

## СИНТЕЗ НОВИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ПОХІДНИХ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЬФОСФАТІВ

© Галаджун Ю.І., Борзенков М.М., Гевусь О.І., 2012

Реакціями монометилових етерів полетиленгліколю різних молекулярних мас з фосфору (V) оксохлоридом або з фосфор (V) оксидом одержано відповідні фосфатні похідні. Синтезовано малеїнатний мономер з кінцевою фосфатною групою у гідрофільній частині молекули. Показано, що синтезовані сполуки є типовими поверхнево-активними речовинами, які знижують поверхневий натяг на межі водний розчин – повітря.

**Ключові слова:** поверхнева активність, фосфати, поверхнево-активні мономери.

The interaction of polyethylene glycole monomethyl eters of different molecular weights with phosphoryl chloride or with phosphorus (V) oxide has led to formation of corresponding polyethylene glycole monomethyl eters phosphates. Maleic monomer with terminated phosphate group has been synthesized. The obtained compounds exhibit surface active properties, reducing a surface tension at the air–water solution interface.

**Keywords:** surface tension, phosphate, surface active monomers.

### Постановка проблеми

Одним із важливих завдань одержання наноматеріалів колоїдної будови є вирішення проблеми їх стабілізації. Цього досягають іммобілізацією на поверхні наночастинок поверхнево-активних речовин та олігомерів різної будови, які забезпечують їх стеричну та електростатичну стабілізацію. Ефективними стабілізаторами водних колоїдів є поліетиленгліколі високої молекулярної маси, які здатні за допомогою кінцевих реакційноздатних функцій хемосорбуватись на поверхні частинок. Також сьогодні значну увагу приділяють методам синтезу поверхнево-активних речовин, зокрема мономерів з кінцевими фосфатними групами. Такі мономери знайшли широке використання для одержання поверхнево-активних полімерів біомедичного призначення.

### Аналіз останніх досліджень та публікацій

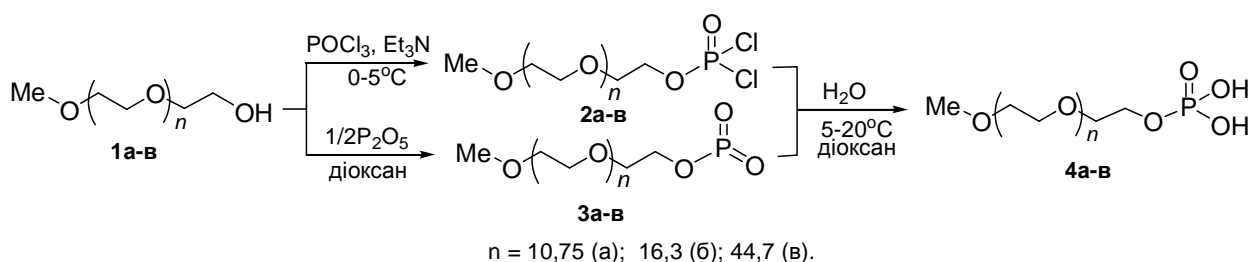
Значну увагу приділяють синтезу ПАРмерів, які є аналогами або похідними природних фосфогліцеринів – типових структурних ліпідів біологічних мембран [1]. Синтезовано і досліджено колоїдні властивості моно-, діалкіл(арил) фосфатних етоксилатів [2]. Було одержано новий, стійкий до гідролізу 2-( $\omega$ -фосфоноокси-2-оксоалкіл) акрилат і досліджено його полімеризаційну здатність [3]. О. Сенхаж і співробітники синтезували новий поверхнево-активний фосфатний мономер метакрилатного типу на основі ундецил-10-еніл ацетату і діалкілгідроген фосфату [4]. Досліджено його колоїдні властивості і радикальну полімеризацію з іншими комерційними мономерами.

**Мета роботи.** Метою роботи є синтез фосфатовмісних поліетиленгліколів різної молекулярної маси та мономерів, що містять кінцеву фосфатну групу і дослідження їх колоїдних властивостей.

### Обговорення результатів

Як вихідні речовини використовували монометилкові етери поліетиленгліколів (ММЕ ПЕГ) різних молекулярних мас: 550 г/моль, 750 г/моль, 2000 г/моль відповідно.

Монометилкові етери поліетиленгліколів з кінцевими фосфатними групами отримували взаємодією зазначених етерів з фосфор (V) оксохлоридом або з фосфор (V) оксидом:



Реакції етерів з  $\text{POCl}_3$  проводили у дві стадії. Взаємодією ММЕ ПЕГ з  $\text{POCl}_3$  отримували проміжні сполуки **2а-в**. Реакцію проводили при мольному співвідношенні реагентів 1:5 і в присутності триетиламіну як акцептора  $\text{HCl}$  при  $0-5^\circ\text{C}$  у дихлорометані. Гідролізом проміжних продуктів **2а-2в** отримували цільові фосфати **4а-в**. Гідроліз проводили у діоксані при кімнатній температурі. Через часткову розчинність триетиламоній гідрохлориду у дихлорометані для повного виділення його з реакційної суміші необхідні додаткові операції, пов'язані з висаджуванням його з реакційної маси і подальшим фільтруванням, і відгонкою розчинників. Тому надалі на всіх стадіях як розчинник використовували діоксан. Вихід цільових фосфатів становив 80–96 %.

Взаємодією ММЕ ПЕГ з  $\text{P}_2\text{O}_5$  проводили при стехіометричному співвідношенні реагентів при  $5-10^\circ\text{C}$  у діоксані. Гідроліз **3а-в** проводили аналогічно як і у випадку використання  $\text{POCl}_3$ . Характеристики синтезованих сполук наведені у таблиці 1:

Таблиця 1

Характеристики монометилкових етерів ПЕГ з фосфатними групами

Сполука	Вихід, %	Обчислено/Знайдено			Формула
		КЧ	С, %	Н, %	
4а	94,4	178,1/169,5	46,76/45,51	8,27/8,02	$\text{C}_{24,6}\text{H}_{52,1}\text{O}_{15,3}\text{P}$
4а*	96,0	178,1/167,1	46,76/45,18	8,27/8,42	$\text{C}_{24,6}\text{H}_{52,1}\text{O}_{15,3}\text{P}$
4б	90,0	135,18/129,2	48,63/47,87	8,47/8,77	$\text{C}_{33,6}\text{H}_{70,3}\text{O}_{20,3}\text{P}$
4в	83,8	53,94/48,6	52,18/51,95	8,84/8,13	$\text{C}_{90,5}\text{H}_{183,9}\text{O}_{48,73}\text{P}$

\* продукт, отриманий за методикою В



Рис. 1. ІЧ спектр монометилкового етеру поліетиленглікольфосфату **4б**

Було синтезовано мономер, що містить термінальну фосфатну групу у гідрофільній частині молекули. Як модельний об'єкт було використано синтезований раніше малеїнатний мономер, що містить алкільну і поліетиленгліколову складові [5]. Взаємодію зазначеного мономера з фосфор (V) оксохлоридом або з фосфор (V) оксидом проводили аналогічно до попередніх випадків.

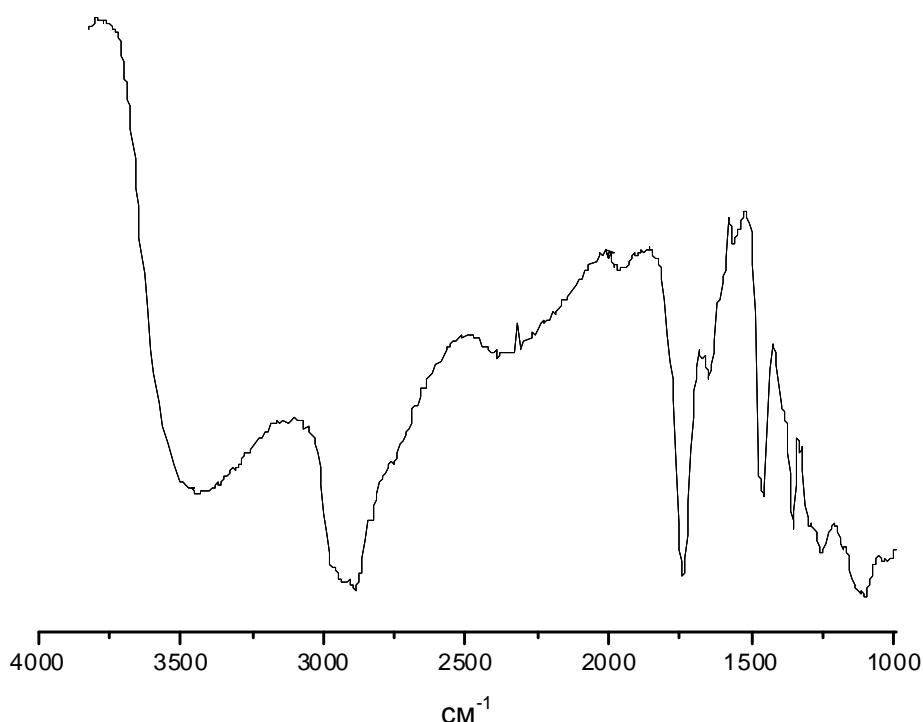
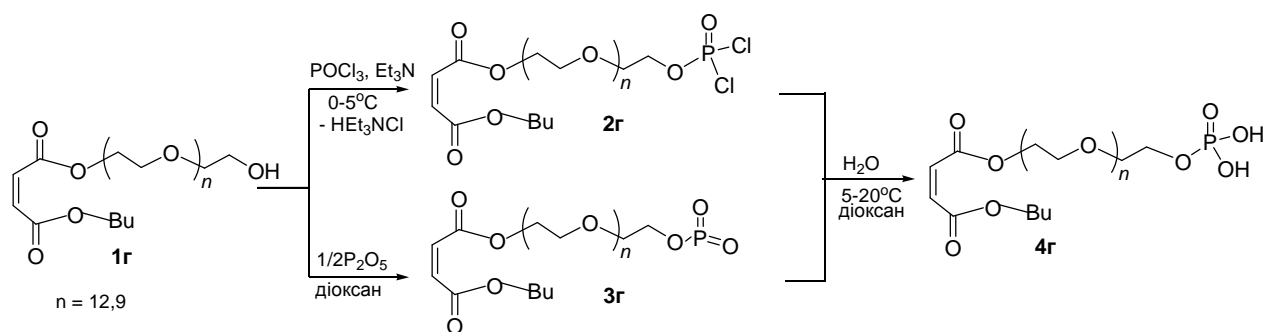


Рис. 2. ІЧ спектр мономера (4r)

Будову синтезованого мономера було підтверджено даними ІЧ спектроскопії, елементного та функціонального аналізів.

З метою дослідження колоїдних властивостей отриманих сполук було виміряно поверхневий натяг їх водних розчинів. Поверхневий натяг водних розчинів отриманих сполук вимірювали за методом Ребіндера (вимірювання максимального тиску в газовій бульбашці) [6]. Усі досліджувані сполуки, як і слід було очікувати, проявляють поверхнево-активні властивості, знижуючи поверхневий натяг на межі водний розчин речовини–повітря. Завдяки наявності довгих поліетиленгліколових ланцюгів синтезовані сполуки добре розчиняються у воді. Як видно із наведених нижче рисунків, величина поверхневого натягу зменшується лінійно із зростанням концентрацій розчинів. Лінійний вигляд ізотерм поверхневого натягу можна пояснити наявністю у молекулах речовин гідрофільних поліетиленгліколової ланки і фосфатних груп.

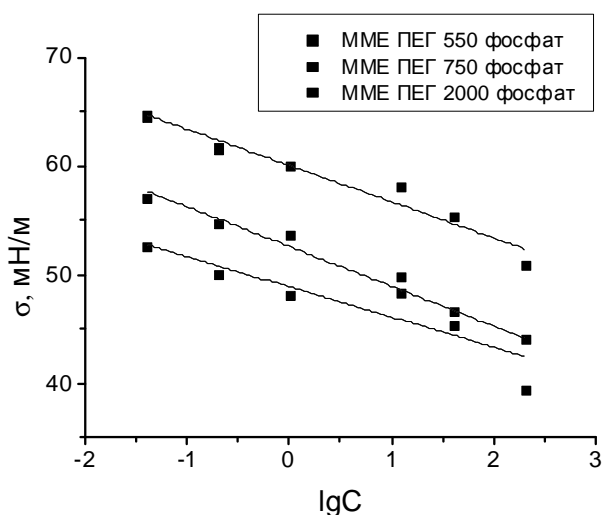


Рис. 3. Ізотерма поверхневого натягу сполук 4а-в

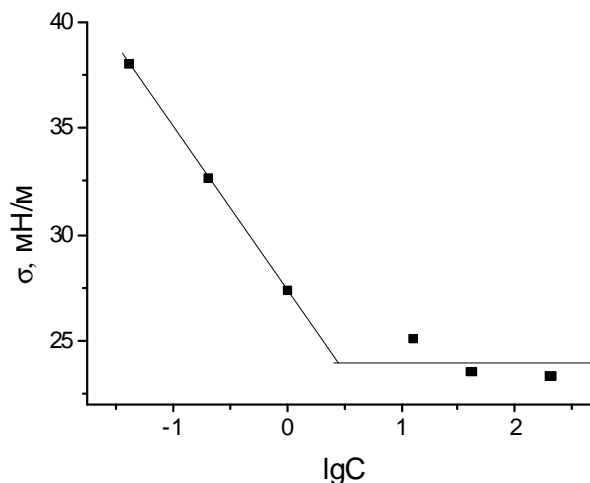


Рис. 4. Ізотерма поверхневого натягу мономеру 4z

## Експериментальна частина

### Вихідні речовини

Триетиламін (ТЕА) кваліфікації “ч” додатково очищували перегонкою. Використовували фосфор (V) оксихлорид, фосфор (V) оксид кваліфікації “х.ч”, а монометилові етери поліетиленгліколю із середніми молекулярними масами 550 г/моль, 750 г/моль та 2000 г/моль – фірми “Aldrich”. Розчинники (дихлорометан, діоксан, гексан, бензен) очищували згідно з методиками [7].

### Методи аналізу

Кислотне число визначали потенціометричним титруванням 0,1 N розчином гідроксиду натрію у спиртовому середовищі [8]. ІЧ-спектри визначали на спектрофотометрі “Specord M80” у тонкій плівці.

### Методики синтезу

Синтези поверхнево-активних фосфатів на основі монометилових етерів ПЕГ із середніми молекулярними масами 550 г/моль, 750 г/моль та 2000 г/моль проводили згідно з методиками А, Б, В.

**Методика А.** До 1,53 г (0,01 моль)  $\text{POCl}_3$  при температурі 0–5<sup>0</sup>С додавали по краплях при перемішуванні 2,75 г (0,005 моль) монометилового етеру ПЕГ-550 і 1,04 мл (0,0075 моль) ТЕА у 20 мл дихлорометану. Реакційну суміш перемішували 3 години при 0–5<sup>0</sup>С, доводили до кімнатної температури і ще перемішували близько 3 годин. Після відгонки розчинника і надлишку  $\text{POCl}_3$ , одержану суміш розчинили в 20 мл бензену і 2 мл гексану і відфільтрували триетиламоній гідрохлорид. Після відгонки розчинника залишок розчиняли у діоксані і додавали 3 мл (0,167 моль) води. Після відгонки розчинника і води отримували 2,97 г (94,4 %) у перерахунку на цільову сполуку.

**Методика Б.** До 3,37 г (0,022 моль)  $\text{POCl}_3$  у 10 мл діоксану при 0–5<sup>0</sup>С і перемішуванні додавали по краплях 2,5 г (0,0045 моль) монометилового етеру ПЕГ-550 і 0,68г (0,00675 моль) ТЕА у 10 мл діоксану, і перемішували 2 години при 0–5<sup>0</sup>С. Після фільтрування осаду і відгонки надлишку  $\text{POCl}_3$  додавали 15 мл діоксану і 1 мл (0,056 моль) води. Після відгонки розчинника і води отримували 2,65 г (93,4 %) в перерахунку на чистий продукт.

**Методика В.** До 1 г (0,0018 моль) монометилового етеру ПЕГ-550 додавали 0,25 г (0,0018 моль)  $\text{P}_2\text{O}_5$  та 1мл діоксану і перемішували 5 год при 10<sup>0</sup>С. Гідроліз проводили додаванням 0,2 мл (0,011 моль) води. Отримували 1,09 г (96,0 %) у перерахунку на цільову сполуку.

Синтези поверхнево-активних фосфатів на основі ММЕ ПЕГ-750 та 2000 проводили за аналогічними методами.

**Мономер 1г** синтезували згідно з методикою [5].

**Мономер 4г** отримували за аналогічними методиками як і у випадку монометилових етерів ПЕГ (Методика Б і В). Вихід складав за методикою Б: 96%, за методикою В: 85 %.

## Висновок

Встановлено, що реакції монометилітових естерів поліетиленгліколю з фосфору (V) оксихлоридом або з фосфор (V) оксидом призводять до утворення відповідних фосфатних похідних. На основі малеїнатного мономера, що містить поліетиленгліколевий фрагмент, було отримано відповідний мономер з кінцевою фосфатною групою. Отримані сполуки є типовими поверхнево-активними речовинами, знижуючи поверхневий натяг на межі водний розчин-повітря.

1. Fendler J.H. *Characterization and Applications of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host-Guest Systems and Polyions.* // *Membrane Mimetic Chemistry: Wiley.* – New York, 1982.  
2. Birdi K.S. *Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces.* // *Plenum Press, London., 1989.*  
3. Senhoji O., Robin S.S., Achchoubi M. *Macromolecular Chemistry and Physics V205 issue 8. 1039-5250, 2004.*  
4. Beilstein J. *Org. Chem.* – 2010. – Vol. 6. – P. 766–772. 5. Козут А.М. Синтез і властивості поверхнево-активних мономерів і пероксидів: Дис. ... канд. хім. наук. – Львів, 2006. 6. Абрамзон А., Зайченко Л. *Поверхностно-активные вещества.* – Ленинград: Химия, 1988. 7. Вайсберг А., Проскауер Е. *Органические растворители.* – М.: Иностранная литература, 1958. 8. Сиггва С., Ханна Дж.Г. *Количественный органический анализ по функциональным группам.* – М.: Химия, 1983.

УДК 548.736: 546.571: 546.183

Н.Ф. Салівон, Т.П. Ленківська

Національний лісотехнічний університет України

## КАТІОН АЛІЛТРИФЕНІЛФОСФОНІУ ЯК ТЕКТОН ДЛЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ІНЖЕНЕРІЇ

© Салівон Н.Ф., Ленківська Т.П., 2012

**Катіон алілтрифенілфосфонію, незважаючи на обмежену конформаційну гнучкість, володіє значною структурною лабільністю, що відкриває можливості для використання його як тектону для створення нековалентно зв'язаних кристалічних архітектур.**

**Ключові слова:** алілтрифенілфосфоній, багатократна феніл-фенільна взаємодія, тектон, кристалічна інженерія.

**Despite of the low conformational flexibility of allyltriphenylphosphonium cations, they possess high structural lability. This enables to use allyltriphenylphosphonium cations as tectons for the construction of noncovalent bonded crystal architectures.**

**Keywords:** allyltriphenylphosphonium, phenyl embrace, tecton, crystal engineering.

### Постановка проблеми

Кристалічна інженерія – один із напрямків супрамолекулярної хімії, у межах якого раціональний підбір молекулярних компонентів та використання особливостей взаємодії між ними дає змогу цілеспрямовано створювати кристалічні структури із заданими властивостями. Дослідження можливостей щодо синтезу нових структур передбачає аналіз та інтерпретацію вже отриманих сьогодні даних. Взаємозв'язок: гнучкість тектону – загальна структура на прикладі катіону алілтрифенілфосфонію є основним завданням цієї роботи.

### Аналіз останніх досліджень та публікацій

Традиційно серед міжмолекулярних нековалентних взаємодій лише водневі зв'язки розглядаються як ключові взаємодії в супрамолекулярній хімії, а відтак і в кристалічній інженерії, з огляду як на їх високу міцність (до 120 кДж/моль), так і відчутну напрямленість зв'язку [1]. Разом з