

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 $\omega$ -БРОМОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

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

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

**Ключові слова:**  $\omega$ -бромокарбонні кислоти, кватернізація, поверхнево-активні мономери, поверхнева активність.

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

**Key words:**  $\omega$ -bromo carboxylic acids, quaternization, surface active monomers, surface activity.

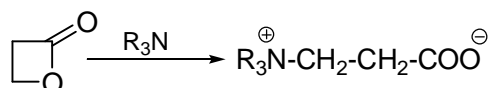
**Постановка проблеми.** Поверхнево-активні мономери, так звані ПАРмери, які містять у молекулі певні функціональні групи, останнім часом широко застосовуються для одержання “*in situ*” полімерних колоїдних систем з функціонально модифікованою міжфазною поверхнею [1]. У зв’язку з цим опубліковано роботи, 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  $\omega$ -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 бромової кислоти і третинних ненасичених амінів [11], а також естери триалкіламонійноетанолу та  $\alpha,\beta$ -ненасичених карбонових кислот [12].

**Мета роботи.** Отримати нові катіонні ПАРмери, використовуючи як вихідні сполуки  $\omega$ -бромонафтоїнові кислоти.

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



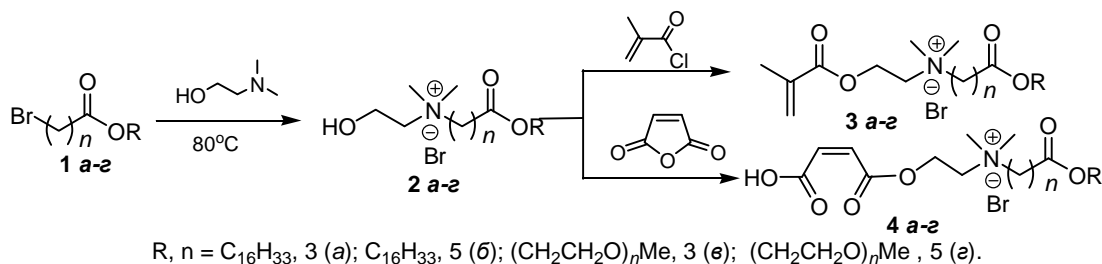
Було здійснено спробу провести аналогічну реакцію кватернізації триетиламіну  $\epsilon$ -капролактоном. Однак під час нагрівання лактону з п'ятикратним надлишком триетиламіну при 80–90 °С як основний продукт одержано амонійвмісний пентаметр лактону, а не цільовий продукт. На це вказували дані ІЧ та ЯМР<sup>1</sup>Н 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  $\omega$ -бромовмісних карбонових кислот. Синтез цільових ПАРмерів проводили у декілька стадій.

Вихідні  $\omega$ -бромонафтоїнові кислоти одержували при взаємодії  $\gamma$ -бутиро- та  $\epsilon$ -капролактонів з гідроген бромідом. Естери вказаних  $\omega$ -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-g* одержано з кількісним виходом при нагріванні стехіометричної суміші реагентів у 2-бутаноні при 80 °С впродовж 15 год.

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



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

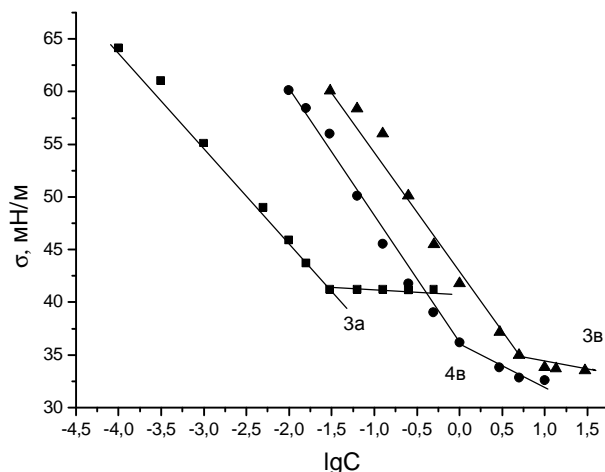
ІЧ спектри мономерів *3a-г* та *4a-г* містять набори смуг поглинання, характерні для метакрилатних та малеїнатних фрагментів. У спектрі метакрилатних мономерів є смуги поглинання при  $3010\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s\text{CH}$  в  $\text{CHR}=\text{CH}_2$ );  $3080\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{as}\text{CH}$  в  $\text{CHR}=\text{CH}_2$ );  $1640\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$  в  $\text{CHR}=\text{CH}_2$ );  $1408\text{ см}^{-1}$  ( $\sigma_{\text{пл}}\text{CH}$  в  $\text{CHR}=\text{CH}_2$ );  $920\text{ см}^{-1}$  ( $\sigma_{\text{непл}}\text{CH}_2$  в  $\text{CHR}=\text{CH}_2$ );  $1296\text{ см}^{-1}$  ( $\sigma_{\text{пл}}\text{CH}$  в  $\text{CHR}=\text{CH}_2$ ). Набір цих смуг поглинання характеризує полімеризаційноздатний метакрилатний фрагмент. Для спектрів малеїнатних мономерів характерні смуги поглинання при  $1090$  і  $1240\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ),  $1640\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ),  $1728\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ). Спектри ПАРмерів *3 в-г* та *4 в-г* також містять смугу поглинання при  $1104\text{ см}^{-1}$ , 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”),  $\gamma$ -бутиролактон (“Aldrich”),  $\epsilon$ -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  $\gamma$ -бутиролактону та  $\epsilon$ -капролактону з гідроген бромідом за відповідною методикою [16]. Хлорангідриди зазначених кислот були одержані взаємодією цих кислот з  $\text{PCl}_3$  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 F<sub>254</sub> (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  $\omega$ -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  $\omega$ -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  $\beta$ -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.