

С.Л. Хилько АДСОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНІЙ БРОМІДУ НА МЕЖІ РОЗПОДІЛУ РІДИНА-ГАЗ

Методом кільця Дю Нуї вивчені адсорбційні характеристики цетилтриметиламмоній броміду (ЦТАБ) на межі розподілу рідина-газ і вплив на них добавок сильних електролітів. Встановлено, що перерахунок величин концентрації ЦТАБ на середню активність іонів в розчині дозволяє враховувати вплив добавок сильних електролітів і отримувати збігаєні з літературними дані для сумішей ПАВ-електроліт.

Ключові слова: цетилтриметиламмоній бромід, поверхневий натяг, адсорбція, добавки електролітів, рН середовища.

S.L.Khil'ko ADSORPTION CHARACTERISTICS OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE AT THE INTERFACE LIQUID-GAS

Electrolyte additives and pH can control colloid-chemical properties of solutions of surface-active agents (surfactants) - their behavior in different phase interfaces and regulatory properties of the surfactant in dispersed systems.

Were studied adsorption characteristics of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) at the liquid-gas and the effects of additives of strong electrolytes.

Dynamic surface tension of aqueous solutions of CTAB was measured by Du Nui method (Tensiometer TE-1, Lauda, Germany) at $(20 \pm 0.1)^\circ$. Received the experimental dependences of the surface tension of aqueous solutions of CTAB on time.

The experimental dependence of the equilibrium surface tension on the concentration of CTAB and the mean activity of the ions were treated using a theoretical model of Frumkin. The experimental dependences of the equilibrium surface tension of solutions of CTAB on the average activity of the ions are in good agreement with literature data.

In this connection, the translation of the concentration of CTAB on the average activity of the ions in the solution takes into account the effect of the addition of strong electrolytes and achieve comparable with published data for mixtures of surfactant-electrolyte.

Keywords: cetyltrimethylammonium bromide, surface tension, adsorption, electrolytes additives, pH.

Хилько Светлана Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: sv-hilko@eandex.ru.

УДК 547.63:547.7:547.8

А.О. Савсуненко, Ю.А. Широководова, Е.А. Карпичев, канд.хим.наук, ст.науч. сотр., **А.Ф.Попов**, акад. НАН Украины (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины г. Донецк, Украина), **Ю. Матондо**, асоц. проф., **И. Рико-Латт**, проф., **А.Латт**, проф. (Лаборатория IMRCP - Университет Поля Сабатье, г. Тулуза, Франция)

АЛКИЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПИРИДИН-3-БОРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Получена и охарактеризована супрамолекулярная структура – пентадекамер пиридин-3-бороновой кислоты. Изучено его строение, устойчивость и способность к образованию N-алкилпроизводных. Избирательное алкилирование пентадекамера йодакканами приводит к образованию нового типа амфифилов — моно- и триалкилзамещенных бороксинов пиридин-3-бороновой кислоты, а в случае 1,10-дийоддекана и 1,2-бис(2-йодэтокси)этана позволяет получить димерные структуры – прекурсоры ковалентных органических каркасов

Ключевые слова: пиридин-3-бороновая кислота, бороксин, алкилирование, ковалентные органические каркасы.

Разработка физико-химических основ создания новых органических материалов представляет собой одну из важнейших проблем, стоящих перед современной наукой. В последние годы импульс в создании таких материалов был задан успехами в синтезе и исследовании ковалентных органических каркасов (от англ. *covalent-organic framework*, COF). Быстрый рост числа публикаций, посвященных этому типу соединений, непосредственно связан с поиском нанопористых материалов, которые могут найти применение в решении целого ряда научно-технологических проблем, таких как хранение и разделение газов, создание супергидрофобных материалов, в катализе, оптоэлектронике и системах хранения энергии. Способы создания пористых материалов известны давно, однако именно в органических каркасах, построенных по блочному принципу (т.н. «органических цеолитах»), существует возможность достичь наноразмерных пор равномерных размеров [1].

Первым описанным в литературе классом ковалентных органических каркасов были металлорганические каркасы (MOF), которые состоят из полиатомных неорганических металлсодержащих кластеров и органических линкеров [2]. В 2005 году Ягхи и сотрудники впервые продемонстрировали возможность использования топологического дизайна COF при помощи исключительно органических соединений [3]. Эта работа стала вехой в развитии теории COF и открыла перспективы создания пористых материалов с настраиваемой структурой пор, исходя из низкомолекулярных органических соединений. COF состоят из легких элементов, связанных ковалентными связями, имеют низкую плотность, высокую химическую стабильность и прогнозируемость строения, включая размеры формирующихся пор. Среди ковалентных органических каркасов можно выделить два подкласса – двумерные (2D) COF и трехмерные (3D) COF. Мономеры, входящие в состав 2D каркасов, являются плоскими и образуют каркас за счет стекинговых взаимодействий. Это приводит к проявлению необычных свойств в процессах переноса заряда вдоль планарной структуры, что позволяет создавать на их основе новые материалы для оптоэлектроники и фотовольтаики. Напротив, 3D COF характеризуются большой удельной поверхностью (до $4000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и низкой плотностью ($< 0,17 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Эти свойства ставят 3D COF в один ряд с наиболее перспективными материалами для хранения газов, в том числе для создания топливных элементов.

Существует ряд требований при выборе каркаса для создания COF [1]: а) реакция образования COF должна быть обратимой и не приводить к необратимому образованию побочных продуктов и б) геометрия билдинг-блока должна быть ненапряженной и сохраняться в COF. Эти условия необходимы необходимо для того, чтобы смесь мономеров и олигомеров сформировала правильную сеть в условиях термодинамического контроля. Одним из типов взаимодействия, соответствующих заданным критериям, является образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму между трехкоординатным бором и азотом, содержащим неподелённую пару электронов. Этот принцип в настоящее время используется в подавляющем большинстве борсодержащих COF [1, 2].

Пиридин-3-бороновая кислота содержит в своей структуре оба реакционных центра, необходимых для образования супрамолекулярных агрегатов, что делает ее привлекательным строительным блоком в создании ковалентных органических каркасов [5]. На основе пиридин-3-бороновой кислоты нами были синтезированы новые функционализированные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [6], характеризующиеся низкими

величинами температуры Крафта, величинами критических концентраций агрегации и аномально низкой pK_a боронового фрагмента, и представляющие собой перспективную основу для создания систем для активации пероксида водорода [4] и распознавания биологически важных полиолов [7]. ПАВ на основе бороновых кислот и проявляют ряд необычных свойств, что, по всей видимости, связано со способностью к образованию продуктов конденсации фрагментов бороновых кислот [4, 5].

В настоящей работе изучено образование пентадекамера пиридин-3-бороновой кислоты и реакции его избирательного алкилирования с целью поиска подходов к созданию ковалентных органических каркасов.

Экспериментальная часть

Пиридин-3-бороновая кислота (“Aldrich”) и товарные реактивы и растворители марок «о.с.ч» и «ч.д.а» использовали без дополнительной очистки. Алкилирующие агенты с двумя реакционными центрами (1,10-дийоддекан и 1,2-бис(2-йодэтокси)этан) получали из соответствующих хлорпроизводных по реакции Финкельштейна.

ЯМР спектры записаны на спектрометре Bruker AVANCE 400 (Центр коллективного пользования ИнФОРУ НАНУ). Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили с использованием дифрактометра Bruker APEX II (Тулуза, Франция).

Пентадекамер пиридин-3-бороновой кислоты **3** был получен на основании рекомендаций, описанных в методике [5]. В круглодонную колбу емкостью 100 мл с насадкой Дина-Старка помещали пиридин-3- бороновую кислоту **1** (0,2 г, 1,6 ммоль) и толуол (40 мл). Раствор кипятили 1 час, контролируя отгонку азеотропа толуол-вода. По завершении реакции раствор упаривали с получением продукта **2** с выходом 95%. Высушенный продукт кристаллизовали из этанола с образованием кристаллов пентадекамера **3**, который был охарактеризован методом РСА.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 10,6-9,2 (3H, м, CH аром), 8.9-7.6 (6H, м, 2x CH аром), 7.5-6.8 (3H, м, CH аром).

Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м.д.: 8.64 (1H, с, CH аром), 8.57 (1H, д, J 5.7 Гц, CH аром), 8.52 (1H, д, J 7.3 Гц, CH аром), 7.79 (1H, т, J 7.2 Гц, CH аром).

Найдено, %: C, 57.13; H, 3.76; N, 13.36; O, 15.23. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: C, 57.25; H, 3.84; N, 13.35; O, 15.25

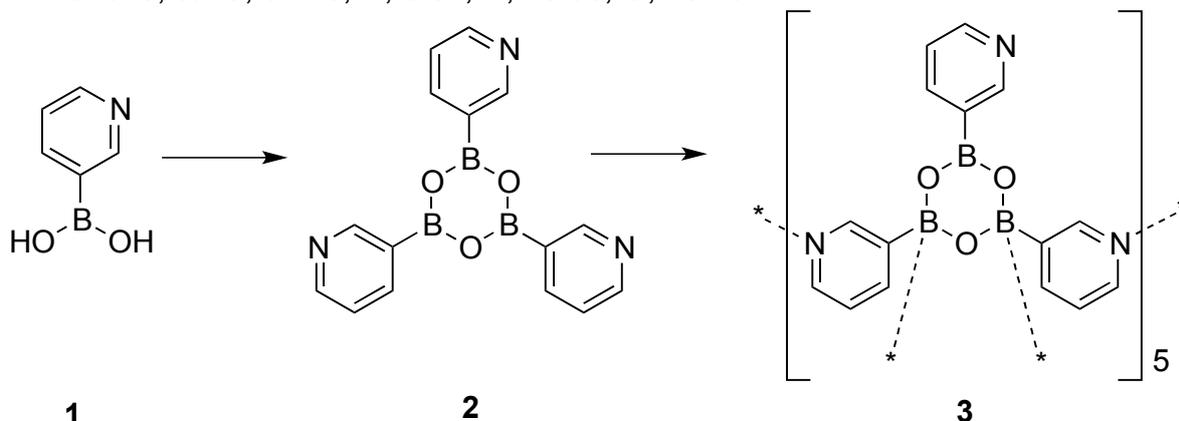


Схема 1. Образование продукта 3

Алкилирование продукта **3** проводили в избытке соответствующих алкилирующих агентов при комнатной температуре и перемешивании. Типичные процедуры и спектры продуктов приведены ниже.

Йодид 2-(1-метилпиридиний-3-ил)-4,6-ди(пиридин-3-ил)бороксина 4с.

В круглодонную колбу на 25 мл помещали 3-пиридин бороксин **2** (200 мг, 0.6 ммоль), 15 мл хлороформа и 2 мл йоддодекана (8 ммоль). Колбу герметично закупоривали и оставляли при комнатной температуре на 10 суток. После чего растворитель упаривали, промывали н-пентаном, полученный продукт кристаллизовали из ацетона. Выход 70%.

Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м.д.: 8.78 (2H, с, CH аром), 8.75-8.65 (3H, м, CH аром), 8.57 (1H, д, J 5.7 Гц, CH аром), 7.92 (1H, т, J 6.6 Гц, CH аром), 7.86 (2H, т, J 6.2 Гц, CH аром), 4.59(2H, т, J 7.16 Гц, N-CH₂-), 4.59(2H, т, J 7.16 Гц, N-CH₂-), 2.03(2H, м, -CH₂-), 1.45-1.30 (18H, м, -(CH₂)₉-), 0.94 (3H, т, J 6.36 Гц, -CH₃).

Аналогичным образом синтезированы метильный, октильный и гексадецильный моноалкилпроизводные **4a**, **4b** и **4d**. Время реакции подбиралось индивидуально для каждой реакции и варьировалось от 1 до 20 суток, контроль протекания реакции осуществлялся на основании спектра ЯМР ^1H реакционной смеси.

Трийодид 2,4,6-трис(1-метилпиридиний-3-ил)бороксина 5a.

В круглодонную колбу на 25 мл помещали 3-пиридин бороксин **2** (200 мг, 0.6 ммоль), 15 мл метанола и 1 мл метилйодида. Колбу герметично закупоривали и оставляли при комнатной температуре на 2 суток. После чего растворитель упаривали, промывали н-пентаном, полученный продукт кристаллизовали из ацетона. Выход 80%.

Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м.д.: 8.73 (1H, с, CH аром), 8.68 (1H, д, J 7.3 Гц, CH аром), 8.59 (1H, д, J 7.3 Гц, CH аром), 7.92 (1H, т, J 6.6 Гц, CH аром), 4.35 (3H, с, -CH₃)

Димерная структура 6a. В круглодонную колбу на 25 мл помещали бороксин **2** (200 мг, 0.6 ммоль), 15 мл хлороформа и 2 мл 1,2-бис(2-йодэтокси)этана (8 ммоль). Колбу герметично закупоривали и оставляли при комнатной температуре на 10 суток. После чего растворитель упаривали, промывали н-пентаном, полученный продукт кристаллизовали из ацетона. Выход 70%.

Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м.д.: 8.77 (2H, с, CH аром), 8.70 (2H, м, CH аром), 8.59 (3H, м, CH аром), 8.46 (2H, д, J 7.6 Гц, CH аром), 7.90 (1H, м, CH аром), 7.60 (2H, т, J 6.44 Гц, CH аром), 4.55 (2H, м, N-CH₂-), 3.20 (2H, м, -CH₂-), 1.88 (2H, м, -CH₂-)

Результаты и обсуждение

Бороксин **2** находится в динамическом равновесии со своим супрамолекулярным производным **3**. Это равновесие контролируется полярностью растворителя и способностью растворителя образовывать водородные связи и, соответственно, разрушать координационные связи N:→B.

На рис. 1 изображены спектры бороксина **2** в CD_3OD и CDCl_3 . В дейтерохлороформе наблюдается появление сложной структуры расщепления сигналов, которая отсутствует в метаноле. Этот спектр косвенно подтверждает идентичное строение пентадекамера **3** в растворе (хлороформ) и в кристаллической структуре.

Как видно из рис. 2, происходит расщепление сигналов протонов на 7 неидентичных пиков, и, соответственно, 7 неидентичных пиридиновых остатков, что согласуется с данными РСА.

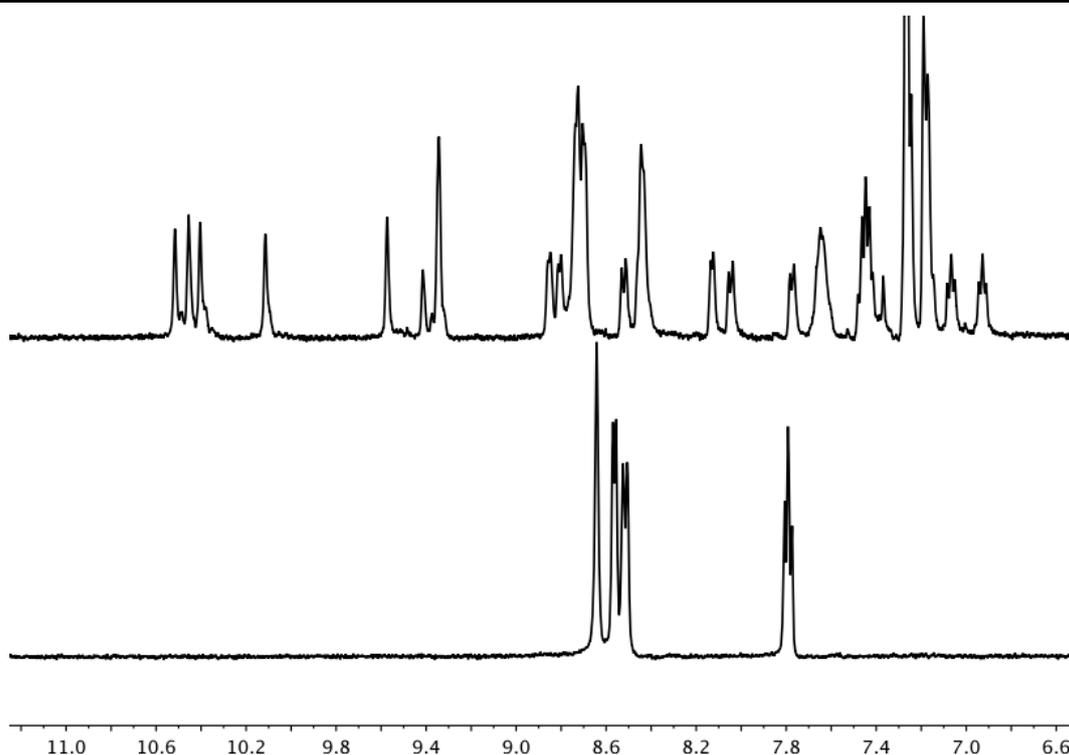


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр ароматической области бороксина **2**; CD_3Cl (вверху), CD_3OD (внизу), 25°C

Из данных РСА следует, что 10 пиридиновых остатков из 15 участвуют в образовании полостного каркаса пентадекамера. Полученный в настоящей работе пентадекамер **3** имеет в своей структуре полость радиусом 3,5 --5 Å, что позволяет предположить возможность координации небольших атомов внутри агрегата, как это имеет место в случае краун-эфиров.

Высокая устойчивость образуемого супрамолекулярного агрегата была подтверждена спектром в ДМСО- d_6 при температуре 90°C , который полностью совпадает со спектром, записанным при температуре 25°C , за исключением несколько большего разрешения, что мы склонны связывать с уменьшением вязкости раствора.

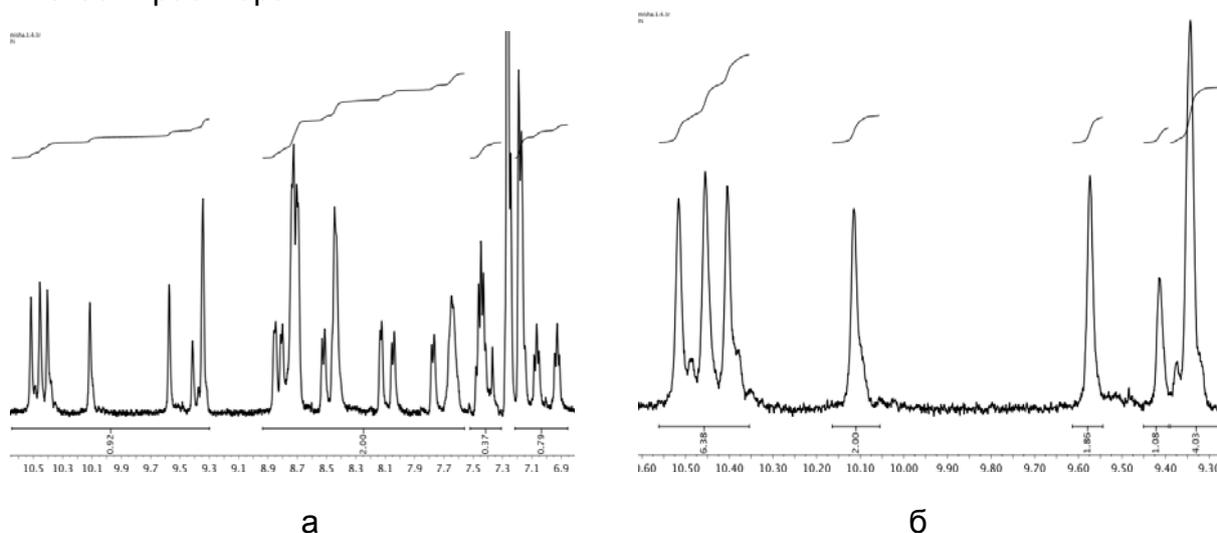


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр ароматической области пентадекамера **3**; 25°C , CD_3Cl ; а – сигналы ароматических протонов; б – расщепление протона Pyridine-H2

В то же время, 5 атомов азота пиридиновых остатков из 15 не участвуют в создании каркаса и остаются стерически доступными. Мы использовали эту особенность структуры **3** и провели ряд реакций алкилирования, варьируя растворитель и алкилирующие агенты (Схема 2). При использовании полярных растворителей (СН₃ОН) имеет место полное алкилирование (по всем пиридиновым азотам) бороксина **2**, в результате чего были получены соединения **5a-d**. В то же время, алкилирование в хлороформе приводит к образованию моноалкилпроизводных **4a-d**. Соединения типа **4** и **5** содержат как полярные группы, так и неполярные (алкильные) фрагменты, и, следовательно, могут быть основой для создания нового типа ПАВ. Принимая во внимание достаточно большой объем головной группы, логично предположить, что эти соединения будут способны к формированию нетрадиционных для таких классов соединений организованных молекулярных систем, в частности, везикул или ламеллярных структур.

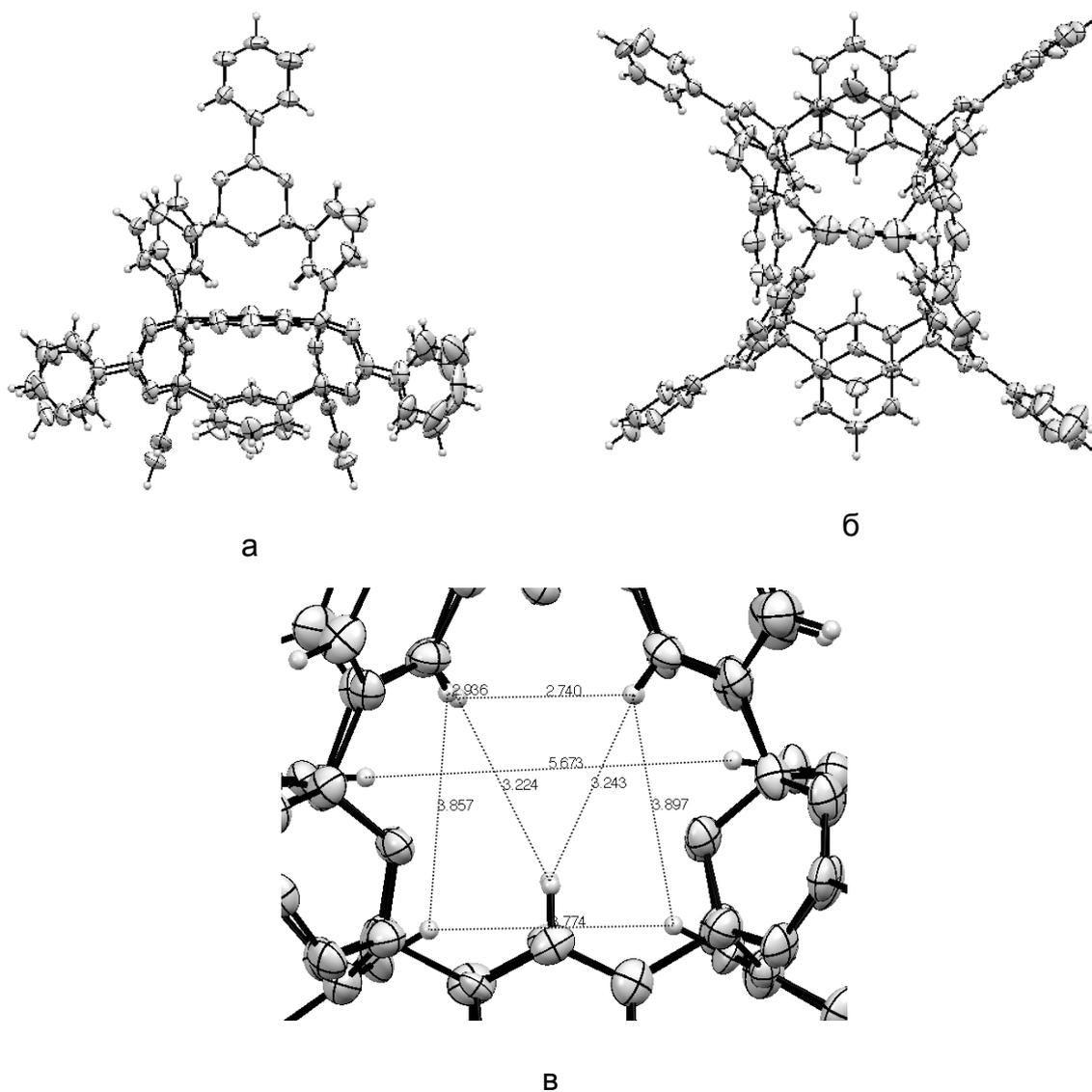


Рис. 3. Структура пентадекамера **3** согласно данным PCA: а - XZ проекция; б - YZ проекция; в - структура внутренней полости

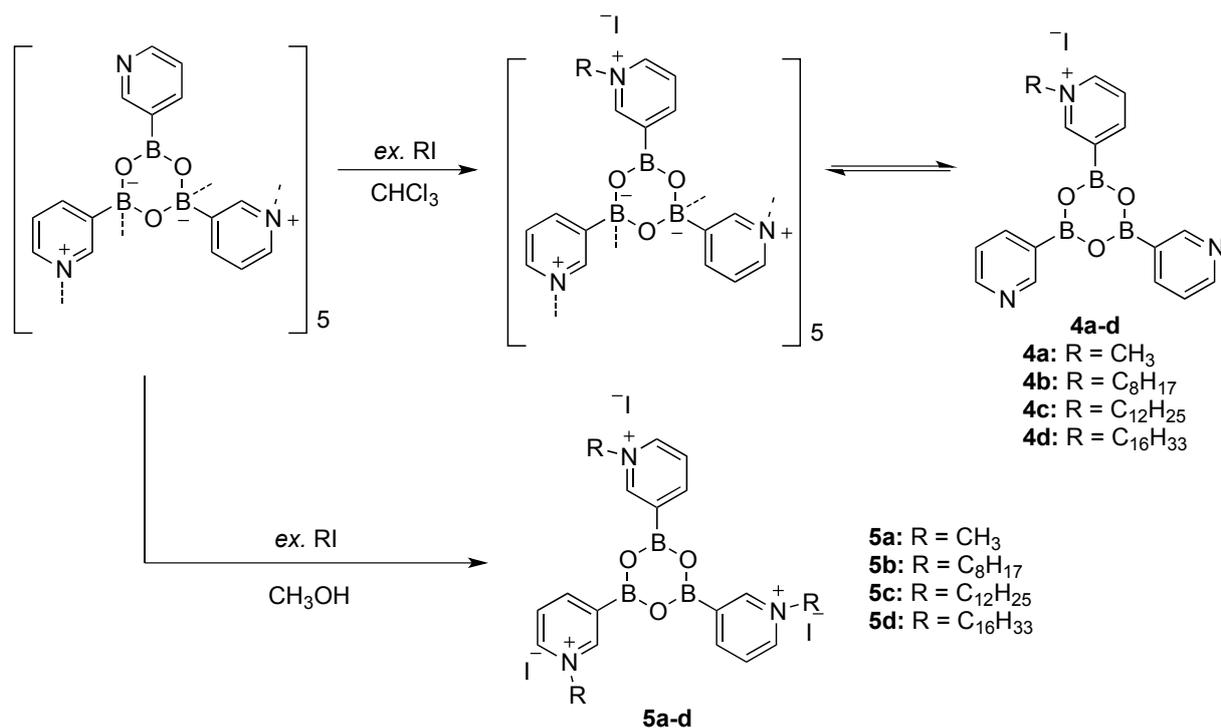


Схема 2. Алкилирование соединений 2 и 3 1-йодалками

Другой подход, позволяющий получить соединения-предшественники ковалентных органических каркасов, заключается в использовании алкилирующих агентов с двумя реакционными центрами (линкеров). Такой подход сочетает в себе возможность контроля внутримолекулярных связей внутри пентадекамера и межмолекулярных связей между пентадекамерами (получение 3D COF), а также синтез строительных блоков для создания классических 2D COF.

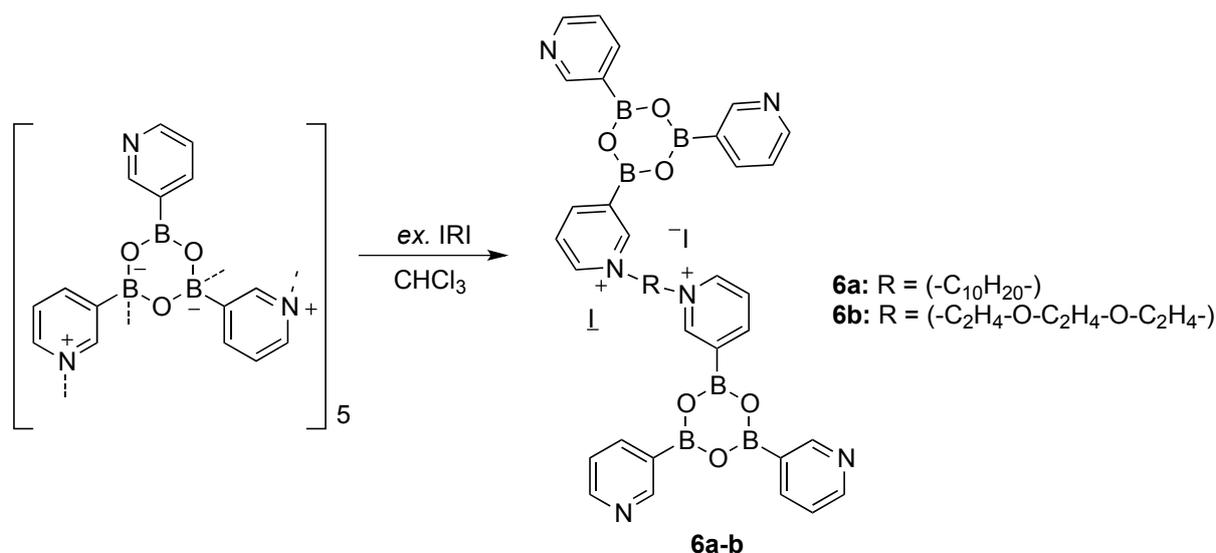


Схема 2. Алкилирование пентадекамера 3 с образованием димерных структур 6

Соединения типа **6** могут быть использованы для термодинамически контролируемого формирования самоорганизующихся ковалентных органических каркасов. Нельзя исключать, что использование этих реагентов может привести к образованию еще более сложной 3D COF за счет непланарной пространственной структуры аддуктов в исходном бороксине **2**.

*Работа выполнена при поддержке
Международного научно-исследовательского
объединения (GDR) в области молекулярной
химии.*

Список использованной литературы

1. Feng, X. Covalent organic frameworks [Text] / X. Feng, X. Ding, D. Jiang // Chem. Soc. Rev. — 2012. — P. 6010–6022.
2. Long, J.R. The pervasive chemistry of metal–organic frameworks [Text] / J.R. Long, O.M. Yaghi // Chem. Soc. Rev. — 2009. — Vol. 38, № 5. — P. 1213–1214.
3. Côté, A.P. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks [Text] / A.P. Côté, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M.O. Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi // Science. — 2005. — Vol. 310, № 5751. — P. 1166–1170.
4. Karpichev, Y. Preparation of a series of N-alkyl-3-boronopyridinium halides and study of their stability in the presence of hydrogen peroxide [Text] / Y. Karpichev, H. Matondo, I. Kapitanov, O. Savsunenko, M. Vedrenne, V. Poinsot, I. Rico-Lattes, A. Lattes // Centr. Eur. J. Chem. — 2012. — Vol. 10, № 4. — P. 1059–1065.
5. Salazar-Mendoza, D 3-Pyridineboronic acid → boroxine → pentadecanuclear boron cage → 3D molecular network: a sequence based on two levels of self-complementary self-assembly [Text] / D. Salazar-Mendoza, J. Guerrero-Alvarez, H. Höpfl // Chem. Commun. — 2008. — № 48. — P. 6543–6545.
6. Savsunenko, O. Simple and Efficient Synthesis and Surfactant Properties of N-Alkyl-3-Boronopyridinium Acid Triflates [Text] / O. Savsunenko, H. Matondo, Y. Karpichev, V. Poinsot, A.F. Popov, I. Rico-Lattes, A. Lattes // J. Surfactants Deterg. — 2011. — Vol. 15, № 3. — P. 345–350.
7. Savsunenko, O. Functionalized vesicles based on amphiphilic boronic acids: a system for recognizing biologically important polyols [Електронний ресурс] / O. Savsunenko, H. Matondo, S. Franceschi-Messant, E. Perez, A.F. Popov, I. Rico-Lattes, A. Lattes, Y. Karpichev // Langmuir. — 2013. — Vol. 29. — DOI: 10.1021/la304751 p.

Надійшла до редколегії 10.12.2012.

О.О. Савсуненко, Ю.О. Широководова, Є.А. Карпичев, А.Ф. Попов, Ю. Матондо, І. Ріко-Латт, А.Латт. АЛКІЛЮВАННЯ САМООРГАНІЗОВАНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ ПІРИДИН-3-БОРОНОВОЇ КИСЛОТИ

Одержано і охарактеризовано супрамолекулярну структуру - пентадекамер піридин-3-боронової кислоти. Вивчено його будову, стійкість та здатність до утворення N-алкілпохідних. Селективне алкілювання пентадекамера йодалканами призводить до утворення нового типу амфіфілів - моно- і триалкілзаміщених бороксинів піридин-3-боронової кислоти, а у разі 1,10-дійоддекану та 1,2-біс (2-йодетоксі)етану) дозволяє отримати димерні структури - прекурсори ковалентних органічних каркасів.

Ключові слова: *піридин-3-боронова кислота, бороксин, алкілювання, ковалентні органічні каркаси*

O.O. Savsunenko, Yu.O. Shirokorodova, Y.A. Karpichev, A.F. Popov, H. Matondo, I. Rico-Lattes, A. Lattes ALKYLATION OF SELF-ASSEMBLING COMPLEXES BASED ON PYRIDINE-3-BORONIC ACID

Over the recent decades, designing novel materials became a promising challenge in chemistry. The covalent-organic frameworks (COF) are one of the most remarkable new synthetic materials with nanoporous structure that could be used for gas storage, fuel cells design, in the catalysis, optoelectronics, etc. Most of boron-containing COF are built by means of N→B bonding which makes boronic acids among the important precursors of COFs. N-Alkyl derivatives of pyridine-3-boronic have been recently reported to be functionalized surfactants low aggregation concentration very low pK_a . Pyridine-3-boronic acid contains in its structure both boron and nitrogen atoms which makes it a prospective building unit for COF. A novel cage supramolecular structure, pentadecamer of pyridine-3-boronic acid, was obtained and characterized. Its structure in crystal was investigated using X-ray crystallography; 1H and ^{13}C NMR spectroscopy was used for study in the solution. This structure consists of 15 pyridine-3-boronic acid monomers with 10 N→B bonds; the cage diameter was shown to be 5Å. The supramolecular complex was shown to remain stable with heating up to 95°C in DMSO- d_6 whereas in D_2O CD_3OD the monomer of pyridine-3-boronic acid appeared. The ability of the pentadecamer to form N-alkyl derivatives was studied. Its selective alkylation with iodoalkanes leads to formation of monosubstituted (methanol) and trisubstituted (chloroform) boroxines of pyridine-3-boronic acid. These new compounds are expected to be epy amphiphiles exhibiting a wide variety of unusual aggregation properties. In the case of 1.10-diiododecane and 1.2-bis(2-iodoethoxy)ethane, the alkylation allows us to obtain dimeric structures which supposed to be the precursors of 3D covalent-organic frameworks.

Keywords: pyridine-3-boronic acid, boroxine, alkylation, covalent organic frameworks

Савсуненко Александр Олегович – Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, ул. Р.Люксембург 70, 83114, г.Донецк-114, Украина, тел. (+38062) 311-68-24, E-mail: savsunenko.sasha@gmail.com

Широкородова Юлия Александровна – Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина.

Карпичев Евгений Адольфович – канд. хим. наук, ст.науч.сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, E-mail: ekarpichev@gmail.com _____

Попов Анатолий Федорович – д.х.н., акад. НАН Украины, директор Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, тел. (+38062) 311-68-30.

Матондо Юбер (Hubert Matondo) – ассоциированный профессор, Университет Поля Сабатье- Лабораторія IMRCP, г.Тулуза, Франция.

Рико-Латт Изабель (Isabelle Rico-Lattes) – директор по исследованиям Национального центра научных исследований Франции (DR2 CNRS), Лабораторія IMRCP - Университет Поля Сабатье, г.Тулуза, Франция.

Латт Арман (Armand Lattes) – заслуженный профессор, Университет Поля Сабатье - Лабораторія IMRCP, г.Тулуза, Франция.