

химии, 1976, т.45, вып. 2 –С. 303–328. 4. Присяжнюк З.П., Левуш С.С., Шевчук В.У., Кинетика термического распада перуксусной кислоты в газовой фазе. // Кинетика и катализ, 17, 533, 1976. 5. Phillips B.F., Frostick C.F., Starcher P.S. New synthesis of peracetic acid // J. Amer.Chem.Soc., 1957. – v.79. – № 22. – P. 5982–5986. 6. Каган М.Я., Любарский Г.Д., // Ж. физ. химии, 6, 536, 1935. 7. Васильев Р.Ф., Эмануэль П.М. Изв. АН СССР, отд. хим. н., 387, 1956. 8. S. Havel, Chem. prumysl, 15,68,1965. 8. S. Havel, Sb. vedeckych pracy VSCHT Pardubice, 13, 44, 1966. 9. Виноградов М.Г., Кереселидзе Р.В., Никишин Г.П. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1056, 1970.

УДК 547-314

М. М. Борзенков, З.Я. Надашкевич, Л.В. Долинська, О.І. Гевусь
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ НОВИХ КАТІОНОАКТИВНИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ω -БРОМОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

© Борзенков М.М., Надашкевич З.Я., Долинська Л.В., Гевусь О.І., 2013

Синтезовано катіоноактивні мономери ряду малейнатів та метакрилатів, які містять у молекулі фрагменти N,N-диметиламіноетанола, кватернізованого естерами ω -бромокарбонних кислот. Одержані сполуки є типовими поверхнево-активними речовинами, водні розчини яких знижують поверхневий натяг на межі водний розчин-повітря.

Ключові слова: ω -бромокарбонні кислоти, кватернізація, поверхнево-активні мономери, поверхнева активність.

This article is devoted to quaternization of dimethylaminoethanol with various esters of ω -bromo carboxylic acids with subsequent acylation with maleic anhydride or with methacryloyl chloride led to formation of novel cationic surface active monomers.

Key words: ω -bromo carboxylic acids, quaternization, surface active monomers, surface activity.

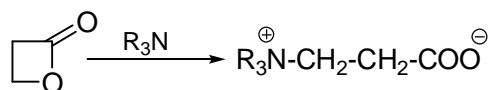
Постановка проблеми. Поверхнево-активні мономери, так звані ПАРмери, які містять у молекулі певні функціональні групи, останнім часом широко застосовуються для одержання “*in situ*” полімерних колоїдних систем з функціонально модифікованою міжфазною поверхнею [1]. У зв’язку з цим опубліковано роботи, присвячені синтезу та застосуванню ПАРмерів [2–4] для одержання полімерних колоїдів з підвищеною стабільністю, створення нових нетоксичних та біосумісних матеріалів [5] тощо. Поверхнево-активні мономери з фрагментами четвертинних амонійних солей або цвіттер-йонними функціями є перспективними реагентами для одержання модифікаторів негативно заряджених поверхонь [6]. Крім того, катіоноактивні олігомери, одержані на основі таких мономерів, ефективно зв’язують протеїни, що дозволяє використовувати такі сполуки, як носії ряду біополімерів (нуклеїнових кислот, поліпептидів тощо) та деяких лікарських препаратів [7].

Однак асортимент таких поверхнево-активних мономерів є обмеженим. Зокрема практично відсутні відомості про катіонні поверхнево-активні мономери з фрагментами четвертинних амонійних солей або цвіттер-йонними функціями. Тому питання синтезу нових типів таких мономерів є й надалі актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У літературі описано синтез катіоноактивних ПАРмерів ряду діалкілмалеїнатів з четвертинними амонійними групами [8]. Відомі також поверхнево-активні мономери малеїнатного типу, отримані взаємодією моноалкілмалеїнатів з гліцидилтриметиламоній хлоридом [9]. Ряд катіоноактивних акрилатних мономерів було одержано О-ацилюванням (мет)акрилоїлхлоридом ω -діалкіламіноспиртів з подальшою кватернізацією бензилхлоридом аміногруп одержаних естерів [6]. З інших мономерів цього типу описано синтез і властивості N-(11-метакрилоїлоксиундецил)-N,N,N-триметиламонійброміду [10]. Також описано методи синтезу катіоноактивних ПАРмерів для одержання модифікаторів негативно заряджених поверхонь та певних типів носіїв лікарських препаратів. З таких мономерів відомі сполуки, одержані при взаємодії алкілових естерів бромцтової кислоти і третинних ненасичених амінів [11], а також естери триалкіламонійноетанолу та α,β -ненасичених карбонових кислот [12].

Мета роботи. Отримати нові катіонні ПАРмери, використовуючи як вихідні сполуки ω -бромонарбонові кислоти.

Обговорення результатів. Відомо, що нижчі лактони здатні кватернізувати третинні аміни [13], утворюючи цвіттер-йонні похідні відповідних амінокислот:



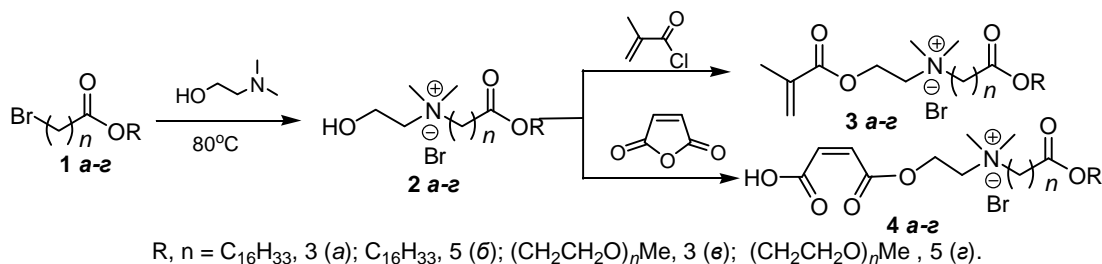
Було здійснено спробу провести аналогічну реакцію кватернізації триетиламіну ϵ -капролактоном. Однак під час нагрівання лактону з п'ятикратним надлишком триетиламіну при 80–90 °С як основний продукт одержано амонійвмісний пентаметр лактону, а не цільовий продукт. На це вказували дані ІЧ та ЯМР¹Н спектрів, функціонального та елементного аналізу. Вміст нітрогену у продуктах реакції не перевищував 1,4 %.

Використання більшого надлишку триетиламіну та варіювання температури проведення процесу також не призвели до очікуваного результату. Тому надалі для одержання катіонних ПАРмерів як N-алкілюючий реагент використано естери ω -бромовмісних карбонових кислот. Синтез цільових ПАРмерів проводили у декілька стадій.

Вихідні ω -бромонарбонові кислоти одержували при взаємодії γ -бутиро- та ϵ -капролактонів з гідроген бромідом. Естери вказаних ω -бромовмісних карбонових кислот синтезували під час взаємодії хлорангідридів відповідних кислот з цетиловим спиртом або монометиловим етером поліетиленгліколю.

На наступній стадії проведено кватернізацію N,N-диметиламіноетанолу галогеновмісними естерами вказаних кислот. Четвертинні амонійні солі 2a-г одержано з кількісним виходом при нагріванні стехіометричної суміші реагентів у 2-бутаноні при 80 °С впродовж 15 год.

Метакрилатні ПАРмери 3a-г синтезували ацилюванням метакрилоїлхлоридом сполук 2a-г, яке проводили у розчині дихлорометану при еквімолярному співвідношенні реагентів та використанні триетиламіну як акцептора НСІ при 5–10 °С. Малеїнатні ПАРмери 4a-г одержували ацилюванням сполук 2a-г малеїновим ангідридом, яке проводили у дихлорометані при 20–40 °С у присутності як катализатора слідів триетиламіну.



Будову синтезованих сполук підтверджено даними ІЧ спектрів, функціонального та елементного аналізу.

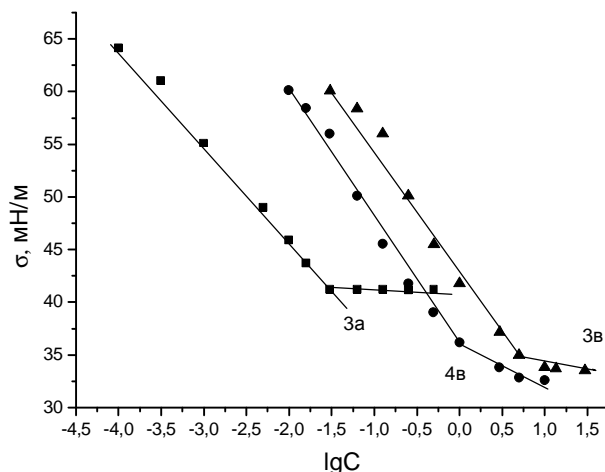
ІЧ спектри мономерів *3a-г* та *4a-г* містять набори смуг поглинання, характерні для метакрилатних та малеїнатних фрагментів. У спектрі метакрилатних мономерів є смуги поглинання при 3010 см^{-1} ($\nu_s\text{CH}$ в $\text{CHR}=\text{CH}_2$); 3080 см^{-1} ($\nu_{as}\text{CH}$ в $\text{CHR}=\text{CH}_2$); 1640 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$ в $\text{CHR}=\text{CH}_2$); 1408 см^{-1} ($\sigma_{\text{пл}}\text{CH}$ в $\text{CHR}=\text{CH}_2$); 920 см^{-1} ($\sigma_{\text{непл}}\text{CH}_2$ в $\text{CHR}=\text{CH}_2$); 1296 см^{-1} ($\sigma_{\text{пл}}\text{CH}$ в $\text{CHR}=\text{CH}_2$). Набір цих смуг поглинання характеризує полімеризаційноздатний метакрилатний фрагмент. Для спектрів малеїнатних мономерів характерні смуги поглинання при 1090 і 1240 см^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$), 1640 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1728 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$). Спектри ПАРмерів *3 в-г* та *4 в-г* також містять смугу поглинання при 1104 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням $\nu\text{C}-\text{O}_{\text{етер}}$ у поліетиленгліколевому фрагменті. Тетраалкіламонійні фрагменти катіонних мономерів не мають характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрі [14].

Характеристики синтезованих сполук наведені у таблиці:

Характеристики синтезованих катіоноактивних ПАРмерів

Сполука	Вихід, %	Т.топл., °С	Знайдено/обчислено, %				Формула
			С	Н	Br	N	
<i>2a</i>	кількісний	50-53	60,15/ 60,00	10,57/ 10,42	17,01/ 16,66	3,05/ 2,91	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{BrNO}_3$
<i>2б</i>	кількісний	57-58	61,58/ 61,42	10,80/ 10,63	15,45/ 15,74	2,57/ 2,75	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{BrNO}_3$
<i>2в</i>	кількісний	39-40	50,80/ 50,57	8,76/ 8,63	7,90/ 8,10	1,29/ 1,42	$\text{C}_{41,6}\text{H}_{85,2}\text{BrNO}_{19,3}$
<i>2г</i>	кількісний	43	51,67/ 51,49	8,62/ 8,78	7,44/ 7,88	1,55/ 1,38	$\text{C}_{43,6}\text{H}_{89,2}\text{BrNO}_{19,3}$
<i>3a</i>	90	34-36	61,65/ 61,42	9,49/ 9,69	14,27/ 14,62	2,37/ 2,56	$\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{BrNO}_4$
<i>3б</i>	92	41-43	62,81/ 62,60	10,05/ 9,91	13,45/ 13,91	2,21/ 2,43	$\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{BrNO}_4$
<i>3в</i>	87	31-32	51,76/ 51,85	8,57/ 8,45	7,32/ 7,58	1,58/ 1,32	$\text{C}_{45,6}\text{H}_{89,2}\text{BrNO}_{20,3}$
<i>3г</i>	90	35	52,95/52,68	8,41/8,61	7,14/7,39	1,40/1,29	$\text{C}_{47,5}\text{H}_{93,2}\text{BrNO}_{20,3}$
<i>4a</i>	96	45-48	58,37/ 58,13	8,75/ 8,99	13,51/ 13,84	2,10/ 2,42	$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{BrNO}_6$
<i>4б</i>	98	51	59,87/59,40	8,95/9,24	12,81/13,20	2,04/2,31	$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{BrNO}_6$
<i>4в</i>	96	41-43	50,03/50,42	7,91/8,03	6,98/7,37	1,39/1,29	$\text{C}_{45,6}\text{H}_{87,2}\text{BrNO}_{22,3}$
<i>4г</i>	94	44-45	51,50/ 51,31	8,32/ 8,19	6,87/ 7,18	1,43/ 1,25	$\text{C}_{47,6}\text{H}_{91,2}\text{BrNO}_{22,3}$

Для визначення колоїдних властивостей синтезованих мономерів було виміряно поверхневий натяг їх водних розчинів, визначено критичні концентрації міцелоутворення (ККМ) та поверхневий натяг при концентраціях, вищих за ККМ. ПАРмери *3a,б* та *4a,б*, що мають ліпофільний цетильний фрагмент, погано розчинні у воді і утворюють колоїдні розчини при дуже низьких концентраціях. Навпаки, ПАРмери *3в,г* та *4 в,г*, що містять у своїх молекулах гідрофільні четвертинні амонійні і поліетиленгліколеві фрагменти, добре розчинні у воді і мають високе значення ККМ. Катіонні малеїнатні ПАРмери *4a-г* мають дещо більші значення ККМ порівняно з метакрилатними мономерами *3a-г* завдяки наявності у молекулі карбоксильної групи. Характерні ізотерми поверхневого натягу синтезованих мономерів зображені на рисунку.



Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів мономерів 3а, 3в, 4в

Експериментальна частина. Вихідні реагенти та методи їх очищення

Малеїновий ангідрид (“Merck”), *N,N*-диметиламіноетанол (“Merck”), Триетиламін (“Merck”), γ -бутиролактон (“Aldrich”), ϵ -капролактон (“Aldrich”), метакрилоїлхлорид (“Merck”) додатково очищували перегонкою перед використанням.

Монометилловий етер поліетиленгліколю 750, середня молекулярна маса 750 г/моль, використовували фірми “Aldrich”. 1-Гексадеканол використовували фірми “Merck” без додаткового очищення.

Розчинники використовували кваліфікації “х.ч.” після додаткового очищення [15].

4-Бромобутнову та 6-бромогексанову кислоти одержували взаємодією γ -бутиролактону та ϵ -капролактону з гідроген бромідом за відповідною методикою [16]. Хлорангідриди зазначених кислот були одержані взаємодією цих кислот з PCl_3 згідно з методикою [17]. Естери 4-бромобутнаної та 6-бромогексанової кислот були синтезовані взаємодією хлорангідридів зазначених кислот з 1-гексадеканолом та монометилловим етером поліетиленгліколю.

Методи аналізу

Індивідуальність синтезованих сполук перевіряли методом тонкошарової хроматографії в кюветі на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck), елюент суміш гексан: етилацетат у співвідношеннях 2:1, 1:1 та 1:2; пробіг фронту розчинника 100 мм. Хроматограми проявляли в парах йоду.

ІЧ спектри знімали на спектрофотометрі “Specord M80” у тонкій плівці (для рідких речовин) або у вазеліновому маслі (для кристалічних речовин).

Поверхневий натяг розчинів сполук вимірювали при 20 °С за методом Дю Нуї (відриву кільця) [18]. Критичні концентрації міцелоутворення досліджуваних мономерів визначено з точок перегину на ізотермах поверхневого натягу їх водних розчинів.

Методики синтезу сполук

Кватернізований диметиламіноетанол 2а. До 1 г (0,01 моль) диметиламіноетанолу у 10 мл 2-бутанону додавали 3,76 (0,01 моль) цетилового естеру 4 бромобутанової кислоти і витримували при 80°C впродовж 15 год. Після відгонки розчинника отримували кватернізований диметиламіноетанол з кількісним виходом.

Кватернізовані сполуки 2 б-г синтезували в умовах синтезу сполуки 2а. Вихід кількісний.

Мономер 3а. До розчину 2 г (0,0043 моль) 41а і 0,43 г (0,0043 моль) триетиламіну у 10 мл дихлорометану при 5-10°C додавали про краплях 0,44 г (0,0043 моль) метакрилоїлхлориду у 5 мл дихлорометану. Реакційну суміш перемішували 5–6 год при 10–15 °С, відфільтровували триетиламоній гідрохлорид. Після відгонки розчинника отримували 2,3 г (вихід 90%) продукту.

Мономери 3б-г отримували в умовах синтезу ПАРмеру 3а. Вихід становив 87–92 %.

Мономер 4а. До розчину 0,42 г (0,0043 моль) малеїнового ангідриду у 4 мл дихлорометану додавали 2 г (0,0043 моль) 41а і 0,1 г (0,001 моль) триетиламіну у 5 мл дихлорометану. Реакційну суміш перемішували при 30°C впродовж 24 год. Отримували 2,32 г (вихід 96 %) продукту.

Мономери 4б-г отримували в аналогічних умовах. Вихід становив 93–98 %.

Висновки. Кватернізацією N,N-диметиламіноетанолу естерами ω -бромокарбонових кислот з подальшим ацилюванням малеїновим ангідридом або метакрилоїлхлоридом отримано малеїнатні та метакрилатні мономери з четвертинним амонійним фрагментом. Отримані мономери є типовими ПАР, зменшуючи поверхневий натяг на межі водний розчин - повітря.

1. Гевусь О.І. Функціональні поверхнево-активні пероксиди і мономери як реагенти для одержання реакційноздатних модифікаторів поверхні: дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія / О.І. Гевусь. – Львів, 2010. – 250 с. 2. Guyot A. Reactive surfactants in emulsion polymerization / A. Guyot, K. Tauer // *Adv. Polym. Sci.* – 1994. – Vol. 111. – P. 43–65. 3. Козут А.М. Синтез і властивості поверхнево-активних мономерів і пероксидів: дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія / А.М. Козут. – Львів, 2006. – 160 с. 4. Holmberg K. Novel surfactants: preparation, applications and biodegradability / K. Holmberg; New York, 1998. – 362 p. 5. Capek I. Surface active properties of polyoxyethylene macromonomers and their role in radical polymerization in disperse systems / I. Capek // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2000. – N 88. – P. 295–357. 6. Krishnamoorthy G. Structure and dynamics of condensed DNA probed by 1,1'-(4,4,8,8-tetramethyl-4,8-diazaundecamethylene)bis[4-[[3-methylbenz-1,3-oxazol-2-yl]methylidene]-1,4-dihydroquinolinium] tetraiodide fluorescence / G. Krishnamoorthy, G. Duportail, Y. Mely // *Biochemistry.* – 2002. – Vol. 41. – P. 15277–1528. 7. Surface activity in situ, in vivo, and in the captive bubble surfactometer / S. Schürch et al. // *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A: Molecular & Integrative Physiology.* – 2001. – Vol. 129 – P. 195. 8. Synthesis and Properties of Novel Cationic Maleic Diester Polymerizable Surfactants / J. Xu, G. Li, G. Zhou, F. Yao // *Chinese Chemical Letters.* – 2001. – Vol. 12. – P. 523–526. 9. St-Ba copolymer emulsions prepared by using novel cationic maleic dialkyl polymerizable emulsifier / S.F. Yang, P.T. Xiong, T. Gong, D.P. Lu, R. Guan // *European Polymer Journal.* – 2005. – Vol. 41. – Issue 12. – P. 2973–2979. 10. Li W. Cationic Surface-Active Monomers as Reactive Surfactants for AGET Emulsion ATRP of n-Butyl Methacrylate / W. Li, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 2011. – Vol. 44. – P. 5578. 11. Nabel A., Salah M., Ismail A. Screening the potential antimicrobial activities of some cationic uracil biocides against wide-spreading bacterial strains. – 2010. – *Journal of surfactants and detergents.* – October issue. – P. 135–148. 12. Козут А. Кополімери на основі ω -аміноалкілакрилатів і четвертинних амонійних солей / А.Козут, О.Гевусь, С. Воронов // *Polymers of Special Applications.* – 2002. – P. 152–156. 13. Mathes N. Formation of macrozwitterions in the polymerization of β -propiolactone initiated by betains / N. Mathes, V. Jaackas // *Die Macromolekulare Chemie.* – 1971. – Vol. 1. – P. 209. 14. Казицина Л.А. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 260 с. 15. Вайсберг А. Органические растворители / А. Вайсберг, Э. Проскауер, Дж. Риддик и др. – М.: Иностр. лит., 1958. – 520 с. 16. Functional Group Transformations of Diols, Cyclic Ethers, and Lactones Using Aqueous Hydrobromic Acid and Phase Transfer Catalyst under Microwave Irradiation / G. Kad, I. Kaur, M. Bhandari, J. Singh // *Org. Proc. Res. Dev.* – 2003. – Vol. 7. – P. 339–340. 17. Органикум. Практикум по органической химии. – М.: Мир, 1979. – 447 с. 18. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.