

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

УДК 547.295.9; 547.422.22-31; 547.427.1

К. І. Боброва, Р. І. Флейчук, О. І. Гевусь
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ НЕЙОНОГЕННИХ ПАР НА ОСНОВІ ДИЗАМІЩЕНИХ ОКСЕТАНІВ

© Боброва К. І., Флейчук Р. І., Гевусь О. І., 2017

На основі пентаеритриту, який є дешевим багатотоннажним продуктом, синтезовано дизаміщені оксетани. Отримані сполуки використано як вихідні речовини для синтезу нових поверхнево-активних речовин нейоногенного типу, які містять як гідрофобну складову кислотний залишок олеїнової кислоти, а гідрофільною складовою є поліетиленгліколевий фрагмент. Вивчено вплив умов проведення реакції на вихід та склад продуктів взаємодії. Будову отриманих сполук підтверджено та охарактеризовано фізико-хімічними константами. Досліджено поверхнево-активні властивості синтезованих ПАР.

Ключові слова: пентаеритрит, дизаміщені оксетани, поверхнево-активні речовини нейоногенного типу, олеїнова кислота, моноетиловий етер ПЕГ.

K. I. Bobrova, R. I. Fleychuk, O. I. Hevus

SYNTHESIS OF NONIONIC SURFACTANTS BASED ON DISUBSTITUTED OXETANES

© Bobrova K. I., Fleychuk R. I., Hevus O. I., 2017

Disubstituted oxetanes based a large-tonnage product – pentaerythritol - were synthesized. The resulting compounds used as starting materials for the synthesis of new surfactants nonionic type which containing a hydrophobic component is acid residue of oleic acid, a hydrophilic component is fragment of polyethylene glycol. The impact of the reaction conditions on the yield and composition of the reaction products was studied. The structure of the compounds is confirmed and characterized by physical and chemical constants. The authors are study surface-active properties of obtained synthesized surfactants.

Key words: pentaerythritol, disubstituted oxetanes, surfactants of nonionic type, oleic acid, monoethyl polyethylene glycol.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Потреби науки та техніки в одержанні різноманітних нових полімерних колоїдних систем стимулювали бурхливий розвиток хімії поверхнево-активних речовин (ПАР). Сьогодні важко собі уявити мийні засоби,

текстильно-допоміжні речовини, лакофарбову продукцію без використання поверхнево-активних речовин. ПАР застосовуються у багатьох технологічних процесах в хімічній, нафтохімічній, хіміко-фармацевтичній, харчовій промисловостях, як присадки, що поліпшують якість нафтопродуктів, як флотореагенти під час збагачення корисних копалин, як компоненти гідроізоляційних і антикорозійних покриттів тощо, для полегшення механічної обробки металів та інших матеріалів, для підвищення ефективності процесів диспергування рідин і твердих тіл. Не можна не згадати про використання ПАР у біомедичній промисловості. Зокрема, для конструювання наноконтейнерів і наноносіїв та одержання нових засобів доставки лікувальних препаратів до патогенних клітин, забезпечення пролонгованого захисту ліків від гідролітичної дії середовища та імунної атаки організму та істотного впливу на фармакокінетику терапевтичних засобів. Особливо важливого значення набуває також синтез нових полімерів для створення нанореакторів з метою проведення у них хімічних реакцій одержання наночастинок металів і напівпровідників [1].

Масове виробництво ПАР різних типів висуває перед науковцями багато невідкладних завдань. До них можна зарахувати синтез ПАР з використанням дешевої та доступної сировини, біодеградабельність отриманих сполук, а для поверхнево-активних речовин, які використовуються у біомедичній промисловості та фармації, – нетоксичність продуктів їх метаболізму. Основні типи ПАР переважно виробляються на основі сировини нафтохімічного походження. Однак такі ПАР токсичні й канцерогенні, а продукти їх деструкції у живих організмах здатні до біоаккумуляції (накопичення). Частково вирішити ці питання можна за допомогою розробленням ПАР і технологічних систем на основі відтворюваної біосировини, зокрема, продуктів олеохімії [2–4].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У науковій літературі доволі широко описано одержання, дослідження поверхнево-активних властивостей та запропоновано шляхи та умови застосування різноманітних типів поверхнево-активних сполук (нейоногенних, аніонних, катіонних). Ці питання детально розглянуті у монографіях [5–7] та різноманітних оглядах [8–10]. Значний внесок у розвиток хімії поверхнево-активних речовин зробили учені НУ “Львівська політехніка”. В останні десятиліття предметом активних системних досліджень науковців було одержання пармерів, ініпарів та ПАРів-передавачів [1, 11]. На початку 2000-х років були проведені пошуки з використання у виробництві різних типів ПАР вищих карбонових кислот, зокрема олеїнової кислоти, яка є продуктом переробки більшості комерційно важливих олій. Матеріали, одержані на основі таких сполук, повинні бути біодеградабельними та біотолерантими, що особливо важливо для композитів біомедичного призначення. Проте сьогодні систематичні дослідження з синтезу різних типів ПАР на основі олеїнової кислоти відсутні. До того ж під час попередніх досліджень ми звернули увагу на широке використання в органічному синтезі пентаеритриту, який випускається промисловістю у великих обсягах, та продуктів його перетворень, таких як дизаміщені оксетани.

Мета роботи – одержати нові поверхнево-активні сполуки нейоногенного типу на основі олеїнової кислоти, поліетиленгліколю та дизаміщеного оксетану, вивчити їх поверхнево-активні властивості.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів

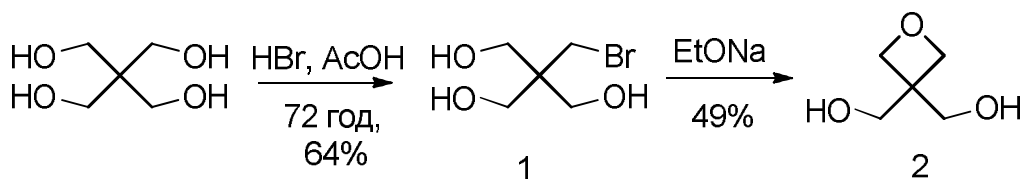
Синтез поверхнево-активних сполук

Раніше ми повідомляли про отримання функціональних пероксидів, використовуючи як вихідну сировину пентаеритрит – багатогоннажний та порівняно дешевий продукт та його похідні – дизаміщені оксетани [12]. На нашу думку, синтезовані дизаміщені оксетани, які були отримані як проміжні сполуки, завдяки реакційноздатним гідроксильним групам або атому галогену могли б бути корисні як вихідні реагенти для синтезу нових поверхнево-активних сполук.

ПАР нейоногенного типу на основі олеїнової кислоти та заміщеного оксетану отримували у кілька стадій. Проте потрібно звернути увагу, що багатостадійність процесу одержання цільових ПАР не призводить до зниження виходу внаслідок втрат на етапах виділення та очищення. Спершу з пентаеритриту за методиками, наведеними в [13, 14], через стадію одержання

монобромпентаеритриту (1) з виходом 49 % синтезували 3,3-біс-(гідроксиметил)оксетан (2), який використовували як напівпродукт для одержання цільової поверхнево-активної речовини (схема 1).

Схема 1

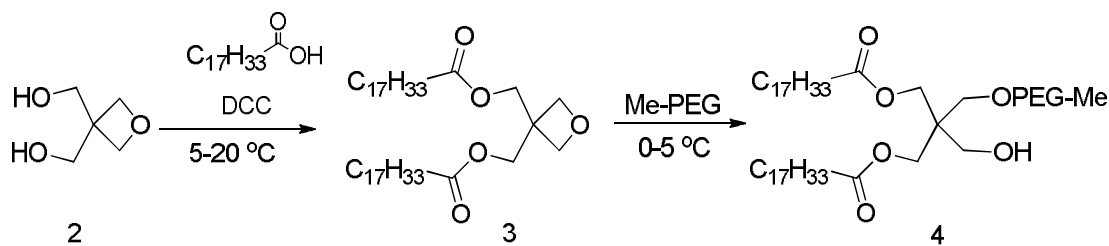


На другому етапі ми отримали такий проміжний продукт – діестер (3) (схема 2). Для цього до розчину у трихлорметані еквімольних кількостей олеїнової кислоти та N,N-дициклогексилкарбодіміду (DCC) за температури 5 °С додавали розчин дигідроксиметилноксетану у трихлорметані. Реакційну масу витримували за температури 5–20 °С впродовж 2 год. Закінчення реакції контролювали тонкошаровою хроматографією. Опісля відфільтровували осад дициклогексилсечовини, відганяли розчинник і одержували цільовий діестер (3) з фактично кількісним виходом.

Наступним кроком було розмикання оксетанового циклу отриманого діестеру монометиловим етером ПЕГ-350 (схема 2) і отримання поверхнево-активної сполуки з гідрофільним поліетиленгліколевим фрагментом. Для проведення цього синтезу за основу була вибрана методика взаємодії аліфатичних спиртів та чотиричлених кисневмісних гетероциклів, яка наведена у [15]. За умовами синтезу, до розчину монометилового етеру ПЕГ-350 у толуолі та каталітичній кількості концентрованої сульфатної кислоти за температури 0...5 °С додавали еквімольну кількість діестеру (3). Як і за попередньої взаємодії час перебігу реакції контролювали тонкошаровою хроматографією. Після нейтралізації сульфатної кислоти осад, який випав, відділяли центрифугуванням. Після відгонки розчинника фактично з кількісним виходом була отримана цільова ПАР (4). Підвищення температури та часу взаємодії призводило до збільшення серед продуктів реакції олігомерних продуктів.

Синтезована нейногенна поверхнево-активна сполука (4) є в'язкою оливоподібною речовиною світло-жовтого кольору, добре розчинною в етилацетаті, ацетоні, етиловому спирті, тетрагідрофурані та фактично нерозчинною в аліфатичних вуглеводнях. Дані ІЧ- та ЯМР¹H-спектрів, а також елементного та функціонального аналізів підтверджують будову синтезованих цільових та проміжних сполук.

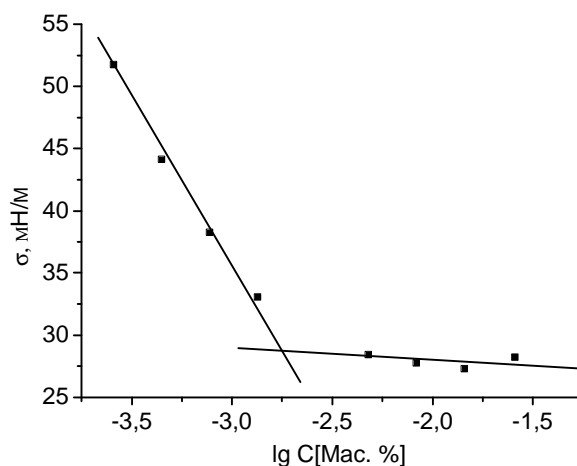
Схема 2



Вивчення поверхнево-активних властивостей одержаного ПАР

Отриманий оксиетильований діолеат (4) складається з гідрофільних поліетиленгліколевих блоків та гідрофобних залишків ненасиченої карбонової кислоти і є типовою поверхнево-активною речовиною, оскільки він зменшує поверхневий натяг на межі розділу фаз вода-повітря. Для підтвердження цієї тези ми виконали вимірювання поверхневого натягу водних розчинів синтезованого ПАР. Критичні концентрації міцелоутворення досліджуваного мономеру визначили з точки перегину на ізотермі поверхневого натягу його водних розчинів.

Як бачимо з ізотерми поверхневого натягу досліджуваного мономеру (рисунок), під час його додавання зменшується поверхневий натяг води. Зі зростанням концентрації кожного пармеру поверхневий натяг спадає майже лінійно і стає вищим від критичної концентрації міцелоутворення (ККМ).



Напівологітарифмічні графіки залежності поверхневого натягу σ водних розчинів ПАР (4) від концентрації, C %, за температури 20 °С

Величини ККМ, визначені з точки згину, та поверхневий натяг за концентрації, вищої від ККМ, подано у табл. 1.

**Критична концентрація міцелоутворення
і поверхневий натяг нейоногенних пероксидовмісних пармерів**

№ сполуки	ККМ, % (мас.)	ККМ, моль/л	$\sigma_{\text{ККМ}}$, мН/м
4	0,0017	$1,77 \cdot 10^{-5}$	28,856

Як бачимо з даних, наведених у таблиці, для сполуки (4) величина ККМ є порівняно невеликою. Ми вважаємо, що це пов'язано з наявністю у молекулі двох довгих залишків олеїнової кислоти, які підвищують гідрофобний характер молекули, знижують розчинність мономеру (4) у воді, у зв'язку з чим він починає утворювати міцели за дуже низьких концентрацій.

Експериментальна частина. Розчинники (трихлорометан, етанол, тетрагідрофуран, бензен) використовували кваліфікації "хч", безпосередньо перед використанням переганяли. Пентаеритрит використовували технічний без додаткового очищення. Олеїнову кислоту використовували кваліфікації "хч". Й.ч., 105, К.ч., 194. Сульфатну кислоту використовували кваліфікації "х.ч.", вміст основної речовини – 95,5 %. Оцтову кислоту використовували льодової кваліфікації "х.ч." Т. кип. 117,1 °С (літерат. т. кип. 118,1 °С, d_4^{20} 1,0492, n_D^{20} 1,3730). N,N-дициклогексилкарбодіїмід (DCC) використовували "Alfa Aesar". Моноетиловий етер ПЕГ-350, сер. мол. маса 350 г/моль, використовували фірми "Aldrich", обезводнений витримуванням у вакуумі за температури 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 за концентрації речовин 5...10 %, внутрішній стандарт – гексаметилдисилоксан. Чистоту синтезованих сполук (легких) контролювали методом газово-рідинної хроматографії на хроматографі "Селміхром-1"; колонка завдовжки 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 °С. Молекулярну масу одержаних сполук визначали криоскопічно у бензені. Первинні гідроксильні групи у синтезованих сполуках визначали ацилюванням оцтовим ангідридом в піридині з подальшим титруванням 0,1 н. водним розчином гідроксиду натрію. Поверхневий натяг розчинів за температури 20 °С визначали за відривом кільця (методом Дю Нуї).

2-(Бромометил)-2-(гідроксиметил)пропан-1,3-діол (1) отримували бромованням 200 г (1,47 моль) пентаеритриту 170 мл 48 %-ю бромоводневою кислотою у 1,5 л льодової оцтової кислоти за методикою, наведеною у [13]. Вихід становив 64 %. Т. топл. 73...75 °С (літерат. т. топл. 74...75 °С [14]).

Оксетан-3,3-диїлдиметанол (2) отримували з 13 г (0,23 моль) Калій гідроксиду та 39,8 г (0,2 моль) 2-(бромометил)-2-(гідроксиметил)пропан-1,3-діолу за методикою [14]. Отримали 14 г цільового продукту. Т. кип. 135–138 °С (1...2 мм рт. ст.), (літерат. т. кип. 128 °С [14]).

3,3-біс(цис-9-Октадециноїлоксиметил)оксетан (3). До розчину 14,2 г (0,05 моль) олеїнової кислоти 20 мл трихлорометану за температури 5 °С додавали розчин 10,3 г (0,05 моль) дициклогексилкарбодіміду (DCC) у 30 мл трихлорометану. Після перемішування суміші за вказаної температури впродовж 1 год додавали по краплях розчин 2,95 г (0,025 моль) дигідрокси-метилоксетану (2) у 15 мл трихлорометану. Реакційну масу витримували за температури 5–20 °С та перемішували 2 год. Після відгонки розчинника одержали 15,9 г цільового продукту. Вихід фактично кількісний. Мол. маса 657 (кріоскопічно у бензолі), обчислено 647. Знайдено, %: С 76,41 Н 11,98. $C_{41}H_{74}O_5$. Обчислено, %: С 76,11; Н 11,53. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. ч.: 0,9 (т, 3Н, $-CH_3$), 1,3 (м, 20 Н, аліфат. $-CH_2-$), 1,6 м (2Н, $-CH_2-CH_2-C(=O)-$), 2,0 м (4Н, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$), 2,4 т (2Н, $-CH_2-C(=O)-$), 3,65 с (4Н, $-O-CH_2-C$), 5,3 м (2Н, $-CH=CH-$), 4,29-4,33 д (2Н, оксетанове), 4,34 і 4,57 д (2Н, оксетанове).

Оксиетильований діолеат (4). До розчину 5,25 г (0,015 моль) монометилового етеру ПЕГ-350 у 20 мл толуолу та 0,025 мл концентрованої сульфатної кислоти за температури 0...5 °С по краплях додавали розчин 10,0 г (0,015 моль) діестеру (3) та витримували реакційну масу під час перемішування та вказаної температури впродовж 24 год. Нейтралізували сульфатну кислоту содою і осад відділяли центрифугуванням. Після відгонки розчинника одержали 14,2 г цільового ПАР. Вихід фактично кількісний. Мол. маса 994 (кріоскопічно у бензолі), обчислено 972,2. Знайдено, %: С 67,57 Н 10,45. $C_{54,4}H_{106,8}O_{13,2}$. Обчислено, %: С 67,15; Н 10,99. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. ч.: 0,9 (т, 2*3Н, $-CH_3$), 1,3 (м, 20Н, аліфат. $-CH_2-$), 1,6 м (2Н, $-CH_2-CH_2-C(=O)-$), 2,0 м (4Н, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$), 2,4 т (2Н, $-CH_2-C(=O)-$), 5,3 м.ч. (2Н, $-CH=CH-$), 3,42-3,44 м (~29Н, ланцюг ПЕГ), 3,06 с (1Н, $-CH_2-OH$), 1,02 с (3Н, $-O-PEG-CH_3$).

Висновки. Вперше були одержані нові поверхнево-активні сполуки нейногенного типу на основі олеїнової кислоти, поліетиленгліколю та дизаміщеного оксетану та вивчено їх поверхнево-активні властивості. Підтверджено будову отриманих сполук та охарактеризовано фізико-хімічними константами.

1. Козут А. М. Синтез інвертабельних і реакційно здатних амфифільних полімерів і формування міцелярних структур на їх основі: дисер. ... докт. хім. наук за спец. 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук / А. М. Козут. – Львів, 2015. – 303 с. 2. Gunstone F. D. *Oleochemical manufacture and applications* / F. D. Gunstone, R. J. Hamilton. – Sheffield Academic Press, 2001. – 325 p. 3. Sevim Z. E. *Industrial uses of vegetable oils* / Z. E. Sevim. – AOCS Press, 2005. – 184 p. 4. Поп Г. С. Синтез і властивості поверхнево-активних речовин на базі вищих жирних кислот і продуктів їх хімічної трансформації / Г. С. Поп, Л. Ю. Бодачівська // *Каталіз и нефтехимия*. – 2012. – № 20. – С. 22–34. 5. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. *Heterofunctional Polyperoxides. Theoretical Basis of Their Synthesis and Application in Compounds*. – Lviv: State Univ. “Lvivska Politehnika”, 1994. – 85 p. 6. Asua J.M. *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. – 328 p. 7. Holmberg K. *Novel surfactants: preparation, applications, and biodegradability*. – New York: Marcel Dekker, 1998. – 362 p. 8. Guyot A., Tauer K. *Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization* // *Adv. Polym. Sci.* – 1994. – Vol. 111. – P. 43–65. 9. Capek I. *Surface active properties of polyoxyethylene macromonomers and their role in radical polymerization in disperse systems* // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2000. – No. 88. – P. 295–357. 10. Holmberg K. *Polymerizable surfactants* // *Prog. Org. Coat.* – 1992. – Vol. 20. – P. 235–241. 11. Гевусь О. І. Функціональні поверхнево-активні пероксиди і мономери як реагенти для одержання реакційно здатних модифікаторів поверхні: дис. ... докт. хім. наук за спец. 02.00.03 – органічна хімія високомолекулярних сполук / О. І. Гевусь. – Львів, 2010. – 250 с. 12. Боброва К. І., Флейчук Р. І., Гевусь О. І. Одержання гідроксилвмісних та бромовмісних пероксидів на основі оксетанів // *Вісник НУ ЛП*. – 2015. – № 812. – С. 79–83. 13. *Organic Syntheses, Coll.* – 1963. – Vol. 4. – P. 681; 1958. – Vol. 38. – P. 68. 14. Issidorides and Matar, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 6382 (1955). 15. Searles S., Jr., and C. F. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 56, (1954). *Reactions of Alcohols and Phenols with Trimethylene Oxide*.