

## **СИНТЕЗ МОНОМЕРНИХ ТА ДИМЕРНИХ ПАР, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ОКСИМНИМИ ФРАГМЕНТАМИ**

**Шумейко О.Є.<sup>1,2</sup>, Капітанов І.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ дослідження нуклеофільних реакцій, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, лабораторія хімії стабільних карбенів, м. Київ, Україна, e-mail: ashumeiko@ukr.net

---

Розроблено методи синтезу серії мономерних і димерних поверхнево-активних сполук, функціоналізованих оксимною групою з використанням алкільних радикалів різного ступеня розгалуженості в якості замісників при атомі азоту головної групи, а також як спейсерів при утворенні димерних продуктів. Отримано ряд супрамолекулярних систем, які відрізняються фізико-хімічними властивостями та реакційною здатністю. Наведено нові методи отримання ряду проміжних продуктів з використанням умов трансфазного каталізу - тверда фаза - рідина. Вдосконалено методи отримання ПАР на основі імідазолу, піридину, аліфатичних амінів, як для мономерних, так і для димерних структур. Склад, структура та чистота отриманих сполук було підтверджено даними ЯМР-спектроскопії, тонкошарової хроматографії та елементного аналізу. Отримані дані свідчать про перспективність обраного шляху структурної модифікації ПАР, функціоналізованих оксимною групою, це створює напрямок подальшого дизайну подібних мікрогетерогенних систем.

---

**Ключові слова:** мономерні та димерні ПАР, оксими, функціоналізація, методи трансфазного каталізу, мікрогетерогенні системи.

## **SYNTHESIS OF MONOMERIC AND DIMERIC SURFACTANTS FUNCTIONALIZED BY OXIME FRAGMENTS**

**Shumeiko A.E.<sup>1,2</sup>, Kapitanov I.B.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of Nucleophilic Reactions Research, Kyiv, Ukraine, e-mail: ashumeiko@ukr.net

<sup>2</sup>Institute of Organic Chemistry of the NAS of Ukraine, Laboratory of Chemistry of Stable Carbenes, Kyiv, Ukraine, e-mail: ashumeiko@ukr.net

---

**Methods for the synthesis of a series of monomeric and dimeric surfactants functionalized by an oxime group using alkyl radicals of varying degrees of branching as substituents at the nitrogen atom of the parent group and as spacers in the formation of dimeric products have been developed. A number of supramolecular systems have been obtained, which differ in physicochemical properties and reactivity. New methods of obtaining a number of intermediates using the conditions of interfacial catalysis - solid phase - liquid are presented. Improved methods of obtaining surfactants based on imidazole, pyridine, aliphatic amines, both for monomeric and dimeric structures. The composition, structure and purity of the compounds obtained were confirmed by NMR spectroscopy, thin layer chromatography and elemental analysis. The obtained data indicate the prospect of the selected path of structural modification of surfactants functionalized by the oxime group, and give direction for the further design of such microheterogeneous systems.**

---

**Keywords:** monomeric and dimeric surfactants, oximes, functionalization, methods of transphase catalysis, microheterogenic systems.

В останні десятиліття, попит на синтез та дослідження реакційної здатності поверхнево-активних речовин, функціоналізованих нуклеофільним фрагментом, викликано цілим рядом обставин. По-перше, мікрогетерогенні системи на основі функціональних детергентів у певній мірі моделюють дію ферментів, що дає можливість на більш простих системах вивчати деякі закономірності ферментативного каталізу. Ансамблі функціоналізованих амфіфільних молекул знаходять широке застосування в біотехнології, медицині, генетиці, фармакології, каталізі, синтезі наноматеріалів і ін. [1-5].

**Мета дослідження:** розробити системи на основі функціоналізованих ПАР для ефективного розщеплення ацилвмісних субстратів та сольобілізації гідрофобних молекул, а також створення низки поценційно біорозкладаємих іонних рідин.

#### **Матеріали і методи дослідження.**

Матеріали – функціоналізовані ПАР; методи дослідження – УФ-спектоскопія; потенціометрія; динамічне розсіювання світла; тензіометрія; методи ІЧ, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ ; елементний аналіз; загальні прийоми синтетичної та препаративної хімії.

## Результати дослідження.

Було синтезовано мономерні та димерні ПАР, у головну групу яких входить імідазольне (I, IV), піридинієве (II) і тетраалкіламонієве ядро (III, V), функціоналізоване ковалентно пов'язаної оксиматною групою, а також їх метильні аналоги (рис. 1).

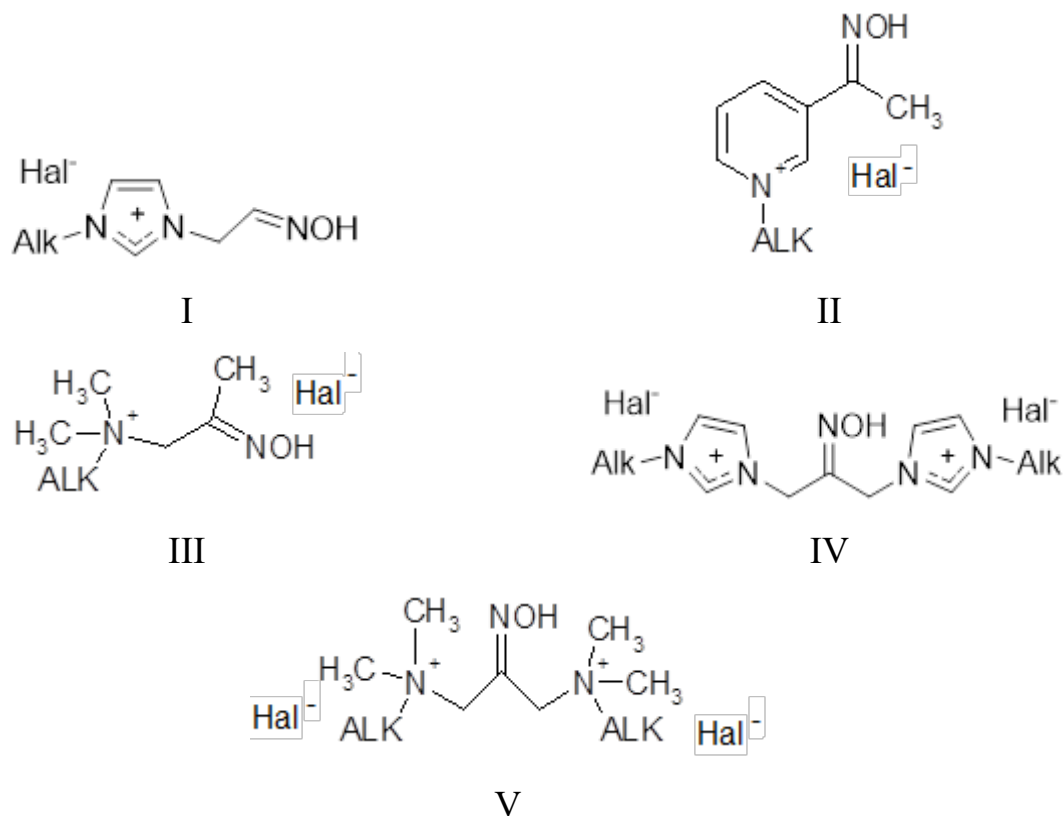


Рисунок 1. Синтезовані мономерні та димерні ПАР: Alk = CH<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>. Hal = Cl, Br, I.

Синтез продуктів I-V здійснювали за розробленими нами методиками і з урахуванням літературних даних [6-10]. Склад, структура і чистота отриманих сполук було підтверджено даними ЯМР-спектроскопії, тонкошарової хроматографії і елементного аналізу. ЯМР-спектри записували на приладі BRUKER Avance II 400 (400 МГц), в якості внутрішнього стандарту використовували ТМС. Хроматографію в тонкому шарі силікагелю виконували на пластинах Merck SilicaGel 60 F254 (елюент хлороформ:метанол = 10:1).

Методи синтезу ключових напівпродуктів було вдосконалено, перш за все, для реакції алкілування імідазолу, з використанням умов трансфазного каталізу тверда фаза-рідина. Такий метод, із застосуванням системи гідроксид калію-ацетон, дозволив звести до мінімуму утворення побічних продуктів квартенізації другого атома азоту гетероциклу, істотно спростити їх очищення і підвищити вихід цільового продукту. Нижче наведено короткий опис їх синтезу.

1-Додецилімідазол. До розчину 0.06 моль імідазолу в 60 мл сухого ацетону додавали 0.06 моль 1-бромдодекана і 0.07 моль ретельно розтертого гідроксиду калію. Потім суміш кип'ятили 8 годин, ацетон упаривали, залишок переганяли в вакуумі (0.5-0.8 мм рт. ст.). Вихід 92%, Т.кип. 165-170°C.

1-Гексадецилімідазол. Суміш 1.76 моль імідазолу і 0.71 моль цетилброміду в 350 мл метанолу кип'ятили протягом 40 годин, розчинник відганяли, залишок промивали водою, сушили бензолом. Після видалення бензолу, продукт двічі переганяли в вакуумі. Вихід 31%, Т.кип. 243-250°C.

1,3-Дихлорацетоксим. Суміш 0.05 моль 1,3-дихлорацетону, 0.1 моль гідрохлориду гідроксиламіну, 25 мл етанолу і 2,5 мл води кип'ятили протягом 8 годин. Після охолодження, суміш виливали в 50 мл води і екстрагували продукт, що утворився, хлористим метиленом. Вихід 62%,  $n_D^{30} = 1.5041$ .

Диметил-2-(гідроксиімінопропіл)амін. Розчин 0.09 моль 1-хлорацетоксиму в 20 мл етанолу і 50 мл 40% водного розчину диметиламіна нагрівали в герметично закритій посудині при 60°C протягом 24 годин. Після охолодження, реакційну масу двічі екстрагували діетиловим ефіром. Об'єднані ефірні витяжки сушили сульфатом натрію, після чого ефір видаляли, а залишок кристалізували з метанолу. Вихід 57%, Т пл. 98-99°C.

1-метил-2-(гідроксиімінометил)імідазол. Розчин 0.055 моль гідроксиду калію в 10 мл метанолу додавали до суспензії 0.055 моль гідрохлориду гідроксиламіну в 10 мл гарячого метанолу. Суміш перемішували 40 хв. і фільтрували. До отриманого розчину додавали розчин 0.05 моль 1-метил-2-

імідазолкарбоксальдегіда в 10 мл метанолу та витримували 4 години при кімнатній температурі, після чого розчинник видаляли досуха, залишок кристалізували з ізопропанолу. Вихід 85%, Т. пл. 154-155°C.

Отримання функціоналізованих оксимною групою імідазолієвих ПАР (I) проводили шляхом взаємодії різних алкілімідазолів з хлорацетальдоксимом в ацетонітрилі або ацетоні. В інших випадках, використовували хлорацетон, за допомогою якого проводили алкілування одного з атомів азоту гетероциклу, а потім проводили реакцію оксогрупи з гідроксиламіном, отримуючи відповідні цільові продукти [11; 12] (рис. 2).

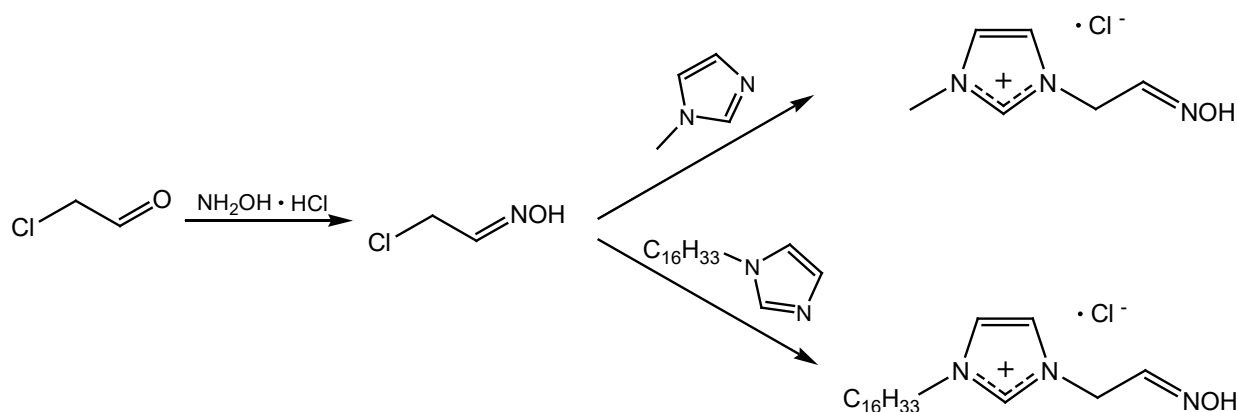


Рисунок 2. Синтез імідазолієвих ПАР.

Синтез гідроксиминоалкілпіридинів (II) проводили наступним чином. Розчин гідроксиламіну в метанолі (1.1-кратний молярний надлишок), який був приготований з гідрохлориду гідроксиламіну і метилату натрію, додавали до розчину відповідного оксозаміщеного піридину в метанолі. Реакційну суміш витримували протягом 30 годин при кімнатній температурі, після цього розчинник випаровували, а отриманий осад кристалізували з бензолу (рис. 3).

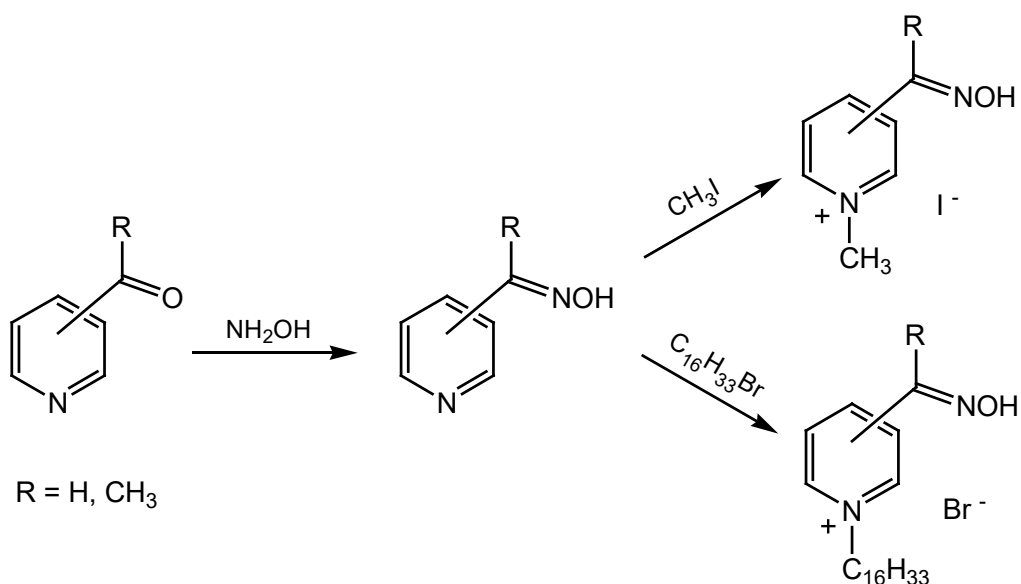


Рисунок 3. Синтез гідроксиіміноалкілпіридинів.

Синтез тетраалкіламонієвих ПАР загальної формули III проводили взаємодією 1-диметил-2-(оксиімінопропіл)аміну (див. вище опис методів отримання ключових напівпродуктів) з галоїдними алкілами (рис. 4):

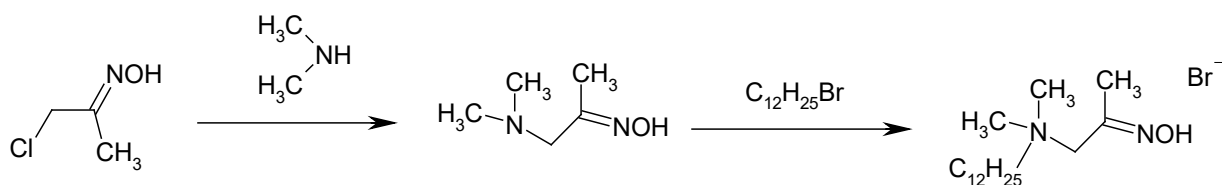


Рисунок 4. Синтез тетраалкіламонієвих ПАР.

Спочатку, при отриманні 1-диметил-1-додецил-2-(гідроксиімінопропіл)амоній броміду виходили з 1-хлорацетоксиму і 1,1-диметил-1-додециламіну, але виділити цільовий продукт з необхідною чистотою не вдалося. Тому було обрано інший шлях синтезу, пов'язано з послідовним алкілуванням 1-хлорацетоксиму диметиламіном і додецилбромідом. Також виявилася невдалою і спроба застосувати зазначений спосіб для отримання 1,1'-(2-гідроксиіміно)пропан-1,1'-біс-диметилдодецил діамоній дихлориду. За даними ПМР-спектроскопії, було

виділено суміш продуктів різної будови. Тому, було використано метод взаємодії 1,3-дихлорацетоксиму з 1,1-диметил-1-додециламіном, що дало позитивний результат [13].

Синтез димеризованих функціоналізованих ПАР на основі імідазолу (IV) проводили шляхом взаємодії дихлорацетоксиму, попередньо отриманого з дихлорацетону і гідроксиламіну, з подвійною мольною кількістю алкілімідазолу, відповідно до наведеної нижче схеми рисунку 5.

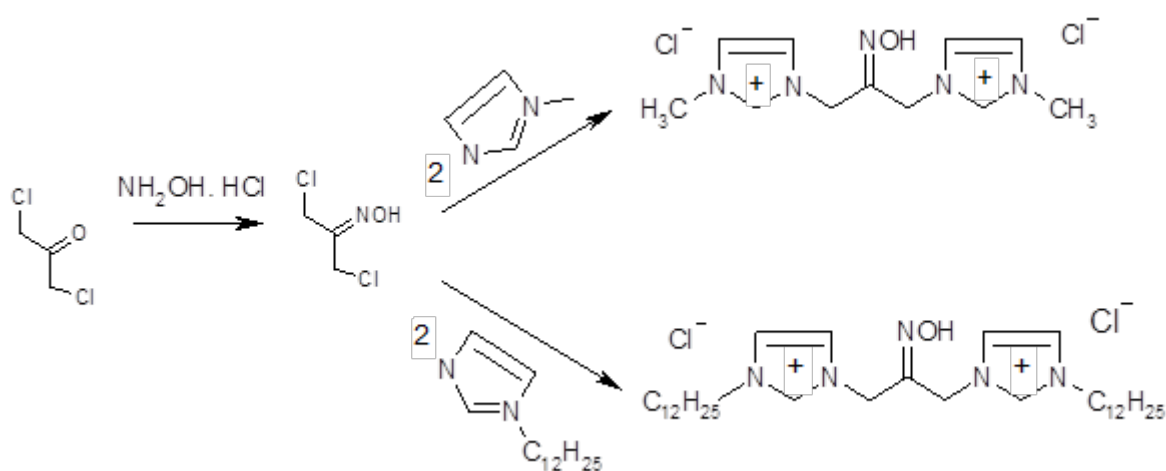


Рисунок 5. Синтез димеризованих функціоналізованих ПАР на основі імідазолу.

Димерні ПАР на основі тетраалкіламонію (V) отримували [13] шляхом взаємодії 1,3-дихлорацетоксиму з подвійним мольним надлишком 1,1-диметилалкіламіну в спирті, відповідно до наведеної нижче схеми на рисунку 6.

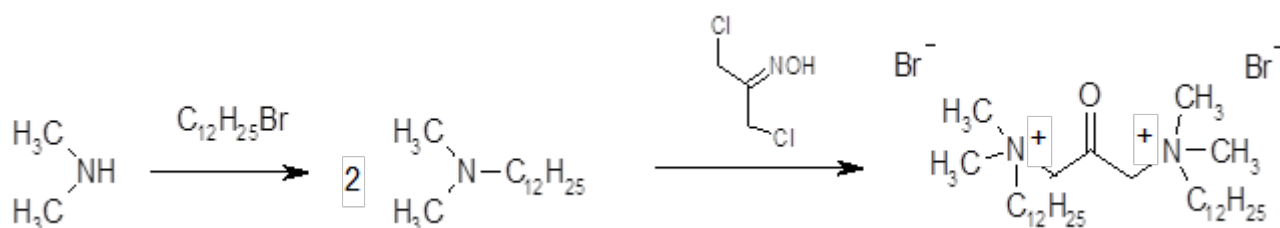


Рисунок 6. Димерні ПАР на основі тетраалкіламонію.

## **Висновки.**

1. Експериментальні дані по синтезу різних за структурою функціоналізованих оксимною групою ПАР, дають можливість отримувати цілу серію мономерних і димеризованих продуктів, що розрізняються природою головної групи, розгалуженістю алкільних замісників і типом противоіону.

2. Це дозволяє створювати цілий спектр супрамолекулярних систем, що володіють різними фізико-хімічними властивостями і реакційною здатністю.

3. Отримані результати свідчать про перспективність обраного шляху структурної модифікації ПАР, функціоналізованих оксимною групою, і дають напрямок подальшого дизайну подібних мікрогетерогенних систем.

## **Список літератури.**

1. Bunton C. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism // *Adv. Coll. Int. Sci.* - 2006. - Vol. 123. - P. 333 – 343.
2. Popov A. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants // *Pure Appl. Chem.* -2008. –Vol. 80, № 7. - P. 1381–1397.
3. Rico-Lattes I., Perez E., Franceschi-Messant S. Organized molecular systems as reaction media // *C. R. Chimie.* -2011. –Vol.14, № 7. - P. 700 – 715.
4. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates. / Singh N., Karpichev Y., Tiwari A., Kuca K., Ghosh K. // *J. Mol. Liq.* -2015. –Vol. 208. - P. 237 – 252.
5. Zakharova L., Kashapov R., Pashirova T. Self-assembly strategy for the design of soft nanocontainers with controlled properties // *Mendeleev Commun.* -2016. –Vol. 26, № 6. - P. 457–468.
6. Zana R., Xia J. *Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior and applications.* - New York : Marcel Dekker, 2004.



7. Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length / Ao M., Huang P., Xu G., Yang X. // *Colloid. Polymer. Sci.* - 2009. –Vol. 287, № 4. - P. 395-402.
8. Wettig S., Novak P., Verrall R. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution // *Langmuir*. -2002. –Vol. 18, № 5. –P. 5354-5359.
9. Ao M., Xu G., Zhu Y. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants // *J. Colloid. Interface. Sci.* - 2008. –Vol. 326, № 2. - P. 490-495.
10. Y. Sadovsky Peroxyhydrolysis of 4-nitrophenylethylphosphate in micellar systems based on imidazolium dimeric surfactants / Sadovsky Y., Solomoychenko T., Turovskaya M., Kapitanov I., Piskunova J., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. // *Teor. and experim. chem.* -2012. – Vol. 48, № 2. - P. 112-118.
11. I. Belousova Hydrophobicity of Functional Detergents on Micellar Effects in Ecotoxicant Splitting Reactions / Belousova I., Kapitanov I., Shumeiko A., Anikeev A., Turovskaya M., Zubareva T., Panchenko B., Prokop'eva T., Popov A. // *Teor. and experim. chem.* -2010. –Vol. 46, № 4. -P. 218-224.
12. I. Kapitanov Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the cleavage of 4-nitrophenolic esters of phosphorus and sulfur acids. I. Reactivity of a hydroxyimine derivative of an imidazolium dimeric surfactant / Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. // *Russ. J. Org. Chem.* -2013. –Vol. 49, No. 9. P. 1308-1316.
13. T. Prokop'eva Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the process of the splitting of 4-nitrophenyl esters of phosphorus and sulfur acids. III. Reactivity of somicellar systems based on functionalized tetraalkylammonium and imidazolium surfactants / Prokop'eva T., Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Turovskaya M., Razumova N., Popov A. // *Russ. J. Org. Chem.* -2015. Vol. 51, № 8. - P. 1105-1112.