

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 547.312

К. І. Боброва, З. Я. Надашкевич, Р. І. Флейчук, О. І. Гевусь
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ НОВИХ НЕЙОНОГЕННИХ ПАРМЕРІВ НА ОСНОВІ Ї-ГІДРОКСИЛВМІСНИХ ПЕРОКСИДІВ

© Боброва К. І., Надашкевич З. Я., Флейчук Р. І., Гевусь О. І., 2016

На основі дизаміщених оксетанів синтезовано β -гідроксилвмісні пероксиди. Вивчено вплив умов проведення реакції на вихід та склад продуктів взаємодії. Отримані пероксиди використано як вихідні сполуки для одержання нових поверхнево-активних речовин ряду несиметричних естерів малеїнової кислоти, які містять як гідрофобну складову ω -трет-бутилпероксиалкільний радикал, а гідрофільною складовою є поліетиленгліколевий фрагмент. Досліджено поверхнево-активні властивості синтезованих ПАРмерів. Будову отриманих сполук підтверджено та охарактеризовано фізико-хімічними константами.

Ключові слова: оксирани, β -гідроксилвмісні пероксиди, поліетиленгліколь, поверхнево-активні пероксидовмісні мономери.

K. Bobrova, Z. Nadashkevych, R. Fleychuk, O. Hevus

SYNTHESIS OF NEW NONIONIC SURFACTANT'S MONOMERS BASED ON HYDROXYL-CONTAINING PEROXIDES

© Bobrova K., Nadashkevych Z., Fleychuk R., Hevus O., 2016

β -hydroxyl-containing peroxides were synthesized on the basis of disubstituted oxiranes. Influence of reaction conditions on the yield and composition of the products of interaction was studied. The resulting peroxides were used as starting compounds for obtaining of number of new surfactants of asymmetric esters of maleic acid containing hydrophobic component and radical of ω -tert-butylperoxyalkyl, and hydrophilic component is fragment of polyethylenglicol. Properties of synthesized surfactant's monomers were studied. The structure of the synthesized compounds was confirmed and characterized by physico-chemical constants.

Keywords: oxiranes, β -hydroxyl-containing peroxides, polyethylenglikol, surfactants peroxide-containing monomers.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими завданнями. Сьогодні одним з напрямків полімерної хімії, який розвивається особливо швидко, є створення нових композитних матеріалів (полімерів медичного призначення, лакофарбових матеріалів, наповнених та армованих пластиків тощо). Властивості таких композитів зумовлені гетерогенністю їхньої структури і визначаються процесами, які відбуваються на межі розділу фаз, – адсорбцією полімерів, їхніми реакціями і формуванням міжфазних шарів. Для конструювання міжфазних шарів і впливу, таким чином, на властивості полімерних композитів все ширше знаходять застосування функціональні

мономери, які мають поверхнево-активні властивості. Отже, ми можемо констатувати, що сьогодні існує постійна потреба в одержанні нових доступних функціональних мономерів, зокрема з пероксидними групами різних типів: нейногенних, катіонних та аніонних з прогнозованою активністю подвійного зв'язку в реакціях кополімеризації, здатних проявляти необхідну поверхневу активність у широкому діапазоні температур, рН і йонної сили середовища [1].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Відомо, що зручним способом одержання пероксидних мономерів є взаємодія пероксидів, які містять у складі молекули реакційноздатну гідроксильну групу або атом галогену з традиційними мономерами (α -метилстиреном, акриловою та метакриловою кислотами та їх хлорангідрідами, малеїновим ангідридом) [2, 3]. Серед органічних речовин кисневмісні дизаміщені три- та чотиричленні гетероцикли є цінними вихідними сполуками для одержання гідроксилвмісних пероксидів [4, 5]. Так, є відомими методики одержання β -гідроксилвмісних дитретинних пероксидів взаємодією 2,2-дизаміщених оксиранів з гідропероксидами. Проте, внаслідок низької селективності процесу та зумовленими цим труднощами їхнього виділення з реакційної суміші характеризуються низьким виходом цільових пероксидів (23...26 %) [6, 7].

Мета роботи. Метою роботи є отримання нових пероксидовмісних поверхнево-активних речовин, які містять у молекулах пероксидні групи, та визначення їх властивостей.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Оскільки, як вже було зазначено, одержання β -гідроксилвмісних дитретинних пероксидів за відомими методиками характеризуються низьким виходом цільових пероксидів, нами було детальніше досліджено вплив різних розчинників та каталізаторів на одержання β -гідроксилвмісних пероксидів взаємодією 2,2-дизаміщених оксиранів з гідропероксидами. Враховуючи високу схильність оксидів ізоалкенів до гідролізу, цю реакцію спочатку проводили у безводних апротонних розчинниках (діоксан, діетиловий етер, хлороформ). При проведенні реакції 2,2-диметилоксирану (1.1) з трет-бутилгідропероксидом (ТБГП) встановлено, що у присутності як каталізаторів кислот (сульфатної, перхлоратної, трифлуороцтової) відбуваються три основні первинні реакції: перегруповання оксирану в альдегід, полімеризація оксирану та приєднання гідропероксиду (рис. 1). Причому частка першої реакції переважає. Також встановлено, що при використанні як каталізатора трифлуороцтової кислоти не можна досягти високої конверсії оксирану, що, на нашу думку, зумовлено приєднанням до нього каталізатора.

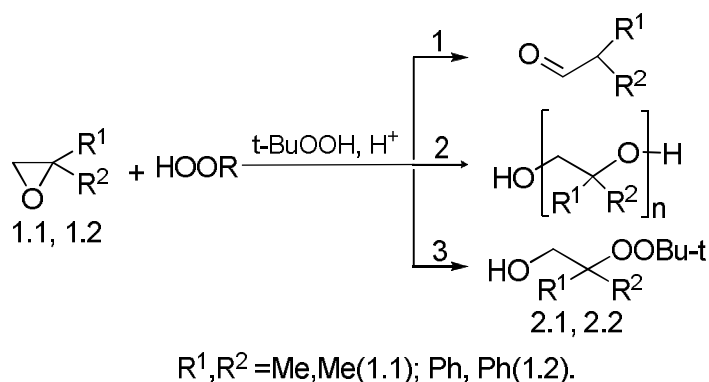


Рис. 1. Одержання пероксидів на основі дизаміщених оксиранів

Проведення реакції у розчині суміші вода-діоксан при співвідношенні 1: 1 у присутності $1 \cdot 10^{-4}$ моль сульфатної кислоти та температурі близько -5°C дало змогу отримати цільовий пероксид з виходом 38 %. Із зниженням температури вихід пероксиду дещо збільшувався. Одночасно збільшувалася і тривалість реакції. Так при проведенні процесу при -10°C вихід

становив близько 42 %. При цьому суттєво зменшилось утворення продуктів перегрупування оксирану в карбонільні сполуки, проте, внаслідок гідролізу оксирану, з'являлася значна кількість 2-метилпропан-1,2-діолу та його димерів.

На підставі цих результатів було запропоновано використати як протонний розчинник 2-метилпропан-2-ол, який, як відомо, практично не взаємодіє з оксиранами. При проведенні реакції 2,2-диметилоксирану з двократним до стехіометрії надлишком ТБГП у розчині безводного 2-метилпропан-2-олу при $-8...-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ і використанні як каталізатора сульфатної або фосфатної кислот у кількості $1\cdot 10^{-4}$ моль на 1 моль оксирану вихід гідроксипероксиду (2.1) через 7 год після початку синтезу становив 67...72 %, що значно перевищувало вихід за відомими на цей час методиками.

За аналогічною методикою з 2,2-дифенілоксирану (1.2) та ТБГП було синтезовано 2-трет-бутилперокси-2,2-дифенілетанол (2.2).

На наступному етапі досліджень було запропоновано одержати ПАРмери на основі синтезованого гідроксилвмісного пероксиду (2.1). Як вихідні речовини використовували 2-трет-бутилперокси-2-метилпропан-1-ол (2.1), малеїновий ангідрид і поліетиленгліколі з молекулярною масою 300 г/моль (ПЕГ-300) і 600 г/моль (ПЕГ-600). Реакцію проводили в три стадії (рис. 2).

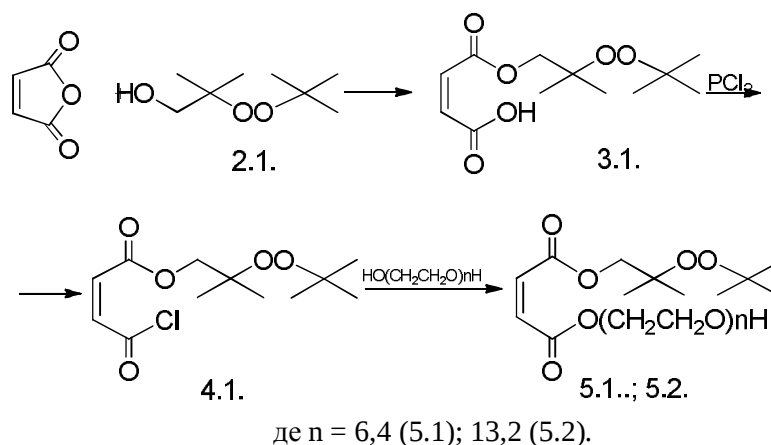


Рис. 2. Одержання поверхнево-активних речовин на основі гідроксилвмісних пероксидів

На першій стадії при взаємодії гідроксипероксиду (2.1) з малеїновим ангідридом при температурі $35-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ у присутності як каталізатора триетиламіну при мольному співвідношенні реагентів і каталізатора 1:1:0,01 відповідно одержували пероксидовмісний мономалеїнат (3.1), який використовували як напівпродукт для одержання цільових пармерів.

Для синтезу нейоногенних пармерів (5.1, 5.2) при взаємодії малеїнату (3.1) з Фосфор (III) хлоридом отримували як проміжний продукт пероксидовмісний хлорангідрид (4.1), яким, не виділяючи його з реакційної суміші, у присутності триетиламіну як акцептора Гідроген хлориду ацилювали поліетиленгліколь, взятий у чотириразовому надлишку (ПЕГ-300 та ПЕГ-600). Таке співвідношення реагентів використовували для запобігання диацилювання хлорангідридом обох гідроксильних груп однієї молекули ПЕГу. З цих самих міркувань при проведенні реакції до розчину ПЕГу і ТЕА в бензені додавали хлорангідрид (4.1), а не навпаки, що дало змогу протягом синтезу зберігати великий надлишок поліетиленгліколю щодо хлорангідриду. Отримані ПАРмери (5.1, 5.2) очищали від поліетиленгліколів екстракцією бутаном з водного розчину. Вихід ПАРмерів (5.1, 5.2) становив 42–45 %.

Нейоногенні поверхнево-активні пероксидовмісні мономери (5.1, 5.2) є в'язкими рідинами світло-жовтого кольору, добре розчинними у бензені, толуені, ацетоні, хлороформі та практично нерозчинні в аліфатичних вуглеводнях та діетиловому етері.

Молекули синтезованих малеїнатних пероксидовмісних мономерів (5.1, 5.2) є типовими поверхнево-активними речовинами, оскільки вони зменшують поверхневий натяг води і

складаються з гідрофільних поліетиленгліколевих блоків різної довжини і з гідрофобних трет-бутилпероксиалкільних груп. Завдяки цьому мономери проявляють властивості типових ПАРів. Визначено залежності поверхневого натягу водних розчинів пероксидовмісних пармерів (5.1, 5.2) на межі з повітрям від концентрації при температурі 20 °С, які наведено на рис. 3.

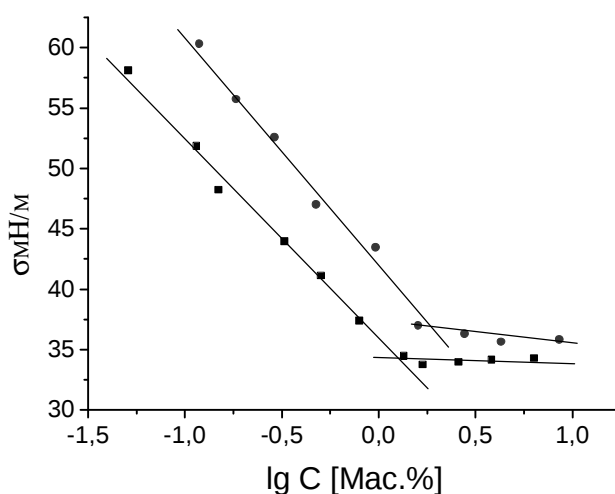


Рис. 3. Напівлогарифмічні графіки залежності поверхневого натягу σ водних розчинів нейонотенних пероксидовмісних пармерів (5.1, 5.2) від їхньої концентрації, C %, при 20 °С

Як видно з ізотерм поверхневого натягу досліджуваних мономерів (5.1, 5.2) (рис. 3), при їх додаванні зменшується поверхневий натяг води. Зі зростанням концентрації кожного з цих пармерів поверхневий натяг спадає майже лінійно і стає постійним вище критичної концентрації міцелуутворення (ККМ).

Зокрема, як видно з даних, наведених у табл. 1, величина ККМ є вищою при більшій довжині гідрофільного поліетиленгліколевого ланцюга. Як і у звичайних поверхнево-активних речовин, у досліджуваних пероксидовмісних пармерів ККМ зростає зі збільшенням довжини поліетиленоксидного фрагмента через підвищення гідрофільного характеру молекули. Пероксидовмісний пармер (5.2) з довшим гідрофільним ланцюгом поліетиленгліколю починає утворювати міцели при вищій концентрації, що пояснюється його більшою розчинністю у воді порівняно з мономером (5.1).

Таблиця 1

**Критична концентрація міцелуутворення і
поверхневий натяг нейонотенних пероксидовмісних пармерів**

№ сполуки	n	ККМ, % (мас.)	ККМ, моль/л	$\sigma_{\text{ККМ}}$, мН/м
5.1.	6,4	1,2504	0,0023	34,276
5.2	13,2	1,8475	0,0022	36,918

Експериментальна частина. Розчинники (діоксан, діетиловий етер, хлороформ, 2-метилпропан-2-ол, бензен, бутанон) використовували кваліфікації “хч”. Безпосередньо перед використанням переганяли. Тетрагідрофуран використовували за каталогами “Aldrich” та “Fluka” без попередньої очистки. Поліетиленгліколь 300 (ПЕГ-300), сер. мол. маса 300 г/моль, поліетиленгліколь 600 (ПЕГ-600), сер. мол. маса 600 г/моль використовували фірми “Aldrich”, зневоднені витримували у вакуумі при 80–100 °С.

Індивідуальність синтезованих сполук перевіряли методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) у кюветі, пробіг фронту розчинника 100 мм.

Спектри ¹H ЯМР записували на приладі “Brucker 150” з робочою частотою 300 МГц у дейтерохлороформі при концентрації речовин 5–10 %, внутрішній стандарт – гексаметилдисилоксан.

Чистоту синтезованих сполук (летких) контролювали методом газowo-рідинної хроматографії на хроматографі "Селміхром-1"; колонка довжиною 2000 мм і діаметром 3 мм, носій "Хроматон N-супер" (зернистість 0,12–0,16 мм); рідка фаза силіконовий еластомер SE-30 або Carbowax 40M (5 % масових); детектор – катарометр; газ-носій – гелій. Витрата газу-носія – 2 л/год. Температура випарника 125 °C.

Молекулярну масу одержаних сполук визначали кріоскопічно у бензені за методиками, наведеними у працях [8, 9]

Вміст активного кисню в гідропероксидах визначали йодометрично в розчині оцтової кислоти за методикою [10].

Первинні гідроксильні групи в синтезованих сполуках визначали за методиками [11] ацилюванням оцтовим ангідридом в піридині з наступним титруванням 0,1 н. водним розчином гідроксиду натрію.

Поверхневий натяг вимірювали за методом відриву кільця (метод Дю-Нуї) [12].

2,2-Диметилоксиран (1.1) одержували взаємодією 15,3 г (0,1 моль) 1-бromo-2-метил-2-пропанолу та 11,0 г (0,27 моль) порошкоподібного гідроксиду натрію в 75 мл диметилбензену при 20...30 °C протягом 8 год. Після перегонки отримали 5,2 г речовини (вихід 72,6 %) з т. кип. 50,9 °C (літерат. т. кип. 50,0–51,5°C, d_4^{20} 0,8311 [13]).

1,1-Дифенілоксиран (1.2) отримували з бензофенону за методикою, наведеною у [14]. Одержали ефір з т. кип. 140,0 °C (літерат. т. кип. 140,0...142,0 °C/0,6 кПа, [14]).

2-трет-Бутилперокси-2-метил-1-пропанол (2.1). До суміші 4,0 г (0,044 моль) трет-бутилгідропероксиду, 6,0 мл 2-метил-2-пропанолу і 1,4 г (0,02 моль) 1,1-диметилоксирану при температурі -10...-8 °C та інтенсивному перемішуванні по краплях додавали розчин 0,00021 г ($2,0 \cdot 10^{-4}$ моль) сульфатної кислоти в 3 мл 2-метил-2-пропанолу. Реакційну суміш витримували при вказаній температурі протягом 5 год, нейтралізували карбонатом натрію і переганяли у вакуумі. Відбирали фракцію з т. кип. 40,0 °C/0,4 кПа. Отримали 2,4 г (вихід 73 %) пероксиду. Мол. маса 156 (кріоскопічно в бензені), обчислено 162,22. Знайдено, %: C 58,97; H 10,37. $C_8H_{18}O_3$. Обчислено, %: C 59,23; H 11,18. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. ч.: 1,19 с (9H, $-(CH_3)_3$); 1,24 с ($2 \cdot 3H$, $2 \cdot CH_3$); 2,6 с (1H, $-CH_2-OH$); 3,43 с (2H, $-CH_2-OH$).

2-трет-Бутилперокси-2,2-дифенілетанол (2.2) синтезували аналогічно з 4,0 г (0,044 моль) трет-бутилгідропероксиду та 3,9 г (0,02 моль) 2,2-дифенілоксирану в 6,0 мл 2-метил-2-пропанолу. Отриманий продукт очищали хроматографуванням на оксиді алюмінію. Отримали 3,8 г цільового гідроксипероксиду (вихід 68 %). Мол. маса 219 (кріоскопічно в бензені), обчислено 224,22. Знайдено, %: C 68,01; H 8,02. $C_{13}H_{20}O_3$. Обчислено, %: C 69,61; H 8,99. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. ч.: 1,19 с (9H, $-(CH_3)_3$); 7,40 пп (5H, сигналами протонів бензенового ядра); 2,6 с (1H, $-CH_2-OH$); 3,78 с (2H, $-CH_2-OH$).

2-трет-Бутилперокси-2-метилпропіл)малеїнат (3.1). До суміші 14,8 г (0,1 моль) 2-трет-бутилперокси-2-метилпропан-1-олу (2.1) та 9,8 г (0,1 моль) maleїнового ангідриду додавали 0,05 мл триетиламіну і витримували при 40–45°C впродовж 20 год. Очищали перекристалізацією з суміші етилацетат – бензен (1: 4,5). Отримали 19,5 г (вихід 75 %) цільового продукту. Т. топл. 63,0–64,2 °C. Мол. маса 245 (кріоскопічно у бензені), обчислено 260,28. Знайдено, %: C 54,87; H 7,04. $C_{12}H_{20}O_6$. Обчислено, %: C 55,37; H 7,74. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. ч.: 1,18 с (9H, $-(CH_3)_3$); 1,22 с (6H, $2 \cdot CH_3$); 4,39 с (2H, $(CH_3)_2C-CH_2-O-$); 6,42 і 6,39 (1H, CH), 6,52 д 6,55 д (1H, CH); 12,4 с (1H, $-OH$).

(2-трет-Бутилперокси-2-метилпропіл)поліетилєнглїколь-300-малеїнат (5.1). До розчину 10,4 г maleїнату (3.1) (0,04 моль) в 45 мл хлороформу при температурі 50 °C і перемішуванні додавали розчин 2,75 г Фосфор (III) хлориду (0,02 моль) у 8 мл хлороформу. Реакційну суміш перемішували впродовж 25 год при температурі 50 °C, відділяли ортофосфїтну кислоту. Отриманий розчин випарювали при пониженому тиску (1,33 кПа) до об'єму 20 мл і при температурі 5 °C і перемішуванні додавали краплями до суміші 48 г ПЕГ-300 (0,16 моль), 4,25 г триетиламіну (0,042 моль) і 50 мл бензену. Реакційну масу перемішували протягом 5 год при температурі 5 °C і

12 год при кімнатній температурі. Відфільтровували осад триетиламонійгідрохлориду і відганяли розчинники. Залишок розчиняли в 120 мл води й екстрагували бутаном при 70–80 °С 4 рази по 60 мл. Після відгонки бутанону у вакуумі отримували 9,5 г малеїнату (вихід 42 %). Мол. маса 562 (кріоскопічно у бензені), обчислено 541,6. Знайдено, %: С 54,01; Н 7,92. $C_{24,8}H_{45,6}O_{12,4}$. Обчислено, %: С 54,95; Н 8,42. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. ч.: 1,18 с. (9H, t-Bu), 1,22 с. (6H, $2CH_3$), 4,39 с (2H, $(CH_3)_2C-CH_2-O-$); 3,6 м. ($\approx 25H$, ланцюг ПЕГ); 6,28 д. (1H, =CH), 6,33 д. (1H, =CH).

(2-трет-Бутилперокси-2-метилпропіл)поліетиленгліколь-600-малеїнат (5.2) синтезували аналогічно мономеру (5.1) з 10,4 г малеїнату (3.1) (0,04 моль), 2,75 г Фосфор(III) хлориду (0,02 моль) і 96 г ПЕГ-600 (0,16 моль) у присутності 4,25 г триетиламіну (0,042 моль) в 100 мл бензену. Отримували 14,1 г цільового макромономеру (вихід 45 %). Мол. маса 784 (кріоскопічно у бензені), обчислено 840,8. Знайдено, %: С 53,95; Н 8,10. $C_{38,4}H_{72,8}O_{29,2}$. Обчислено, %: С 54,80; Н 8,66. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. ч.: 1,18 с. (9H, t-Bu), 1,22 с. (6H, $2CH_3$), 4,39 с (2H, $(CH_3)_2C-CH_2-O-$); 3,6 м. ($\approx 50H$, ланцюг ПЕГ), 6,28 д. (1H, =CH), 6,33 д. (1H, =CH).

Висновки. Нами було запропоновано одержання поверхнево-активних речовин на основі функціональних сполук, в яких є реакційноздатна гідроксильна група або атом галогену. Зокрема, нами було отримано ПАР на основі дизамічених похідних оксиранів та пероксидовмісні поверхнево-активні сполуки. Підтверджено будову отриманих сполук та охарактеризовано фізико-хімічними константами.

1. Когут А. М. Синтез і властивості поверхнево-активних мономерів і пероксидів: дис. ... канд. хім. наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія / А. М. Когут. – Львів, 2006. – 160 с.
2. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. Heterofunctional Polyperoxides. Theoretical Basis of Their Synthesis and Application in Compound. State University Lviv Polytechnica. – Lviv, 1994. 85 p.
3. Гевусь О. І. Функціональні поверхнево-активні пероксиди і мономери як реагенти для одержання реакційноздатних модифікаторів поверхні: дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.03 / О. І. Гевусь. – Львів, 2010. – 250 с.
4. Kropf H., Tokler A. Oxirane and oxetane scission with alkyl hydroperoxides on alumina // J. Chem. Res. Microfiche. – 1985. – No. 27–32. – С. 2948–2962.
5. Kropf H. u. Torkler A. Zur Oxiran- und Oxetanspaltung mit Alkylhydroperoxiden an Aluminiumoxid. J. Chem. Res. (M) 1985, P. 2948–2962.
6. Richardson H., Smith R. S. Comparision of Peroxiden an Ether Groups as Proton Acceptors in Intramolecular Hydrogen Bonding of Alkohols // J. Org. Chem. – 1968. – Vol. 33. – No. 10. – P. 3882–3885.
7. Subramanjan S., Brizuela C. L., Solowaj A. H. Synthesis and Reactions of b-Hydroxyhydroperoxides // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1976. – No. 4. – P. 508–509.
8. Belcher R. Submicro Methods of Organic Analysis. – Elsevier. – Amsterdam. – 1966. – 346 p.
9. Isaacs N. S. Experiments in Physical Organic Chemistry. – Macmillan. – London. – 1969. – 452 p.
10. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М.: Химия, 1978. – 308 с.
11. Черонис Н. Д., Ма Т. С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. – М.: Химия, 1973. – 576 с.
12. Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. 2007. С. 71.
13. Малиновский М. С. Окиси олефинов. – Изд. Горьковского университета, 1950. – С. 45.
14. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Ч. I. Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 620 с.