

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

БОРЗЕНКОВ МИКОЛА МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 547-314 + 547.233.4 + 547.458-39

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ МОНОМЕРІВ –
ПОХІДНИХ ГІДРОКСИ- ТА АМІНОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ**

02.00.03 – органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Львів – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка”
Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук
Гевусь Орест Іванович,
Національний університет “Львівська політехніка”,
доцент кафедри органічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Бальон Ярослав Григорович,
Інститут ендокринології та обміну речовин
ім. В.П. Комісаренка НАМН України, завідувач
лабораторії органічного синтезу

доктор хімічних наук, професор
Обушак Микола Дмитрович,
Львівський національний університет
імені Івана Франка, завідувач кафедри органічної хімії

Захист відбудеться «___» квітня 2012 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою 79013, Львів-13, пл. Св. Юра ³/₄, корпус 8, аудиторія 240.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, Львів-13, вул. Професорська,1)

Автореферат розісланий “___” березня 2012 р.

*Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 35.052.01, д.т.н.*

Скорохода В.Й.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність досліджень. Сучасні потреби біології, медицини та інших галузей науки й промисловості у нових полімерних композиційних матеріалах зі спеціальними властивостями: біосумісністю, регульованою стійкістю до деструкції у живих організмах, низькою токсичністю не тільки самих матеріалів, але й продуктів їх розкладу, здатністю деградувати під впливом певних природних чинників або мати підвищену стійкість до їх дії, обумовили бурхливий розвиток досліджень методів їх одержання. Одним із перспективних шляхів отримання таких матеріалів, які, як правило, мають колоїдну структуру з функціоналізованою міжфазною або макроповерхнею, є використання у процесах їх синтезу поверхнево-активних мономерів, так званих ПАРмерів. Ці сполуки, унаслідок поверхневої активності, як і звичайні ПАР, локалізуються переважно на межі розділу фаз і при наступних вільнорадикальних реакціях входять у склад макромолекул у поверхневому шарі, надаючи йому певні властивості. Сучасні ПАРмери, крім гідрофільних і гідрофобних блоків різної природи, що забезпечують поверхневу активність, та полімеризаційноздатних фрагментів певних класів, також містять різноманітні реакційноздатні функціональні групи. Останнім часом синтезовано ПАРмери, які містять фрагменти сполук природного походження – холестеролу, сахаридів, ліпідів, пептидів, тощо, а також дитретинних пероксидів. Завдяки цьому появляються широкі можливості подальшої модифікації поверхні за участю функціональних груп прищеплених ПАРмерів. Однак, відомі на сьогодні ПАРмери з фрагментами дитретинних пероксидів мають відносно високу температуру ініціювання вільнорадикальних реакцій, що звужує область їхнього застосування. Також практично немає досліджень, присвячених одержанню мономерів, що містять фрагменти доступних ω -заміщених карбонових кислот та їхніх похідних, хоча останні можуть бути зручними реагентами для селективного введення у мономері реакційноздатних функцій на гідрофобних спейсерах необхідної довжини. Тому актуальним завданням є розроблення методів синтезу ПАРмерів, що містять у молекулі пероксидні фрагменти з відносно низькою температурою розкладу та інші функції, відділені від полімеризаційноздатного фрагменту залишками ω -заміщених карбонових кислот та їхніх похідних.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі органічної хімії Інституту хімії і хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" у рамках відомого наукового напрямку, який розвивається на кафедрі, і є частиною досліджень з тем "Синтез мономерів та ініціаторів - похідних сахаридів для одержання біосумісних та біодеградабельних полімерів" (ДБ "Сахарид") (№ держ. реєстрації 0107U001107), "Мономери – похідні природних сполук і полімери на їх основі для експрес-діагностики і лікування протейнопатії" (ДБ "Протеїн") (№ держ. реєстрації 0110U001099).

Мета і завдання досліджень. Основною метою досліджень є розроблення методів синтезу на основі ω -заміщених карбонових кислот та їхніх похідних нових функціональних пероксидів, пероксидних мономерів та поверхнево-активних пероксидів і мономерів, а також дослідження їхніх колоїдно-хімічних властивостей та реакційної здатності для обґрунтованого застосування у процесах одержання та

модифікації мінеральних та полімерних колоїдних систем. Для реалізації поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Розвинути концепцію цілеспрямованого синтезу нових пероксидних мономерів та поверхнево-активних мономерів, у тому числі пероксидовмісних, з використанням пероксидних та інших функціональних похідних доступних ω -заміщених карбонових кислот C_4 - C_8 як реагентів для формування пероксидовмісних фрагментів та регулювання гідрофобно-ліпофільного балансу ПАРмерів для одержання сполук з певною реакційною здатністю при полімеризації та заданим типом поверхневої активності
2. Провести порівняльний аналіз сучасних методів одержання ω -лактонів карбонових кислот C_6 - C_8 на основі циклічних кетонів з метою вибору оптимальної методики синтезу та встановити склад основних побічних продуктів, що утворюються при цьому.
3. Розробити методи синтезу функціональних пероксидів, що містять у молекулах фрагменти ω -заміщених карбонових кислот та їхніх похідних.
4. На основі пероксидовмісних похідних функціональних карбонових кислот C_6 - C_8 розробити методи синтезу нових типів пероксидних мономерів, у тому числі поверхнево-активних.
5. Синтезувати на основі похідних заміщених карбонових кислот нові типи функціональних поверхнево-активних мономерів аніонного, катіонного та нейногенного типів, які мають прогнозовану полімеризаційну здатність.
6. Дослідити колоїдно-хімічні властивості, реакційну здатність синтезованих сполук та запропонувати шляхи їх практичного застосування.

Об'єкт досліджень. Основними об'єктами досліджень є кисневмісні та нітрогенномісні гетероциклічні сполуки (лактони, лактами), ω -гідрокси-, ω -амінокислоти та їхні похідні, а також функціональні пероксиди.

Предмет досліджень. Предметом досліджень є реакції лактонів, лактамів, ω -гідрокси- та ω -амінокислоти з ненасиченими карбоновими кислотами, пероксидами, амінами, а також методи синтезу функціональних пероксидів, пероксидних та функціональних поверхнево-активних мономерів аніонного, катіонного та нейногенного типів на основі похідних ω -заміщених карбонових кислот.

Методи дослідження. Органічний синтез, спектральні методи дослідження – ^1H ЯМР та ІЧ спектроскопія, методи функціонального і елементного аналізу, газорідинна, тонкошарова і препаративна колоночна хроматографія.

Наукова новизна одержаних результатів. Досліджено реакцію циклічних кетонів з гідроген пероксидом та деякими пероксикидними кислотами. Показано, що взаємодія циклічних кетонів з гідроген пероксидом у присутності кислот Люїса та лугів всупереч літературним даним не призводить до утворення відповідних лактонів. Основними продуктами реакції є відповідно суміш пероксидів циклічних кетонів або ω -гідропероксикарбонові кислоти.

Встановлено, що напрямок приєднання гідроген пероксиду, гідропероксидів та пероксидовмісних спиртів до ω -лактонів кислот C_6 та C_8 не залежить від типу каталізу (основний, кислотний) і призводить до утворення як основного продукту реакції відповідно ω -гідроксиловмісних пероксикидних кислот, пероксиестерів або перокси-

алкілових естерів гідроксикислот. Це дозволило запропонувати методи синтезу нових типів гідроксиловмісних пероксидів. Запропоновано методи синтезу за допомогою реакцій похідних ненасичених карбонових кислот та пероксидовмісних похідних ω -заміщених карбонових кислот акрилатних, малеїнатних та малімідних пероксидних мономерів нових типів, у яких полімеризаційноздатні зв'язки $C=C$ та пероксидна функція розділені фрагментами ω -гідрокси- та ω -амінокарбонових кислот.

Вперше одержано новий тип пероксидних мономерів - пероксидовмісні похідні капролактаму, які при полімеризації здатні утворювати пероксидовмісні гетероланцюгові кополімери.

Розроблено методи синтезу нових поверхнево-активних мономерів, що містять як гідрофобні блоки фрагменти пероксидних похідних гідрокси- та амінокарбонових кислот, а гідрофільними ланками є поліетиленгліколеві, пропілсульфонатні та N,N -диметиламонійетанольні функції.

Запропоновано методи синтезу нових катіонних, аніонних та нейногенних ПАРмерів на основі функціональних похідних гідрокси- та ненасичених карбонових кислот, у яких гідрофобною складовою є залишок похідних гідроксикислот. Показано, що синтезовані поверхнево-активні мономерні можуть застосовуватись для одержання реакційноздатних поверхнево-активних олігомерів.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено зручні препаративні методи синтезу пероксиестерів – похідних ω -гідрокси- та ω -амінокарбонових кислот та на їх основі пероксидних мономерів та поверхнево-активних пероксидних мономерів, що містять у молекулах фрагменти цих сполук. Розроблено препаративні методи синтезу нових нейногенних, аніонних та катіонних ПАРмерів на основі промислових лактонів та лактамів. Це дає змогу використовувати одержані сполуки як доступні ініціатори і комономерні для синтезу поверхнево-активних макроініціаторів, модифікаторів поверхні та поліелектролітів, що здатні утворювати інтерполіелектролітні комплекси а також полімерів біомедичного призначення.

Особистий вклад співшукача. Пошук та аналіз літературних джерел, пов'язаних з науковою проблемою, підготовка і проведення синтезів, оброблення одержаних результатів виконані автором особисто. Планування експериментів, аналіз і обговорення одержаних результатів досліджень проведено разом з науковим керівником – д.х.н., доц. Гевусем О.І. Дослідження можливості використання синтезованих сполук у процесах одержання поверхнево-активних олігомерів та модифікації міжфазної поверхні колоїдних систем здійснено спільно з к.х.н., с.н.с. Мітіною Н.Є. та к.х.н., докторантом Заїченком О.С. Дослідження термолізу пероксидів методом термогравіметричного аналізу проведено спільно з к.х.н., доц. Кочубей В.В. Автор вдячний н.с. Долинській Л.В., м.н.с. Надашкевич З.Я. за допомогу при проведенні ІЧ спектроскопічних досліджень та елементного аналізу.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися на X Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ, 2009), V науковій конференції "Поступ в нафтохімічній промисловості" (Львів, 2009), IV Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімічні проблеми сьогодення" (Донецьк, 2010), III Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2010), IV Українській конференції "Домбровські хімічні читання"

(Львів, 2010), 3rd EuCheMS Chemistry Congress (Нюрнберг, 2010), VI Санкт-Петербурзькій конференції молодих вчених “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2010), міжнародній конференції POLYCHAR-19 (Катманду, 2011), XIII Всеукраїнській конференції “Львівські хімічні читання” (Львів, 2011), V міжнародній конференції “Сучасні проблеми фізичної хімії” (Донецьк, 2011), VII Санкт-Петербурзькій конференції молодих вчених “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2011), II міжнародній конференції молодих вчених “Chemistry and chemical technology” (Львів, 2011).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті у фахових наукових журналах і 14 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація викладена на 150 сторінках, містить 9 таблиць і 22 рисунки. Робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (190 найменувань) і додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

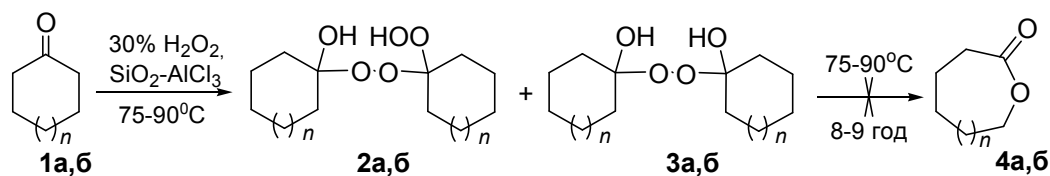
Перший розділ містить огляд літератури, у якому систематизовано відомі на сьогодні типи поверхнево-активних мономерів та розглянуто методи їх синтезу і полімеризаційну здатність.

У другому розділі обговорюються основні результати досліджень із синтезу нових функціональних пероксидів та мономерів, у тому числі поверхнево-активних, – похідних ω -заміщених карбонових кислот C₄-C₈.

Розроблено методи одержання пероксиестерів ω -бромо-, ω -гідрокси- та ω -амінокарбонових кислот C₄-C₈ і на їхній основі нових пероксидовмісних мономерів, у тому числі поверхнево-активних. Також одержано нові мономери та нейногенні, аніонні та катіонні поверхнево-активні мономери ряду малеїнатів, акрилатів, малімідів та стирену, що містять у молекулах фрагменти ω -заміщених похідних карбонових кислот.

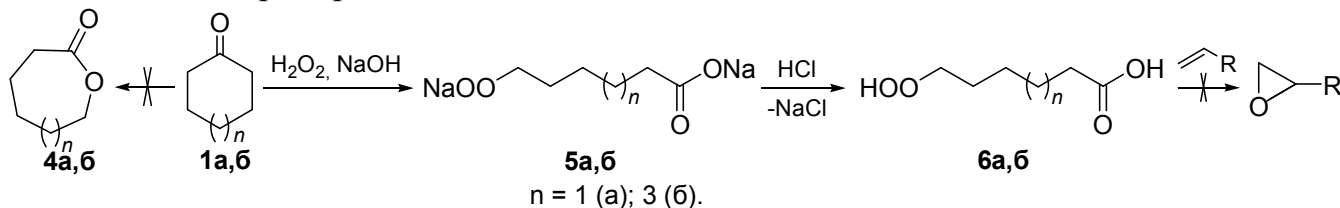
Як вихідні речовини для одержання вказаних сполук використали лактони, лактами та естери ω -заміщених карбонових кислот.

З метою одержання лактонів проведено окиснення за Байєром-Віллігером циклічних кетонів C₆ та C₈ з використанням як окисника гідроген пероксиду та перокси кислот. Встановлено, що при дії на вказані кетони H₂O₂ у присутності різних каталізаторів цільові лактони, всупереч літературним даним (Zi-qiang Lei et. al. *Catalysis Communications*, 2008, V.9, P.2467.; R.A. Steffen et. al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, V.287, P.41.; Yi – Ling Lio et. al. *International Journal of Applied Science and Engineering*, V.4, P.235.), не утворюються. При використанні як каталізатора силікагелю, промотованого алюміній хлоридом, і співвідношенні кетон : H₂O₂ = 1:2 основним продуктом реакції є еквімольна суміш пероксидних похідних кетонів 2a,б та 3a,б, а не цільові лактони:



$n = 1$ (а); 3 (б).

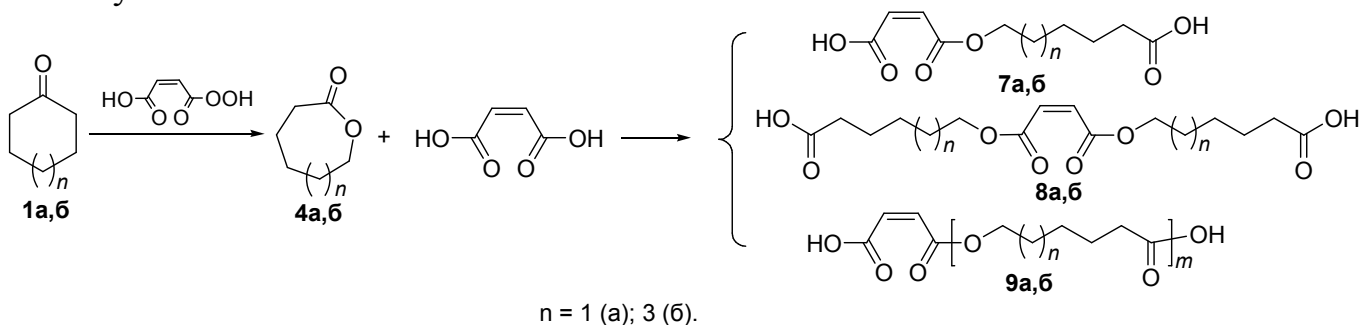
При взаємодії циклічних кетонів з 30%-вим H_2O_2 у присутності водного розчину NaOH (співвідношення реагентів $1 : 4 : 4$ відповідно) при 20°C практично з кількісним виходом одержано динатрієві солі відповідних ω -гідропероксикарбонових кислот $5a,b$, які при додаванні кислоти перетворено у відповідні ω -гідропероксициклони $6a,b$:



$n = 1$ (а); 3 (б).

Будову сполук $6a,b$ підтверджує зміщення у їх ІЧ спектрах смуги поглинання групи $\text{C}=\text{O}$ до 1708 cm^{-1} (для пероксикислот $\nu\text{C}=\text{O} - 1738\dots 1760\text{ cm}^{-1}$), а також зсув у слабке поле на 0.23 м.ч. сигналу протонів гідропероксиметиленової групи CH_2OOH відносно сигналу протонів групи CH_2OH ($\delta 3.67$ м.ч) гідроксикапронової кислоти. Додатковим підтвердженням утворення гідропероксиду є постійний вміст активного кисню впродовж тривалого часу при витримуванні суміші сполук $6a,b$ з 1-октенем і відсутність утворення при цьому оксирану.

При використанні як окисника циклічних кетонів розчину монопероксималеїнової кислоти (ПМК) у хлороформі при $10\text{-}40^\circ\text{C}$, рекомендованого для одержання лактонів із середнім і великим розміром циклу, максимально досягнутий вихід лактону не перевищував 23% . Встановлено, що причиною низького виходу лактону є його подальша взаємодія в умовах процесу з малеїновою кислотою, яка утворюється унаслідок реакції кетону з окисником, і утворення суміші моно- та дималеїнатів гідроксициклони $7a,b$ та $8a,b$ відповідно, а також вищих продуктів теломеризації лактону:



$n = 1$ (а); 3 (б).

Крім продуктів розмикання циклу лактонів у реакційній суміші також виявлено дикарбонові кислоти, що утворюються у результаті подальшого окиснення лактону пероксималеїновою кислотою. Тому для одержання лактонів у подальшому використовували пероксибензойну кислоту згідно відомих методик.

Побічні продукти синтезу лактонів – малеїнати гідроксициклони, які утворюються внаслідок взаємодії малеїнової кислоти та лактону, завдяки наявності поліме-

ризаційноздатного подвійного карбон-кабонового зв'язку можуть мати самостійне значення як нові функціональні мономері. Тому було досліджено можливість одержання вказаних малеїнатів у вигляді індивідуальних сполук як безпосередньо у процесі окиснення циклічних кетонів, так і реакцією лактонів з малеїною кислотою.

При окисненні кетонів ПМК у присутності додатку 5 моль малеїнової кислоти на 1 моль окисника, яке проводили у розчині надлишку субстрату при 55-60°C або 35-40°C відповідно для циклогексанону та циклооктанону, індивідуальних продуктів приєднання одержати не вдалось. Одержана реакційна суміш містила не більше 50% мономалеїнатів *7a,б* а також суміш дималеїнатів *8a,б*, димеру *9a,б* та вищих продуктів теломеризації лактонів. Аналогічні результати одержано і при проведенні реакції індивідуального лактону з п'ятиразовим надлишком малеїнової кислоти. Тому для одержання мономалеїнатів *7a,б* слід використовувати реакцію малеїнового ангідриду з відповідними гідроксикислотами, одержаними гідролізом лактонів.

При взаємодії лактонів з метакриловою кислотою, яку проводили без використання розчинників при 55°C, одержано акрилати гідроксикислот *10a,б*:

При мольному співвідношенні метакрилова кислота – лактон, як 1 : 1, в основному, відбувається теломеризація лактону. При збільшенні кількості метакрилової кислоти до 5 моль/моль лактону вихід мономерів *10a,б* складав 57-61%. Основними побічними сполуками були продукти поліприєднання лактону.

При спробі провести приєднання лактону *4a* до хлорангідриду метакрилової кислоти у присутності каталітичної кількості цинк хлориду з метою одержання хлорангідриду кислоти *10a* одержано тільки продукти теломеризації лактону, незалежно від використаного для реакції надлишку метакрилоїлхлориду.

При цьому фрагмент метакрилової кислоти у полімеризацію не вступає. Про це свідчить наявність в ІЧ спектрі смуги поглинання 1630-1650 cm^{-1} , характерної для спряженого зв'язку С=C метакрилатів, а також аналогічний перебіг реакції при заміні метакрилоїлхлориду на ацетилхлорид.

Синтезовано нові реакційноздатні пероксиестери ω -заміщених карбонових кислот – реагенти для синтезу нових функціональних пероксидних мономерів з пероксидними групами, віддаленими від полімеризаційноздатного зв'язку С=C. При взаємодії лактонів *4a,б* з гідрогенпероксидом та трет-бутилгідропероксидом одержано пероксидні похідні ω -гідроксикарбонових кислот за карбоксільною групою – пероксикислоти *12a,б* та трет-бутилпероксиестери *13a,б*:

Приєднання гідроген пероксиду проводили у розчині 2-метил-2-пропанолу. У результаті реакції одержано 6-гідроксигексанову пероксикислоту *12a*. Реакцію лактонів з трет-бутилгідропероксидом, який брали у 3..5-разовому надлишку, проводили при 40-55°C у 2-метил-2-пропанолі або у дихлорометані. Як каталізатори використовували бор флуорид етерат або натрієву сіль гідропероксиду. Напрямок приєднання – утворення пероксипохідних за карбоксільною групою – не залежав від типу каталізатора. Найвищий вихід пероксиестерів *13a,б* (70-72%) досягнуто при проведенні реакції у надлишку трет-бутилгідропероксиду при 50...55°C у присутності $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. При еквімольному співвідношенні реагентів спостерігали утворення олігомерів з пероксиестерними групами унаслідок теломеризації лактону.

При взаємодії лактону *4a* з 1,1-диметил-3-гідроксипропілпероксибензоатом, яку проводили в аналогічних умовах, з виходом 42% одержано пероксидовмісний естер 6-гідроксигексанової кислоти *14a*:

Основним побічним процесом є конкурентна олігомеризація лактону, ініційована гідроксильною групою продукту реакції. При збільшенні кількості вихідного пероксибензоату у реакційній суміші брутто-вихід сполуки *14a* підвищується, однак труднощі відділення надлишку реагенту від цільового продукту реакції не дозволяють досягти у цьому випадку позитивного ефекту.

На основі лактонів *4a,б* синтезовано пероксиестери ω-бромогексанової та октанової кислот *15a,б*:

Для їх одержання використано два шляхи. За першим з них проведено безпосередню взаємодію лактону, трет-бутилгідропероксиду та гідрогенброміду, яку здійснювали насиченням суміші відповідного лактону та трет-бутилгідропероксиду газоподібним HBr при $0...5^\circ\text{C}$. Одним з недоліків цієї реакції є розщеплення гідропероксиду при дії гідрогенгалогеніду, що вимагає використання надлишку гідропероксиду, та часткове окиснення HBr гідропероксидом в умовах реакції. За іншим маршрутом попередньо додаванням лактону до 48%-ної бромідної кислоти одержували бромовмісну кислоту і перетворювали її у хлорангідрид при дії фосфор (III) хлориду при 50°C . Ацилювання хлорангідридом натрієвої солі трет-бутилгідропероксиду проводили у водному розчині при $15...20^\circ\text{C}$. Крім цього, пероксиестер *15a* одержували ацилюванням трет-бутилгідропероксиду бромовмісною кислотою з використанням як конденсуючого агента дициклогексилкарбодііміду (DCC) при $5-40^\circ\text{C}$. З досліджених методів, враховуючи загальний вихід пероксиестеру, простоту його виділення з реакційної суміші та чистоту продукту, найкращі результати одержано при проведенні синтезу через стадію одержання хлорангідриду.

Здійснено спробу кватернізувати бромовмісним пероксиестером *16a* N,N -диметиламіноетанол. Реакцію проводили у розчині 2-бутанону при 60°C . Однак, унаслідок розкладу пероксиестерної групи, що каталізується вихідним аміном та четвертинною амонійною сіллю, цільовий продукт одержати не вдалось.

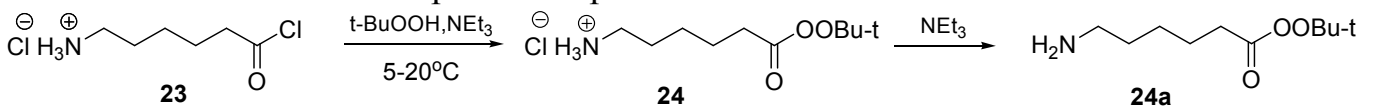
Синтезовано пероксидні похідні капролактаму та 6-амінокапронової кислоти. При взаємодії N -метилолкапролактаму *18*, одержаного гідроксиметилюванням капролактаму формальдегідом за відомою методикою, з трет-бутилгідропероксидом, яку проводили при 70°C у присутності толуенсульфо кислоти впродовж 5 год, синтезовано N -трет-бутилпероксиметилкапролактаму *19* (вихід 68%):

Аналогічна реакція трет-бутилпероксиметанолу з капролактамом призводить до одержання пероксипохідного з низьким виходом.

При нагріванні N -гліцидилкапролактаму *20*, який одержували із натрійпохідного капролактаму *17a* та епіхлоргідрину (співвідношення 1:10) у присутності триетилбензиламонійхлориду при 100°C , з 20%-вим надлишком трет-бутилгідропероксиду у діоксані при 60°C (каталізатор – $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) впродовж 4 год одержано пероксидне похідне *22*. Приєднання гідропероксиду відбувається до первинного атома карбону оксиранового циклу. При використанні як каталізатора лугів відбувається часткова деструкція пероксидного фрагменту цільового продукту. Напрямок приєднання зберігається. Реакцією сполуки *21* з фосфор (V) оксохлоридом у співвідношен-

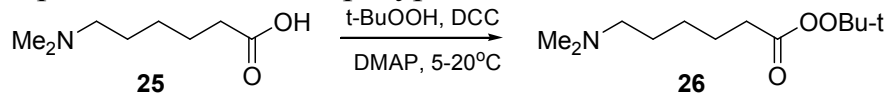
ні 1:5, у розчині діоксану та присутності триетиламіну з наступним гідролізом проміжного дихлорофосфату водою при 5...10°C впродовж доби синтезовано пероксидовмісний фосфат 22:

Здійснено спроби одержання пероксиестерів 6-амінокапронової та N,N-диметиламінокапронової кислот. Провести безпосередню взаємодію капролактаму з гідропероксидами з утворенням пероксиестерів амінокапронової кислоти не вдалось. При реакції гідрохлориду хлорангідриду 6-амінокапронової кислоти з трет-бутилгідропероксидом у присутності надлишку триетиламіну утворюється нестійкий аміновмісний пероксиестер 24a:



Однак, одержати індивідуальну сполуку не вдалось унаслідок розкладу у процесі виділення та очистки.

Аналогічні результати одержано і при спробі одержати пероксиестер 26 за реакцією 6-(N,N-диметиламіно)капронової кислоти з трет-бутилгідропероксидом з використанням як конденсуючого агенту DCC у присутності диметиламінопіридину (DMAP) при 5-20°C. Пероксид 26 зазнавав часткового розкладу у процесі виділення та очистки вже при кімнатній температурі.



Синтезовано нові пероксидні мономери та поверхнево-активні пероксидні мономери – похідні ω-заміщених карбонових кислот. При ацилюванні трет-бутилперокси-6-гідроксигексаноату метакрилоїлхлоридом у розчині дихлорометану при 0-5°C у присутності триетиламіну одержано акрилат з пероксиестерною групою 27 (вихід 86%):

Цю ж сполуку також було одержано зустрічним синтезом при послідовному додаванні до акрилату 10a DCC, трет-бутилгідропероксиду та слідів диметиламінопіридину при 5°C з наступним витриманням реакційної суміші при 20°C. Однак вихід мономеру 27 у цьому випадку не перевищував 58%.

Синтезовано малімідний мономер з пероксиестерною групою 29, який одержували ацилюванням натрієвої солі ТБГП хлорангідридом малімідокапронової кислоти або самою кислотою у присутності DCC та додатку сильноосновного аміну. Цей мономер також синтезовано при N-алкілюванні срібної солі маліміду еквімолярною кількістю трет-бутилперокси-6-бромогексаноату, яке проводили у середовищі диметилформаміду при 40-45°C впродовж 12 год (вихід 74%). При витриманні розчину мономеру 29 та фурану у діетиловому етері впродовж 24 год одержано сполуку 30.

З вказаних методів синтезу сполуки 29 найзручнішою у проведенні виявилась реакція з використанням DCC, однак найчистіший продукт одержано при алкілюванні маліміду.

Синтезовано нові типи пероксидовмісних ПАРмерів малеїнатного ряду. Як вихідну сполуку для їх одержання використано пероксиестер 13a:

Пероксидовмісний сульфонат 32 синтезовано у дві стадії. На першій з них при взаємодії пероксиестеру 13a з малеїновим ангідридом, яку проводили при 20-40°C у

присутності додатку триетиламіну впродовж 24 год, з практично кількісним виходом одержано пероксидовмісний мономалеїнат *31*. Сульфопропілювання останнього, проведене на другій стадії при дії пропансультону та триетиламіну (стехіометричне співвідношення реагентів) призвело до одержання цільового сульфонату *32* з практично кількісним виходом. Реакцію проводили при 25-30°C у дихлорометані впродовж доби.

Нейногенний пероксидний ПАРмер *33* синтезовано з малеїнату *31* через стадії одержання проміжного пероксидовмісного хлороангідриду і подальшого ацилювання ним монометилового етеру поліетиленгліколю у розчині дихлорометану у присутності триетиламіну (молекулярна маса 550 г/моль) при 5-20°C. Вихід 92%.

Синтезовано нові нейногенні та аніонні ПАРмери метакрилатного та малеїнатного типу. Акрилатний мономер *34a,б* синтезовано при взаємодії хлорангідриду, одержаного *in situ* з метакрилату *10a* при дії PCl_3 , та монометилового етеру поліетиленгліколю ПЕГ-750 або поліетиленгліколю ПЕГ-600 (співвідношення реагентів 1:1:1 та 1:5:1 відповідно) у присутності триетиламіну:

Завдяки наявності гідроксильної групи естер *34a* також є цікавим проміжним продуктом для синтезу інших типів поверхнево-активних функціональних мономерів. Так, при взаємодії сполуки *34a* з надлишком POCl_3 і наступним гідролізом одержаного хлорофосфату *35* синтезовано ПАРмер *36*, що містить фосфатні фрагменти:

Реакцію сполуки *34a* з фосфор (V) оксохлоридом (співвідношення 1:5) проводили при температурі не вище 10°C у розчині діоксану або дихлорометану. Як акцептор HCl використовували стехіометричну кількість триетиламіну. Гідроліз сполуки *35* проводили при температурі 0-5°C у розчині діоксану впродовж доби.

Синтезовано аніонні ПАРмери ряду малеїнатів з карбоксилатними та сульфонатними групами, у яких полімеризаційноздатний зв'язок $\text{C}=\text{C}$ віддалений від гідрофільної функції залишком гідроксикарбонової кислоти. Карбоксилатний мономер *38* одержували додаванням хлорангідриду моноцетилмалеїнату до розчину стехіометричної кількості триетиламоній 4-гідроксибутирату та триетиламіну у дихлорометані при 5-10°C (вихід 92%). Сульфонат *39* одержано з практично кількісним виходом при витримуванні розчину пропансультону та сполуки *38* у дихлорометані при 20...40°C впродовж доби.

Синтезовано катіонноактивні ПАРмери ряду метакрилатів, малеїнатів, малімідів та стирену, які містять у молекулі фрагменти кватернізованого N,N -диметиламіноетанолу та естерів ω -бромокарбонових кислот. Вихідну сполуку – кватернізований галогеновмісними естерами диметиламіноетанол одержували при витримуванні стехіометричної суміші реагентів у 2-бутаноні при 80°C впродовж 15 год. Метакрилатні ПАРмери *42a-г* синтезували ацилюванням *41a-г* метакроїлхлоридом сполук *41a-г*, яке проводили при 5-10°C, еквімолярному співвідношенні реагентів та використанням триетиламіну як акцептора HCl . Ацилювання сполук *41a-г* малеїновим ангідридом проводили у дихлорометані при 20-40°C у присутності як каталізатора слідів триетиламіну.

Малімідний ПАРмер *44* одержували ацилюванням цетилового естеру *41a* хлорангідридом 6-малімідогексанової кислоти в умовах одержання сполук *42*:

Сахаридовмісні малеїнатні ПАРмери 46а,б одержували при взаємодії епоксисахариду 45 з малеїнатами 43д,е при 70°C (співвідношення реагентів 1:1). В цих умовах впродовж 16 год відбувається практично повна конверсія реагентів. Оскільки у малеїнатах 43 д,е наявний четвертинний амонійний фрагмент, який каталізує реакцію, процес проводили без додавання додаткового каталізатора. Основним напрямком реакції в цих умовах є утворення продукту приєднання до первинного атому карбону оксиранового циклу:

Сахаридовмісний ПАРмер стиренового ряду 47 синтезували у дві стадії. На першій з них до оксирану 45 приєднали N,N-диметиламіногексанову кислоту (80°C, ДМФА, ТЕБАХ, 16 год) і на другій стадії, не виділяючи проміжний продукт, його кватернізували хлорметилстиреном у ацетоні при 60°C. Однак, спроби виділити мономер з розчину супроводжувались його полімеризацією:

У третьому розділі обговорюються результати дослідження властивостей синтезованих ПАРмерів. Подано спектральні характеристики отриманих сполук, колоїдно-хімічні характеристики та кінетичні параметри термолізу.

Отримані мономери, які містять гідрофільні поліетиленгліколеві, пропілсульфонатні або тетраалкіламонійні блоки та ліпофільні алкільні, трет-бутилпероксиацильні фрагменти, як і слід було очікувати, є типовими ПАР. Вони знижують поверхневий натяг на межі водний розчин речовини – повітря. Розраховані за ізотермами адсорбції значення ККМ синтезованих ПАРмерів, як і у ПАР традиційної будови, закономірно зменшуються при збільшенні довжини гідрофобної складової. ПАРмери з довгими поліетиленгліколевими гідрофільними ланцюгами мають відносно високе значення ККМ унаслідок кращої розчинності у воді. На рис.1 наведені ізотерми поверхневого натягу деяких синтезованих сполук.

Методом термогравіметрії на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей досліджено термоліз отриманих пероксидів. За даними термогравіметричного аналізу (TG) в області інтенсивної втрати маси за модифікованим кінетичним рівнянням:

$$\frac{dW}{Wkdt} = \ln \frac{z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln \left(1 - \frac{W}{Wk}\right)$$

де: W – втрата маси зразка за температури T , мг; W_k – загальна втрата маси зразка на даній стадії, мг; T – абсолютна температура, К; E – енергія активації, кДж/моль; n – порядок реакції; Z – передекспоненціальний множник; q – швидкість нагріву зразка, К/с.

із застосуванням програмного пакету Mathcad 2001 Professional у комплексі із методом найменших квадратів розраховано кінетичні параметри термолізу, наведені у таблиці 1, а типові криві комплексного термічного аналізу деяких пероксидів зображені на рис. 2 та 3.

Таблиця 1.

Кінетичні параметри термолізу синтезованих пероксидів

№-сполуки	Діапазон температури деструкції, К	E, кДж/моль	n	Z	K·10 ⁴	T _{max} , К	Δm, %
13а	373-448	159	2,83	5,55·10 ¹⁷	43,0	413	40
16а	398-473	138,9	3,18	6,074·10 ¹⁴	15,9	423	38
29	363-434	126	2,56	5,74·10 ¹⁴	21,04	419	45

Температурний діапазон деструкції і значення кінетичних параметрів термолізу для цих похідних пероксидів є типовими для пероксиестерів.

У четвертому розділі наведено результати дослідження шляхів застосування деяких синтезованих ПАРмерів процесах одержання полімерних колоїдів.

Проведено подвійну та потрійну кополімеризацію ПАРмерів 32, 38, 47 з 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іном (ВЕП) та N-вінілпіролідом (NВП). Із кінетичних кривих бінарної кополімеризації цих ПАРмерів з ВЕП, наведених на рис.4, випливає, що процес підпорядковується звичайним закономірностям радикальної полімеризації. Кополімеризація відбувається до високих ступеней перетворення мономерів, а її швидкість залежить від будови ПАРмеру. Так, при збільшенні у реакційній суміші концентрації пероксиестерного ПАРмеру 32 спостерігається зменшення швидкості полімеризації. Це, на нашу думку, обумовлено зростанням швидкості передавання ланцюга на ПАРмер, пероксиестерні групи якого мають меншу термічну стабільність у порівнянні з ди-трет-алкільними пероксидними групами ВЕП. При введенні у реакційну суміш як третього мономеру NВП швидкість кополімеризації суттєво збільшується у порівнянні з бінарною системою (рис. 5).

За допомогою функціонального, елементного аналізу та фізико-хімічних методів встановлено склад кополімерів і розраховано відносні активності мономерів при кополімеризації.

Таблиця 2.

Константи кополімеризації системи ВЕП – поверхнево-активний мономер

Кополімер	$r_{\text{ВЕП}}$	$r_{\text{ПАРмер}}$	$r_{\text{ВЕП}} \cdot r_{\text{ПАРмер}}$
ВЕП- ПАРмер 38	1,42	0,07	0,09
ВЕП- ПАРмер 32	0,43	0,14	0,06

Досліджено колоїдно-хімічні властивості одержаних кополімерів, що містять ланки ПАРмерів. Як видно з ізотерм поверхневого натягу водних розчинів потрійних кополімерів ПАРмер-NВП-ВЕП, введення ланок ПАРмерів у структуру кополімеру призводить до збільшення їх поверхневої активності у порівнянні з бінарним кополімером NВП-ВЕП (рис.6).

Введення ланок йоногенних ПАРмерів у макромолекули кополімерів NВП-ВЕП надає їм властивості олігоелектролітів. Зокрема, такі кополімери утворюють стійкі інтерполіелектролітні комплекси з полімерами, що мають функції з протилежним зарядом. Так, катіоноактивний потрійний кополімер NВП-ВЕП-ПАРмер 42 утворює інтерполіелектролітний комплекс з аніонним бінарним кополімером вінілацетат (ВА)–малеїновий ангідрид (МА), а аніоноактивний кополімер NВП-ВЕП-ПАРмер 39 – з катіоноактивним кополімером бутилакрилат (БАК) - диметил-аміноетилметакрилат (ДМАЕМ). На це вказує зменшення електропровідності розчину системи при титруванні водного розчину катіоноактивних кополімерів 1% водним розчином аніонних кополімерів унаслідок зв'язування протилежно заряджених фрагментів (рис.7). У результаті такої взаємодії утворюються стабільні колоїдні системи, які складаються з нерозчинного ядра – структурованої частини комплексу

та зв'язаного з ним ланцюга олігоелектроліту, який є в надлишку. Розмір частинок залежить від співвідношення олігоелектролітів (рис.8).

Показано можливість використання нейоногенних пероксидних ПАРмерів як стабілізаторів-ініціаторів та комономерів при вододисперсійній полімеризації стирену, в результаті якої утворюються стабільні водні полімерні дисперсії. З кінетичних закономірностей воднодисперсійної полімеризації за участю ПАРмеру 33, наведених на рис. 9, випливає, що зі збільшенням концентрації ПАРмеру у мономерній суміші швидкість водно-дисперсійної полімеризації зростає.

Одержані результати узгоджуються з відомими загальними закономірностям емульсійної полімеризації.

У п'ятому розділі наведено методики проведення експериментів: очищення і характеристики вихідних речовин, описано методики синтезів поверхнево-активних мономерів, проміжних сполук, умови зняття ІЧ і ЯМР ^1H спектрів, методики аналізу проміжних і цільових сполук.

ВИСНОВКИ

1. Розвинуто концепцію синтезу нових пероксидних мономерів та поверхнево-активних функціональних мономерів, яка полягає у використанні похідних ω -заміщених гідрокси- аміно- та галогенокарбонових кислот (лактонів, лактамів, пероксиестерів, пероксиалкілових та алкілових естерів) як реагентів для формування функціональних фрагментів мономерів та гідрофобних ланок ПАРмерів. Реакції цих сполук за функціональними групами з метакриловою кислотою, малеїновим ангідридом, алкіловими і поліетиленгліколевими моноестерами малеїнової кислоти, та малімідом дозволяє одержувати мономери та ПАРмери з необхідними функціями, у тому числі пероксидними, з певною реакційною здатністю при полімеризації та заданим типом поверхневої активності.

2. З метою одержання лактонів досліджено реакцію окиснення циклоаліфатичних кетонів C_6 та C_8 гідрогенпероксидом та деякими пероксикислотами. Встановлено, що окиснення гідрогенпероксидом у присутності як каталізаторів кислот Люїса або лугів, всупереч літературним даним, не призводить до одержання лактонів. При каталізі кислотами Люїса основним продуктом реакції є пероксиди кетонів, а у присутності лугу утворюються відповідні ω -гідропероксикарбонові кислоти. При реакції циклооктанону з пероксиоцтовою та пероксималеїновою кислотами, на відміну від пероксибензойної кислоти, основним продуктом реакції є ацильована 8-гідроксиоктанова кислота та продукти теломеризації лактону.

3. Встановлено, що, незалежно від типу каталізу, основними напрямком реакції лактонів кислот C_6 та C_8 , як і γ -бутиролктону з гідроген пероксидом, гідропероксидами та пероксидовмісними спиртами є приєднання цих реагентів до атома карбону карбонільної групи лактону з утворенням пероксикислот, пероксиестерів та пероксиалкілових естерів гідроксикислот, при реакції у присутності надлишку бромідної кислоти утворюються вказані похідні ω -бромозаміщених кислот.

4. При взаємодії пероксидних похідних ω -гідрокси- та ω -бромозаміщених карбонових кислот з похідними ненасичених кислот синтезовано нові пероксидні мономери ряду метакрилатів, малеїнатів та малімідів, у яких полімеризаційноздатний фрагмент та пероксиестерна група розділені залишком ω -заміщеної карбонової кислоти. Для одержання метакрилатних мономерів доцільно використовувати ацилювання гідроксилвмісного пероксиестеру метакрилоїлхлоридом, малеїнатних мономерів – їх реакцію з малеїновим ангідридом, малімідних мономерів – N-алкілювання срібної солі маліміду бромовмісним пероксиестером.

5. Запропоновано методи синтезу пероксидних похідних капролактаму, які містять фрагменти первинно-третинних або дитретинних пероксидів. Кращим методом синтезу N-(трет-бутилпероксиметил)заміщеного капролактаму є реакція гідроксиметильованого капролактаму з гідропероксидами, а не N-алкілювання капролактаму трет-бутилпероксиметанолом. Для одержання γ -пероксиалкільних похідних доцільно використовувати реакцію N-гліцидилкапролактаму з гідропероксидами.

6. Запропоновано структури та розроблено методи синтезу ПАРмерів нейоногенного, аніонного та катіонного типів, що містять як спейсер між полімеризаційноздатним зв'язком C=C та реакційноздатними функціональними групами фрагмент ω -заміщеної карбонової кислоти. Варіювання довжини ланцюга ω -заміщеної кислоти надає додаткові можливості регулювання гідрофільно-ліпофільного балансу молекули ПАРмеру.

7. Показано, що синтезовані поверхнево-активні пероксидні та інші функціональні мономери метакрилатного, малеїнатного, малімідного та стиренового ряду при кополімеризації з іншими мономерами зберігають притаманну для відповідних класів мономерів реакційну здатність і утворюють поверхнево-активні олігомери. У процесі емульсійної полімеризації вони можуть одночасно виконувати роль стабілізатора-ініціатора та комономеру з утворенням стабільних полімерних дисперсій. Кополімери йоногенних ПАРмерів здатні утворювати інтерполіелектролітні комплекси з протилежно зарядженими полімерами з утворенням стабільних колоїдів. Це дозволяє застосовувати синтезовані сполуки для одержання та стабілізації колоїдних систем, а також полімерів, які здатні зв'язувати біомолекули.

Список публікацій за темою дисертації

1. Одержання функціональних похідних жирних кислот / С.В. Скачко, О.І. Гевусь, **М.М. Борзенков**, Л.В. Долинська // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів. – 2009. – № 644. – С. 269-273. *(Особистий внесок полягає у очищенні вихідних реагентів, синтезі пероксикислот та встановленні основних напрямків їхнього перетворення у реакційній суміші).*
2. Синтез функціональних похідних 6-гідроксигексанової кислоти / **М.М. Борзенков**, О.І. Гевусь, Л.В. Долинська, З.Я. Надашкевич // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів. – 2010. – № 667. – С. 59-64. *(Особистий внесок полягає у синтезі функціональних похідних 6-гідроксигексанової кислоти та обробленні отриманих результатів).*

3. Синтез сахаридовмісного мономеру на основі етилового естеру 8-бромooктанової кислоти / **М.М. Борзенков**, Л.Б. Вуйцик, З.Я. Надашкевич, Л.В. Долинська, О.І. Гевусь, С.А. Воронов // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів. – 2011. – № 700. – С. 81-85. *(Особистий внесок полягає у розробленні методу синтезу сахаридовмісного мономеру та дослідженні його властивостей)*.
4. The obtaining of functional surface-active monomers based on tert-butylperoxy -6-hydroxyhexanoate / **Mykola Borzenkov**, Larysa Dolynska, Viktoriia Kochubei, Zoriana Nadashkevich, Orest Hevus // Chemistry&Chem. Technology. – 2011. – Vol.5. – № 4. – P. 363-366. *(Особистий внесок полягає у синтезі та дослідженні властивостей нових поверхнево-активних мономерів)*.
5. Синтез мономерів на основі лактонів C₆-C₈ / **М.М. Борзенков** // X Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів [Сучасні проблеми хімії]. Збірник тез доповідей (Київ, Україна, 19-22 травня 2009) / Національний університет ім. Т. Шевченка – С. 47.
6. Особливості окиснення циклічних кетонів монопероксималеїною кислотою / О.І. Гевусь, Р.І. Флейчук, **М.М. Борзенков** // V науково-технічна конференція [Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості]. Збірник тез доповідей, (Львів, Україна, 9-12 червня 2009) / Національний університет “Львівська політехніка” – С. 195-196.
7. Синтез пероксидовмісних похідних 6-гідроксигексанової кислоти / **М.М. Борзенков**, О.І. Гевусь, Л.В. Долинська // IV Всеукраїнська конференція [Хімічні проблеми сьогодення]. Збірник тез доповідей, (Донецьк, Україна, 16-18 березня 2010) – С. 130.
8. Синтез функціональних похідних 6-гідроксигексанової кислоти на основі ε-капролактону / **М.М. Борзенков**, О.І. Гевусь // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Збірник тез доповідей, (Київ, Україна, 21-23 квітня 2010) – С. 80.
9. Синтез функціональних похідних 6-гідроксигексанової кислоти – проміжних сполук для одержання поверхнево-активних мономерів і пероксидів / **М.М. Борзенков**, О.І. Гевусь // IV Українська конференція [Домбровські хімічні читання]. Збірник тез доповідей, (Львів, Україна, 17-20 травня 2010) / Національний університет ім. І.Франка – С. 49.
10. Синтез пероксидовмісних похідних 6-гідроксигексанової та 6-гідроксиоктанової кислот / **М.М. Борзенков** // 11 Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів [Сучасні проблеми хімії]. Збірник тез доповідей, (Київ, Україна, 19-21 травня) / Національний університет ім. Т. Шевченка – С. 57.
11. The obtaining of bifunctional derivatives of 6-hydroxyhexanoic acid as intermediate compounds for creating surface active monomers and peroxides / **Mykola Borzenkov**, Orest Hevus // 3rd EuCheMS Chemistry Congress [Chemistry – the creative force]. Abstracts, (Nurnberg, Germany, August 29 – September 02, 2010) / Congress Center “Mitte” – P. 1009.
12. Синтез поверхностно-активного пероксидосодержащего мономера малеїнатного типу на основі ε-каролактону / **Н.Н. Борзенков**, О.И. Гевусь, З.Я. Надашкевич, Л.В. Долинская // VI Санкт-Петербургская конференция молодых

- ученых с международным участием [Современные проблемы науки о полимерах]. Сборник тезисов докладов, (Санкт-Петербург, Россия, 18-21 октября 2011) / ИВС РАН – С. 16.
13. Novel surface active monomers based on tert-butylperoxy-6-hydroxyhexanoate / **Mykola Borzenkov**, Orest Hevus // World forum of advanced materials [Polychar-19]. Boor of Abstracts (Kathmandu, Nepal, March 20-24, 2011) – P. 170.
 14. Синтез і властивості поверхнево-активних мономерів з фосфатними групами / Ю.М. Галаджун, **М.М. Борзенков** // XII Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів [Сучасні проблеми хімії]. Збірник тез доповідей, (Київ, Україна, 17-19 травня 2011) / Національний університет ім. Т. Шевченка – С. 45.
 15. Нові сахаридовмісні катіонні поверхнево-активні мономери / **М.М. Борзенков**, Л.Б. Вуйцик, О.І. Гевусь, С.А. Воронов // XIII Всеукраїнська конференція [Львівські хімічні читання]. Збірник тез доповідей, (Львів, Україна, 29 травня – 1 червня 2011) / Національний університет ім. І.Франка – С. 9.
 16. Синтез і термічна стійкість переестерів ϵ -похідних гексанової кислоти / **М.М. Борзенков**, В.В. Кочубей, О.І. Гевусь // V Міжнародна конференція [Сучасні проблеми фізичної хімії]. Збірник тез доповідей, (Донецьк, Україна, 5-8 вересня 2011) – С. 109.
 17. Синтез новых функциональных поверхностно-активных мономеров для получения реакционноспособных полимеров / **Н.Н. Борзенков**, О.И. Гевусь // VII Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием [Современные проблемы науки о полимерах]. Сборник тезисов докладов, (Санкт-Петербург, Россия, 17-20 октября 2011) / ИВС РАН – С. 13.
 18. Novel surface active monomers based on derivatives of γ -hydroxybutanoic acid / **Mykola Borzenkov**, Orest Hevus // 2nd International conference of young scientists [Chemistry and chemical technology]. Proceedings, (Lviv, Ukraine, November 24-26 2011) / Lviv Polytechnic National University – P.70.

АНОТАЦІЯ

Борзенков М.М. Синтез і властивості поверхнево-активних мономерів – похідних гідрокси- та амінокарбонових кислот. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. – Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, Львів, 2012.

Дисертація присвячена розробленню методів синтезу функціональних пероксидів, поверхнево-активних мономерів, у тому числі пероксидовмісних, та дослідженню їхніх властивостей: поверхневої активності, термолізу та кополімеризації. При взаємодії лактонів кислот C_6 - C_8 з гідропероксидами синтезовано пероксиестери ω -гідроксикислот, реакцією яких з акрилоїлхлоридом, метакрилоїлхлоридом та малеїновим ангідридом одержано нові мономери з пероксиестерними групами. На основі похідних малеїнової кислоти та монометилового етеру поліетиленгліколю або пропансульфону одержано відповідно нейногенні та аніонні поверхнево-активні пероксидні мономери. При взаємодії хлорангідридів ω -бромокарбонових кислот, одержаних із вказаних лактонів, зі спиртами та гідропероксидами синтезовано відповідно естери та пероксиестери ω -бромокарбонових кислот. N-Алкілюванням мал-

іміду пероксиестерами ω -бромозаміщених кислот одержано новий тип мономерів – малімідні пероксидні мономери. Кватернізацією естерами ω -бромочарбонових кислот диметиламіноетанола та подальшим ацилюванням продукту реакції за гідроксильною групою малеїновим ангідридом, метакрилоїлхлоридом та хлорангідридом 6-малімідогексанової кислоти отримано нові катіонні ПАРмери. Синтезовані мономери здатні до кополімеризації з іншими мономерами з утворенням реакційно-здатних поверхнево-активних кополімерів.

Ключові слова: лактони, лактами, функціональні пероксиди, поверхнево-активні мономери, синтез, кополімеризація.

АННОТАЦІЯ

Борзенков Н.Н. Синтез и свойства поверхностно-активных мономеров – производных гидрокси- и аминокислот. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. – Национальный университет “Львовская политехника” Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, Львов, 2012.

Диссертация посвящена разработке методов синтеза и исследованию свойств новых функциональных пероксидов и поверхностно-активных мономеров – производных ω -гидрокси- и ω -аминокарбоновых кислот. Реакциями ω -лактонов кислот C_6 - C_8 , полученных окислением по Байеру-Виллигеру соответствующих циклических кетонов, с гидропероксидами и гидроксипероксидами синтезированы пероксидсодержащие эстеры ω -гидроксикарбоновых кислот. Ацилированием вышеупомянутых пероксиэфиров малеиновым ангидридом по гидроксильной группой синтезированы пероксидсодержащие малеинаты, последующей реакцией которых по карбоксильной группе с пропансультоном или полиэтиленгликолями получены соответствующие анионные и неионогенные поверхностно-активные пероксидсодержащие малеинатные мономеры. Реакциями лактонов с ненасыщенными кислотами были получены новые ω -карбоксилсодержащие мономеры – производные гидроксикислот по группе ОН. При взаимодействии этих соединений с моноэфирами полиэтиленгликоля получены новые неионогенные поверхностно-активные мономеры. Реакциями хлорангирида моноцетилмалеината с триэтиламмониевыми солями ω -гидроксикарбоновых кислот синтезированы карбоксилатные и сульфонатные поверхностно-активные мономеры, у которых полимеризационная связь и карбоксильная группа разделены остатком гидроксикарбоновой кислоты.

При взаимодействии хлорангиридов ω -бромочарбоновых кислот, полученных из соответствующих лактонов, со спиртами и гидропероксидами синтезированы эстеры и пероксиэстеры ω -бромочарбоновых кислот. Кватернізацією ими диметиламіноетанола с последующим ацилированием четвертичной соли по гидроксильной группе малеиновым ангидридом или метакрилоїлхлоридом получены новые катионные поверхностно-активные мономеры. N-алкилированием малеимида пероксиэстерами ω -бромочарбоновых кислот синтезировано новый класс мономеров – малеимидные пероксидсодержащие мономеры. На основе 6-малеимидогексанової кислоти также были синтезированы мономеры катионного типа. Синтезированы новые

катионноактивные сахаридные мономеры реакциями 6-глицидил-1,2;3,4-диизопрониленгалактопиранозы с упомянутыми выше малеинатными катионными мономерами или с 6-(N,N-диметил)аминогексановой кислотой и α -хлорометилстиреном. Строение синтезированных соединений подтверждено встречным синтезом, данными ИК и ^1H ЯМР спектров, а также функциональным и элементным анализом, а их индивидуальность – использованием хроматографических методов.

Исследованы поверхностно-активные свойства синтезированных мономеров, которые являются типичными поверхностно-активными веществами, понижая поверхностное натяжение на границе водный раствор – воздух. Вид изотерм поверхностного натяжения и значения ККМ зависят от природы гидрофильных и липофильных составляющих в молекулах полученных мономеров. Методом термогравиметрии исследовано термический распад синтезированных пероксидных соединений и определены кинетические параметры их термолитиза. Показано, что синтезированные мономеры способны к сополимеризации с другими мономерами с образованием реакционноспособных поверхностно-активных сополимеров. Такие сополимеры образуют устойчивые полиэлектролитные комплексы с противоположно заряженными полимерными материалами.

Ключевые слова: лактоны, лактамы, функциональные пероксиды, поверхностно-активные мономеры, синтез, сополимеризация.

SUMMARY

Borzenkov M.M. Synthesis and properties of surface active monomers based on derivatives of hydroxy and amino carboxylic acids. – Manuscript.

Thesis of a candidate's degree in chemical sciences by the specialty 02.00.03 – Organic Chemistry. Lviv Polytechnic National University of Ministry of Education and Science, Youth and Sport of Ukraine, Lviv, 2012.

The dissertation is devoted to the development of methods of synthesis of novel surface active monomers utilizing the derivatives of hydroxy and amino carboxylic acids as precursors. The interaction of lactones $\text{C}_6\text{-C}_8$ with hydroperoxides led to formation of corresponding peroxyesters of ω -hydroxy carboxylic acids. Functional monomers have been obtained due to reaction of mentioned peroxyesters with maleic anhydride or with methacryloyl chloride. Novel surface active monomers have been synthesized by reactions of corresponding peroxy-maleinates with propanesultone or with polyethylene glycol methyl ether. Various esters and peroxyesters have been obtained by the reactions of chloroanhydrides of ω -bromo carboxylic acids derived from relevant lactones with alcohols and hydroperoxides. Novel types of monomers have been synthesized by N-alkylation of maleimide with peroxyesters of ω -bromo carboxylic acids. 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 surfmers. The surface active properties of obtained monomers have been studied. The thermal stability of synthesized peroxides has been also studied. Obtained surface active monomers have been shown to be capable of copolymerization with various commercial monomers with formation of reactive surface active copolymers.

Keywords: lactones, lactams, functional peroxides, surface active monomer, synthesis, copolymerization.