholů, jako je cetylalkohol, dále jsou to parciální estery glycerolu. Mezi nerozpustné neionické tenzidy také patří parciální estery anhydridu sorbitolu a vyšších alifatických kyselin, které jsou známé pod komerčním názvem Span[®] 20, 40, 60, 80 a 85. Do skupiny nerozpustných neionických tenzidů patří i cyklické alkoholy, jako je například cholesterol. [3]

Podle chemické struktury lze neionické tenzidy rozdělit do tří skupin, a to na alkoholy, estery a ethery. Velmi často jsou v průmyslu využívány komerčně známé PEGy (6, 150), Spany (Sorbitan laurát = Span 20, Sorbitan palmitát = Span 40, Sorbitan stearát = Span 60, Sorbitan oleát = Span 80) a Tweeny (Polysorbate 20, 60, 80). [3]

Výroba neionických tenzidů je založena na reakci vyšších alkoholů s oxiranem a ethylenoxidem. Touto reakcí vznikají komerční tenzidy s názvem Slovasol nebo Slovafol, které se využívají jako emulgátory v kosmetickém průmyslu. Tento druh tenzidů je možné vyrobit kondenzační reakcí vyšších mastných kyselin s aminoalkoholy. Touto reakcí je vyráběn Slovanik, který se využívá při emulgaci olejů. [4]

2.4 Kationické povrchově aktivní látky

Kationické tenzidy ve vodném prostředí disociují na hydrofilní část, která nese kladný náboj. Předběžně můžeme říci, že v komerční sféře mají co do objemu jak výroby, tak i užití, nejmenší zastoupení z výše popisovaných povrchově aktivních látek. [1; 3]

Z důvodu zaměření této diplomové práce na kationické povrchově aktivní látky se na jejich popis a bližší referát zaměříme v následující samostatné kapitole.

3 KATIONICKÉ POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY

Kationické tenzidy patří obecně mezi látky rozpustné ve vodě, které jsou kompatibilní s anorganickými ionty, tvrdou vodou a neionickými tenzidy. [14]

Kationické tenzidy jsou používány například jako změkčovadla tkanin nebo inhibitory koroze. Nejsou používány jako typické detergenční tenzidy, protože nejsou schopny čištění. Kationické tenzidy jsou dobře adsorbovatelné na povrch tkanin, a proto je jejich použití možné již při nízkých koncentracích ve vodném roztoku. [15]

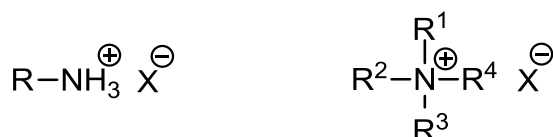
Nejvýznamnější vlastností kationických tenzidů je to, že vykazují dezinfekční a antiseptické účinky. Mezi nejznámější kationické tenzidy patří kvarterní amoniové soli (KAS). [4]

Kationické povrchově aktivní látky jsou považovány za sloučeniny s nejvyšším iritačním potenciálem, nicméně i mezi těmito látkami lze najít méně dráždivé sloučeniny („jemné“), jako jsou alkylaminové soli nebo kvarternizované alkylpolyglykosidy. [16]

3.1 Typy a zástupci kationických povrchově aktivních látek

3.1.1 Alkylové kvarterní amoniové soli

U těchto sloučenin je kationem kvarterní atom dusíku a ve své struktuře obsahují jeden až čtyři delší alkyly s obecným vzorcem $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$ (kde R^1-R^3 jsou methyly, R^4 je C8 – C18 a X je dostupný halogen). [14; 17]



Obrázek 4 Obecná struktura protonovaného aminu a kvarterní amoniové soli

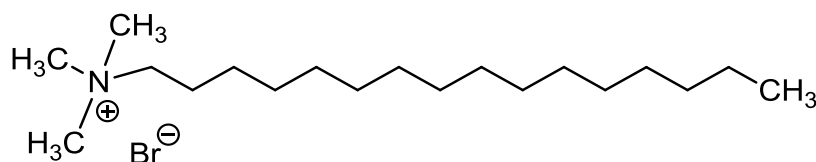
Látky tohoto typu vykazují inhibiční účinek růstu bakterií, kvasinek i prvoků. KAS jsou schopny vázat se na proteiny a nukleové kyseliny, a tím narušují strukturu membrán se současným prosakováním vnitřního obsahu buňky. Díky této schopnosti mohou být KAS použity jako lokální antiseptika, která se používají jako pomocná léčiva při léčbě zánětlivých onemocnění sliznice dutiny ústní, dásní a dýchacích cest. [18]

KAS bývají velmi často využívány jako přísada do kondicionérů, a to především s protionty Cl^- , Br^- anebo jako methosulfáty. [16; 17]

Cetrimonium-bromid

Cetrimonium-bromid, cetyltrimethylamonium-bromid, CTAB je bílý hygroskopický prášek rozpustný ve vodě i v oleji, proto se často využívá v emulzních přípravcích v péči o pleť a kondicionérech na vlasy. Tato látka vykazuje výborné antimikrobní a antifungicidní vlastnosti. CTAB je také využíván při přípravě nanočástic zlata, které mají uplatnění ve zdravotnictví. [19; 20]

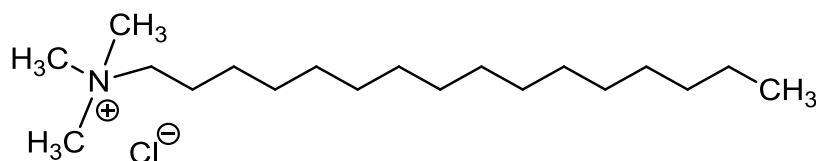
Tato látka je zařazována do skupiny kationických tenzidů a byla poprvé popsána v roce 1913 belgickým chemikem A. Reychlerem. Tento kationický tenzid lze připravit reakcí hexadecylbromidu a trimethylaminu při zvýšeném tlaku za varu v alkoholickém roztoku při teplotě 80–125 °C po dobu 16 hodin. [1]



Obrázek 5 Cetrimonium-bromid

Cetrimonium-chlorid

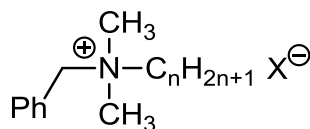
Cetrimonium-chlorid, cetylrimethylamonium-chlorid patří mezi KAS a často se využívá v kosmetice pro výrobu vlasových kondicionérů, protože působí proti vzniku statické elektřiny. Také je využíván jako přísada pro výrobu barev na vlasy. Využívá se také při výrobě emulzí, protože dokáže snížit povrchové napětí mezi dvěma navzájem nemísitelnými látkami. Tato látka má také výborné antimikrobní účinky. [21]



Obrázek 6 Cetrimonium-chlorid

3.1.2 Benzalkonia

Benzalkoniové soli mají široké využití zejména ve farmacii díky výborným baktericidním účinkům. [15]



Obrázek 7 Obecná struktura
benzalkoniových solí

Benzalkonia jsou průmyslově k dostání pod označením BTC[®]. Například BTC[®] 1218-50 představuje 50% roztok benzalkonium-chloridu. Tato látka se využívá pro sanitaci a dezinfekci, pro čištění vod pro domácnosti, průmysl a plavecké bazény. Jde o celou řadu produktů, které se liší procentuálním zastoupením alkylů s různou délkou řetězce. Číslo 50 představuje 50 % C12, 30 % C14, 17 % C16 a 3 % C18. [22; 23]

Benzalkonium-chlorid

Benzalkonium-chlorid je práškovitá látka žlutobílé barvy s širokou škálou využití. [24]

Tato povrchově aktivní látka patří mezi konzervanty, které mohou způsobit alergickou kožní reakci nebo podráždění očí a dýchacích cest. Benzalkonium-chlorid je možné najít v mnoha produktech používaných v domácnostech pro dezinfekci a čištění. [25]

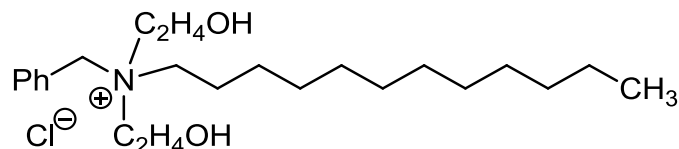
Kromě čistících a dezinfekčních prostředků pro domácnost lze tuto antimikrobní a dezinfekční látku nalézt také ve farmaceutických produktech jako například v dezinfekčním mýdle Dettol, nosních kapkách Humex a dále v pastilkách proti bolesti v krku Septotele a Coldrex. [18; 26] Díky antimikrobním vlastnostem lze benzalkonium-chlorid najít i v ústní vodě Ora care [27] nebo v očních kapkách Ocu flash.

Benzalkonium-chlorid je schopen navázat se na vnitřní stranu buněčné membrány bakterií, řas a hub a narušit tak její strukturu prostřednictvím denaturace proteinů, které jsou v membráně obsaženy. Kromě antiseptického účinku může benzalkonium-chlorid podpořit penetraci léčiva přes sliznici dutiny ústní. [18; 28]

Derivát benzalkonium-chloridu, a to benzylfenyldimethylamonium-chlorid, je podle souhrnné publikace [29] použitelný hlavně k analýze, detekci platiny a dále palladia, rtuti, zlata nebo rhodia. [30]

Benzoxonium-chlorid

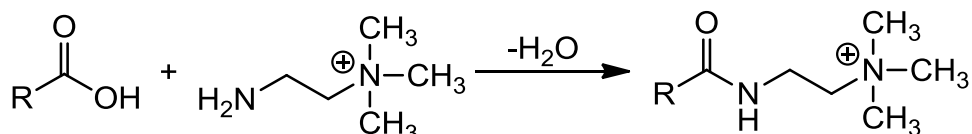
Tato látka vykazuje výborné antibakteriální, antivirové a antimykotické účinky. Jako účinná látka je benzoxonium-chlorid obsažen v pastilkách a roztocích proti bolesti v krku, například Orofar, nebo v gelech či mastích používaných při léčbě popálenin. [18]



Obrázek 1 Benzoxonium-chlorid

3.1.3 Amidoaminy

Amidoaminy jsou nejčastěji vyráběny reakcí lojových mastných kyselin a diethylentriaminu. Tyto látky bývají nejčastěji využívány jako změkčovadla tkanin s výborným antistatickým účinkem. [15]



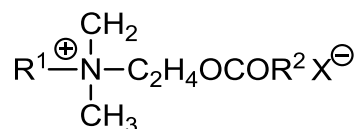
Obrázek 2 Obecná rovnice výroby amidoaminů

3.1.4 Imidazolia

Imidazoliové soli jsou vyráběny kvarternizací imidazolu nebo reakcí diethylentriaminu s mastnými kyselinami, které následně vytvoří imidazolový kruh. Tyto PAL jsou využívány jako změkčovadla tkanin s antistatickými účinky. [15]

3.1.5 Esterové dusíkaté sloučeniny - Ester Quats

Tyto látky jsou analogicky podobné KAS, ale ve své struktuře obsahují esterovou vazbu. Nejvíce využívané jsou estery mastných kyselin s triethanolaminem, které jsou dále kvarternizovány dimethylsulfátem nebo chlormethanem. [15]



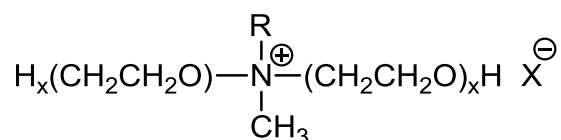
Obrázek 3 Obecná struktura

Ester Quats

Ester Quats jsou díky esterové vazbě snadno biologicky odbouratelné a mají příznivé ekotoxikologické vlastnosti, což znamená, že nepředstavují výrazné nebezpečí pro živé organismy. [31]

3.1.6 Ethoxylované kvarterní sloučeniny

Anionické a kationické tenzidy nejsou navzájem kompatibilní. Tuto skutečnost lze napolo obejít částečnou hydrofilizací, což znamená, že je do molekuly zavedena hydrofilní skupina do kationického tenzidu. Látky vzniklé touto reakcí jsou nazývány jako „Ethoquats“. Mezi typické látky této skupiny patří například polyethylenglykolů PEG-2 Cocomonium chlorid nebo PEG-15 Stearamonium chlorid.



Obrázek 4 Obecná struktura Ethoquats

Obě zmíněné látky jsou kompatibilní s anionickými tenzidy, ale dochází ke snížení jejich kondičních schopností. [16] Společnost AkzoNobel vyrábí produktovou řadu látek typu „Ethoquats“ pod obchodním názvem Ethoquad[®]. Například výrobek Ethoquad C/25 je chemicky cocoalkylmethyl[polyoxyethylen(15)amonium-chlorid použitelný jako detergent, inhibitor koroze, antistatické činidlo a změkčovač. [32]

3.1.7 Pyridiniové a alkylpyridiniové soli

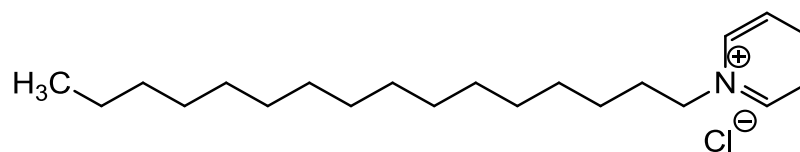
Pyridiniové soli vznikají reakcí pyridinu s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku pyridium-chloridu. Pyridin je schopen podléhat i adičním reakcím, mezi které patří hydrogenace. Touto reakcí vzniká piperidin. Piperidin je součástí mnoha alkaloidů obsažených například v černém pepři, kokainu nebo chininu. [33]

Cetylpyridinium-chlorid

Tato látka patří KAS, ale liší se délkou N-alkylového řetězce, který ovlivňuje antifugální působení. Cetylpyridinium-chlorid CPCl vykazuje široké spektrum antimikrobního působení proti bakteriím, kvasinkám i houbám. [18]

CPCl je jako účinná látka obsažena v ústních vodách sloužících k prevenci tvorby zubního plaku, například ústní voda Odol, dále jsou to pastilky Neoseptolet nebo Halset [18].

CPCl může být také obsažen v léčivu ve formě gelu, například v gelu Psilo – Balsam, který je vhodný pro ošetření míst po bodnutí hmyzem nebo míst popálených od kopřiv.



Obrázek 5 Cetylpyridinium-chlorid

CPCl využili Benamor a kolektiv k spektrofotometrickému stanovení obsahu zinku ve farmaceutických produktech s vysokou přesností, kterou kontrolovali porovnáním s výsledky z atomové absorpční spektrometrie. [34]

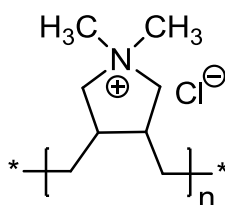
3.1.8 Polyquaternia

Tyto látky patří mezi polymerní KAS s velmi vysokou molekulovou hmotností.

Jejich molekula je složená z opakujících se jednotek monomeru a jedná se o velmi silné elektrolyty. Tyto opakující se jednotky jsou ve vodných roztocích plně ionizovány bez ohledu na pH roztoku. Každá jednotka nese kladný náboj, proto se polyquaternia vyznačují vysokou hustotou kladného náboje. [35]

První z řady látek je polyquaternium 1. Tato látka je využívána jako antimikrobiální a konzervační činidlo. Pro studium těchto vlastností byl použit povrch oka králíků. [36]

Nejvíce využívané je polyquaternium 6 (polyDADMAC), které se vyznačuje výbornými kondičionálními účinky, a v kosmetickém průmyslu se využívá jako přísada pro výrobu kondicionérů. Molekula je složena z opakujících se jednotek monomeru diallyldimethylamonium-chloridu [35]



Obrázek 6 Obecná struktura polyquaternim 6

Dalším zástupcem této skupiny je polyquaternium 7. Jedná se o čirou, bezbarvou tekutinu. Tato látka je přidávána do šamponů a kondicionérů ve velmi nízkých koncentracích a slouží ke stabilizaci pěny šamponu. Přispívá k hebkosti a lesku vlasů a zároveň usnadňuje jejich rozčesávání. Pomáhá eliminovat vliv statické elektřiny vytvořením souvislého filmu. [37; 38; 39; 40]

Polyquaternium 10 je bílý granulovaný prášek rozpustný ve vodě, charakteristický aminovým zápachem. Má nedráždivý charakter a je kompatibilní s řadou tenzidů. Proto je hojně využíván v kosmetickém průmyslu pro výrobu přípravků péče o vlasy a pleť, make-upu. [40; 41]

Polyquaternium 11 je zakalená kapalina slámové barvy. V kosmetice se využívá jako přísada ve vlasové kosmetice a výrobcích osobní péče. Avšak čisté, nezředěné Polyquaternium 11 není možné v kosmetice použít. [42]

Mezi další zástupce patří polyquaternium 16, komerčně nazývaný Luviquat® Excellence. Jedná se o zakalenou nažloutlou viskózní kapalinu s charakteristickým zápachem. Polyquaternium 16 je používán ve formě vodného roztoku k výrobě produktů pro péči o vlasy a pokožku. [43]

Mezi zástupce této skupiny patří také Polyquaternium 44. Jedná se o poměrně viskózní kapalinu jantarové barvy. Tato látka patří mezi velmi účinné multifunkční polymery. Nejvíce využívána je ve vlasové kosmetice, kde pomáhá zlepšovat vlhkost vlasů, a pomáhá zabránit elektrostatickému tření. Slouží také jako ochrana vlasu před vnějšími vlivy. [40]

Posledním zástupcem těchto produktů je polyquaternium 47. Jedná se o vysoce viskózní roztok s charakteristickým zápachem. Je dobře rozpustný ve vodě i v ethanolu a vykazuje kompatibilitu s většinou anionických a amfoterních tenzidů. V kosmetickém průmyslu se využívá pro výrobu přípravků péče o vlasy i pleť. [44]

Polyquaterina jsou podrobněji popsány v publikaci IWATA, Hiroshi. a Kunio. SHIMADA. *Formulas, ingredients and production of cosmetics: technology of skin- and hair-care products in Japan*. New York: Springer, 2013, ISBN 978-4-431-54060-1, která pro nás není v tuto chvíli dostupná. Některé z vlastností polyquaternií jsou také uvedeny v jednotlivých částech na stranách 21–23 kapitoly nesoucí název *The Role of Polymers in Cosmetics: Recent Trends*. [45]

3.2 Využití

Kvarterní amoniové soli našly své uplatnění v mnoha odvětvích. Jsou hojně využívány pro výrobu pracích prostředků a prostředků eliminujících antistatické tření. Své místo našly kvarterní amoniové soli i v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu. Využití mají také v hutním průmyslu, a to zejména při zpracovávání minerálních rud.

Nejdůležitější vlastností KAS je schopnost obalit textilní záporně nabitá vlákna, která byla vyrobena synteticky. Takto vyrobená vlákna je nutné po každém praní antistaticky upravit. Tato úprava je provedena použitím avivážních prostředků, které obsahují kationické tenzidy, a mají schopnost obalit vlákno během procesu detergentce. Poté dojde k zamezení opětovného navázání nečistot v důsledku opačných nábojů. Nejlepší avivážní efekt pro úpravu antistatických vlastností mají kationické tenzidy, které ve své struktuře obsahují dva alkyly C18 a dva alkyly s kratším řetězcem. [1; 4; 17]

Kationické tenzidy je možné použít i při výrobě kondicionérů. [17] Kondicionéry jsou přípravky, které mají schopnost upravit vzájemné odpuzování vlasů způsobené nahromaděním statického náboje. [46]

Díky schopnosti kationických PAL adsorbovat se na negativně nabitě povrchy je jejich využití rozšířeno i mimo kosmetický průmysl. Využívají se například jako přísada do anti-korozních prostředků pro ocel, jejichž účinnost se zlepšuje v řadě od chloridů k jodidům, flotačních kolektorů a minerálních rud. Dále mohou být využity jako dispergátory pro anorganické pigmenty. [14; 47]

Kationické tenzidy mohou být využity jako zahušťovadla, a to díky své schopnosti vytvářet při nízké koncentraci lamelární fáze ve tvaru micel. Pro tyto účely je nejčastěji využíván Cetyltrimethylamonium-chlorid. [46]

Pro čištění tvrdých povrchů je využíváno kationických PAL, protože jsou díky svému kladnému náboji přitahovány k povrchům, u kterých dochází ke změně síly potřebné k jejich čištění. [46]

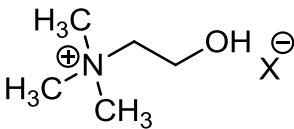
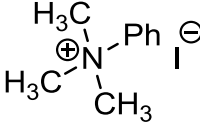
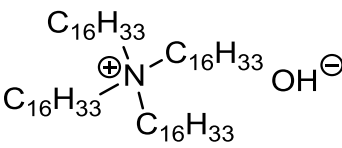
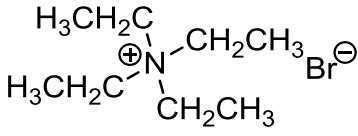
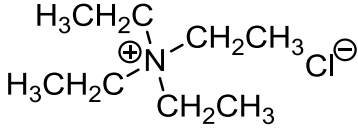
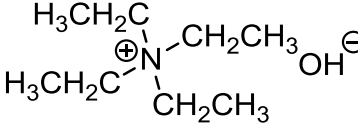
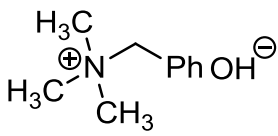
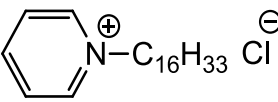
Pro průmyslovou aplikaci je dále důležité, že jsou kationické tenzidy schopny snížit aerodynamický odpor v topných a chladicích systémech. Toto využití je značně omezeno kvůli špatné ekotoxicitě. Kationické tenzidy jsou také využity při těžbě ropy a zemního plynu, protože dokáží inhibovat tvorbu plynu klatrátu. [46]

KAS jsou často využívány pro biocidní aplikace, zejména tedy dialkyldimethylamonioum-chlorid, který se využívá jako prostředek na ochranu dřeva. [46]

Pro průmyslové využití jsou vyráběny látky pod názvem Arquad[®]. Například Arquad[®] 2HT-75 (di(hydrogenated tallowalkyl))quaternary amine se využívá především jako přísada při flokulaci nebo jako emulzifikátor či stabilizátor. [48]

Některé z jednoduchých KAS mohou být využívány jako činidla v analytické chemii k detekci nebo analýze kovů. [29]

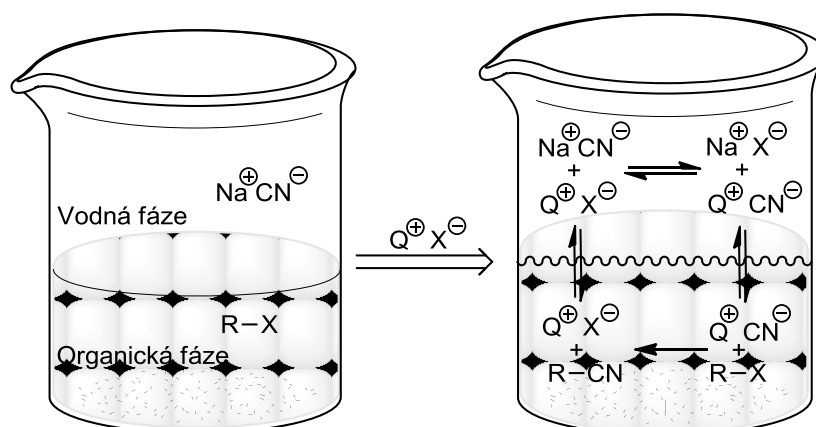
Tabulka 1 Využití kvarterních amoniových solí v analytické chemii

Název	Vzorec	Analyt
Cholin		kobalt, ferrokyanid, draslík
Fenyltrimethylamonium-jodid		kadmium
Tetracetylamonium-hydroxid		bismut
Tetraethylamonium-bromid		zlato, iridium, osmium, palladium, aj.
Tetraethylamonium-chlorid		zlato
Tetraethylamonium-hydroxid		lithium, hořčík, draslík, sodík
Triton B Benzyltrimethylamonium-hydroxid		k oddělení sodíku a draslíku od hořčíku
Cetylpyridinium-chlorid		zinek

3.3 Katalyzátory fázového přenosu

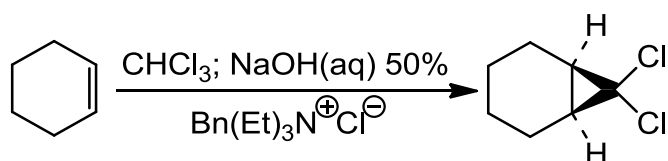
Dalším specifickým využitím kvarterních amoniových solí je jejich aplikace při organických syntézách ve formě katalyzátorů. Je-li katalyzátor rozpustný v reakčním prostředí, probíhá reakce v homogenní fázi. Hůře rozpustný katalyzátor zpomaluje průběh reakce a snižuje stupeň konverze. Katalyzátory fázového přenosu (phase-transfer catalyst, PTC) jsou využívány pro reakce ve dvou a více nemísitelných kapalinách. V tomto směru jsou nejvíce využívány právě KAS, fosfoniové soli, terciární aminy nebo crown-ethery. [49 str. 29] Společnost Sigma-Aldrich® nabízí na svých webových stránkách [[5]] okolo dvou set preparátů KAS, které lze použít jako PTC. Na webových stránkách společnosti Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., TCI [50] je uvedena definice PTC, z níž je možné vyčíst některé výhody využívání katalyzátorů, jako je omezení použití nevhodných polárních rozpouštědel (DMF nebo DMSO), rozpustnost PTC v organické i vodné fázi a jiné. Popisuje i některé příklady využití PTC k alkylnaci, nitraci nebo oxidaci. Na stránce výše zmiňované společnosti lze také najít další odkazy související s nabídkou amoniových i fosfoniových solí, které jsou vhodné pro použití jako PTC.

Pro vysvětlení průběhu, významu a výhod využití PTC systému je použitý příklad reakce ve vodě nerozpustného halogenalkanu $R-X$ s anorganickým kyanidem, který je nerozpustný v nepolárních rozpouštědlech i v halogenalkanu. Jako PTC je využita kvarterní amoniová sůl Q^+X^- . V systému probíhá bimolekulární substituce, jejíž produktem je alkylnitril $R-CN$. [51]



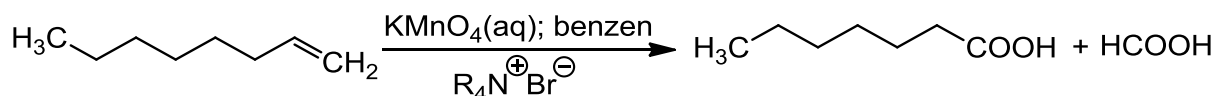
Obrázek 7 Příklad využití KAS jako PTC, upraven podle [51; 52]

V PDF učebnici SOLOMONS [51] popisuje 95% přeměnu 1-chloroktanu na nonannitril ve směsi dekan||voda pomocí NaCN a tetraalkylové amoniové soli. Podobnou substituci uvádí také McMurry, kdy substrátem je 1-bromoktan v benzenu a NaCN je rozpuštěn ve vodě. Jako PTC byl použit benzyltriethylamonium-chlorid a stupeň konverze na nonannitril byl 92 %. Za použití stejného katalyzátoru je možné provést i jinou, složitější reakci než je substituce. Jako příklad lze uvést reakci cyklohexenu s chloroformem a vodným, vysoce koncentrovaným NaOH.



Obrázek 8 Příklad působení KAS jako PTC

Dalším neobvyklým příkladem použití tetraalkylamonium-bromidu jako PTC je oxidace oktenu prostřednictvím vodného KMnO_4 na kyselinu heptanovou a kyselinu mravenčí.



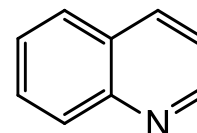
Obrázek 9 Příklad působení KAS jako PTC při oxidační reakci

Z tohoto krátkého přehledu můžeme vidět, že kvarterní amoniové soli našly uplatnění i v poněkud jiné oblasti než jen jako obyčejné detergenty.

4 CHINOLIN

Chinolin patří mezi dusíkaté heterocyklické sloučeniny částečně rozpustné ve vodě a je též hygroskopický. Sumární vzorec chinolinu je C_9H_7N a jeho molekulová hmotnost je $129,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

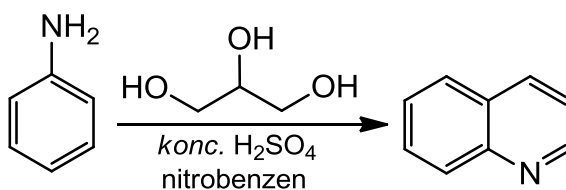
Bod varu této pronikavě zapáchající látky je $237 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota tání je $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ [53; 54; 55]



Obrázek 10 Chinolin

Chinolin a jeho deriváty jsou obsaženy v černouhelném dehtu, ze kterého byl chinolin izolován v první polovině 19. století německým chemikem F. F. Rungem. [56; 57] Chinolin může být také izolován destilací kostního oleje. V roce 1842 byl chinolin izolován alkalickou pyrolýzou chininu. [58; 59; 60; 61]

První syntéza chinolinu se provedla dle Z. H. Skraupa. Metoda nesoucí jeho jméno je založena na zahřívání anilinu s glycerinem a koncentrovanou kyselinou sírovou. Při této reakci bývá použito dehydrogenační činidlo, nitrobenzen a také katalyzátor, nejčastěji síran měďnatý. Při dehydrogenaci dochází k přeměně glycerinu na akrolein, který má schopnost kondenzovat s anilinem za vzniku dihydrochinolinu. Vznikající dihydrochinolin je přítomným nitrobenzenem dehydrogenován na chinolin. [62; 63]



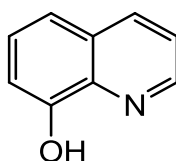
Obrázek 11 Schéma Skraupovy metody syntézy chinolinu

Z chemického hlediska se jedná o slabou bázi, která je schopná vytvářet soli se silnými kyselinami, chinolinia. Rozdělení elektronů v molekule chinolinu způsobuje vyšší reaktivitu, proto bude elektrofilní substituce při vzniku solí probíhat v benzenovém jádře, nikoli na molekule dusíku jako je tomu například u pyridinu. [53]

V molekule chinolinu mohou probíhat i oxidační reakce, které probíhají také na benzenovém jádře. Při oxidaci chinolinu prostřednictvím manganistanu draselného dochází

ke vzniku kyselin částečným odštěpením benzenového jádra (pyridindikarboxylová kyselina, chinolinová kyselina). [53; 62]

Kromě oxidace může na benzenovém jádře probíhat i nitrace či sulfonace. Při těchto reakcích dochází k zabudování substituentů do benzenového jádra a vzniká sedm monosubstituenčních derivátů, z nichž nejznámější je 8-hydroxychinolin. Tato žlutá krystalická látka tvoří komplexy s kovy, které se kvantitativně srážejí z roztoků, a proto se využívá v analytické chemii. [62]

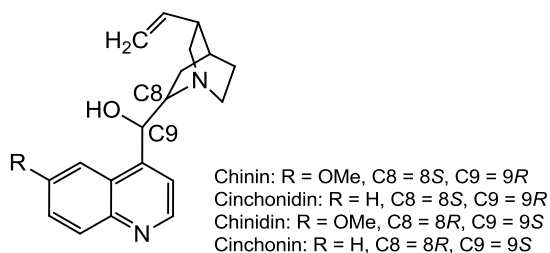


Obrázek 12 8-hydroxychinolin

Další možnost využití chinolinu spočívá ve snižování aktivity katalyzátoru při redukci halogenidů kyselin na aldehyd. Přidavkem komplexu, který je vytvořen varem chinolinu se sírou, dochází ke snížení aktivity palladia, které je nanášeno na síranu barnatém a působí jako katalyzátor při této reakci. [64]

V přírodě se volně vyskytují deriváty chinolinu. Patří zde například chinin, od něhož byl odvozen název chinolinu. [63] Tato látka se získává z kůry chinovníku ve formě hydrochloridu nebo sulfátu a vyznačuje se hořkou chutí. Chinin je využíván v lékařství jako antipyretikum a antimalarikum. Využívá se i ve vlasové kosmetice jako součást šamponů, podporujících růst vlasů. V potravinářství je součástí některých nápojů např. Tonicu. Chinin patří mezi protoplazmatické jedy, což znamená, že má schopnost inhibovat funkci některých enzymů. Při lokální aplikaci dráždí tkáň a příčně pruhované svalstvo. [65; 66]

Z kůry chinovníku je získávána také další látka, chinidin – stereoisomer chininu. Tento derivát je schopen tlumit abnormální srdeční rytmus při fibrilaci síní. [67; 68]



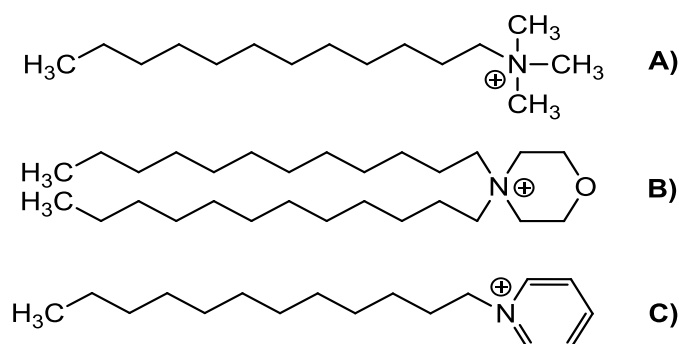
Obrázek 13 Chinin/chinidin

Dalším derivátem používaným v lékařství je prazikvantel, [69] který patří mezi významná antiparazitika pro veterinární použití. Mezi přípravky, které obsahují jako účinnou látku prazikvantel, patří Dactymor, který se využívá v akvaristice. [70]

Mezi chinolinové deriváty patří pyranochinolinové alkaloidy. Do této skupiny patří látky, které je možné izolovat z kůry kořenů rostliny *Zanthoxylum simulans*, která se vyskytuje na Taiwanu a v Číně. [63]

5 METODY PŘÍPRAVY KVARTERNÍCH AMONIOVÝCH SOLÍ

Kvarterní amoniové soli patří mezi dusíkaté sloučeniny odvozených od aminů nesoucích na atomu dusíku kladný náboj. KAS mohou mít lineární, cyklické anebo heterocyklické uspořádání, viz obrázek 21. V anglické literatuře se dlouhé spojení označující KAS *quarternary ammonium salts* zkracuje termínem „QUATS“ [71 str. 148]

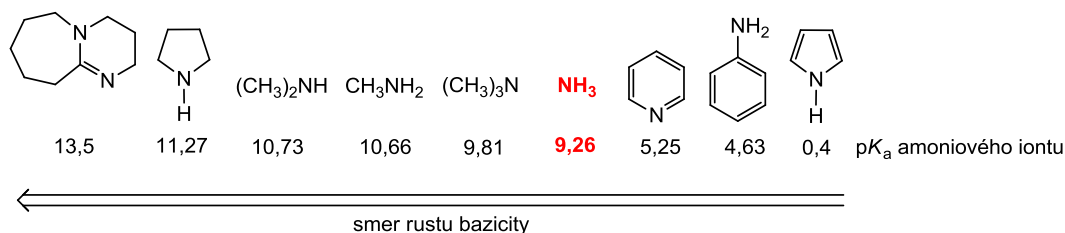


Obrázek 14 Dodecyl a didecyl kvarterní amoniové soli
A) lineární, **B)** cyklické a **C)** heterocyklické

Příprava KAS spočívá v reakci, která se nazývá kvarternizace. Z chemického hlediska se obvykle jedná o reakci terciálního aminu s alkylačním činidlem, což vede k tvorbě kladně nabitého atomu dusíku. Jako reakční činidlo může být použit dimethyl sulfát, chlormethan, benzylchlorid, chlorethan nebo alkyhalogenidy. [46]

5.1 Vlastnosti aminů

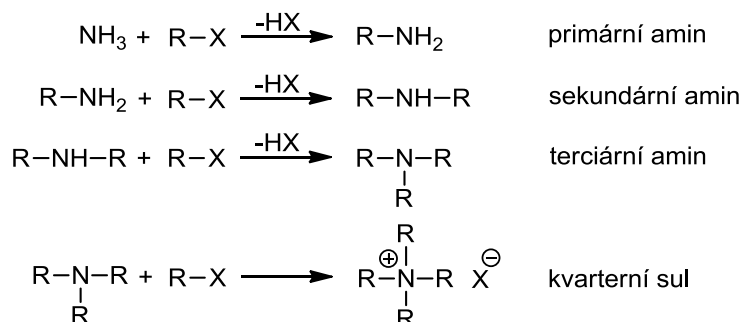
Molekuly aminu obsahují ve své struktuře atom dusíku, který nese volný elektronový pár. Tento elektronový pár dává molekule bazický a nukleofilní charakter. Bazický charakter stoupá s počtem alkylových substituentů navázaných na dusík. Avšak u terciálních aminů dochází ke snížení bazicity. Heterocyklické aminy vykazují nižší bazicitu oproti alifatickým, volný elektronový pár dusíku může být zapojen do aromatického kruhu a molekula proto hůře přijímá elektrofil. Rozdíl lze pozorovat v hodnotách pK_a pro heterocykly pyrrol, pyridin a pyrrolidin, viz diagram níže. [52; 72]



Obrázek 15 Rozdíl hodnot disociační konstanty pro pyrrol, pyridin a pyrrolidin, upraveno a doplněno dle [52]

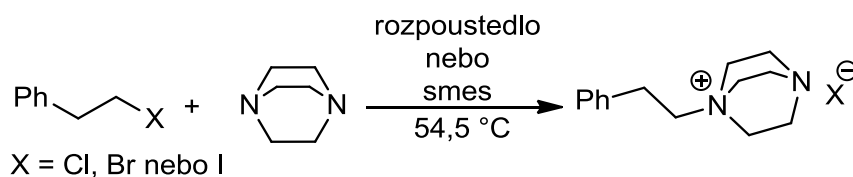
5.2 Reakce vedoucí ke kvarterním amoniovým solím

Nejjednodušší postup přípravy kvarterních amoniových solí spočívá v postupné substituční reakci halogenalkanů s amoniakem, při které dochází ke vzniku primárních, sekundárních a terciárních aminů, které mohou dále reagovat za vzniku KAS. [64; 72; 73 str. 383]



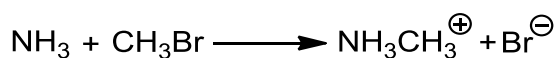
Obrázek 16 Postupná substituční reakce výroby KAS

Poslední krok této postupné substituce, reakce terciárního aminu s halogenalkanem, lze nalézt v literatuře jako tzv. Menšutkinovu reakci, angl. *Menshutkin reaction*. Ve svých dvou publikacích z roku 1890 *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1890**, 5, 589 a 6, 41 se zabýval Nikolajevič A. Menšutkin vlivem polarizace rozpouštědla na průběh této reakce. Tuto práci a podklady k tomuto typu reakce rozvíjelo mnoho dalších vědeckých týmů. Například Auriel a de Hoffmann studovali vliv čistých rozpouštědel a jejich směsí na kvarternizaci 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktanu (2-halogenethyl)benzenem. [74; 75]



Obrázek 17 Kvarternizace studovaná podle Auriela a de Hoffmanna

Prapůvodní Menšutkinův experiment v roce 1991 popsali a hlouběji studovali Sola a kolektiv anebo Webb s Gordonem, jako teoretickou výpočetní úlohu v plynné fázi, s vlivem solvatace výchozích látek a také vztahů při tranzitních stavech reaktantů. [76; 77]



Obrázek 18 Kvarternizace v plynné fázi

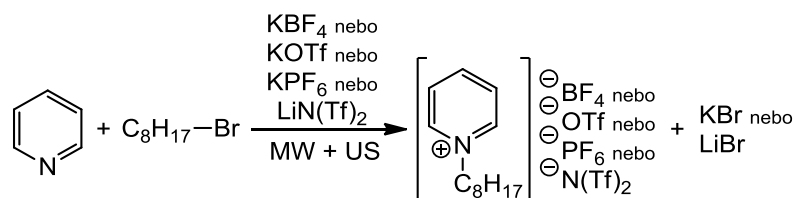
Rychlost přeměny reaktantů na produkty je důležitá a praktická veličina. Ukázkou pro kvarternizační reakci může být při bimolekulární reakci triethylaminu s alkyljodidem v acetonu. V Tab. 2 jsou uvedeny hodnoty relativní rychlosti přeměny a můžeme vidět, že se vzrůstajícím počtem atomů uhlíku v alkylovém řetězci klesá relativní rychlost reakce.

Tabulka 2 Hodnoty rychlosti přeměny reaktantů na produkty

Methyl	Ethyl	Propyl	Butyl	Heptyl	Oktyl
1140	10	1,9	1,4	1,1	1,0

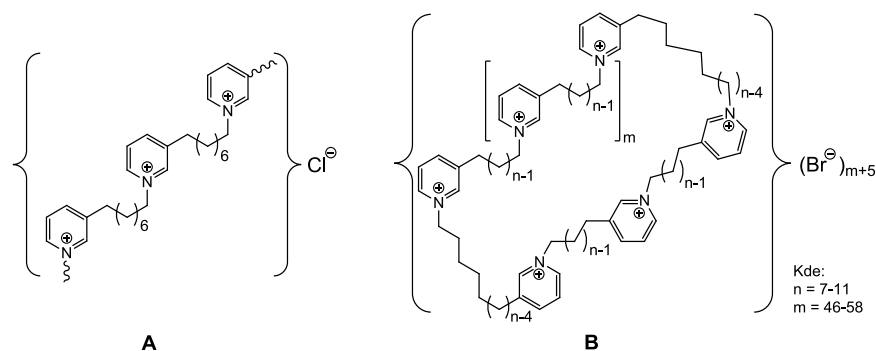
Podobně jako kvarterní amoniové soli mohou být připraveny i soli fosfoniové R_4P^+ , arse-niové R_4As^+ , antimoniové R_4Sb^+ nebo bismutiniové R_4Bi^+ . [78]

KAS se mohou svými vlastnostmi řadit mezi tzv. iontové kapaliny. Příkladem one-pot syntézy KAS, jako iontové kapaliny druhé generace, je práce Cravotta [79]. V práci je uváděna reakce pyridinu anebo *N*-methylimidazolu s 1-bromoktanem s různými solemi. Reakční směs je ozařována v mikrovlnném reaktoru společně s ultrazvukovými vlnami. Během reakce dochází nejen k *N*-alkylaci heterocyklu, ale také k metathesi aniontu.



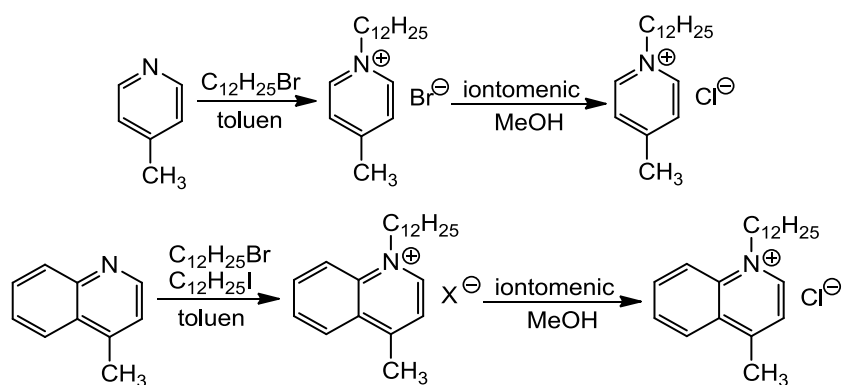
Obrázek 19 Příklad one-pot syntézy

Houssenova skupina připravila zajímavou a velkou molekulu (Obrázek 26 B), která má předobraz v toxinu poly-APS (Obrázek 26 A) houby *Reniera sarai* nyní *Haliclona sarai*. Výsledný makrocyklus byl připraven několika krokovou syntézou. Poslední cyklizační a kvarternizační krok provedli za refluxu v acetonitrilu s následnou podporou reakce mikrovlnným zářením. Charakterizované produkty reakce byly dále zkoumány různými biologickými metodami na jejich vlastnosti. [80]



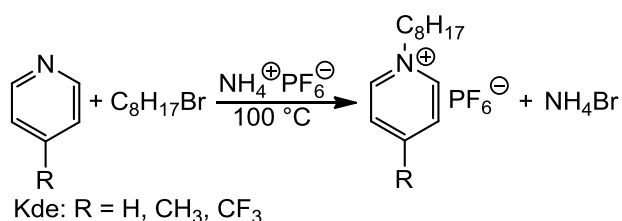
Obrázek 20 Výroba KAS za podpory mikrovlnného záření

Typické zástupce KAS jako CPCl nebo CPB lze připravit reakcí pyridinu s halogenalkanem o odpovídající délce alkyly a typem halogenu. Italský tým vědců [81] připravili několik nových heterocyklických KAS s vylepšenými povrchově aktivními vlastnostmi reakcí methylovaného heterocyklu s 1-brom nebo 1-joddodekanem. Na iontoměničích pak ještě u produktů vyměnili původní halogeny podle potřeby za atom chloru.



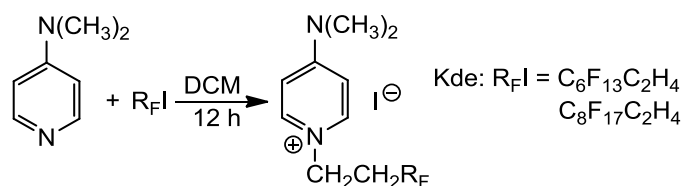
Obrázek 21 Příprava KAS za použití iontoměničů

Výměnu protiiontu lze uskutečnit i v jednom kroku spolu s kvarternizací. Příkladem je reakce 1-bromoktanu s různými pyridiny v přítomnosti hexafluorofosforečnanu amonného. Tímto postupem získané pyridinium bylo dále používáno jako součást uhlíkové pastové elektrody k měření oxidačního mechanismu dopaminu. [82]



Obrázek 22 Kvarternizace a výměna protiiontu při reakci pyridinu s 1-bromoktanem

N,N-dimethylpyridin kvarternizovali čínští vědci původně reakcí s perfluorovaným 1-jodoktanem, avšak jejich zjištění bylo, že reakce neprobíhá. Původní molekulu alkanu pozměnili výměnou čtyř atomů fluoru v perfluorované části za atomy vodíku. Takto upravená látka již reagovala nadmíru uspokojivě. Takto připravená KAS byla dále využita ke zkouškám jako možný recyklovatelný katalyzátor modelové reakce benzylalkoholu s acetanhydridem a k dalším asi jedenácti kombinacím různých alkoholů a anhydridů kyseliny. [83]



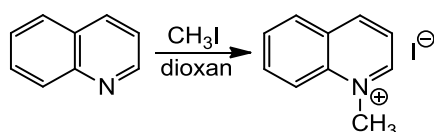
Obrázek 23 Kvarternizace *N,N*-dimethylpyridinu

5.3 *N*-Alkylchinolinové soli

Na závěr teoretických kapitol je pozornost věnována i přípravám *N*-alkylchinoliniových solí, protože první z následujících částí praktických kapitol diplomové práce je zaměřena na přípravu těchto molekul.

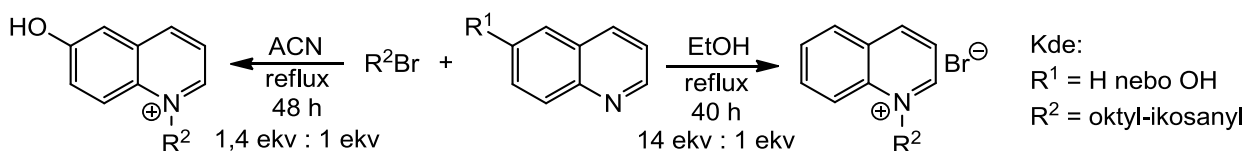
Kvarterní amoniové soli odvozené od chinolinu patří do skupiny kationických tenzidů, jedná se o sloučeniny, které ve své molekule obsahují kladně nabitý atom dusíku v benzenovém jádře, jeden různě dlouhý alkylový řetězec a protiion. Vlastnosti těchto látek jsou výrazně ovlivněny typem substituentu, délkou a větvením alkylového řetězce a stupněm nenasycenosti. [84] Obecně *N*-alkylchinolinové soli vznikají substituční reakcí. [85]

1-methylchinolinium-jodid byl zkoumán jako inhibitor koroze pro ocel v kyselině sírové za použití impedační spektroskopie a potenciodynamické polarizační techniky. Účinnost inhibitoru závisí na počtu aktivních center, na velikosti molekuly a na velikosti plochy vystavené antikorozivnímu účinku. Samotné methylchinolinium bylo připraveno reakcí 1 ekv. chinolinu s 1,5–3 ekv. jodmethanu v suchém dioxanu pod argonovou atmosférou. [86; 87]



Obrázek 24 Výroba 1-methylchinolinium-jodidu

V dalších publikovaných pracích autoři mění v různém poměru množství reaktantů, rozpouštědla, reakční čas, teplotu reakce anebo použití inertní atmosféry. Skupina profesora Kuči syntetizovala mírně pozměněná alkylchinolinia dvěma postupy, viz obrázek 31. [88; 89] Jiný poměr výchozích látek, 1 ekv. chinolin : 1,12 ekv. bromalkan, zvolili autoři této publikace. [90] Reakční směs refluxovali po dobu 24 hodin bez inertní atmosféry.



Obrázek 25 Syntéza alkylchinolinových solí

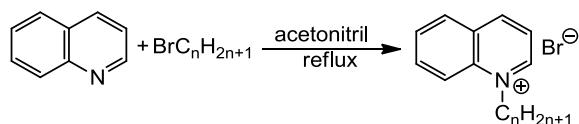
Marian Czerniawski a Ryszard Mikulski připravili alkylchinolinia refluxem chinolinu a bromalkanu v molárním poměru 1:1 pod dusíkovou atmosférou po dobu pěti hodin. [91] Podobný postup zvolila i Busetiho skupina z Belfastu, kdy nechala reagovat chinolin s bromalkanem v molárním poměru 1,00:1,05, opět bez jakéhokoliv rozpouštědla po dobu tří dní při teplotě 80 °C pod dusíkovou atmosférou. [92] Jedna z reakcí, vedoucí k *N*-dodecylchinolinu, byla již citována výše. [81] Shelton a kolektiv připravili hexadecylchinolinium-bromid s obrácenými poměry ve prospěch 1-bromhexadekanu, a to s přebytkem 10 až 30 procent na chinolin. [93] V tzv. *Notes* časopisu Americké chemické společnosti z roku 1958 Few a kolegové popsali na stranách 1712 a 1713 syntézu *N*-dodecylchinolinium-bromidu. A to bez rozpouštědla, při teplotě 115 °C, v ochranné atmosféře dusíku, za poměru 3,9:4,0 ekvivalentů ve prospěch halogenalkanu. [94]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

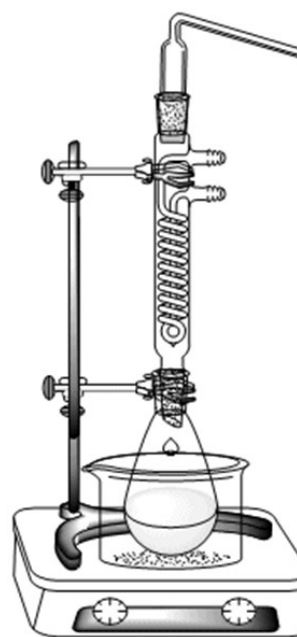
6 PŘÍPRAVA *N*-ALKYLCHINOLINIOVÝCH SOLÍ

6.1 Syntéza *N*-alkylchinoliniových solí

Syntéza byla provedena rozpuštěním 0,1 mol chinolinu v 30 ml acetonitrilu, poté byl přidán 0,112 mol 1-bromalkanu. Směs byla refluxována na olejové lázni při $\pm 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 12–29 hodin podle zůstatkového množství nezreagovaného chinolinu a nárůstu množství vznikající soli. Syntéza byla monitorována pomocí TLC. Po uplynutí reakční doby byla reakční směs ochlazená a následně odpařena na rotační vakuové odparce. Vzniklý produkt byl dále rekrystalizován podle Czerniawského a Mikulského ve směsi dioxan:aceton 9:1 v/v. [95] Vzniklé krystaly byly odsáty přes nuč s fritou, 3× promyty cyklohexanem a poté ponechány na petriho misce volně sušit. Analytické parametry připravených *N*-alkylchinoliniových solí jsou uvedeny níže v tabulkách či ve výpisech spekter.



Obrázek 26 Schéma reakce chinolinu s bromalkanem



Obrázek 27 Pracovní aparatura

Použité chemikálie a materiály

Chinolin – LACHEMA n. p. Brno, bez udání čistoty.

1-bromdekan 98% – ALFA AESAR ThermoFisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe, Germany.

1-bromdodekan 98% – ACROS ORGANICS, New Jersey, USA, GEEL, Belgium.

1-bromtetradekan 98% – ALFA AESAR ThermoFisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe, Germany.

1-bromhexadekan 98% – ALFA AESAR ThermoFisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe, Germany.

1-bromoktadekan 97% – ALFA AESAR ThermoFisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe, Germany.

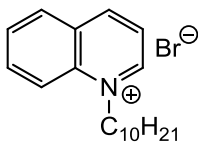
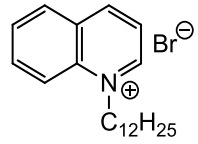
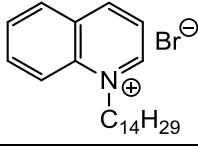
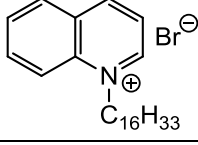
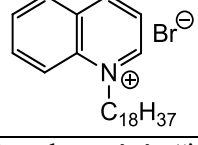
Bromid draselný 99+%, pro FTIR – ACROS ORGANICS, New Jersey, USA, GEEL, Belgium

Desky pro tenkovrstvou chromatografii TLC – ALUGRAM[®] SIL G/UV₂₅₄, Macherey – nagel GmbH & Co. KG, Germany.

Vyvíjecí soustavy benzen:ethyl-acetát, 4:1 v/v, chloroform:ethyl-acetát 7:3 v/v. Rozpouštědla v kvalitě p. a.

Rozpouštědla – acetonitril, 1,4-dioxan, aceton, cyklohexan v kvalitě p. a.

Tabulka 3 Vlastnosti chinolinových solí získaných syntézou

Sůl Zkratka	Vzorec	Sumární vzorec	Molekulová hmotnost [g/mol]	Teplota tání* [°C]	Výtěžek [%]
QC10Br		C ₁₉ H ₂₈ BrN	350,34	88–92/ 48–50	54
QC12Br		C ₂₁ H ₃₂ BrN	378,39	98–99/ 73–75	66
QC14Br		C ₂₃ H ₃₆ BrN	406,44	109–111/ 98–100	32
QC16Br		C ₂₅ H ₄₀ BrN	434,50	107–110/ 90–92	34
QC18Br		C ₂₇ H ₄₄ BrN	462,55	114–118/ 92–94	46

* Ke stanovení teploty tání připraveného preparátu byl použit bodotávek typu Koflerova bloku PolyTherm A výrobce Wagner & Munz, Německo/Porovnání reference [96], krystalizovány v DEE. Reference [92]: Produkty krystalizovány ze směsi Toul/EtOAC a teplota tání měřena pomocí DSC: 86,6; 92,0; 102,5; 113 a 116 °C.

Diskuze, komentář

Výtěžky reakcí po jedné krystalizaci se pohybovaly v rozmezí od 32 do 66 %. V tomto směru se podobáme výtěžkům uvedeným v publikaci [96], přestože jimi užitý postup je rozdílný od našeho. Větší množství látek by bylo snad možné získat delším reakčním časem, avšak bylo by nezbytné reagovat pod inertní atmosférou, aby se zabránilo termální oxidaci chinolinu. Dalším z praktických aspektů je přímá kontrola konverze reaktantů na

produkty. Pouhý monitoring pomocí TLC není příliš vhodný, a to z důvodu, že na vrstvě lze vidět pouze chinolin a vznikající produkt. Úbytek bromalkanu nelze takto zjistit. Možností je užití tzv. Dragendoffova činidla, ale to je pro nás cenově nedostupné.

Zpracování produktů krystalizací nebylo ve všech případech bezproblémové. A to hlavně z důvodu, že v roztoku i po dlouhodobém odpařování na rotační vakuové odparce zůstávalo v baňkách velké množství nezreagovaného chinolinu a bromalkanu. Pro příští práce by bylo vhodné vyzkoušet krystalizaci z DEE nebo směsi Toul/EtOAc, jak je uváděno výše v literatuře.

Většina produktů byla bezbarvá či mírně nahnědlá, pravděpodobně oxidačními produkty chinolinu. Tyto nečistoty je dozajista možné odstranit opakovanou krystalizací, avšak tím by docházelo k velkým ztrátám vyprodukovaných tenzidů.

Z možností nespektrální charakteristiky našich produktů se nabízí standardně analýza procentuálního zastoupení jednotlivých prvků. Avšak z důvodu nekompatibility bromidového aniontu produktů s používanou katalytickou náplní dostupného přístroje Thermo Electron Corporation Flash EA 1112 Series nebylo možné elementární analýzu provést.

6.2 Strukturní analýza připravených solí

6.2.1 UV-VIS spektroskopie

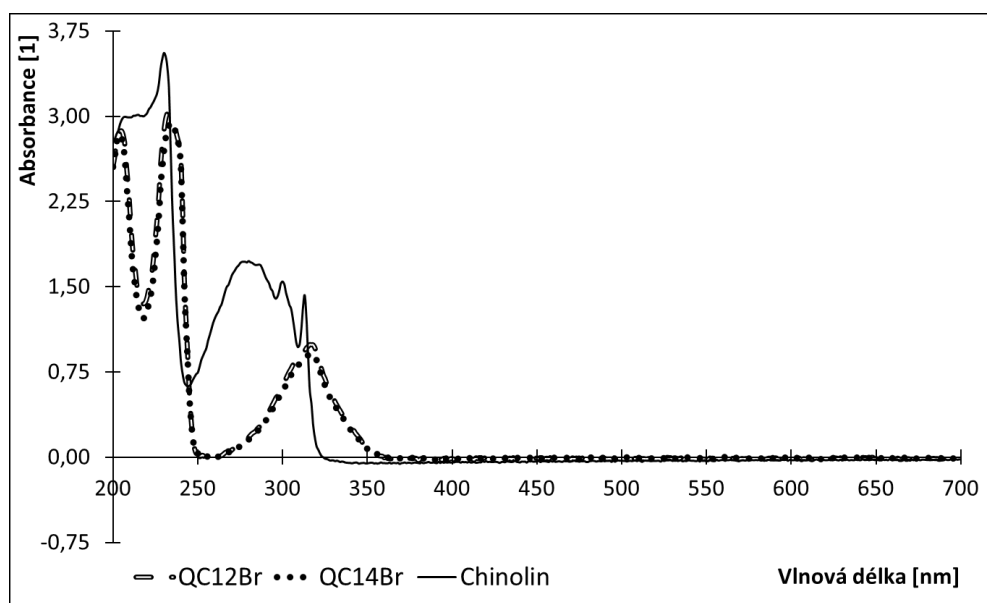
Princip stanovení

Z UV a VIS (200–800 nm) oblasti může prostřednictvím záření dojít k přechodu (excitaci) elektronu z nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu do nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu. Excitace molekuly je dána energetickým rozdílem mezi dvěma orbitaly, u kterých dochází k přechodu. Pokud je energetický rozdíl mezi orbitaly velký, přechod mezi orbitaly vyžaduje velké energetické kvantum. [97; 98; 99; 52]

Přístroj, příprava vzorku a postup měření

Měření spekter bylo provedeno na přístroji photoLab[®] 6600 UV-VIS společnosti WTW. UV VIS absorbance byla měřena pro dva vzorky, a to QC12Br a QC14Br. Tyto vzorky byly rozpuštěny v destilované vodě na koncentraci 0,05 g/l. U takto připravených roztoků byla absorbance proměřena v křemenné kyvetě v rozsahu vlnových délek 200–700 nm.

Výsledné spektra jsou uvedena v obrázku 34. Stejným postupem byl připraven i vzorek chinolinu.



Obrázek 28 UV VIS spektrum látek QC12Br, QC14Br a Chinolinu

Diskuze, komentář

Pro obě analyzované látky bylo naměřeno spektrum se stejným průběhem, viz předchozí obrázek. Můžeme říci, že za těchto podmínek nemá délka alkylu na absorbanci v UV VIS oblasti zásadnější vliv. Z tohoto důvodu nemělo smysl analyzovat touto metodou i další připravené preparáty. Z obrázku spekter si lze všimnout, že alkylování na atomu dusíku došlo ke změně průběhu spektra v UV oblasti pro roztok čistého chinolinu.

Látky QC12Br a QC14Br mají nalezené maximum při $\lambda = 205, 232$ a 316 nm respektive $\lambda = 204, 234$ a 317 nm. Chinolin má svá maxima při $\lambda = 230, 277, 300$ a 313 nm.

6.2.2 FTIR spektroskopie

Princip stanovení

Infračervená spektroskopie patří mezi metody, které jsou využívány pro identifikaci a strukturní složení organických látek. Analýza je založena na absorpci infračerveného záření molekulami analyzovaných látek. Oblast ($4000\text{--}670\text{ cm}^{-1}$), ve které organické látky absorbují infračervené záření, můžeme rozdělit podle vlnočtů na oblast valenčních a deformačních vibrací. Výsledkem měření je IR spektrum, díky kterému lze odhadnout přítomnost funkčních skupin. [97; 98; 99; 52]

Přístroj, příprava vzorku a postup měření

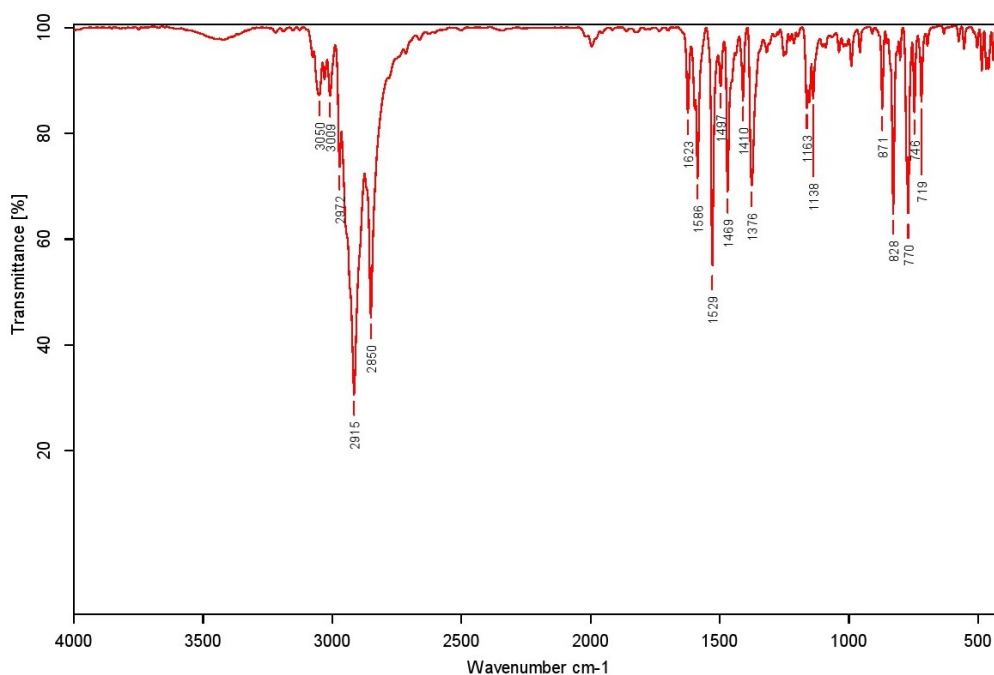
Pro měření IR spekter byly připraveny tablety, které byly složeny z 1 mg vzorku a 150 mg KBr pro FTIR spektroskopii. Tato směs byla pečlivě 3× rozetřena v třecí misce na homogenní prášek, který byl následně slisován do tenké tablety. Takto připravená tableta byla podrobena analýze na přístroji společnosti Bruker Alpha-T a vyhodnocení spekter proběhlo manuálně pomocí programu OPUS verze 7.5.

Jako příklad ke kontrole je pod reprezentativními spektry připravených látek uvedeno spektrum *N*-ethylchinolinium-jodidu. Látka byla měřena metodou KBr na přístroji Nicolet 170SX nebo JASCO FT/IR-410. Více na stránkách National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST pod SDBS číslem 5984. [100]

Reprezentativní výpisy spekter FTIR analýz

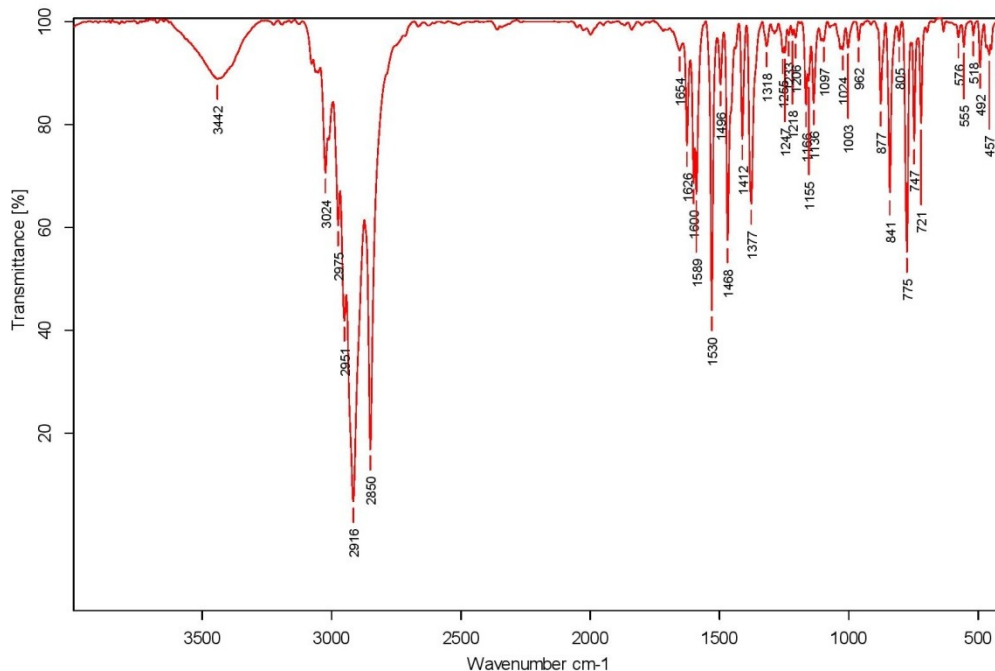
Popis intenzity a tvar IR pásů: (s) strong – intenzivní/silný; (m) medium – střední; (w) weak – slabý; (br) broad – široký; (sh) sharp – ostrý.

QC14Br – FTIR (KBr) spektra $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3050, 3030, 3008, 2972, 2915 (s), 2850 (s), 1623 (m), 1586 (s), 1529 (s), 1497, 1469 (s), 1410 (m), 1376 (m), 1318, 1252, 1163, 1153, 1138, 957, 871 (m), 828 (s), 802, 770 (s), 746 (m), 719 (m), 554 a 485.

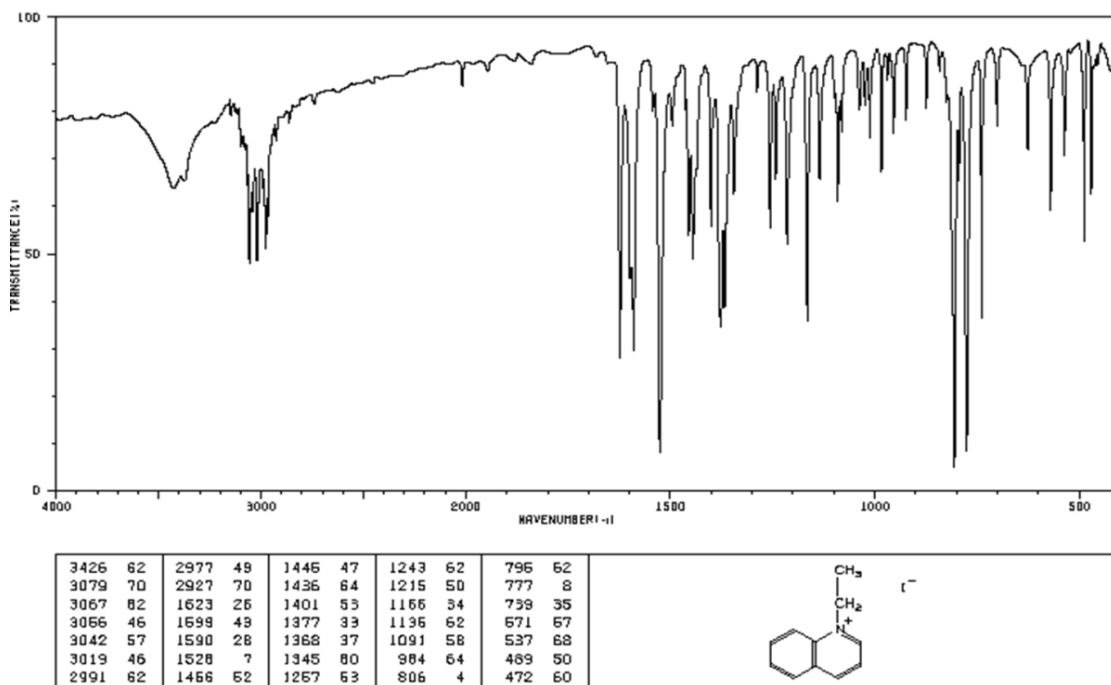


Obrázek 29 FTIR spektrum látky QC14Br

QC18Br – Výpis FTIR (KBr) spektra $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3442 (br, w), 3024, 2975, 2916 (s), 2850 (s), 1626 (m), 1600, 1589 (s), 1530 (s), 1496, 1468, 1412 (m), 1377 (m), 1318, 1255, 1166, 1155, 1136, 1003, 962, 877 (m), 841 (s), 775 (s), 747 (m), 721 (m), 555 a 492.



Obrázek 30 FTIR spektrum látky QC18Br



Obrázek 31 FTIR spektrum *N*-ethylcholinium-jodidu

Diskuze, komentář

Jako příklad uvádíme pouze dvě spektra, a to látek QC14Br a QC18Br. Je to z toho důvodu, že celkový charakter FTIR spekter je u všech látek totožný, a to z důvodu přítomnosti stejných typů vazeb. Jedny z rozdílů jsou jednotlivé intenzity pásů a možná přítomnost pásů zcela neodkrystalovaných výchozích látek, nevysušených rozpouštědel anebo vlhkosti. Pro srovnání přikládáme pro srovnání i spektrum *N*-ethylchinolinium-joditu z uznávané databáze SDBS.

6.2.3 Nukleární magnetická rezonance

Princip stanovení

Nukleární magnetická rezonance patří mezi spektroskopické metody, které jsou založeny na absorpci elektromagnetického záření prostřednictvím magnetického momentu jader atomů v molekulách vzorků podrobených analýze. Při absorpci elektromagnetického záření jádrem dochází k jeho energetickému přechodu mezi hladinami (rezonanci). Výsledkem měření je tzv. NMR spektrum. Pro každé spektrum je charakteristický počet a velikost signálů, jejich chemický posun, multiplicita a interakční konstanta. [97; 98; 99; 101; 52]

Přístroj, příprava vzorku a postup měření

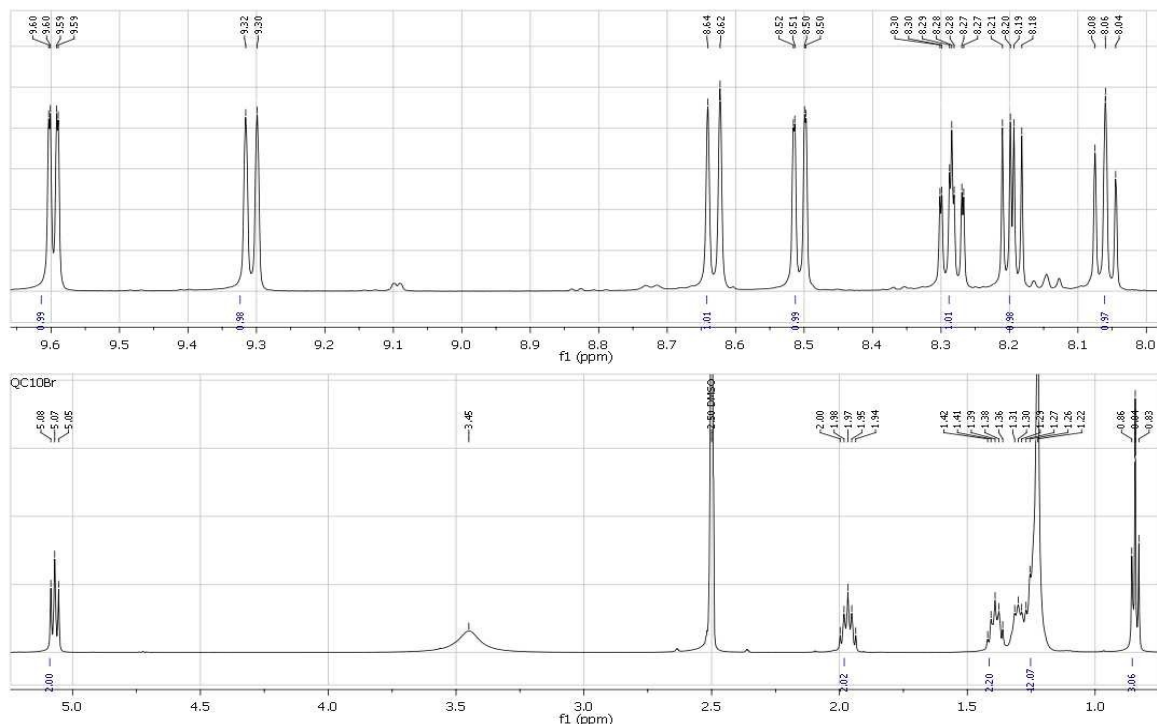
Pro měření ^1H NMR spekter byl použit NMR spektrometr Avance III 500 MHz společnosti Bruker, Německo, vybavený širokopásmovou sondou BBFO pracující při 500,11 MHz pro ^1H jádra. Všechna spektra byla měřena při teplotě 303 K. Hodnoty chemického posunu δ jsou uvedeny v ppm.

K jednotlivým měřením bylo do NMR kyvety naváženo 9 až 11 mg látky, která byla dále rozpuštěna v 0,5 ml deuterovaného rozpouštědla. Jako rozpouštědlo byl použit deuterovaný chloroform- d CDCl_3 (Armar Chemicals, Švýcarsko, 99,8 % D) a nebo dimethylsulfoxid- d_6 DMSO (VWR Chemicals Prolabo[®], 99,98 % D).

Výpisy spekter ^1H NMR analýzy

Popis tvar NMR signálů: (s) singlet; (d) dublet; (t) triplet; (dd) dublet dubletu; (p) pentet nebo (m) multiplet.

QC10Br – ^1H NMR (DMSO): $\delta = 0,83\text{--}0,86$ (t, 3H); 1,22–1,31 (m, 12H, CH_2); 1,36–1,42 (p, 2H, CH_2); 1,94–2,00 (p, 2H, CH_2); 5,05–5,08 (t, 2H, CH_2); 8,04–8,08 (t, 1H, CH); 8,18–8,21 (dd, 1H, CH); 8,27–8,30 (m, 1H, CH); 8,50–8,52 (dd, 1H, CH); 8,62–8,64 (d, 1H, CH); 9,30–9,32 (d, 1H, CH) a 9,59–9,60 (dd, 1H, CH) ppm.



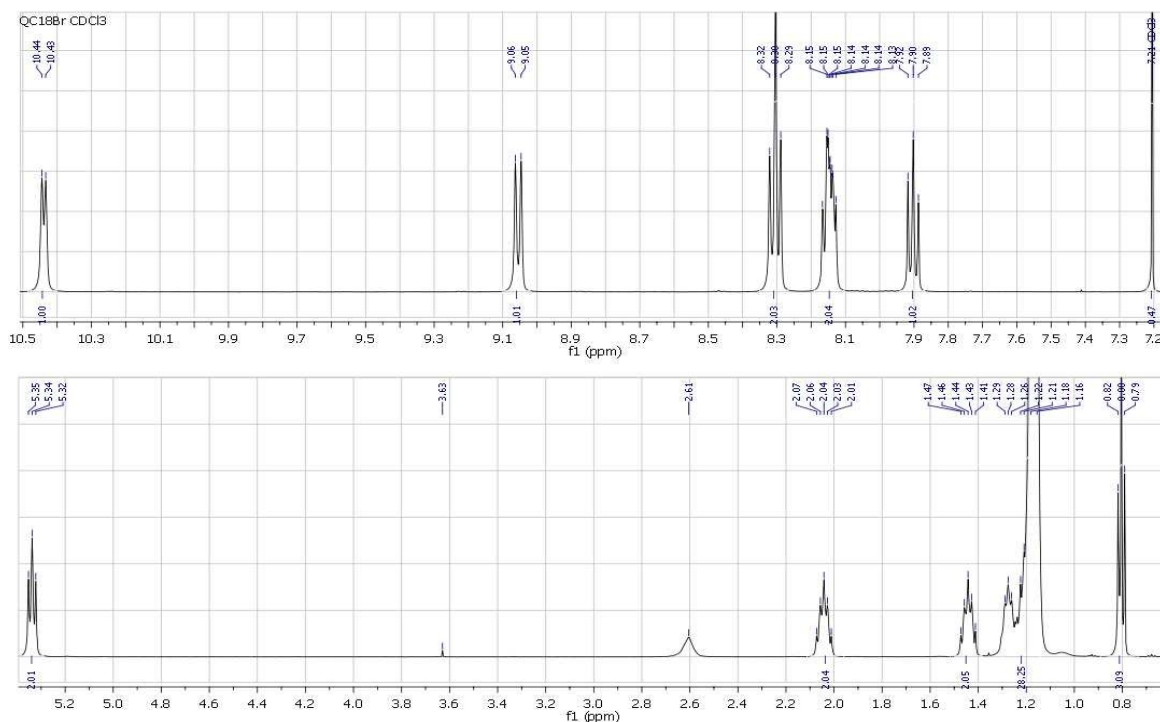
Obrázek 32 NMR spektrum vzorku QC10Br

QC12Br – ^1H NMR (DMSO): $\delta = 0,83\text{--}0,86$ (t, 3H); 1,22–1,31 (m, 16H, CH_2); 1,36–1,42 (p, 2H, CH_2); 1,94–2,00 (p, 2H, CH_2); 5,06–5,09 (t, 2H, CH_2); 8,04–8,07 (t, 1H, CH); 8,18–8,21 (dd, 1H, CH); 8,27–8,30 (m, 1H, CH); 8,50–8,52 (d, 1H, CH); 8,62–8,64 (d, 1H, CH); 9,30–9,32 (d, 1H, CH) a 9,60–9,61 (dd, 1H, CH) ppm.

QC14Br – ^1H NMR (DMSO): $\delta = 0,83\text{--}0,86$ (t, 3H); 1,22–1,31 (m, 20H, CH_2); 1,36–1,42 (p, 2H, CH_2); 1,93–2,00 (p, 2H, CH_2); 5,06–5,09 (t, 2H, CH_2); 8,04–8,07 (t, 1H, CH); 8,18–8,21 (dd, 1H, CH); 8,27–8,30 (m, 1H, CH); 8,50–8,51 (d, 1H, CH); 8,62–8,64 (d, 1H, CH); 9,30–9,32 (d, 1H, CH) a 9,59–9,60 (d, 1H, CH) ppm.

QC16Br – ^1H NMR (DMSO): $\delta = 0,83\text{--}0,86$ (t, 3H); 1,22–1,31 (m, 24H, CH_2); 1,36–1,42 (p, 2H, CH_2); 1,93–1,99 (p, 2H, CH_2); 5,06–5,09 (t, 2H, CH_2); 8,04–8,07 (t, 1H, CH); 8,18–8,21 (dd, 1H, CH); 8,27–8,30 (m, 1H, CH); 8,50–8,51 (d, 1H, CH); 8,62–8,64 (d, 1H, CH); 9,30–9,32 (d, 1H, CH) a 9,59–9,61 (dd, 1H, CH) ppm.

QC18Br – ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0,79\text{--}0,82$ (t, 3H); 1,16–1,29 (m, 28H, CH_2); 1,41–1,47 (p, 2H, CH_2); 2,01–2,07 (p, 2H, CH_2); 5,32–5,35 (t, 2H, CH_2); 7,89–7,92 (t, 1H, CH); 8,13–8,15 (m, 2H, CH); 8,29–8,32 (t, 2H, CH); 9,05–9,06 (d, 1H, CH) a 10,43–10,44 (d, 1H, CH) ppm.



Obrázek 33 NMR spektrum vzorku QC18Br

Diskuze, komentář

Tato sofistikovaná metoda nám potvrdila strukturu námi připravených látek jako *N*-alkylchinoliniových solí. Počet vodíků zjištěných při analýze odpovídá pro každou strukturu zvláště počtu v sumárním vzorci. Uvedené dva obrázky spekter jsou rozděleny na horní „aromatickou“ část a na dolní část „alifatickou“. V horní části vidíme sumárně sedm protonů, které však nelze příliš přesně přiřadit jednotlivým pozicím na chinoliniovém skeletu. Ve spodní alifatické části můžeme určit jednotlivé protony o něco lépe. Např. u uvedeného spektra látky QC10Br vidíme triplet při 0,83–0,86 ppm, ten odpovídá protonům terminální skupiny CH_3 –; Multiplet při 1,22–1,31 ppm odpovídá větší části alkylového řetězce; Pentet při 1,36–1,42 ppm může odpovídat protonům druhé skupiny $-\text{CH}_2-$ směrem od N^+ a triplet mezi 5,05–5,08 ppm mohou být protony skupiny $-\text{CH}_2-$ sousedící s kladně nabitým atomem dusíku.

Druhý obrázek, obsahuje spektrum látky QC18Br, které je rozlišné od spektra látky QC10Br, a to předně z toho důvodu, že tato látky byla pro analýzu rozpouštěna v CDCl_3 . Látky předchozí byla rozpouštěna v DMSO. Odtud plynou hlavní rozdíly ve štěpení signálů a v hodnotách chemických posunů u aromatické části spektra. Jinak celková suma protonů pro látku QC18Br odpovídá sumárnímu vzorci.

Pro přesnější a přehlednější určení jednotlivých pozic umístění jednotlivých protonů v molekule by bylo nutné podrobit látky složitějším a časově o mnoho náročnějším dvou-dimenzionálním NMR experimentům.

6.2.4 ESI-MS spektrometrie

Princip stanovení

Ionizace elektrosprejem (ESI) je využívána při hmotnostní spektrometrii, která patří mezi fyzikálně chemické metody. Tato metoda je založena na ionizaci vysokým napětím a současným zamlžováním. Je využívána především pro určování sumárního vzorce a kvantifikaci analyzovaných látky. [98; 99; 102; 103; 52]

Přístroj, příprava vzorku a postup měření

ESI-IT-MS analýzy byly prováděny na hmotnostním spektrometru s iontovou pastí Amazon X, Bruker, Německo, vybaveném elektrosprejovým ionizačním zdrojem. Veškerá měření byla provedena v pozitivním skenovacím módu. Do iontového zdroje byly vzorky přiváděny v podobě roztoku $\text{MeOH:H}_2\text{O}$ 1:1, (v/v) o koncentraci 0,5 $\mu\text{g/ml}$ kovovou kapilárou při konstantním průtoku 3 $\mu\text{l/min}$. Ostatní parametry byly následující: napětí na kapiláře: -4,2 kV; teplota sušícího plynu 220 °C; průtok sušícího plynu 6 l/min; tlak rozprašovacího plynu 55,16 kPa. Jako sušící a rozprašovací plyn byl použit dusík. Případné další parametry byly optimalizovány během jednotlivých experimentů. Tandemová hmotnostní spektra byla, po izolaci příslušného iontu, měřena pomocí kolizní indukované disociace CID; z angl. collision-induced dissociation. Jako kolizní plyn bylo použito helium.

Vzorek o navážce 1 mg se rozpustí v 1 ml příslušného rozpouštědla (LC-MS kvalita), dále se tento roztok ředí 2 000× a následně analyzuje.

Výpisy spekter ESI-MS analýzy

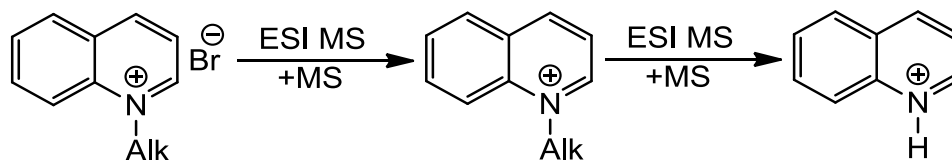
QC10Br – ESI-MS: 270,2 $[\text{QC10}^+]^+$; 130,0 $[\text{QH}^+]^+$ *m/z*.

QC12Br – ESI-MS: 298,3 [QC10⁺]⁺; 130,0 [QH⁺]⁺ *m/z*.

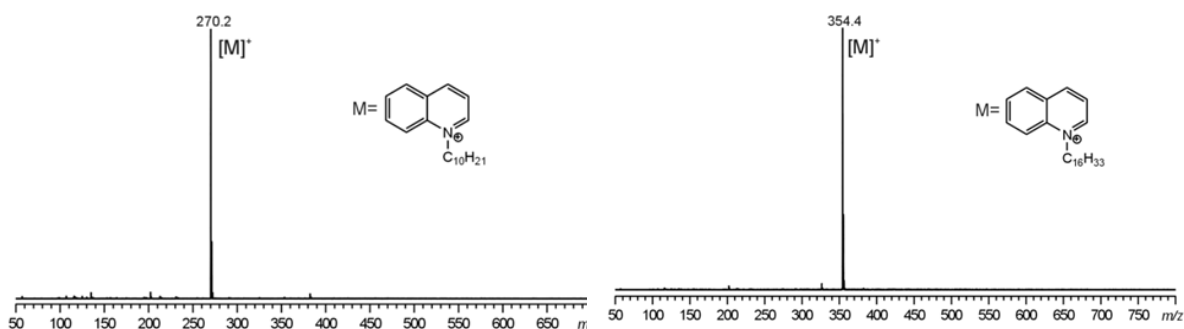
QC14Br – ESI-MS: 326,3 [QC10⁺]⁺; 130,0 [QH⁺]⁺ *m/z*.

QC16Br – ESI-MS: 354,4 [QC10⁺]⁺; 130,0 [QH⁺]⁺ *m/z*.

QC18Br – ESI-MS: 382,4 [QC10⁺]⁺; 130,0 [QH⁺]⁺ *m/z*.



Obrázek 34 Obecné schéma ESI fragmentace



Obrázek 35 ESI-MS spektrum prvního řádu látek QC10Br a QC16Br

Diskuze, komentář

Získaná data *m/z* odpovídají alkylocholinium při odečtení bromidu, což lze vypořadovat z obrázku spektra. Bromid není možné v pozitivním módu spektrometrického měření vidět. Je viditelný v módu negativním, ve kterém se však ztrácí signál alkylocholinia nesoucí kladný náboj. Obecně lze z ESI-MS analýzy říci, že v prvním stupni se fragmentuje alkylocholinium na příslušný alkyl jako neutrální ztráta a na kladně nabitě chinolinium s protonem H⁺, čemuž odpovídá u všech analýz pozorovaný signál 130 *m/z*. Výsledné hmotnosti jsou uváděny jako exaktní.

7 POTENCIOMETRICKÁ TITRACE

Princip stanovení

Potenciometrické titrace bývá využíváno při acidobazických, oxidačně-redukčních nebo srážecích reakcích. Během titrace je sledována závislost elektrochemického potenciálu galvanického článku analyzovaného roztoku na přidaném množství titračního činidla. Galvanický článek sestává z měrné (potenciál závislý na koncentraci látky) a referentní (konstantní potenciál) elektrody. Výsledkem rozdílů potenciálů je křivka, v jejímž inflexním bodu leží bod ekvivalence. [98; 104]

Potenciometrická titrace byla prováděna na pH metru WTW InoLab pH 7110, pro detekci byla použita selektivní elektroda společnosti Metrohm NIO Surfactant 6.0507.010. Jako referentní elektroda byla použita také měrná elektroda Theta '90 (alv), typ: RE 405/i.

Postup měření

Pro měření byly připraveny roztoky o objemu 50 ml, které obsahovaly ± 100 mg testované látky. Do kádinky o objemu 150 ml bylo nepipetováno 10 ml analyzovaného roztoku, který byl doplněn na objem přibližně 100 ml. Kádinka byla umístěna na magnetické míchadlo a do roztoku byly ponořeny měrná a referenční elektroda. Za stálého míchání byla provedena titrace odměrným roztokem NaTPB, $10 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, po 0,5 ml. Na pH metru byla odečítána hodnota napětí po každém přídávku titračního činidla.

Pro standardizaci byl připraven roztok CPCl o objemu 50 ml, který obsahoval 50 mg CPCl. Z hodnot napětí byla sestrojena grafická závislost napětí na objemu přidaného NaTPB. Pomocí Samsonkovy metody byly v bodech ekvivalence spočítány inflexní body.

Výpočet

Výpočet titru T:

$$T = \frac{m \cdot 1000}{a}$$

Kde:

m – množství standardu odebraného k titraci [g]
 a – spotřeba NaTPB [ml]

Výpočet titru T pro spotřebu získanou ze Samsonkovy metody:

$$T = \frac{0,00994 \cdot 1000}{2,9374} = 3,388$$

Výpočet titru T pro spotřebu získanou z 1. derivace titrace:

$$T = \frac{0,00994 \cdot 1000}{2,75} = 3,615$$

Výpočet titru T pro spotřebu získanou z 2. derivace titrace:

$$T = \frac{0,00994 \cdot 1000}{3,0} = 3,313$$

Výpočet obsahu látky:

$$S^+ = a \cdot T \cdot f_{zř}$$

Kde:

a – spotřeba NaTPB na stanovení tenzidu [ml]

T – titr [mg/ml]

$f_{zř}$ – poměrový faktor

Výpočet obsahu látky s použitím T vypočítaným ze spotřeby Samsonkovou metodou:

$$S^+ = 5,3662 \cdot 3,388 \cdot 5 = 90,90$$

Výpočet obsahu látky s použitím T vypočítaným z první derivace titrace:

$$S^+ = 5,25 \cdot 3,615 \cdot 5 = 94,89$$

Výpočet obsahu látky s použitím T vypočítaným z druhé derivace titrace:

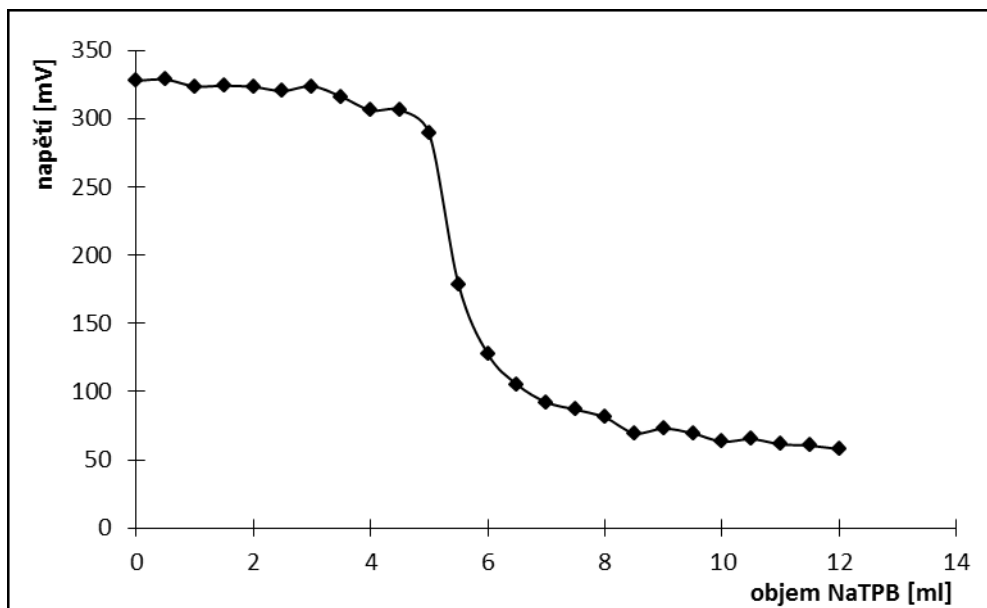
$$S^+ = 5,5 \cdot 3,313 \cdot 5 = 91,11$$

Výsledky analýzy

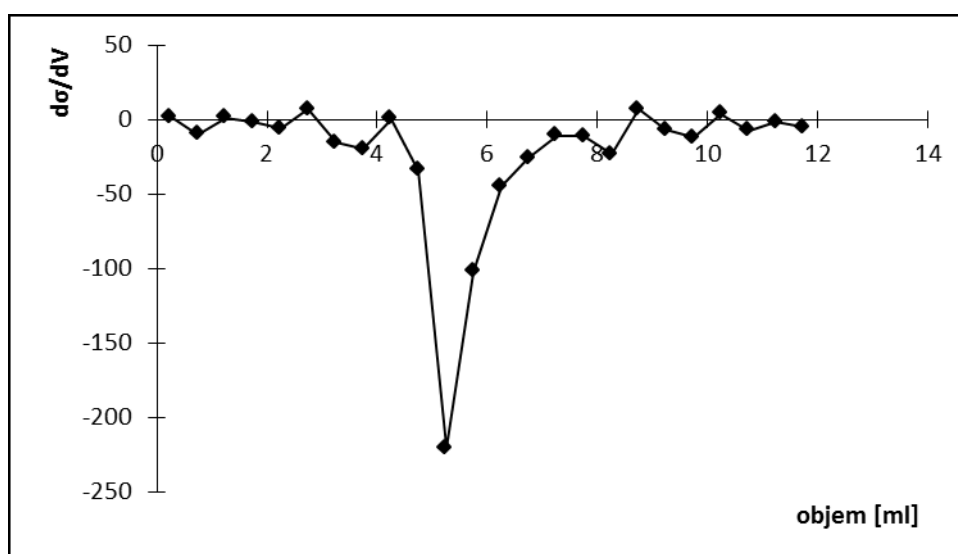
Tabulka 4 Vypočtené hodnoty čistoty vzorků, která byla stanovena potenciometricky

Vzorek	Navážka [mg]	Metoda vyhodnocení	Hmotnost brána k analýze [mg]	% k navážce	Průměr všech metod
CPCI	49,7	S. M.*	–	–	–
		1.derivace	–	–	–
		2.derivace	–	–	–
QC10Br	101,4	S. M.	96,7	65,4	80,2
		1.derivace	94,9	93,6	
		2.derivace	82,8	81,7	
QC12Br	102,7	S. M.	90,9	88,5	89,9
		1.derivace	94,9	92,4	
		2.derivace	91,1	88,7	
QC14Br	100,7	S. M.	92,2	91,6	92,1
		1.derivace	94,9	94,2	
		2.derivace	91,1	90,5	
QC16Br	102,0	S. M.	77,7	76,2	80,5
		1.derivace	85,9	84,2	
		2.derivace	82,8	81,2	
QC18Br	100,3	S. M.	78,6	78,4	82,1
		1.derivace	85,9	85,3	
		2.derivace	82,8	82,6	

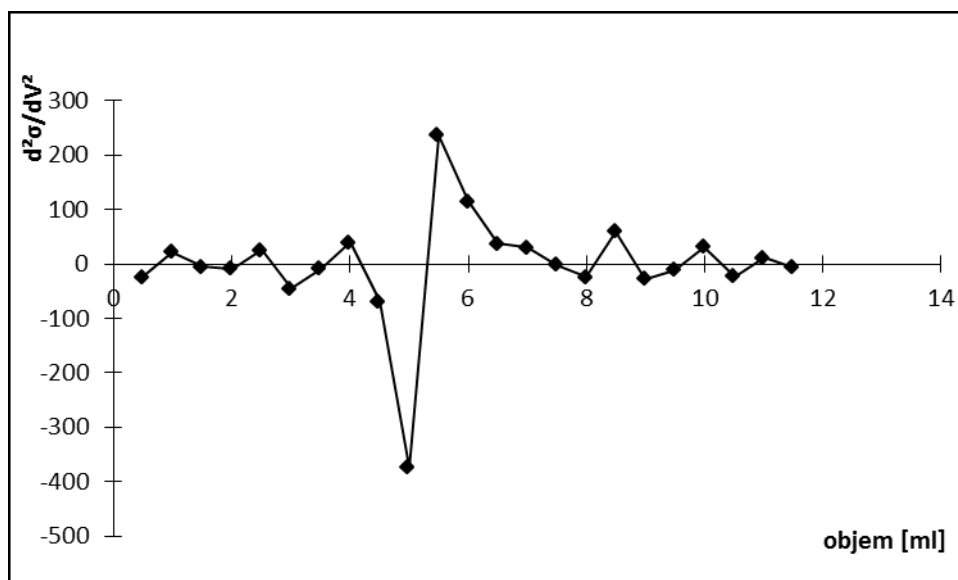
* S. M. – Samsonkova metoda [105]



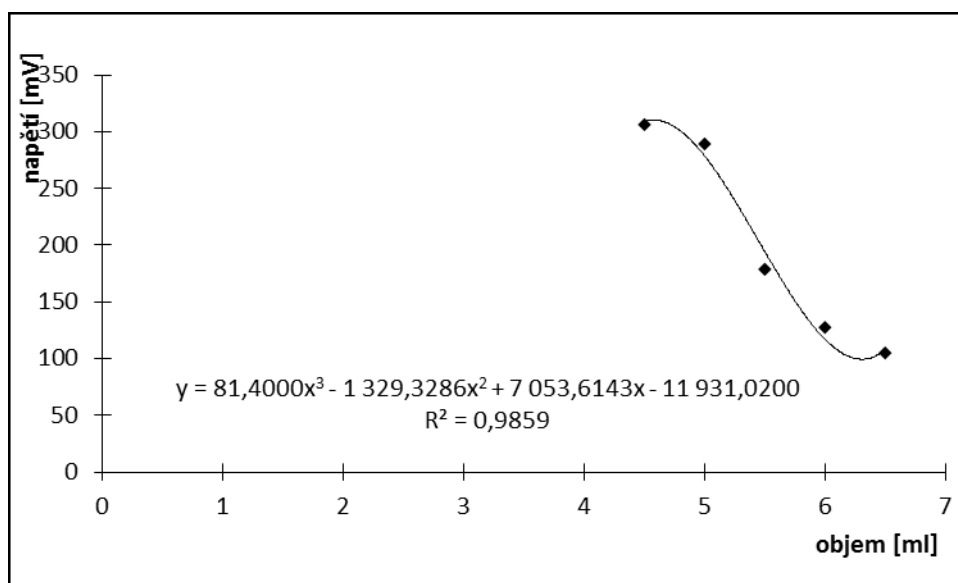
Obrázek 36 Potenciometrická titrace vzorku QC14Br



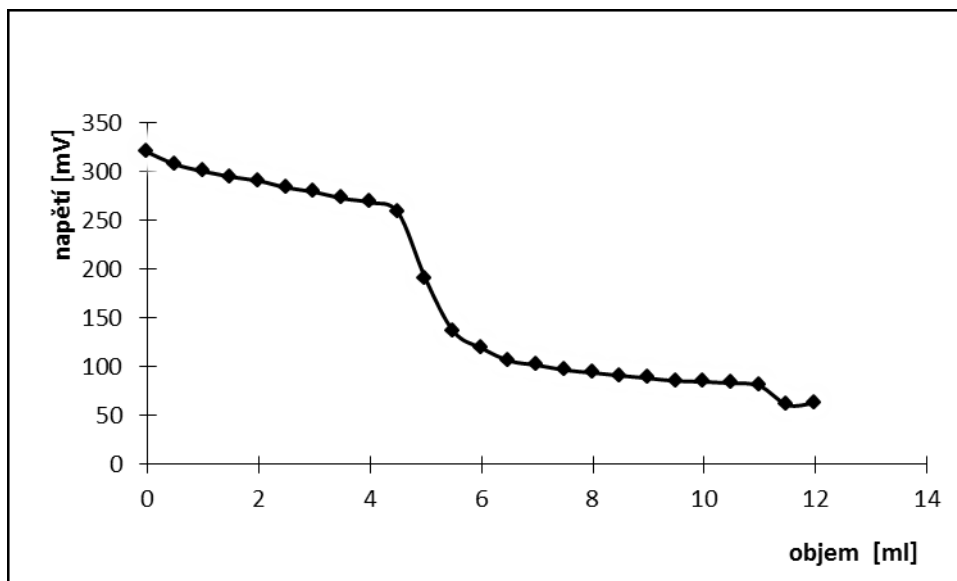
Obrázek 37 První derivace potenciometrické titrace vzorku QC14Br



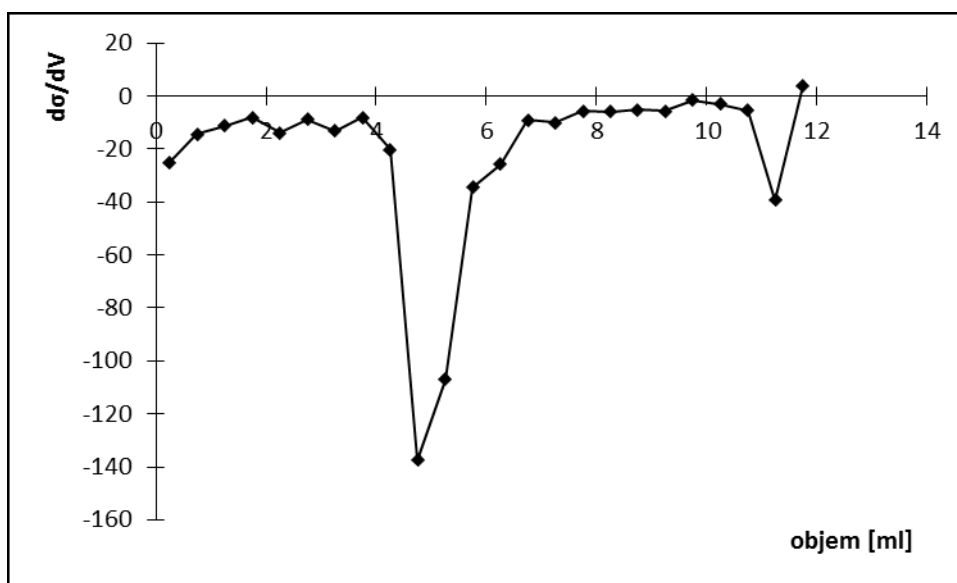
Obrázek 38 Druhá derivace potenciometrické titrace vzorku QC14Br



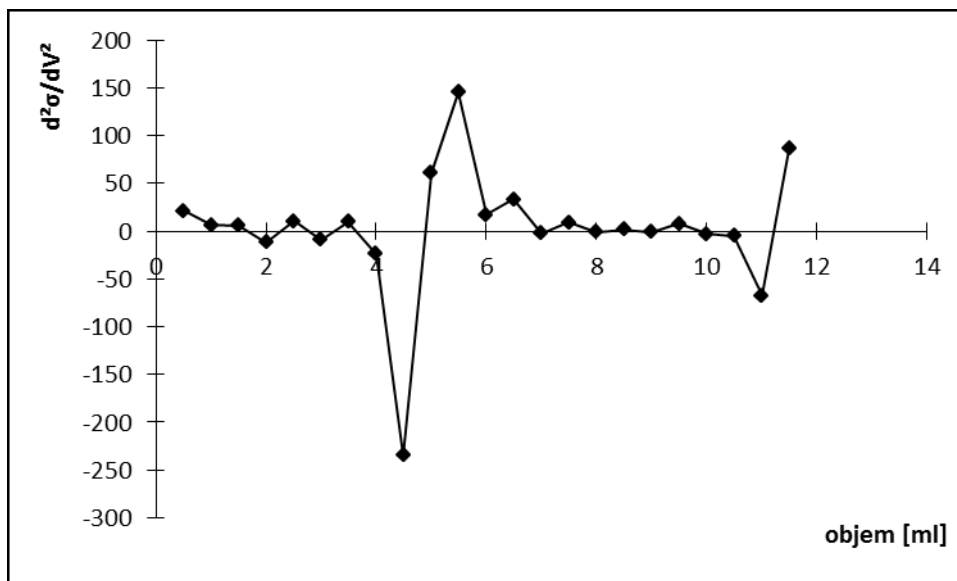
Obrázek 39 Samsonkova metoda pro vzorek QC14Br



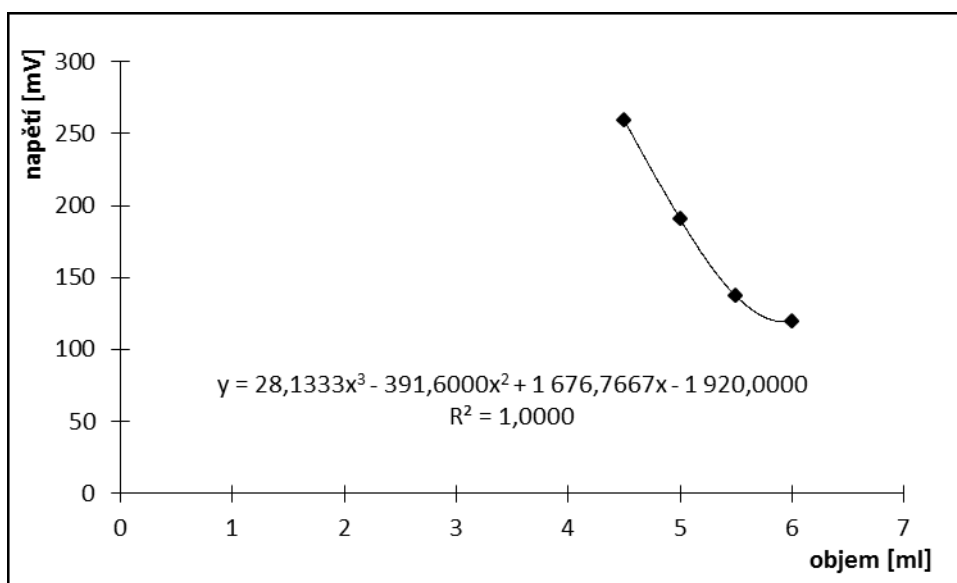
Obrázek 40 Potenciometrická titrace vzorku QC18Br



Obrázek 41 První derivace potenciometrické titrace vzorku QC18Br



Obrázek 42 Druhá derivace potenciometrické titrace vzorku QC18Br



Obrázek 43 Samsonkova metoda vzorku QC18Br

Diskuze, komentář

Pomocí potenciometrické titrace byla ověřena celková čistota připravených chinolinových solí. V inflexních bodech křivek jednotlivých vzorků byly určeny body ekvivalence. V těchto bodech byl spočítán obsah kationické látky pomocí Samsonkovy metody, metody první derivace a metody druhé derivace. Výsledná čistota je uvedena jako průměr všech tří použitých metod.

Čistota vyrobeného QC10Br byla průměrně 80,2 %. U QC12Br byla stanovena čistota 89,9 %, u QC14Br byla hodnota čistoty 92,1 %. QC16Br byl vyroben o čistotě 80,5 % a čistota QC18Br byla 82,1 %.

Z výsledků stanovení lze říci, že i přes velmi náročnou přípravu byly připraveny vzorky o poměrně vysoké čistotě. Způsobené znečištění je pravděpodobně důsledkem zbytku nereagovaného chinolinu, který byl použit k přípravě solí. Dále by bylo možné čistotu produktů zvýšit několikanásobnou krystalizací z vhodných rozpouštědel, o kterých se zmiňujeme výše. Tyto rozpouštědla a případnou vlhkost by bylo možné odstranit sušením za zvýšené teploty v sušárně, eventuálně využít vakuovou sušárnu.

8 MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ

Princip stanovení

Povrchové napětí roztoků připravených *N*-alkylchinoliniových solí bylo měřeno metodou Wilhelmyho destičky pomocí tenziometru EasyDyne od firmy Krüss. Pro měření byla použita destička typu PL 21.

Postup měření

Do skleněné misky byly nality roztoky jednotlivých vzorků a o různých koncentracích. Na vahadlo byla zavěšena destička, která byla předem opláchnuta acetonem, vyžhána a zchlazená. Po ustálení hladiny roztoku byla miska přiblížena k destičce a vahadlo přístroje bylo vytárováno. Poté byla zahájena detekce povrchu hladiny, kdy došlo ke smočení destičky v měřeném roztoku. Destička byla ponořena cca 3 mm pod hladinu a zpět. Poté přístroj provedl měření. Výsledky měření pro připravené látky o třech různých koncentracích jsou uvedeny v Tab.

Výsledky měření

Tabulka 5 Hodnoty měření povrchového napětí

Vzorek	Koncentrace [g/l]	Povrchové napětí ± odchylka [mN/m]*	
		První měření	Druhé měření
CPB	0,1	48,1 ± 0,27	48,6 ± 0,23
	0,5	38,3 ± 0,01	38,0 ± 0,01
	1,0	37,9 ± 0,01	37,9 ± 0,01
CTAB	0,1	49,7 ± 0,11	49,8 ± 0,13
	0,5	36,5 ± 0,05	35,9 ± 0,00
	1,0	36,0 ± 0,02	35,2 ± 0,00
QC10Br	0,1	61,3 ± 0,03	59,8 ± 0,02
	0,5	57,9 ± 0,03	57,9 ± 0,01
	1,0	54,4 ± 0,04	52,0 ± 0,03

Pokračování Tabulka 6 Hodnoty měření povrchového napětí

Vzorek	Koncentrace [g/l]	Povrchové napětí ± odchylka [mN/m]*	
		První měření	Druhé měření
QC12Br	0,1	53,7 ± 0,00	53,3 ± 0,00
	0,5	47,3 ± 0,03	46,9 ± 0,03
	1,0	45,0 ± 0,07	44,5 ± 0,08
QC14Br	0,1	52,6 ± 0,02	51,2 ± 0,01
	0,5	39,3 ± 0,02	40,7 ± 0,06
	1,0	39,6 ± 0,04	39,1 ± 0,01
QC16Br	0,1	42,2 ± 0,05	41,0 ± 0,03
	0,5	39,6 ± 0,03	38,8 ± 0,01
	1,0	38,0 ± 0,03	37,6 ± 0,00
QC18Br	0,1	42,6 ± 0,03	42,3 ± 0,01
	0,5	39,5 ± 0,00	39,4 ± 0,01
	1,0	38,2 ± 0,01	38,1 ± 0,01

* Hodnoty povrchového napětí a jeho odchylky byly získány z 5 stanovení, které byly provedeny přístrojem automaticky.

Diskuze, komentář

Z výsledků uvedených v tabulce lze říci, že vyrobené chinoliniové soli snižují povrchové napětí vody podobně jako komerčně dostupné tenzidy, CPB a CTAB. S rostoucí koncentrací testovaného vzorku dochází ke snižování povrchového napětí vody. Lze také říci, že s rostoucí délkou substituovaného alkylového řetězce dochází k velkému snižování povrchového napětí vody již při nízkých koncentracích.

V porovnání s komerčními tenzidy, jako je CPB a CTAB lze říci, že QC16Br a QC18Br snižují povrchové napětí vody lépe než CPB a CTAB již při koncentraci 0,1 g/l. U vzorku QC10Br docházelo ke snížení povrchového napětí, ale toto snížení nebylo nijak významné.

Lepší hodnoty vykazoval vzorek QC12Br, ale k významnému snižování povrchového napětí došlo až se vzorkem QC14Br.

Obecně se hodnoty povrchového napětí při koncentraci 1,0 g/l pohybovaly v rozmezí od 50 do 38 mN/m.

9 STANOVENÍ CMC

A) Konduktometrická metoda

Princip konduktometrického stanovení CMC

Konduktometrické stanovení CMC je založeno na měření změny vodivosti, která je závislá na koncentraci analyzované látky v systému.

Postup měření

CMC byla měřena pomocí konduktometru značky WTW InoLab 7110, pro detekci změny vodivosti byla použita elektroda WTW Tetracon 325.

Pro měření CMC byly použity roztoky vzorků o koncentraci 130 mmol/l, 65 mmol/l nebo 6 mmol/l, a to podle předpokládané hodnoty CMC a rozpustnosti *N*-alkylchinoliniových solí. Do kádinky o objemu 150 ml bylo nepipetováno 100 ml destilované vody. Kádinka byla umístěna na magnetickou míchačku, na které se roztok míchal konstantní rychlostí 400 ot./s. Do vody v kádince byla ponořena elektroda měřící vodivost. Měření bylo prováděno při teplotě ± 25 °C.

Pomocí automatické mikropipety byl k destilované vodě v kádince přidáván roztok chinoliniové soli o objemu 340, 270, 170 nebo 100 μ l nebo podle předpokládané hodnoty CMC. Na konduktometru byly po jednotlivých přidávcích odečítány hodnoty vodivosti. Ze závislosti naměřené vodivosti na koncentraci přidaného roztoku byly sestrojeny grafy, z jejichž rovnic byla spočítána hodnota CMC.

CMC bylo měřeno i pro směs vzorků s kationickými tensidy průmyslové provenience, CPB, CTAB nebo s neonickým tensidem Triton[™] X-100 v molárním poměru 1:1.

B) Metoda izotermální titrační kalorimetrie – ITC

Princip stanovení CMC pomocí ITC

Kritická micelární koncentrace byla měřena pomocí přístroje VP – ITC od firmy MicroCal, který je schopen měřit změnu vazebné entalpie při vzájemné interakci molekul v reakčním roztoku. [106]

Postup měření

Pro měření byly připraveny roztoky o objemu 1 a 1,5 ml o různých koncentracích podle předpokládané hodnoty CMC zjištěné konduktometrickou metodou. Vzorky byly odplyněny na přístroji TermoVac od firmy MicroCal. Do přístroje pro měření CMC byl dle návodu nadávkován příslušný vzorek a poté přístroj automaticky změřil příslušnou hodnotu CMC. Vzorky byly měřeny při teplotě 25 °C. Vzorky QC16Br a QC18Br, byly měřeny při teplotě 35 °C z důvodů nízké rozpustnosti ve vodném prostředí. Vyhodnocení bylo provedeno v programu ORIGIN 7.0.

Výsledky měření CMC

Tabulka 7 Naměřené hodnoty kritické micelární koncentrace pro čisté roztoky i směsi

Vzorek	Koncentrace roztoku; konduktometrie/ITC [mmol/l]	CMC konduktometricky* [mmol/l]	CMC metodou ITC [mmol/l]
CPB**	130/16,89	0,704	0,62
CTAB**	130/25,08	0,988	0,76
QC10Br	130/426,54	18,02	17,02
QC12Br	130/114,69	4,734	4,21
QC14Br	130/33,73	1,333	0,9
QC16Br***	130/12,41	0,567	0,21
QC18Br***	6/2,81	0,123	0,09

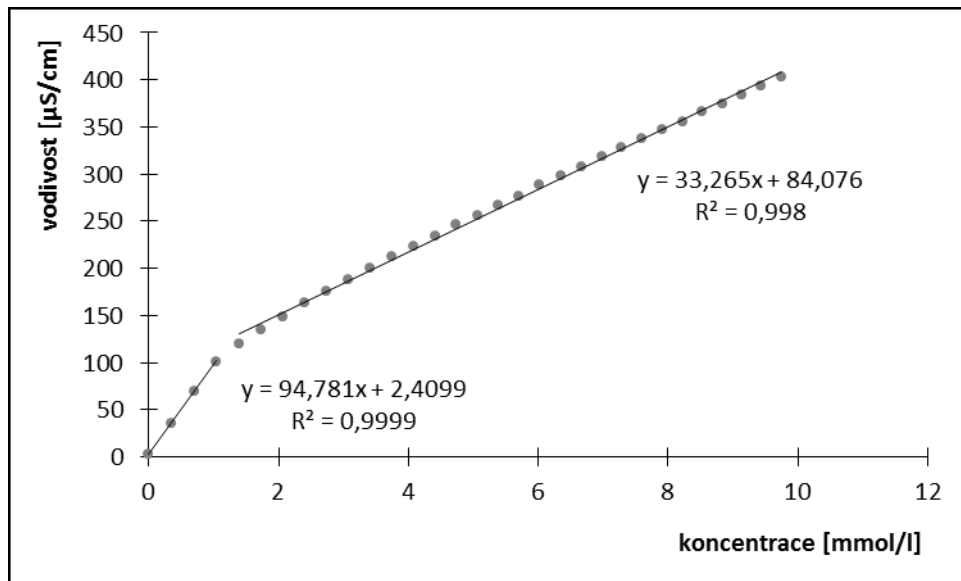
Tabulka 8 Naměřené hodnoty kritické micelární koncentrace pro směsi

Vzorek	Koncentrace pracovního roztoku pro konduktometrii [mmol/l]	CMC konduktometricky* [mmol/l]
QC10Br + CPB	130	1,041
QC10Br + CTAB	130	1,313
QC10Br + Triton™ X-100	130	3,758
QC12Br + CPB	130	1,067
QC12Br + CTAB	130	1,419
QC12Br + Triton™ X-100	130	4,217
QC14Br + CPB	130	0,880
QC14Br + CTAB	130	1,042
QC14Br + Triton™ X-100		2,952
QC16Br + CPB	65	0,749
QC16Br + CTAB	65	0,785
QC16Br + Triton™ X-100	65	1,632
QC18Br + CPB	6	0,142
QC18Br + CTAB	6	0,149
QC18Br + Triton™ X-100	6	Hodnotu CMC nelze odečíst z důvodu nízkých koncentrací použitých k měření.

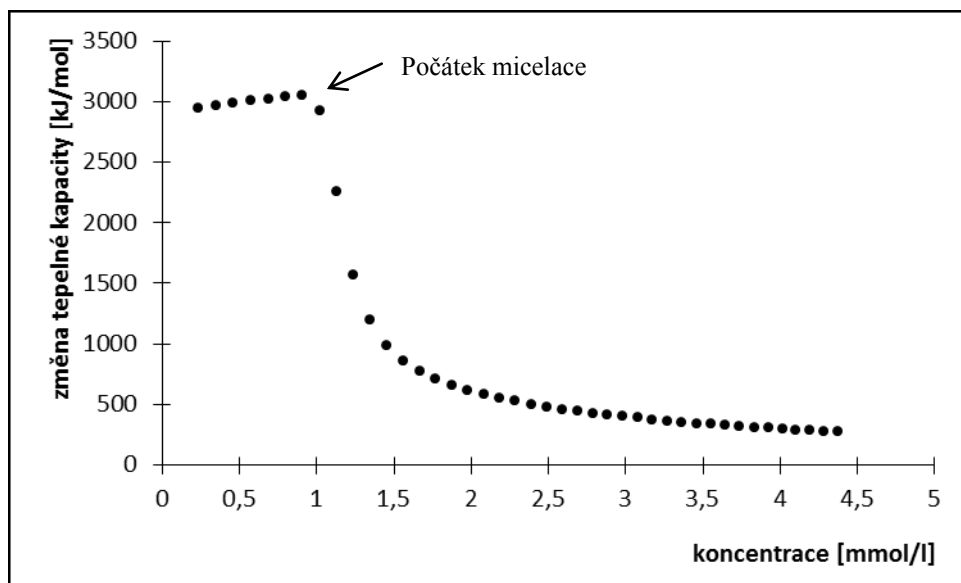
*Průměrná hodnota CMC ze dvou stanovení.

**Roztoky CPB, CTAB a tenzidem Triton™ X-100 byly použity ve stejné koncentraci i při stanovení směsi v poměru 1:1.

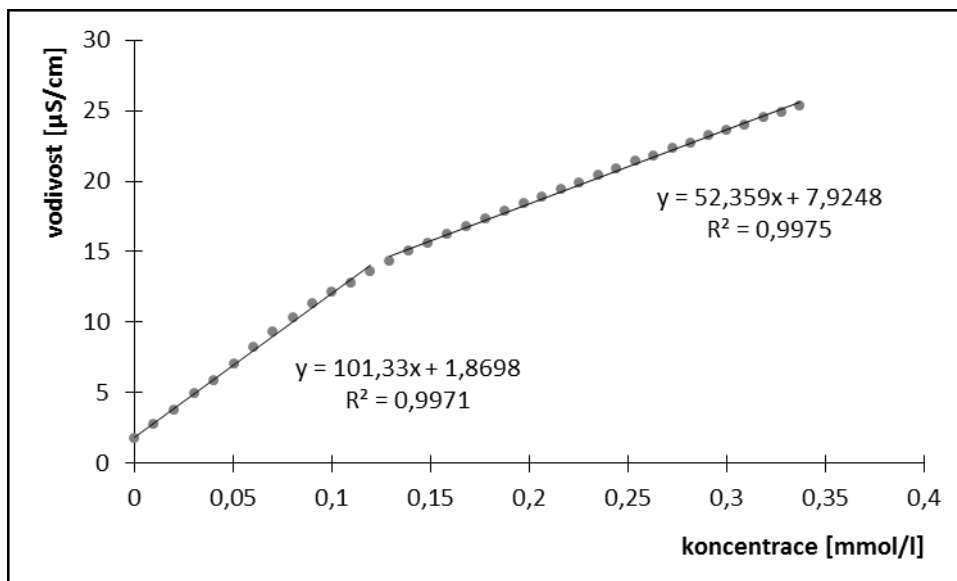
***Měření metodou ITC při 35 °C.



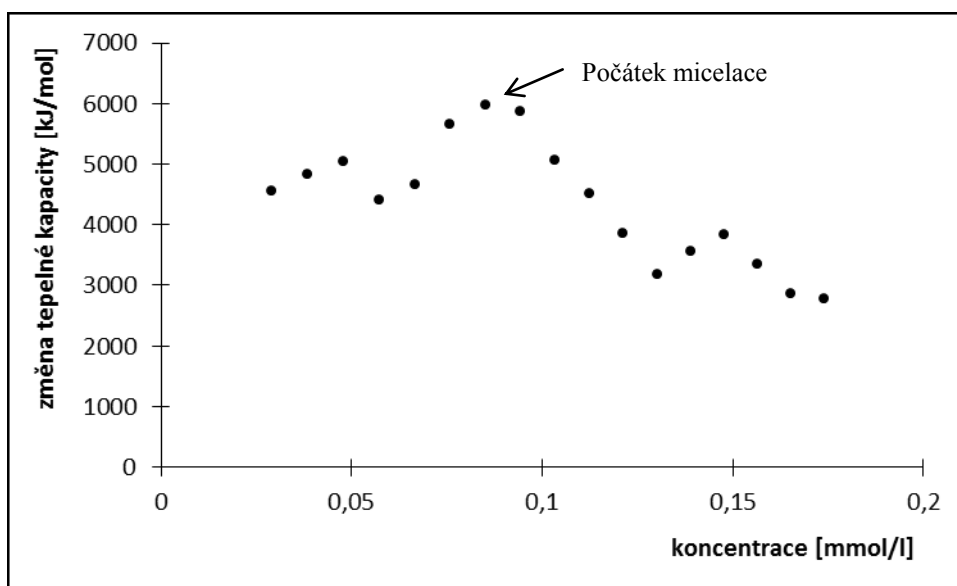
Obrázek 44 Stanovení CMC konduktometricky u vzorku QC14Br



Obrázek 45 Stanovení CMC kalorimetricky u vzorku QC14Br



Obrázek 46 Stanovení CMC konduktometricky u vzorku QC18Br



Obrázek 47 Stanovení CMC kalorimetricky u vzorku QC18Br

Diskuze, komentář

Z výsledků uvedených v tabulce lze říci, že CMC měřená konduktometricky klesá s nárůstem délky alkylového řetězce. Ve směsi s CPB, CTAB nebo Tritonem X-100 v molárním poměru 1:1 dochází k dalšímu snižování hodnot kritické micelární koncentrace.

U vzorku s označením QC14Br došlo ve směsi s CBP a CTAB ke snížení CMC. Po smíchání roztoku vzorku s tenzidem Triton™ X-100 došlo k mírnému zvýšení kritické micelární koncentrace této látky.

Ve všech směsích, které obsahovaly vzorek QC16Br, došlo k nárůstu hodnot kritické micelární koncentrace. Podobně je tomu tak i u vzorku QC18Br. Rozdíl nastává při měření ve směsi s tenzidem Triton™ X-100, kdy není možné CMC odečíst, protože byly pro analýzu použity velmi nízké koncentrace z důvodů rychlé a snadné krystalizace solí za laboratorní teploty.

Pro kontrolu byla kritická micelární koncentrace vzorků a komerčních látek měřena i pomocí izotermálního titračního kalorimetru. Výsledky kritických micelárních koncentrací jednotlivých čistých látek byly velmi podobné hodnotám, které byly naměřeny konduktometrickou titrací. Vzorky QC16Br a QC18Br musely být měřeny při teplotě 35 °C, protože při použití nižší teploty docházelo k vypadávání krystalů v jehle i v měřící cele a výsledky nebyly průkazné.

10 TVORBA PĚNY

Princip stanovení

Pro sledování pěnivosti bylo vyvinuto mnoho zkoušek, které jsou využívány především pro sledování tvorby pěny u komerčních výrobků. Nejstarší metodou sledování pěnivosti je Ross-Millesova zkouška, kdy je vodný roztok tenzidu třepán ve skleněném válci. Mezi další metody patří například sledování tvorby pěny probubláváním roztoku vzorku pomocí dusíku. Další velmi využívanou metodou je Henkel metoda, která je založena na tvorbě pěny pomocí mixéru. [107]

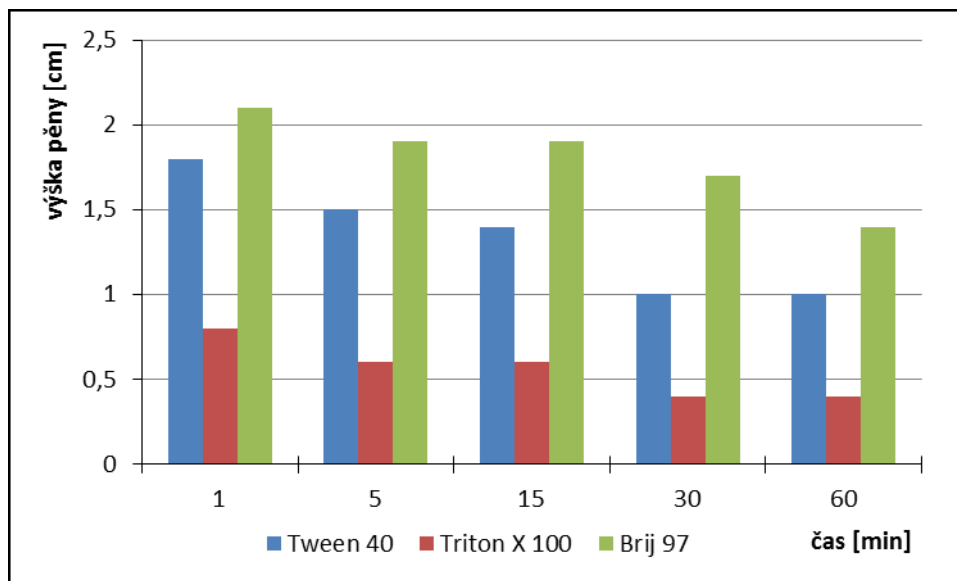
Postup měření

Do válců se zábrusem bylo nepipetováno 25 ml roztoku vzorku o různé koncentraci. Roztoky ve válci byly během 15 s 20krát přetočeny. Odečet výšky pěny byl proveden po 1, 5, 15, 30 a 60 min.

Pěnicí schopnost byla testována také ve směsi s tenzidy (Triton[™] X-100, Tween[®] 40, Brij[®] 97, dodavatel Sigma-Aldrich). K 25 ml testovaného vzorku bylo automatickou pipetou přidáno 100 µl 1% roztoku tenzidu. Roztoky byly opět přetočeny 20krát během 15 s. Odečet výšky pěny byl opět proveden po 1, 5, 15, 30 a 60 min.

Tabulka 9 Výsledky pění 1% roztoků tenzidů

Tenzid	Výška pěnového sloupce v daném čase [cm]				
	1 min	5 min	15 min	30 min	60 min
Tween [®] 40	1,8	1,5	1,4	1,0	1,0
Triton [™] X-100	0,8	0,6	0,6	0,4	0,4
Brij [®] 97	2,1	1,9	1,9	1,7	1,4



Obrázek 48 Pění 1 % roztoků tenzidů

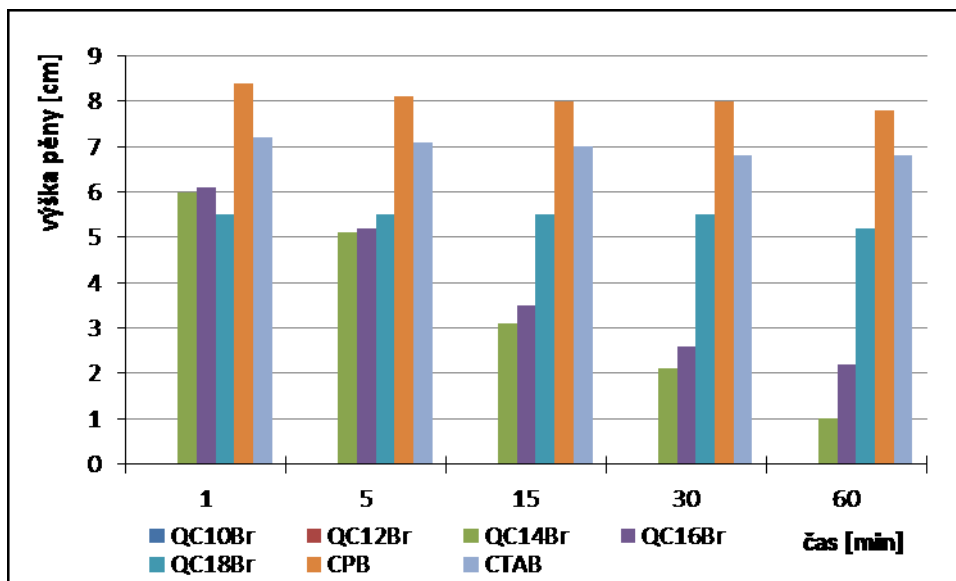
Pěnovost jednotlivých roztoků byla testována ve tvrdé vodě o koncentraci 2,5 mmol dihydrátu chloridu vápenatého. K testování byly použity roztoky vzorků v tvrdé vodě o koncentraci 0,5 g/l. Roztoky byly přetočeny 20krát během 15 s. Odečet výšky pěny byl proveden po 1, 5, 15, 30 a 60 min.

Schopnost tvořit pěnu byla sledována i v roztoku vzorku společně s roztokem bromidu sodného NaBr o různé koncentraci. Testovaná koncentrace vzorků byla 0,5 g/l. Roztoky byly přetočeny 20krát během 15 s. Odečet výšky pěny byl proveden po 1, 5, 15, 30 a 60 min. U většiny případů došlo k použití 100 μ l 1% roztoku tenzidu Triton™ X-100.

Výsledky měření

Tabulka 10 Výsledky pění připravených *N*-alkylchinoliniových solí, CPB a CTAB

Vzorek	Koncentrace [g/l]	Výška pěnového sloupce v daném čase [cm]				
		1 min	5 min	15 min	30 min	60 min
CPB	0,1	4,2	4,2	3,8	3,2	2,7
	0,5	8,4	8,1	8,0	8,0	7,8
	1,0	9,2	8,7	8,0	8,0	8,0
CTAB	0,1	1,5	1,3	1,2	1,2	0,9
	0,5	7,2	7,1	7,0	6,8	6,8
	1,0	8,5	8,1	8,0	8,0	8,0
QC10Br	0,1	0	0	0	0	0
	0,5	0	0	0	0	0
	1,0	0	0	0	0	0
QC12Br	0,1	0	0	0	0	0
	0,5	0	0	0	0	0
	1,0	0	0	0	0	0
QC14Br	0,1	1,1	0,9	0,2	0	0
	0,5	6,0	5,1	3,1	2,1	1,0
	1,0	7,7	4,2	1,5	1,1	0,8
QC16Br	0,1	4,5	4,5	4,2	4,0	3,4
	0,5	6,1	5,2	3,5	2,6	2,2
	1,0	6,5	5,1	4,2	4,0	2,6
QC18Br	0,1	4,9	4,5	4,5	4,5	4,4
	0,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,2
	1,0	5,0	4,9	4,7	4,6	4,6



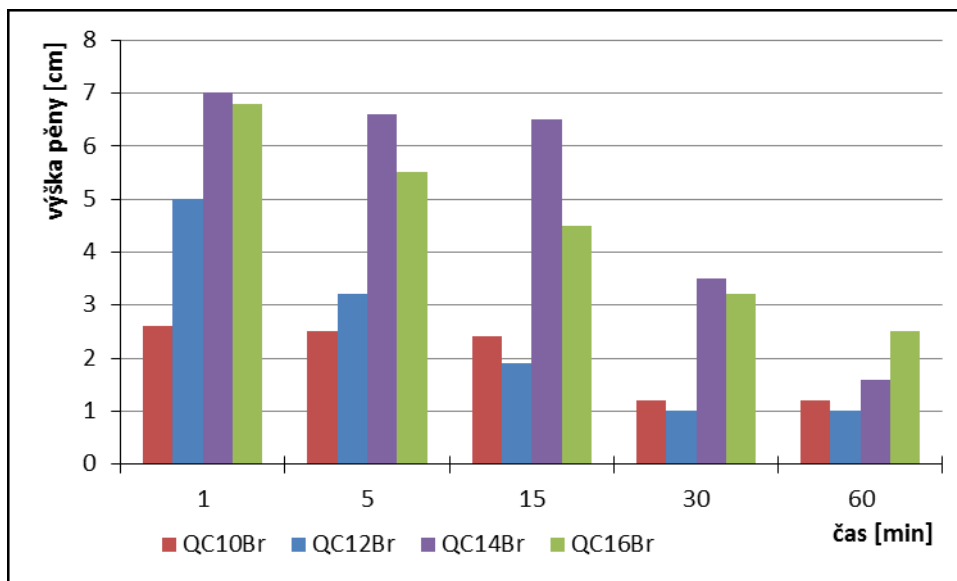
Obrázek 49 Pěnivost roztoků vzorků o koncentraci 0,5 g/l

Diskuze, komentář

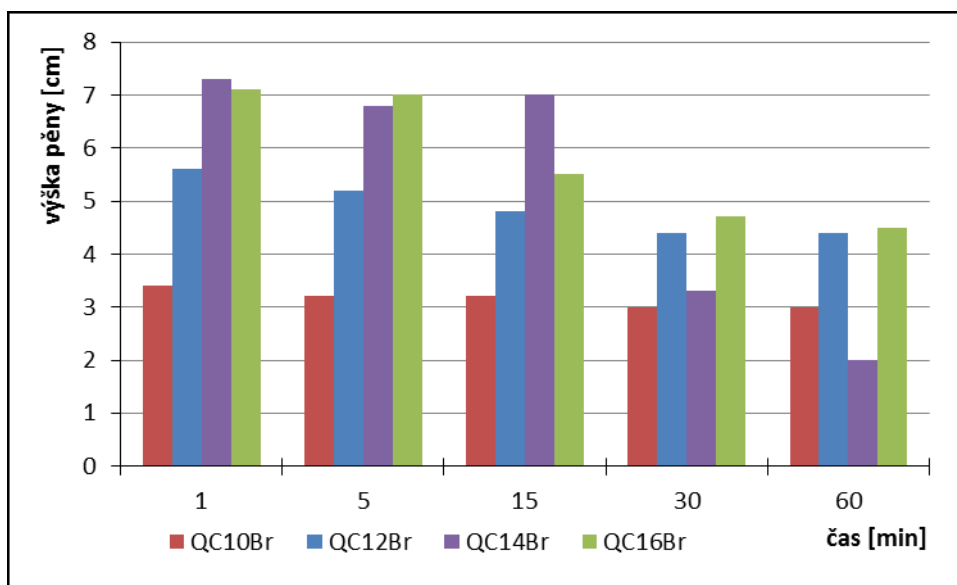
Byla provedena zkouška pěnivosti čistých roztoků vzorků o třech různých koncentracích. U QC10Br a QC12Br nedošlo k vytvoření pěny ani u jedné ze tří koncentrací. U vzorků s označením QC14Br, QC16Br a QC18Br lze říci, že se vzrůstající koncentrací látky v roztoku roste i výška pěny a její stabilita. Zajímavým zjištěním bylo, že u QC16Br byla výška pěny po 60 minutách vyšší u koncentrace 0,1 g/l než u 1,0 g/l. U QC18Br je nejlepší stabilita pěny při koncentraci 0,5 g/l. Výšku pěny a její stabilitu u vzorků QC16Br a QC18Br lze porovnat s CPB.

Tabulka 11 Výsledky pění chinolinových solí, CPB a CTAB ve směsi s 1% roztoky neionických tenzidů

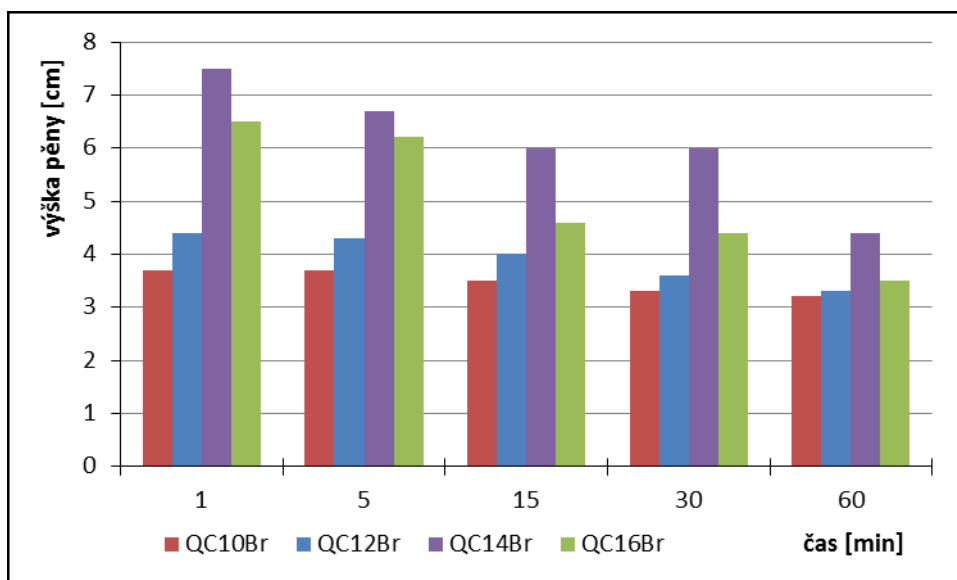
Tenzid	Vzorek	Koncentrace [g/l]	Výška pěnového sloupce v daném čase [cm]					
			1 min	5 min	15 min	30 min	60 min	
Tween® 40	QC10Br	0,5	2,6	2,5	2,4	1,2	1,2	
		1,0	3,4	3,2	2,2	1,5	1,5	
	QC12Br	0,5	5,0	3,2	1,9	1,0	1,0	
		1,0	3,5	2,8	1,5	1,1	0,9	
	QC14Br	0,5	7,0	6,6	6,5	3,5	1,6	
		1,0	8,5	7,2	3,1	1,9	1,1	
	QC16Br	0,5	6,8	5,5	4,5	3,2	2,5	
		1,0	7,1	7,0	6,1	5,0	2,6	
	Triton™ X-100	QC10Br	0,5	3,4	3,3	3,2	3,0	3,0
			1,0	4,3	4,0	3,7	3,7	3,5
		QC12Br	0,5	5,6	5,2	4,8	4,4	4,4
			1,0	6,0	4,6	1,1	0,4	0,4
QC14Br		0,5	7,3	6,8	7,0	3,3	2,0	
		1,0	8,2	7,0	2,7	0,9	0,5	
QC16Br		0,5	7,1	7,0	5,5	4,7	4,5	
		1,0	6,8	6,6	5,5	4,7	2,5	
Brij® 97		QC10Br	0,5	3,7	3,7	3,5	3,3	3,2
			1,0	5,1	4,8	4,2	4,0	3,5
		QC12Br	0,5	4,4	4,3	4,0	3,6	3,3
			1,0	4,9	4,7	3,9	3,8	2,8
	QC14Br	0,5	7,5	6,7	6,0	6,0	4,4	
		1,0	8,2	7,1	6,4	6,0	6,0	
	QC16Br	0,5	6,5	6,2	4,6	4,4	3,5	
		1,0	6,9	6,0	5,9	5,8	5,1	



Obrázek 50 Pěnivost roztoků vzorků o koncentraci 0,5 g/l ve směsi s tenzidem Tween® 40



Obrázek 51 Pěnivost roztoků vzorků o koncentraci 0,5 g/l ve směsi s tenzidem Triton™ X-100



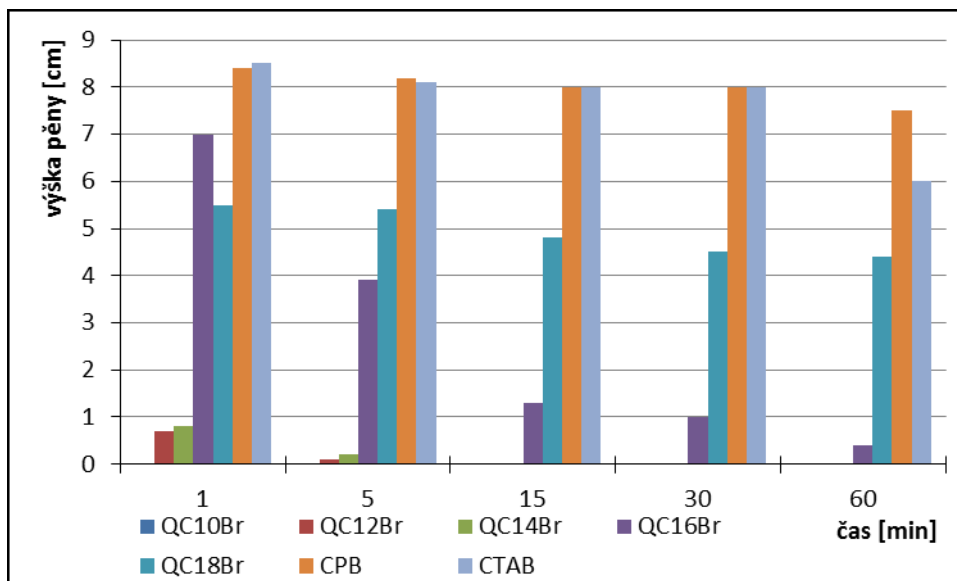
Obrázek 52 Pěnivost roztoků vzorků o koncentraci 0,5 g/l ve směsi s Brij® 97

Diskuze a komentář

K roztokům vzorků o koncentracích 0,5 g/l a 1,0 g/l bylo přidáno 100 µl 1% roztoku komerčně známého tenzidu – Tween® 40, Triton™ X-100 a Brij® 97. Přidání těchto látek k roztokům podpořilo vznik pěny a mělo také pozitivní vliv na její výšku a stabilitu u všech vzorků.

Tabulka 12 Výsledky pění chinolinových solí, CPB a CTAB v roztoku tvrdé vody

Vzorek	Výška pěnového sloupce v daném čase [cm]				
	1 min	5 min	15 min	30 min	60 min
CPB	8,4	8,2	8,0	8,0	7,5
CTAB	8,5	8,1	8,0	8,0	6,0
QC10Br	0	0	0	0	0
QC12Br	0,7	0,1	0	0	0
QC14Br	0,8	0,2	0	0	0
QC16Br	7,0	3,9	1,3	1,0	0,4
QC18Br	5,5	5,4	4,8	4,5	4,4



Obrázek 53 Pěnivost roztoků vzorků v tvrdé vodě

Diskuze, komentář

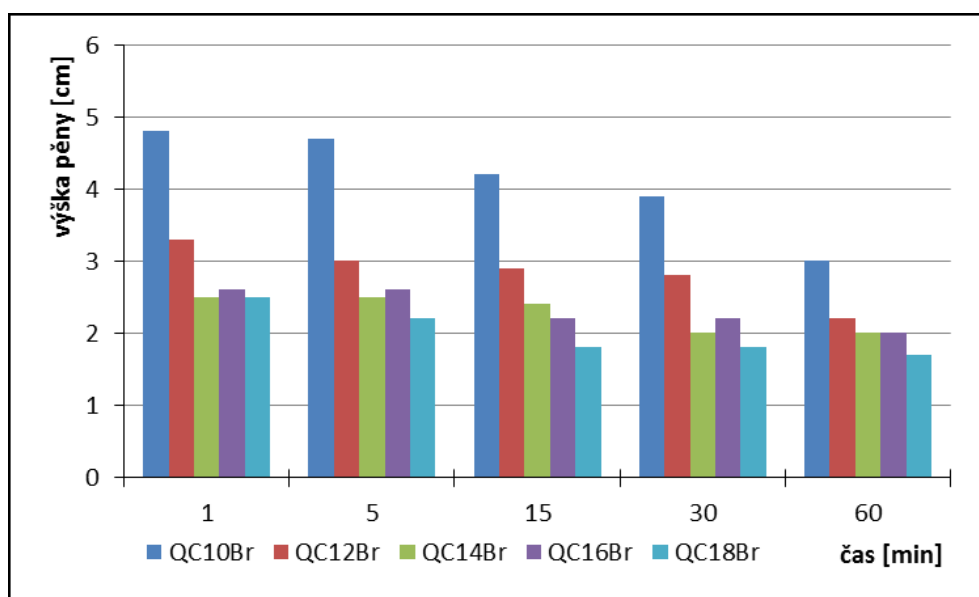
Při testování pěnivosti vzorků v tvrdé vodě nedošlo u QC10Br a QC12Br k vytvoření žádné pěny. Pěna u QC14Br udržela svou stabilitu pouhých 5 minut. Výška pěny QC16Br byla minutu po napěnění 7,0 cm. Stabilitu si udržela po celou dobu testování, ale výsledná hodnota výšky pěny byla pouze 0,4 cm. Nejvíce stabilní se jevil vzorek QC18Br, jehož výška pěny byla minutu po napěnění 5,5 cm a po skončení testování dosahovala pěna výšky 4,4 cm. Tento vzorek lze z hlediska stability přirovnat ke komerčně známým CTB a CTAB.

Tabulka 13 Výsledky pění čistých chinolinových solí, CPB a CTAB i ve směsi s tenzidem Triton™ X-100 v roztoku soli o různé koncentraci

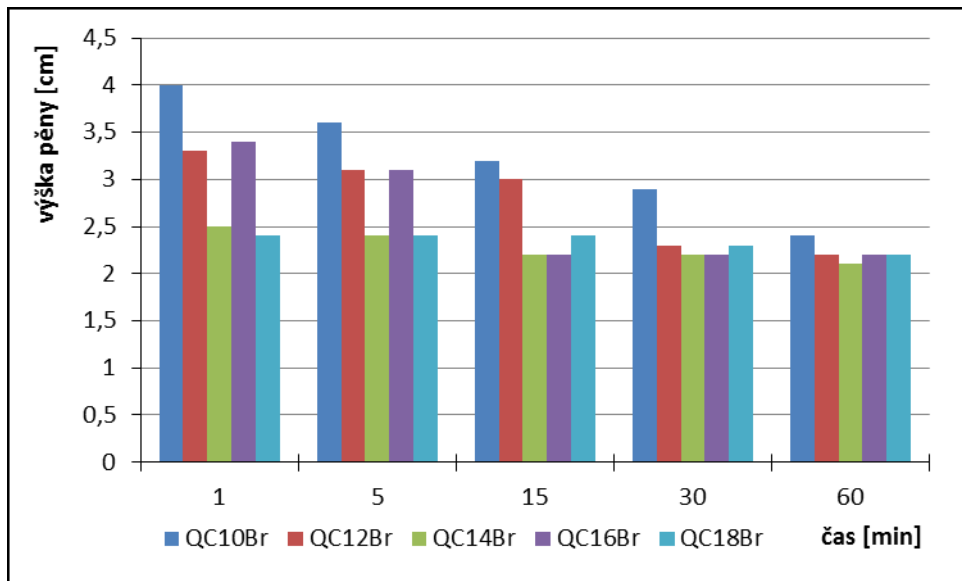
Vzorek	Množství soli	Výška pěnového sloupce v daném čase [cm]				
		1 min	5 min	15 min	30 min	60 min
CPB	3,5 %	2,0	1,5	1,2	0,8	0,3
	7 %	1,7	1,5	1,5	1,3	0,9
	10,5 %	1,0	1,0	0,8	0,5	0,2
	14 %	1,3	1,2	1,1	0,9	0,5
	17,5 %	1,1	1,0	0,8	0,7	0,5
	21 %	1,3	1,1	1,0	0,8	0,6
CTAB	3,5 %	1,5	1,2	1,3	1,1	1,0
	7 %	1,4	1,3	1,3	1,2	1,0
	10,5 %	1,3	1,0	1,0	1,0	1,0
	14 %	1,5	1,1	1,1	1,1	1,1
	17,5 %	1,4	1,2	1,1	1,1	1,0
	21 %	1,1	0,8	0,7	0,4	0,4
QC10Br + Triton™ X-100	3,5 %	4,9	4,7	4,3	3,5	3,0
	7 %	4,8	4,7	4,2	3,9	3,0
	10,5 %	4,7	3,9	3,6	3,5	3,0
	14 %	4,5	3,5	3,1	3,0	2,7
	17,5 %	4,0	3,6	3,2	2,9	2,4
	21 %	3,3	3,0	2,7	2,1	1,8
QC12Br + Triton™ X-100	3,5 %	3,3	3,1	2,9	2,5	2,5
	7 %	3,3	3,0	2,9	2,8	2,2
	10,5 %	3,4	3,1	2,9	2,8	2,6
	14 %	2,5	2,5	2,2	2,1	2,0
	17,5 %	3,3	3,1	3,0	2,3	2,2
	21 %	2,8	2,8	2,7	2,5	2,4

Pokračování Tabulka 14 Výsledky pění čistých chinolinových solí, CPB a CTAB i ve směsi s tenzidem Triton™ X-100 v roztoku soli o různé koncentraci

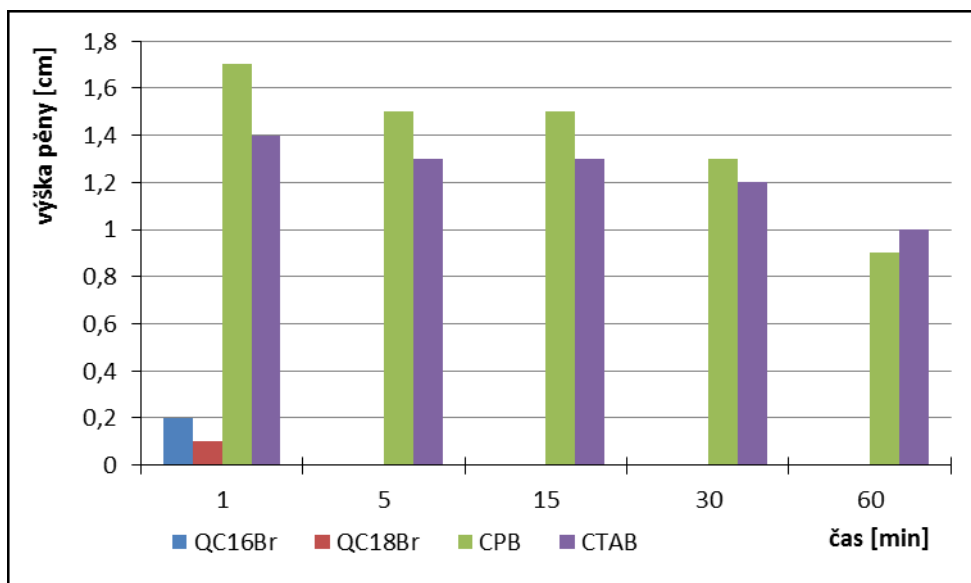
QC14Br/QC14Br + Triton™ X-100	3,5 %	0 / 1,8	0 / 1,8	0 / 1,8	0 / 1,7	0 / 1,5
	7 %	0 / 2,5	0 / 2,5	0 / 2,4	0 / 2,0	0 / 2,0
	10,5 %	0,3 / 2,2	0 / 2,2	0 / 2,1	0 / 1,9	0 / 1,8
	14 %	0,1 / 2,0	0 / 1,8	0 / 1,8	0 / 1,8	0 / 1,7
	17,5 %	0,1 / 2,5	0 / 2,4	0 / 2,2	0 / 2,2	0 / 2,1
	21 %	0,4 / 2,5	0,2 / 2,4	0 / 2,1	0 / 1,9	0 / 1,9
QC16Br/QC16Br + Triton™ X-100	3,5 %	0,6 / 2,8	0,1 / 1,8	0 / 1,7	0 / 1,7	0 / 1,5
	7 %	0,2 / 2,6	0 / 2,6	0 / 2,2	0 / 2,2	0 / 2,0
	10,5 %	0 / 3,4	0 / 2,6	0 / 2,6	0 / 2,5	0 / 2,2
	14 %	0,3 / 3,2	0 / 2,8	0 / 2,6	0 / 2,2	0 / 2,0
	17,5 %	0,5 / 3,4	0,4 / 3,1	0 / 2,2	0 / 2,2	0 / 2,2
	21 %	0,5 / 2,5	0,4 / 2,5	0,4 / 1,9	0 / 1,8	0 / 1,7
QC18Br/QC18Br + Triton™ X-100	3,5 %	0,2 / 3,1	0 / 2,8	0 / 2,3	0 / 2,2	0 / 2,0
	7 %	0,1 / 2,5	0 / 2,2	0 / 1,8	0 / 1,8	0 / 1,7
	10,5 %	0 / 3,0	0 / 2,2	0 / 2,2	0 / 2,2	0 / 2,1
	14 %	0 / 2,7	0 / 2,6	0 / 2,6	0 / 2,5	0 / 2,2
	17,5 %	0 / 2,4	0 / 2,4	0 / 2,4	0 / 2,3	0 / 2,2
	21 %	0,1 / 4,0	0 / 3,9	0 / 2,6	0 / 2,5	0 / 2,4



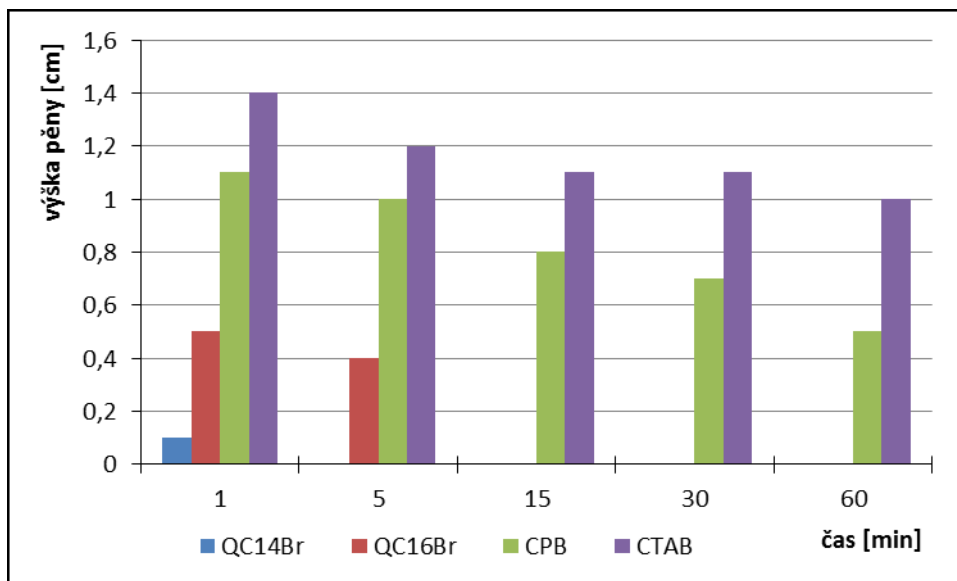
Obrázek 54 Pěnovost vzorků s tenzidem Triton™ X-100 v roztoku soli o koncentraci 7 %



Obrázek 55 Pěnovost vzorků s tenzidem Triton™ X-100 v roztoku soli o koncentraci 17,5 %



Obrázek 56 Pěnovost čistých vzorků v roztoku soli o koncentraci 7 %



Obrázek 57 Pěnivost čistých vzorků v roztoku soli o koncentraci 17,5 %

Diskuze, komentář

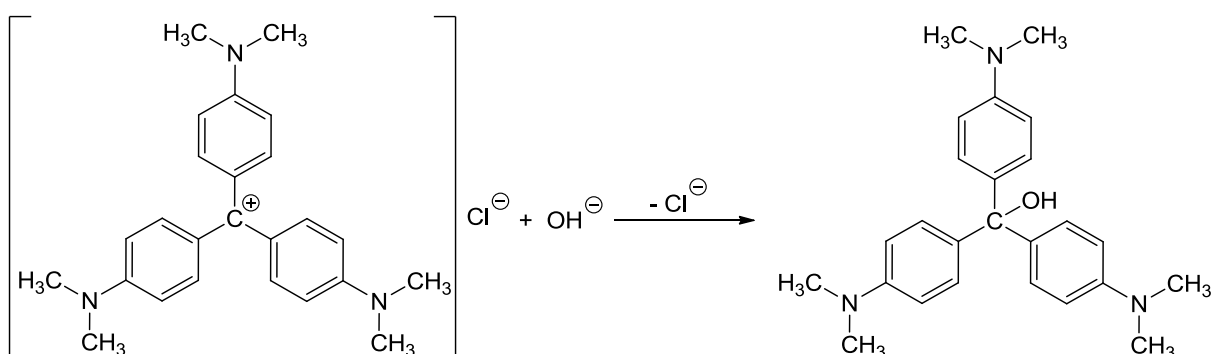
Pro další testování pěnivosti byly vytvořeny roztoky NaBr o různých koncentracích. NaBr bylo zvoleno proto, aby byl vyloučen vliv různých iontů, který by nastal při použití NaCl. U vzorků QC10Br a QC12Br došlo k vytvoření pěny pouze po přidavku tenzidu TritonuTM X-100, přičemž oba tyto vzorky dosáhly nejvyšší výšky pěny v roztoku, který obsahoval 10,5 % NaBr. U čistého QC14Br došlo k prvnímu vytvoření pěny při koncentraci soli 10,5 %, při další koncentraci výška pěny klesla a při koncentraci soli 21 % byla výška pěny opět vyšší. Ve směsi s tenzidem TritonemTM X-100 došlo k vytvoření pěny již v roztoku, který obsahoval 3,5 % soli a pěna byla nejstabilnější v roztoku se 17,5% obsahem soli. U čistého roztoku QC16Br došlo k vytvoření pěny u všech koncentrací kromě roztoku, který obsahoval 10,5 % soli. Po přidání tenzidu TritonuTM X-100 došlo k vytvoření pěny také u všech koncentrací, ale nejstabilnější pěna se jevila v roztocích o koncentraci 7 % a 14 % soli. V čistém roztoku QC18Br došlo k vytvoření pěny pouze u třech koncentrací, a to 3,5 %, 7 % a 21 %. Po přidání tenzidu TritonuTM X-100 došlo k vytvoření pěny u všech koncentrací. Nejvyšší pěny bylo dosaženo v roztoku, který obsahoval 21 % NaBr a nejlepší stabilita byla zaznamenána v roztoku se 17,5 % soli.

11 RYCHLOST REAKCE KRYSTALOVÉ VIOLETI S HYDROXIDOVÝMI IONTY

11.1 Metodika

11.1.1 Princip stanovení

PAL jsou schopny urychlit nebo zpomalit průběh reakce. Jak moc působí PAL na průběh reakce je možné předvést reakcí fialové krystalové violeti, která reaguje s hydroxidovými ionty a dochází tak k jejímu přechodu na bezbarvou neutrální formu.



Obrázek 58 Reakce krystalové violeti s hydroxidovými ionty [108]

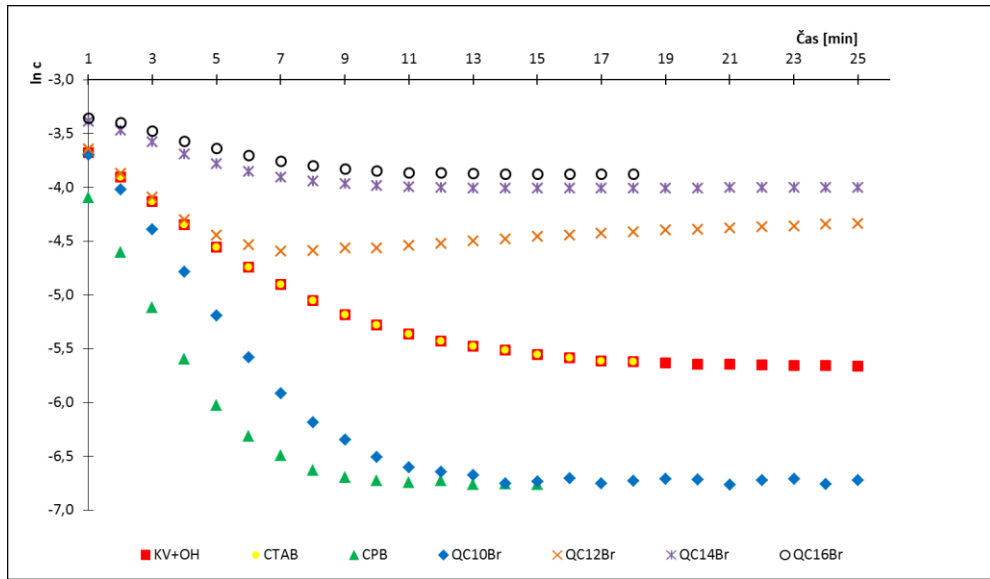
11.1.2 Aparatura

11.1.3 Postup měření

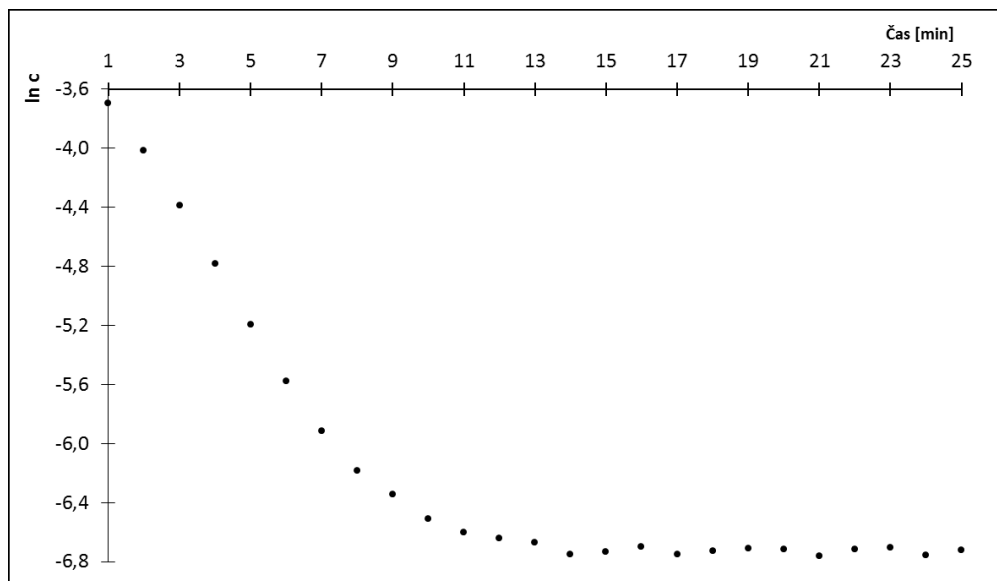
V baňce o objemu 25 ml bylo smícháno 8 ml 0,1M krystalové violeti s 5 ml 0,1M NaOH. Roztok byl doplněn po rysku destilovanou vodou a poté byl přemístěn do kyvety. Čas byl stopován po styku krystalové violeti s NaOH. V případě reakce s tenzidem bylo dávkováno 0,5 ml 0,02M roztoku tenzidu mezi přidavkem krystalové violeti a NaOH.

Měření bylo provedeno na UV-VIS spektrofotometru Cecil CE 3041 Series 3000. Byla použita křemenná kyveta o optické mohutnosti 1 cm.

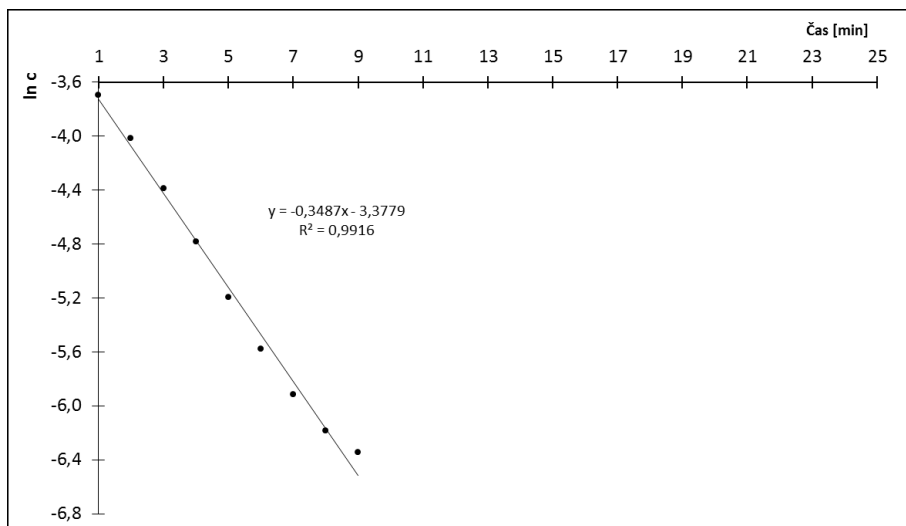
11.2 Výsledky měření



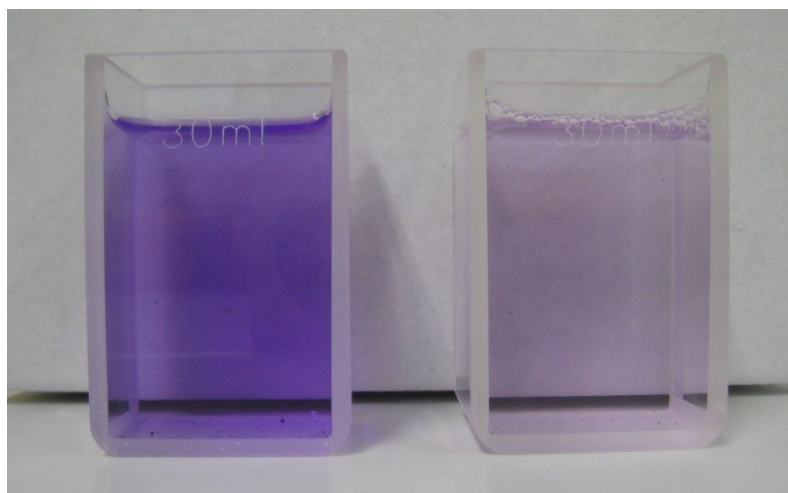
Obrázek 59 Průběh rychlosti reakce chinoliniových solí, CPB a CTAB



Obrázek 60 Průběh rychlosti reakce vzorku QC10Br



Obrázek 61 Stanovení rychlostní konstanty pro vzorek QC10Br



Obrázek 62 Reakce krystalové violeti s hydroxidovými anionty, levá kyveta čistá směs, pravá kyveta CTAB, čas 12. minuta



Obrázek 63 Reakce krystalové violeti s hydroxidovými anionty, levá kyveta QC10Br, pravá kyveta QC16Br, čas 12. minuta



Obrázek 64 Reakce krystalové violeti s hydroxidovými anionty, levá kyveta QC10Br, pravá kyveta QC16Br, čas 18. minuta

Tabulka 15 Rychlostní konstanty vzorků

Vzorek	Rychlostní konstanta $\ln c$ [1/min]
KV + OH	-0,1901
CPB	-0,4523
CTAB	-0,318
QC10Br	-0,3487
QC12Br	-0,2028
QC14Br	-0,0963
QC16Br	-0,0708

Diskuze, komentář

Rychlostní konstanty měřených vzorků byly průměrem tří měření. Vzorek QC10Br nejvíce urychlil reakci krystalové violeti s hydroxidovými anionty. Přesto, že u vzorku QC16Br dohází k odbarvení roztoku, dochází také k tvorbě sraženiny, která nebyla dále identifikována. Bylo by možné provést identifikaci pomocí centrifugace. Sediment by dále mohl být podroben strukturní analýze nebo měření velikosti částic.

ZÁVĚR

V praktické části se podařilo připravit *N*-alkylchinoliniové soli, které je možné připravit ve větším množství i stupni konverze. Výtěžnost námi připravených produktů se pohybovala v rozmezí 32–66 %. Látky byly pro naše potřeby dostatečně charakterizovány dostupnými metodami strukturní analýzy jako je NMR, IR nebo UV-VIS. Množství aktivní látky bylo stanoveno potenciometrickou titrací na elektrodu a pohybovalo se v rozmezí 80–92 % podle způsobu vyhodnocení dat.

Jako základní povrchové vlastnosti v roztocích bylo měřeno povrchové napětí pro tři koncentrace. Látky povrchové napětí snižují až na hodnotu 35 mN/m podle délky alkylového řetězce. Jako nejlepší se při snižování povrchového napětí jeví vzorky s označením QC16Br a QC18Br, které se blíží hodnotám komerčně známým CBP a CTAB. U vzorku QC10Br není povrchové napětí nijak významně ovlivněno ani při koncentraci 1,0 g/l, kdy povrchové napětí dosahovalo hodnoty pouze 52 mN/m.

Kritická micelární koncentrace připravených čistých roztoků byla měřena dvěma metodami, a to konduktometricky a metodou ITC. Lze říci, že hodnoty CMC naměřené konduktometricky klesají s délkou řetězce, podobný trend byl zaznamenán i při měření CMC pomocí ITC. Kritická micelární koncentrace byla měřena i pro směsi vzorků s TritonemTM X-100.

Při zkoušce pěnovosti čistých roztoků o třech různých koncentracích došlo k vytvoření pěny pouze u vzorků QC14Br, QC16Br a QC18Br, přičemž nejstabilnější pěna byla vytvořena u vzorku QC18Br. Po přidání neionických tenzidů k roztokům solí o koncentraci 0,5 g/l a 1,0 g/l došlo k podpoření výdrže pěny. Jako nejlepší tenzid s pozitivním vlivem na stabilitu pěny se jevil Brij[®] 97. Na roztoky mělo velký význam působení tvrdé vody. Tvrdá voda zásadně ovlivnila stabilitu pěny a došlo k její rychlejší destrukci. Přídavek roztoku soli o různé koncentraci nijak výrazně neovlivnil tvorbu pěny u jednotlivých vzorků.

Podle metodiky stanovení rychlosti reakce lze říci, že čím je kratší řetězec obsažený v systému, tím lepší má účinek na přeměnu krystalové violeti na její leukoformu. S rostoucím řetězcem docházelo k postupnému zpomalování reakce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLAŽEJ A., *Tenzidy*, Bratislava: Alfa, **1977**.
- [2] SEDLAŘÍKOVÁ J., *Chemie a technologie tenzidů II*, skripta, FT UTB ve Zlíně.
- [3] <https://www.pharminfo.cz/technologie/tenzidy>. [Online] [Citace: 24. březen 2017.]
- [4] KIZLINK J., *Technologie chemických látek a jejich použití*, Brno: Vutium, **2011**, ISBN 978-80-214-4046-3.
- [5] Sigma-Aldrich, Sigma-Aldrich Co. LLC.
<http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>. [Online] [Citace: 24. březen 2017.]
- [6] Nařízení EP a Rady 648/2004 sb. o detergentech.
- [7] MYERS D., *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*, New York: Wiley-VCH, **1999**, ISBN 978-0-471-33060-4.
- [8] CHALABALA M., *Technologie léků: galenika. 2.*, Praha: Galén, **2001**, ISBN 80-7262-128-9
- [9] BORUVKA L., NEUMANN A. W., *Generalization of the classical theory of capillarity, The Journal of Chemical Physics*, **1977**, 66, 12, 5464–5476, ISSN 1089-7690.
- [10] HOLMBERG K., *Surfactants and polymers in aqueous solution*, NJ: John Wiley, **2003**, ISBN 0-471-49883-1.
- [11] Integrovaný registr znečišťování, CENIA a Ministerstvo ŽP,
<http://www.irz.cz/node/75>. [Online] [Citace: 8. březen 2017.]
- [12] PACÁK J., *Jak porozumět organické chemii*, Praha: Karolinum, **2010**, ISBN 978-80-246-1837-1.
- [13] Griffin W. C., "Classification of Surface-Active Agents by 'HLB', *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1949**, 1, 5), 311-26.
- [14] TADROS T. F., *Applied surfactants: principles and applications*, Weinheim: Wiley-VCH, **2005**, ISBN 978-3-527-30629-9.
- [15] SCHMITT T. M., *Analysis of surfactants*, New York: Marcel Dekker, **2001**, ISBN 978-0-8247-0449-0.
- [16] BAREL, A. O., PAYE M., MAIBACH H. I., *Handbook of cosmetic science and technology*, New York: Informa Healthcare, **2009**, ISBN 1-4200-6963-2.
- [17] ŠMIDRKAL J., *Tenzidy a detergenty dnes, Chemické Listy*, **1999**, 93, 421– 427.

- [18] GAJDZIOK J., TAJOVSKÁ E., BAJEROVÁ M., a kol., *Léčiva s místním účinkem na choroby sliznice dutiny ústní, Praktické Lékárenství*, **2010**, 6, 2, 68–72.
- [19] The Chemical Company, The Chemical Company, <https://thechemco.com/chemical/cetyl-trimethyl-ammonium-bromide/> . [Online] [Citace: 30. březen 2017.]
- [20] Chemical Book, ChemicalBook, http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5743258.htm. [Online] [Citace: 30. březen 2017.]
- [21] Cosmetics Info, Cosmeticsinfo.org, <http://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/cetrimonium-chloride>. [Online] [Citace: 4. duben 2017.]
- [22] Stepan, Stepan Company, www.stepan.com. [Online] [Citace: 15. duben 2017.]
- [23] Surfachem, Surfachem Group Ltd, www.surfachem.com. [Online] [Citace: 15. duben 2017.]
- [24] Dictionary.com, Dictionary.com, LLC, <http://www.dictionary.com/browse/benzalkonium-chloride>. [Online] [Citace: 15. duben 2017.]
- [25] EWG's Skin Deep, Cosmetics Database, EWG, https://www.ewg.org/skindeep/ingredient/700674/BENZALKONIUM_CHLORIDE/# 27.3.2017. [Online] [Citace: 27. březen 2017.]
- [26] Najdi-lékárnu.cz, Najdi-lékárnu.cz, <http://www.najdi-lekarnu.cz/ucinna-latka/benzalkonii-chloridum> . [Online] [Citace: 27. březen 2017.]
- [27] Janda-dental, JANDA-DENTAL a. s., <http://www.janda-dental.cz/ora-care--ustni-voda-0-1-benzalkoniumchlorid-100ml--detail-1YF3000101.aspx>. [Online] [Citace: 27. březen 2017.]
- [28] Quatchem, Quatchem, <http://www.quatchem.com/manufacturing-solutions/biocidal-raw-materials/benzalkonium-chloride>. [Online] [Citace: 27. březen 2017.]
- [29] WELCHUR F. J., Organic Analytical Reagents, svazek I a II, D. Van Nostrand Company, New York a Toronto, **1948**, 1953, 501–5012 část II.
- [30] Spectrum, Spectrum Chemical Manufacturing Corporation, <https://www.spectrumchemical.com/chemicals/Benzalkonium-Chloride>. [Online] [Citace: 28. březen 2017.]
- [31] SMULDERS E., RÄHSE W., JAKOBI G., *Laundry detergents*. Weinheim: Wiley-VCH, **2002**, ISBN 3-527-30520-3.

- [32] AkzoNobel, Akzo Nobel N. V., <http://sc.akzonobel.com/en/fa/Pages/product-detail.aspx?prodID=8706>. [Online] [Citace: 20. duben 2017.]
- [33] E-ChemBook, Bc. Jan Břížďala, <http://e-chembook.eu/heterocyklicke-slouceniny>. [Online] [Citace: 6. duben 2017.]
- [34] BENAMOR M., BELHAMEL K., DRAA M. T., *Use of xylenol orange and cetylpyridinium chloride in rapid spectrophotometric determination of zinc in pharmaceutical products. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2000**, 23, 6, DOI: 10.1016/S0731-7085(00)00366-6, ISSN 0731-7085.
- [35] Cosmetics&Toiletries, Allured Bussines Media, <http://www.cosmeticsandtoiletries.com/formulating/function/moisturizer/premium-Profile-of-Polyquaternium-6-210999891.html>. [Online] [Citace: 27. březen 2017.]
- [36] Chemical Book, ChemicalBook, http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4966034.htm. [Online] [Citace: 29. duben 2017.]
- [37] EWG's Skin Deep, Cosmetics Database, EWG, <https://www.ewg.org/skindeep/ingredient/705124/POLYQUATERNIUM-7/>. [Online] [Citace: 28. duben 2017.]
- [38] Inhair.cz, FO Filip Konečný, <http://www.inhair.cz/content/57-polyquaternium-7>. [Online] [Citace: 28. duben 2017.]
- [39] Složení kosmetiky, <http://www.slozenikosmetiky.cz/polyquaternium-7/>. [Online] [Citace: 28. duben 2017.]
- [40] Chemists Corner, ELEMENT 44 INC by Perry Romanowski, <http://chemistscorner.com/what-is-polyquaternium/>. [Online] [Citace: 28. duben 2017.]
- [41] Cosmetics Info, Cosmeticsinfo.org, <http://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/polyquaternium-10-0>. [Online] [Citace: 28. duben 2017.]
- [42] Cosmetics Info, Cosmeticsinfo.org, <http://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/polyquaternium-11-0>. [Online] [Citace: 29. duben 2017.]
- [43] Prospector, UL LLC, <https://www.ulprospector.com/en/na/PersonalCare/Detail/75/193008/Luviquat-Excellence>. [Online] [Citace: 29. duben 2017.]
- [44] Green Pharmchem Co. ltd., Greenco Group, http://greenpharmchem.com/PQ_47__Polyquaternium_47.html. [Online] [Citace: 29. duben 2017.]

- [45] Robert Y. Lochhead, *The Role of Polymers in Cosmetics: Recent Trends, Cosmetic Nanotechnology*, 1, 3–56, DOI: 10.1021/bk-2007-0961.ch001, ACS Symposium Series, 961 ISBN13: 9780841239968 ISBN: 9780841220799, April 12, 2007, DOI 10.1021/bk-2007-0961.ch.001
- [46] FARN R. J., *Chemistry and technology of surfactants*, Iowa: Blackwell Pub., **2006**, ISBN 978-14051-2696-0.
- [47] MOURYA P., SINGH P., TEWARI A. K., a kol., *Relationship between structure and inhibition behaviour of quinolinium salts for mild steel corrosion: Experimental and theoretical approach. Corrosion Science* [online]. **2015**, 95, 71–87 [cit. 2017-05-06]. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.02.034. ISSN 0010938x.
- [48] AkzoNobel, Akzo Nobel N. V., www.sc.akzonobel.com. [Online] [Citace: 15. duben 2017.]
- [49] VEČEŘA M., PANCHARTEK J., *Laboratorní příručka organické chemie, Organická syntéza v otázkách a odpovědích*, SNTL a Alfa, **1987**, 29.
- [50] TCI America, TCI America,
http://www.tcichemicals.com/eshop/en/us/category_index/12692/. [Online] [Citace: 18. duben 2017.]
- [51] Organic Chemistry Solomons,
[http://cnqzu.com/library/Anarchy%20Folder/Chemistry/Chemistry%20-%20Organic/Organic%20Chemistry%20\(Solomons\).pdf](http://cnqzu.com/library/Anarchy%20Folder/Chemistry/Chemistry%20-%20Organic/Organic%20Chemistry%20(Solomons).pdf), 50–52/449–451. [Online] [Citace: 18. duben 2017.]
- [52] McMURRY J., *Organická chemie*, Brno: VUTIUM, **2007**. Překlady vysokoškolských učebnic, ISBN 978-80-214-3291-8.
- [53] ČERVINKA O., DĚDEK V., FERLES M., *Organická chemie*. Praha: SNTL, **1982**.
- [54] Dugi.xf.cz, DUGI, <http://www.dugi.xf.cz/Chemie/Chinolin.htm>. [Online] [Citace: 18. březen 2017.]
- [55] Pub Chem, National Center for Biotechnology Information,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/quinoline#section=Cellular-Locations>. [Online] [Citace: 18. březen 2017.]
- [56] DIERICHS A., KUBIČKA R., *Fenoly a zásady z uhlí*, SNTL, **1956**.
- [57] DEBIE N. C., *Chemické zpracování ropy*, SNTL, **1966**.
- [58] WHITEMORE F. C., *Organic chemistry*, D. van Nostrand Comany, Inc., **1946**.
- [59] Webster's Collegiate Dictionary, 5, G. & C. Merriam Co. Publisher, Springfield, Massachusetts, USA, **1947**.

- [60] HEEB S., FLETCHER M. P., CHABRA S. R., a kol., *FEMS Microbiology Reviews*, **2011**, 25, 247–274. DOI: 10.1111/j.1574-6976.2010.00247.x.
- [61] MANSKE R. H., *Chem. Rev.*, **1942**, 30, 113–144.
- [62] BUCHAR E., DOUBRAVA J., LIPTHAY T., *Organická chemie pro pedagogické fakulty*, Praha, **1978**.
- [63] ALVAREZ-BUILLA, J., VAQUERO J. J., BARLUENGA J., *Modern heterocyclic chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co., **2011**, ISBN 978-3-527-33201-4.
- [64] HRADIL P., *Moderní metody organické syntézy v reakčních schématech*, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, **2007**, ISBN 978-80-244-1657-1.
- [65] Imaturita.cz, Petr Vostrý, http://www.imaturita.cz/maturitni-otazky/chemie/alkaloidy*/390/ . [Online] [Citace: 18. březen 2017.]
- [66] Pezpečnost potravin A-Z, Ministerstvo zemědělství, <http://www.bezpecnostpotravin.cz/az/termin/76556.aspx>. [Online] [Citace: 12. duben 2017.]
- [67] Medixa.org, Medixa s. r. o., <http://cs.medixa.org/lecba/chinin> . [Online] [Citace: 12. duben 2017.]
- [68] ABZ Slovník cizích slov, ABZ.cz, <http://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/chinidin>. [Online] [Citace: 12. duben 2017.]
- [69] Mediatelly, MediatellyMD, <https://mediatelly.co/cz/atcs/P02BA/derivaty-chinolinu-a-pribuzne-latky> . [Online] [Citace: 18. březen 2017.]
- [70] ČeskáVeterina.cz, NetConsulting Praha s. r. o., <http://www.ceskaveterina.cz/praziquantel-na-parazity-v-tele-cvt-1130-7927.html> . [Online] [Citace: 18. březen 2017.]
- [71] ČERVINKA O., *Mechanismy organických reakcí*, **1976**.
- [72] ELUC, Olomoucký kraj, <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2425>. [Online] [Citace: 6. duben 2017.]
- [73] McMURRY J., SIMANEK E., *Fundamentals of organic chemistry*, Belmont, MO: Thomson Brooks/Cole, **2006**, ISBN 0-495-01203-3.
- [74] AURIEL M., DE HOFFMANNE., *Quantitative study of solvent effects on the Menshutkin reaction between 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane and 2-chloroethylbenzene, 2-bromoethylbenzene, and 2-iodoethylbenzene. Journal of the American Chemical Society.* **1975**, 97,26, 7433–7437, ISSN 0002-7863, DOI: 10.1021/ja00859a008.

- [75] AURIEL M., DE HOFFMANN E., *Quantitative study of solvent effects on the Menshutkin reaction between 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane and 2-chloroethylbenzene, 2-bromoethylbenzene, and 2-iodoethylbenzene. Part 2. Mixed solvents. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2.* **1979**, 3, 325–329. ISSN 0300-9580, DOI: 10.1039/p29790000325.
- [76] SOLA M., LLEDOS A., DURAN M., a kol., Analysis of solvent effects on the Menshutkin reaction. *Journal of the Chemical Society.* **1991**, 113 ISSN:, 2873–2879, DOI: 10.1021/ja00008a013.
- [77] WEBB S. P., GORDON M. S., *Solvation of the Menshutkin Reaction: A Rigorous Test of the Effective Fragment Method. The Journal of Physical Chemistry A,* **1999**, 103, 9, 1265–1273, DOI: 10.1021/jp983781n, ISSN 1089-5639.
- [78] TURNER E. E., HARRIS M. M., *Organic chemistry,* **1952**, Longmans, Green and Co., London, New York, Toronto.
- [79] CRAVOTTO G., BOFFA L., LÉVÊQUE J. M., a kol., *A Speedy One-Pot Synthesis of Second-Generation Ionic Liquids Under Ultrasound and/or Microwave Irradiation. Australian Journal of Chemistry,* **2007**, 60, 12, 946–950, DOI: 10.1071/CH07309, ISSN 0004-9425.
- [80] HOUSSEN W. E., LUZ., EDRADA-EBEL R., a kol., *Chemical synthesis and biological activities of 3-alkyl pyridinium polymeric analogues of marine toxins. Journal of Chemical Biology,* **2010**, 3, 3, 113–125, DOI: 10.1007/s12154-010-0036-4, ISSN 1864-6158.
- [81] QUAGLIOTTO P., BARBERO N., BAROLO C., a kol., *Synthesis and properties of cationic surfactants with tuned hydrophylicity. Journal of Colloid and Interface Science,* **2009**, 340, 2, 269–275, DOI: 10.1016/j.jcis.2009.09.009.
- [82] DÍAZ C., GARCÍA C., ITURRIAGA-VÁSQUEZ P., a kol., *Experimental and theoretical study on the oxidation mechanism of dopamine in n-octyl pyridinium based ionic liquids–carbon paste modified electrodes. Electrochimica Acta.* **2013**, 111, 846-854, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.103, ISSN 0013-4686.
- [83] YI W. B., ZHU Y. W., CAI CH., *Fluorous 4-N,N-dimethylaminopyridium iodide: Recyclable organocatalysts by precipitation for acylation reaction at room temperature. Catalysis Communications,* **2013**, 41, 26-28. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.06.031, ISSN 1566-7367.
- [84] PUCHTA R., *Cationic Surfactants in Laundry Detergents and Laundry Aftertreatment Aids,* Henkel KGaA, Postfach Box 1100, D-4000 Di3sseldorf 1, West Germany, **1984**.
- [85] JOULE J. A., MILLS K., *Heterocyclic chemistry,* N.J.: Wiley, **2009**, ISBN 978-1-405-13300-5.

- [86] CARREON J. R., MAHON K. P., KELLEY S. O., *Thiazole Orange–Peptide Conjugates: Sensitivity of DNA Binding to Chemical Structure*. *Organic Letters*, **2004**, 6, 4, 517–519, DOI: 10.1021/ol0362818, ISSN 1523-7060.
- [87] ELHADI S. M., BILEL M., ABDELMALEK B., a kol., *Experimental evaluation of quinolinium and isoquinolinium derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution*. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **2016**, 52, 4, 731–736, DOI: 10.1134/S2070205116040092, ISSN 2070-2051.
- [88] MALINAK D., DOLEZAL R., MAREK J., et al, *6-Hydroxyquinolinium salts differing in the length of alkyl side-chain: Synthesis and antimicrobial activity*. *Bioorganic*, **2014**, 24, 22, 5238–5241, DOI: 10.1016/j.bmcl.2014.09.060, ISSN 0960-894x.
- [89] MAREK J., BUCHTA V., SOUKUP O., a kol., *Preparation of Quinolinium Salts Differing in the Length of the Alkyl Side Chain: Synthesis and antimicrobial activity*. *Molecules*, **2012**, 17, 12, 6386–6394, DOI: 10.3390/molecules17066386, ISSN 1420-3049.
- [90] JORK, C., KRISTEN C., PIERACCINI D., a kol., *Tailor-made ionic liquids*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2005**, 37, 6, 537–558, DOI: 10.1016/j.jct.2005.04.013, ISSN 0021-9614.
- [91] CZIERNIAWSKI M., MIKULSKI R., *Polish Journal of Chemistry*, 59, 1217, **1985**.
- [92] BUSETTI A.I., CRAWFORD D. E., EARLE J.M., a kol., *Antimicrobial and antibiofilm activities of 1-alkylquinolinium bromide ionic liquids: Synthesis and antimicrobial activity*. *Green Chemistry*, **2010**, 12, 3, 420–425, DOI: 10.1039/b919872e, ISSN 1463-9262.
- [93] SHELTON R. S., CAMPEN M. G., TILFORD C. H., a kol., *Quaternary Ammonium Salts as Germicides. III. Quaternary Ammonium Salts Derived from Cyclic Amines*. *Journal of the American Chemical Society*, **1946**, 68, 5, 757–759, DOI: 10.1021/ja01209a014, ISSN 0002-7863.
- [94] BELL, R. P., RIVLIN V. G., WATERS W. A, a kol., Notes. *Journal of the Chemical Society*, **1958**, 1696–1724, DOI: 10.1039/JR9580001696, ISSN 0368-1769.
- [95] CZIERNIAWSKI M., MIKULSKI R., *Surface properties of N-alkylquinolinium bromides*, *Polish journal of chemistry*, **1985**, 59, 1217–1222.
- [96] MAREK J., BUCHTA V., SOUKUP O., a kol., *Preparation of Quinolinium Salts Differing in the Length of the Alkyl Side Chain*. *Molecules*, **2012**, 17, 12, 6386–6394, DOI: 10.3390/molecules17066386, ISSN 1420-3049.
- [97] KAŠPÁRKOVÁ V., *Analýza a hodnocení tuků*, skripta, FT UTB ve Zlíně.
- [98] KLOUDA P. *Moderní analytické metody*, Ostrava: Pavel Klouda, **2003**, ISBN 80-86369-07-2.

- [99] MILATA V., SEGLA P., *Spektrálne metódy v chémii*. Bratislava: STU, **2004**. Edícia vysokoškolských učebníc. ISBN 978-802-272049-6.
- [100] Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japonsko, http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi. [Online] [Citace: 22. duben 2017.]
- [101] Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie, https://web.vscht.cz/~koplkr/NMR_%C4%8D%C3%A1st_1.pdf. [Online] [Citace: 13. duben 2017.]
- [102] Hmotnostní spektrometrie ve spojení se separačními metodami, Ivan Jelínek, <https://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Jelinek.pdf>. [Online] [Citace: 13. duben 2017.]
- [103] Hmotnostní spektrometrie, <https://web.vscht.cz/~poustkaj/ISM%20Cz-18%20MS%20PRINCIP%20A%20IONIZACE%20%20102007.pdf>. [Online] [Citace: 13. duben 2017.]
- [104] Laboratorní metody, Vyšší odborná škola zdravotnická a Střední zdravotnická škola Hradec Králové, <http://labmet.zshk.cz/vyuka/potenciometricka-titrace.aspx>. [Online] [Citace: 22. duben 2017.]
- [105] UIOZP, UIOŽP FT UTB, <http://uiozp.ft.utb.cz/default.asp?id=6&uid=4&pmid=10&lang=0>. [Online] [Citace: 22. duben 2017.]
- [106] HOFER C., *Mikrokalorimetrie biologicky významných molekul*, *Československý časopis pro fyziku*, **2006**, 288 – 293, 5.
- [107] KREJČÍ J., *Kosmetické přísady a prostředky, Návod do laboratoří - Stanovení pH*, FT UTB ve Zlíně.
- [108] SEDLAŘÍKOVÁ J., *Chemie a technologie tenzidů II, Návod do laboratoří - Vliv tenzidů na rychlost reakce krystalové violeti s hydroxidovými ionty*, FT UTB ve Zlíně.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BBFO	Double Resonance Broad Band Probes.
CDCl ₃	Deuterovaný chloroform-d.
CID	<i>Collision-induced dissociation</i> (kolizní indukovaná disociace).
CMC	Kritická micelární koncentrace.
CPB	Cetylpyridinium-bromid.
CPCI	Cetylpyridinium-chlorid.
CTAB	Cetrimonium-bromid.
DEE	Diethylether.
DMSO	Deuterovaný dimethylsulfoxid-d ₆ .
ESI	Ionizace elektrosprejem.
EtOAc	Ethyl-acetát
FTIR/IR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy/Infrared region</i> (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací/infračervená oblast).
H ₂ O	Voda.
HLB	Hydrofilně-lipofilní rovnováha.
ITC	Izotermální titrační kalorimetrie.
KAS	Kvarterní amoniové soli.
KBr	Bromid draselný.
MeOH	Methanol.
NaTPB	Tetrafenylborát-sodný.
PAL	Povrchově aktivní látka.
PEG	Poly(ethylenglykol).
pH	Vodíkový exponent.

pK_a	Disociační konstanta.
PolyDADMAC	Polydiallyldimethylamonium-chlorid.
ppm	parts per milion
PTC	<i>Phase-transfer catalyst</i> (katalyzátory fázového přenosu).
TLC	Tenkovrstvá chromatografie.
Toul	Toluen
UV-VIS	Ultrafialová a viditelná oblast.
$\tilde{\nu}$	Vlnčet.
NMR	Nukleární magnetická rezonance.
δ	Chemický posun.
λ	Vlnová délka.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Benzoxonium-chlorid.....	22
Obrázek 2 Obecná rovnice výroby amidoaminů	22
Obrázek 3 Obecná struktura	22
Obrázek 4 Obecná struktura Ethoquats	23
Obrázek 5 Cetylpyridinium-chlorid.....	24
Obrázek 6 Obecná.....	24
Obrázek 7 Příklad využití KAS jako PTC, upraven podle [51; 52]	28
Obrázek 8 Příklad působení KAS jako PTC.....	29
Obrázek 9 Příklad působení KAS jako PTC při oxidační reakci.....	29
Obrázek 10 Chinolin.....	30
Obrázek 11 Schéma Skraupovy metody syntézy.....	30
Obrázek 12 8-hydrohychinolin	31
Obrázek 13 Chinin/chinidin.....	31
Obrázek 14 Dodecyl a didecyl kvarterní amoniové soli A) lineární, B) cyklické a C) heterocyklické	33
Obrázek 15 Rozdíl hodnot disociační konstanty pro pyrrol, pyridin a pyrrolidin, upraveno a doplněno dle [52].....	33
Obrázek 16 Postupná substituční reakce výroby KAS	34
Obrázek 17 Kvarternizace studovaná podle Auriela a de Hoffmanna.....	34
Obrázek 18 Kvarternizace v plynné fázi.....	34
Obrázek 19 Příklad one-pot syntézy	35
Obrázek 20 Výroba KAS za podpory mikrovlnného záření.....	36
Obrázek 21 Příprava KAS za použití iontoměníčů.....	36
Obrázek 22 Kvarternizace a výměna	36
Obrázek 23 Kvarternizace <i>N,N</i> -dimethylpyridinu	37
Obrázek 24 Výroba 1-methylchinolinium-jodidu.....	37
Obrázek 25 Syntéza alkylchinolinových solí.....	38
Obrázek 26 Schéma reakce chinolinu s bromalkanem	40
Obrázek 27 Pracovní aparatura.....	40
Obrázek 28 UV VIS spektrum látek QC12Br, QC14Br a Chinolinu	43
Obrázek 29 FTIR spektrum látky QC14Br.....	44
Obrázek 30 FTIR spektrum látky QC18Br.....	45

Obrázek 31 FTIR spektrum <i>N</i> -ethylchinolinium-jodidu	45
Obrázek 32 NMR spektrum vzorku QC10Br	47
Obrázek 33 NMR spektrum vzorku QC18Br	48
Obrázek 34 Obecné schéma ESI fragmentace	50
Obrázek 35 ESI-MS spektrum prvního řádu látek QC10Br a QC16Br.....	50
Obrázek 36 Potenciometrická titrace vzorku QC14Br	54
Obrázek 37 První derivace potenciometrické titrace vzorku QC14Br	54
Obrázek 38 Druhá derivace potenciometrické titrace vzorku QC14Br.....	55
Obrázek 39 Samsonkova metoda pro vzorek QC14Br.....	55
Obrázek 40 Potenciometrická titrace vzorku QC18Br	56
Obrázek 41 První derivace potenciometrické titrace vzorku QC18Br	56
Obrázek 42 Druhá derivace potenciometrické titrace vzorku QC18Br.....	57
Obrázek 43 Samsonkova metoda vzorku QC18Br.....	57
Obrázek 44 Stanovení CMC konduktometricky u vzorku QC14Br.....	65
Obrázek 45 Stanovení CMC kalorimetricky u vzorku QC14Br.....	65
Obrázek 46 Stanovení CMC konduktometricky u vzorku QC18Br.....	66
Obrázek 47 Stanovení CMC kalorimetricky u vzorku QC18Br.....	66
Obrázek 48 Pěnění 1 % roztoků tenzidů.....	69
Obrázek 49 Pěnivost roztoků vzorků o koncentraci 0,5 g/l.....	71
Obrázek 50 Pěnivost roztoků vzorků o koncentraci 0,5 g/l ve směsi s tenzidem Tween [®] 40	73
Obrázek 51 Pěnivost roztoků vzorků o koncentraci 0,5 g/l ve směsi s tenzidem Triton [™] X-100	73
Obrázek 52 Pěnivost roztoků vzorků o koncentraci 0,5 g/l ve směsi s Brij [®] 97	74
Obrázek 53 Pěnivost roztoků vzorků v tvrdé vodě.....	75
Obrázek 54 Pěnivost vzorků s tenzidem Triton [™] X-100 v roztoku soli o koncentraci 7 %.....	77
Obrázek 55 Pěnivost vzorků s tenzidem Triton [™] X-100 v roztoku soli o koncentraci 17,5 %.....	78
Obrázek 56 Pěnivost čistých vzorků v roztoku soli o koncentraci 7 %.....	78
Obrázek 57 Pěnivost čistých vzorků v roztoku soli o koncentraci 17,5 %.....	79
Obrázek 58 Reakce krystalové violeti s hydroxidovými ionty [108]	80
Obrázek 59 Průběh rychlosti reakce chinoliniových solí, CPB a CTAB	81

Obrázek 60 Průběh rychlosti reakce vzorku QC10Br	81
Obrázek 61 Stanovení rychlostní konstanty pro vzorek QC10Br.....	82
Obrázek 62 Reakce krystalové violeti s hydroxidovými anionty,	82
Obrázek 63 Reakce krystalové violeti s hydroxidovými anionty,	83
Obrázek 64 Reakce krystalové violeti s hydroxidovými anionty,	83

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Využití kvarterních amoniových solí v analytické chemii	27
Tabulka 2 Hodnoty rychlosti přeměny reaktantů na produkty	35
Tabulka 3 Vlastnosti chinolinových solí získaných syntézou	41
Tabulka 4 Vypočtené hodnoty čistoty vzorků, která byla stanovena potenciometricky	53
Tabulka 5 Hodnoty měření povrchového napětí.....	59
<i>Pokračování</i> Tabulka 5 Hodnoty měření povrchového napětí	60
Tabulka 6 Naměřené hodnoty kritické micelární koncentrace pro čisté roztoky i směsi.....	63
Tabulka 7 Naměřené hodnoty kritické micelární koncentrace pro směsi.....	64
Tabulka 8 Výsledky pění 1% roztoků tenzidů	68
Tabulka 9 Výsledky pění připravených <i>N</i> -alkylchinolinových solí, CPB a CTAB	70
Tabulka 10 Výsledky pění chinolinových solí, CPB a CTAB ve směsi s 1% roztoky neionických tenzidů	72
Tabulka 11 Výsledky pění chinolinových solí, CPB a CTAB v roztoku tvrdé vody	74
Tabulka 12 Výsledky pění čistých chinolinových solí, CPB a CTAB i ve směsi s tenzidem Triton [™] X-100 v roztoku soli o různé koncentraci	76
<i>Pokračování</i> Tabulka 12 Výsledky pění čistých chinolinových solí, CPB a CTAB i ve směsi s tenzidem Triton [™] X-100 v roztoku soli o různé koncentraci	77
Tabulka 13 Rychlostní konstanty vzorků	83

