

УДК 547.26

А.В. Анিকেев, Т.М. Прокопьева, Т.М. Зубарева, А.Ф. Попов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИМЕРНЫХ ДЕТЕРГЕНТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ ДИАМИНОВ

Методом контактной низкочастотной кондуктометрии изучено агрегационное поведение димерных (Gemini) катионных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов, в водных растворах при 25 °С. Показано, что конформационные свойства головной группы этих молекул существенно влияют на их критические концентрации мицеллообразования, температуры Крафта и электрохимические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из наиболее привлекательных в настоящее время классов поверхностно-активных соединений, открывающих широкие возможности в дизайне организованных микрогетерогенных систем, являются димерные (Gemini) поверхностно-активные вещества (ПАВ). Известные как минимум с 70-х годов прошлого века [1], они получили широкое признание только двадцать лет спустя [2—4]. Молекула димерного ПАВ состоит из двух гидрофобных пространственно протяженных радикалов и двух полярных гидрофильных групп, соединенных между собой мостиковым звеном, так называемым спейсером. Представители этого класса ПАВ обладают рядом уникальных свойств, в том числе аномально низкой критической концентрацией мицеллообразования (на 1–2 порядка ниже, чем у “мономерных” ПАВ аналогичной структуры), и низкой температурой Крафта. Они также отличаются высокой поверхностной и межфазной активностью, солюбилизующей способностью и способностью к формированию сферических, цилиндрических мицелл и высокоэластичных гелей при крайне низких концентрациях [4].

Все это обуславливает широкие возможности практического применения и, следовательно, большую коммерческую привлекательность ПАВ Gemini. Отметим также, что в последние годы возрастает научный интерес к исследованию реакционной способности в водных микрогетерогенных системах, построенных на базе этих соединений, что нашло свое отражение в появлении ряда работ, посвященных изучению кинетики и механизма протекания реакций в таких системах [5, 6].

В силу своей димерной природы катионные ПАВ Gemini могут быть синтезированы с огром-

ным разнообразием структур, включающих варьирование как головной группы молекулы, так и ее гидрофобной части. При этом мостиковое звено молекулы может быть легко модифицировано фрагментами, сообщающими соединению гидрофильный или гидрофобный характер, конформационную подвижность или жесткость, ароматическую, гетероатомную природу и т.д. Основная же проблема заключается в том, что в настоящий момент для детергентов Gemini в мире еще не существует прогнозного механизма, действующего по схеме структура → свойство. Поэтому пока что нет иной возможности для поиска оптимальных структур, кроме синтеза новых соединений и последующего изучения их агрегационных и других физико-химических характеристик.

Цель настоящей работы — синтез и изучение физико-химических свойств димерных ПАВ (I–IV) с варьируемой природой головной группы, а именно исследование влияния конформационной подвижности и гидрофильности головной группы на некоторые агрегационные свойства этих соединений — критические концентрации мицеллообразования (ККМ), температуры Крафта, растворимости в воде и электрохимические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследования проводились в воде при 25 °С методом контактной низкочастотной кондуктометрии [7].

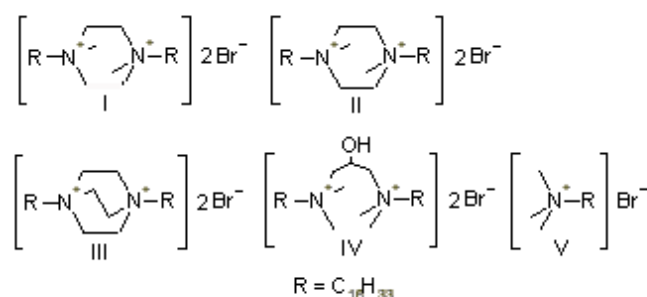
Физико-химические свойства димерного ПАВ (I) (см. схему) и его “мономерного” прототипа (V) детально были изучены ранее [8—10]. Кроме того, соединение IV также синтезировано и исследовано в виде дихлоридной соли [11]. Тем не менее данные, полученные различными авторами, зачас-

Т а б л и ц а 1

Температуры плавления ($T_{пл}$), температуры Крафта (T_k), растворимость (S), эквивалентные электропроводности молекулярных (λ_1) и мицеллярных (λ_2) форм детергентов I—V и их критические концентрации мицеллообразования (ККМ) в воде (25 °С)

Соединение	$T_{пл}$	T_k	$S \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹	λ_1	λ_2	λ_2/λ_1	ККМ·10 ⁵ , моль·л ⁻¹
	°С			Ом ⁻¹ ·см ² ·г-экв ⁻¹			
I	176–179	44.9 ± 0.1 ¹	2.6	86.7 ± 0.2	14.7 ± 0.2	0.170 ± 0.006	2.9 ± 0.1 ²
II	245–250 (разложение)	—	1.1	92.1 ± 0.4	21.5 ± 0.8	0.233 ± 0.009	2.4 ± 0.1
III	242–246 (разложение)	—	0.23	66.8 ± 0.7	—	—	—
IV	123–126	40.6 ± 0.1 ³	5.4	82.4 ± 0.7	35.3 ± 0.3	0.428 ± 0.007	2.0 ± 0.1 ⁴
V	236–241 (разложение)	24 ± 0.2 ⁵	320	102 ± 1.0	28.5 ± 0.4	0.278 ± 0.007 ⁶	94 ± 4 ⁷

¹ 45 °С по данным [9]; ² 3·10⁻⁶ [2] и 2.1·10⁻⁵ моль/л [8, 9]; ³ ниже 0 °С [11] для дихлоридного аналога; ⁴ 1.9·10⁻⁵ [11] моль/л для дихлоридного аналога; ⁵ 24 °С [9]; ⁶ 0.22 [10]; ⁷ 9.2·10⁻⁴ [10].



тую существенно отличаются. Например, для Gemini (I) сообщаются величины ККМ в воде, различающиеся примерно на порядок (2.1·10⁻⁵ [8] и 3·10⁻⁶ [2]). Проведение же анализа взаимосвязи структурных и физико-химических параметров требует корректного определения соответствующих характеристик в однотипных условиях. Именно по этой причине в наше рассмотрение включен приведенный выше ряд соединений.

Переход от структуры соединения I к II и далее к III сопровождается каждый раз потерей двух атомов водорода и образованием новой этиленовой связи между аммонийными центрами. Такое изменение состава и структуры головного звена ПАВ существенно повышает температуры плавления исследуемых соединений и понижает их растворимость (S) в воде в конечном итоге более чем на порядок (табл. 1). Это обусловлено, прежде всего, возрастом конформационной “жесткости” головного звена исследуемых молекул. Если в структуре I между атомами азота имеются три вращательные степени свободы, то подвижность голов-

ного звена в молекуле II ограничивается лишь конформациями пиперазинового цикла. При формировании же диазабисциклооктановой структуры III атомы азота оказываются в жестко зафиксированном состоянии. Поэтому конформационные возможности этого детергента ограничиваются только конформациями углеводородных радикалов R.

Изложенное находит подтверждение при рассмотрении концентрационных зависимостей удельной электропроводности (χ) водных растворов исследуемых детергентов (рис. 1). В случае соединений I, II, IV и V эти кривые при ККМ претерпевают излом. В каждом отдельном опыте величина ККМ вычислена из корреляционных параметров линейных участков концентрационной кривой (табл. 1). В случае же соединения III указанного излома не наблюдается, а при концентрации приблизительно 5.8·10⁻⁵ моль/л зависимость $\chi = f(c)$ претерпевает максимум, что, по-видимому, объясняется пресыщением раствора и высаждением из него твердой дисперсной фазы.

Известно [8], что степень электролитической диссоциации мицелл димерных ПАВ может быть оценена как отношение эквивалентных электропроводностей $\lambda = 0.5(d\chi/dc)$, определяемых из зависимости $\chi = f(c)$ выше (λ_2) и ниже (λ_1) ККМ. Определенные таким путем величины λ_2/λ_1 свидетельствуют (табл. 1), что максимальной степенью диссоциации обладают мицеллы наиболее гидратируемой формы (IV). Данные табл. 1 показывают, что в ряду детергентов I, II, IV величины ККМ монотонно убывают и не находятся в функ-

циональной зависимости от их растворимости или температуры плавления. Из этих данных также следует, что молекулярная форма бициклической структуры III характеризуется наименьшей эквивалентной электропроводностью, оказавшейся на уровне эквивалентной электропроводности бромид-аниона $67.0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ [12]. Это объясняется исключительно малой электролитической подвижностью катионов соединения III, что, опять же, может быть отнесено за счет их конформационной “жесткости”.

Температурные зависимости удельной электропроводности водных гетерогенных образцов исследуемых веществ (рис. 2) получены в соответствии с методиками [9, 13] при концентрации детергентов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то есть намного больше измеренных величин ККМ. Как оказалось (табл. 1), высокоплавкие циклические формы II и III в исследованном интервале температуры не образуют разжиженных мицеллярных фаз, что выражается в отсутствии скачка электрической проводимости при возрастании температуры. Напротив, детергенты I и IV с конформационно лабильным головным ядром такие фазы, судя по форме полученных кривых, образуют, причем их температура Крафта понижается с уменьшением температуры плавления.

Прямой переход I \rightarrow IV сопровождается существенным возрастанием растворимости, степени электролитической диссоциации мицелл и одновременным существенным понижением таких важных параметров ПАВ, как величины ККМ и температуры Крафта (табл. 1). Во всем этом усматривается перспективность использования структур типа IV при достижении эффективного мицеллярного катализа в реакциях органических субстратов, проводимых в водных средах.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что конформационные возможности головного катионного ядра димерных (Gemini) ПАВ существенно влияют на их агрегационное поведение и электрохимические характеристики в водных растворах.

В работе использован коммерческий (Sigma) цетилтриметиламмоний бромид и

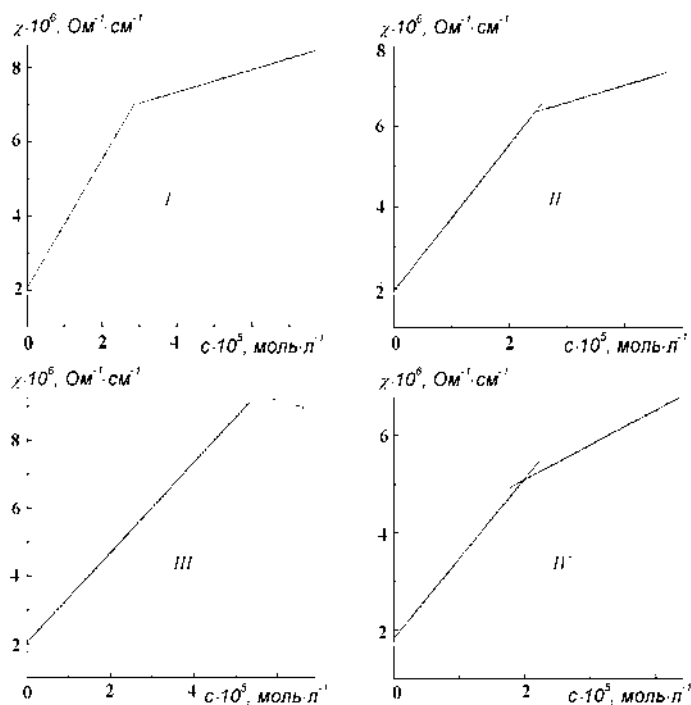


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности детергентов I–IV от их концентрации в воде. $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Здесь и на рис. 2 нумерация кривых соответствует табл. 1.

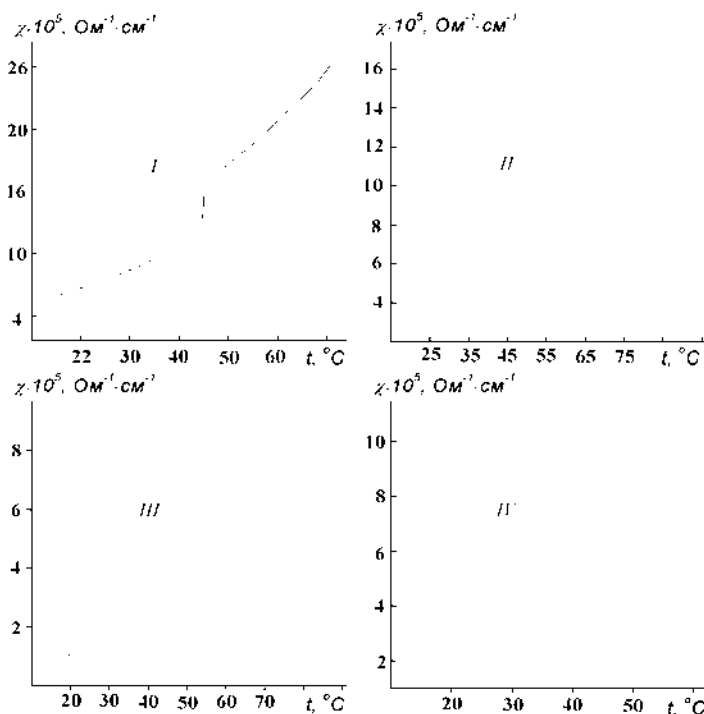


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности водных гетерогенных образцов детергентов I–IV при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Т а б л и ц а 2

Данные элементного анализа и выходы детергентов I—IV

Соединение	Выход, %	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
		C	H	Br	N		C	H	Br	N
I	87	62.61	11.18	22.18	3.84	C ₃₈ H ₈₂ Br ₂ N ₂	62.79	11.37	21.98	3.85
II	74	61.98	10.93	21.75	4.07	C ₃₈ H ₈₀ Br ₂ N ₂	62.97	11.12	22.05	3.86
III	82	63.33	10.45	22.17	3.03	C ₃₈ H ₇₈ Br ₂ N ₂	63.14	10.88	22.11	3.88
IV	68	62.20	11.66	21.21	3.41	C ₃₉ H ₈₄ Br ₂ N ₂ O	61.89	11.19	21.11	3.70

1-бромгексадекан с содержанием основного вещества не менее 99 %. Третичные диамины синтезированы и очищены традиционными методами. Димерные ПАВ получены взаимодействием соответствующих третичных диаминов с 1-бромгексадеканом, при его 7 %-м избытке. Ампулы, заполненные смесью реагентов с добавлением 10—20 % об. ацетонитрила прогревали в течение 10 ч при 120 °С, после чего выделившиеся твердые продукты промывали на фильтре ацетонитрилом и кристаллизовали из ацетонитрила. Осушку солей проводили в вакууме при 60 °С. Выходы продуктов приведены в табл. 2.

Бидистиллят для приготовления растворов веществ имел удельную электропроводность не более $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Измерения проводились на кондуктометре CDM-2d (Denmark) при частоте переменного тока 1000 Гц. Использована двухэлектродная кондуктометрическая ячейка емкостью 20 мл со свободно перемещающейся системой электродов.

Концентрацию водных растворов детергентов контролировали методом аргентометрического потенциометрического титрования [7]. Температуры плавления полученных веществ измеряли между стеклами при скорости изменения температуры не более 1 град/мин. Структура соединений подтверждена данными элементного анализа (табл. 2) и спектрами ЯМР ¹H.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе BRUKER Avance II 400 с рабочей частотой 400.13 МГц в ДМСО-*d*₆. Химические сдвиги определяли относительно остаточного сигнала растворителя 2.49 м.д. (ДМСО-*d*₅). Спектры ЯМР ¹H соединений I—IV (δ, м.д.): I — 0.80 т (6H, 2ω-CH₃, цепь, *J*=6.6 Гц), 1.13–1.29 м (56H, средняя часть цепи), 1.60–1.72 м (4H, 2α-CH₂, цепь), 3.07 с (12H, CH₃-N, головная группа), 3.80 с (4H, CH₂-N, го-

ловная группа); II — 0.81 т (6H, 2ω-CH₃, цепь, *J*=6.4 Гц), 1.17–1.32 м (56H, средняя часть цепи), 1.61–1.74 м (4H, 2α-CH₂, цепь), 3.20 с (6H, CH₃-N, головная группа), 3.76–3.85 м (8H, CH₂-N, головная группа); III — 0.81 т (6H, 2ω-CH₃, цепь, *J*=6.2 Гц), 1.18–1.30 м (56H, средняя часть цепи), 1.62–1.73 м (4H, 2α-CH₂, цепь), 3.85–3.89 м (12H, CH₂-N, головная группа); IV — 0.79 т (6H, 2ω-CH₃, цепь, *J*=6.8 Гц), 1.12–1.26 м (56H, средняя часть цепи), 1.54–1.68 м (4H, 2α-CH₂, цепь), 3.08 с (12H, CH₃-N, головная группа), 3.26–3.39 м (5H, 2CH₂-N и CHOH, головная группа).

РЕЗЮМЕ. Методом контактної низькочастотної кондуктометрії вивчено агрегаційне поведження димерних (Gemini) катіонних детергентів, синтезованих на основі третинних діамінів, у водяних розчинах при 25 °С. Показано, що конформаційні властивості головної групи цих молекул істотно впливають на їхні критичні концентрації міцелування, температури Крафта та електрохімічні характеристики.

SUMMARY. Aggregative behavior of dimer (Gemini) cationic detergents synthesized on the basis of tertiary diamines were studied in water solutions at 25 °C by method contact low-frequency conductometry. It is shown, that conformational properties of a main group of these molecules rather essentially influence their critical micellization concentration, Krafft temperatures and electrochemical characteristics.

1. Bunton C.A., Robinson L., Chaak J. Stam M.F. // J. Org. Chem. -1971. -36. -P. 2346—2350.
2. Menger F.M., Keiper J.S. // Angew. Chem. Int. Ed. -2000. -39. -P. 1906—1920.
3. Steichen D.S. // Handbook of appl. surface and colloid chemistry / Ed. by K. Holmberg. -New York; Weinheim: Wiley J. and Sons Ltd., 2001. -P. 309—348.
4. Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. Surfactant

- Science Ser. / Ed. R. Zana and J. Xia. -New York; Basel: Marcel Dekker Inc., 2004.
5. Qin-Hui P., Rong-Rong Z., Ge-Li K. et al. // J. Disp. Sci. Tech. -2006. -P. 671—675.
6. Bhattacharya S., Rumar V.P. // J. Org. Chem. -2004. -69. -P. 559—562.
7. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. -М.: Высш. шк., 1975.
8. Zana R., Benraou M., Rueff R. // Langmuir. -1991. -7. -P. 1072—1075.
9. Zhao J, Christian S.D., Fung B.M. // J. Phys. Chem. B. -1998. -102. -P. 7613—7618.
10. Graciani M., Munoz M., Rodriguez A., Moya M.L. // Langmuir. -2005. -21. -P. 3303—3307.
11. Shukla D., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. -2006. -5. -P. 381—390.
12. Справочник химика. -М.;Л.: Химия, 1965. -Т. 3. -С. 709.
13. Sharma K.S., Hassan P.A., Rakshit A.K. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2006. -289. -P. 17—24.

Институт физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 21.12.2009

УДК 547.789.1 + 547.239.1 + 547.859.1

О.В. Кушнір, І.Ф. Цимбал, М.В. Вовк

НОВИЙ СИНТЕТИЧНИЙ ПІДХІД ДО ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ТІАЗОЛО[3,2-*c*]ПІРИМІДИНУ

Циклоконденсацією активованих 4-оксо-2-алкілідентіазолідинів з 1-хлоробензилізоціанатами синтезовано нові функціональні похідні частково гідрованих тіазоло[3,2-*c*]піримідинів.

ВСТУП. Конденсована система тіазоло[3,2-*d*]піримідину на даний час достатньо вивчена [1—5], що значною мірою обумовлено як використанням її похідних у ролі ключових інтермедіатів при отриманні планарного “повністю ароматизованого” тіадіазациклазину [2, 4], так і здатністю інгібувати циклічну фосфородіестеразу [6]. Натомість її структурні аналоги – похідні тіазоло[3,2-*c*]піримідину — практично не досліджені, хоча можуть бути цікавими об'єктами для фармакологічного скринінгу. У літературі [7] є тільки одне повідомлення, в якому описано синтез деяких їх представників конденсацією 4-тіоурацилів з естерами α -бромокарбонових кислот.

Нами розроблено альтернативний варіант одержання такого роду сполук, суть якого зводиться до піримідоанелювання тіазолідинового циклу. В ролі синтез-блоків для цієї цілі запропоновані 1-хлоробензилізоціанати, що, як раніше було встановлено [8—11], можуть виступати еквівалентом азаалільного синтона $[C-N=C]^{2+}$. Як бінуклеофільні реагенти були вибрані похідні тіазолідину з активованою екзоциклічною алкіліденовою групою, що є синтетичним еквівалентом енамінного синтона $[N-C=C]^{2-}$.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. На прикладах взаємодії доступних [12, 13] метил 2-(4-оксо-1,3-тіазолідин-2-іліден)ацетату (I а) та 2,2-диметил-2-оксобутиліден-1,3-тіазолідин-4-ону (I б) із 1-хлоробензилізоціанатами (II а–е) показано, що нагрівання реагентів у розчині дихлорометану впродовж 4—6 год приводить до утворення нових похідних частково гідрованих 5-оксо-7-арил-5Н-[1,3]тіазоло[3,2-*c*]піримідинів (III а–з). Висока селективність процесу є свідченням того, що реакція, найімовірніше, здійснюється через стадію первинного утворення продуктів С-алкілювання [10] з наступним карбамоїлюванням ендациклічного тіазолідинового атома азоту. Окрім цього, особливість перетворення полягає в тому, що на відміну від раніше розглянутих циклоконденсацій за участю енамінного атома азоту, в ньому об'єктом циклізації є низько-нуклеофільний енамідний атом азоту.

Метиленова група в положенні 2 біциклічної системи (III), аналогічно до положення 5 тіазолідин-4-онового циклу [14], проявляє виражені СН-кислотні властивості. З урахуванням того, що для пошуку нових біологічно активних речовин в ряду 4-тіазолідонів ефективною є реакція