

УДК 541.069

В.П.ЛОПАТИНСКИЙ, Н.М.РОВКИНА, В.М.СУТЯГИН, В.А.ПОПОВ

УСПЕХИ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Обзор включает в себя исследования по синтезу новых органических материалов на основе карбазола, а также гидроксамовых кислот, выполненные в 90-е годы на кафедре технологии органического синтеза и проблемной лаборатории полимеров. Он включает синтез и превращения эпоксидных производных карбазола, изучение синтеза поливинилкарбазола реакцией элиминации уксусной кислоты от 9-(1-ацет-оксиэтил) карбазола, а также сополимеров на основе 9-винилкарбазола, синтез и изучение свойств гидроксамовых кислот.

Настоящий обзор включает исследования, выполненные в 90-е годы в коллективе кафедры технологии основного органического синтеза и проблемной лаборатории синтеза полимеров под руководством проф. В.П.Лопатинского. Эта работа является продолжением и развитием научного направления в области синтеза и исследования свойств новых производных ароматических и гетероциклических соединений и генетически связана с работами предшественников в этой научной области – школой профессоров Б.В.Тронова и Л.П.Кулева.

Основные направления исследований за последние 7 лет включают:

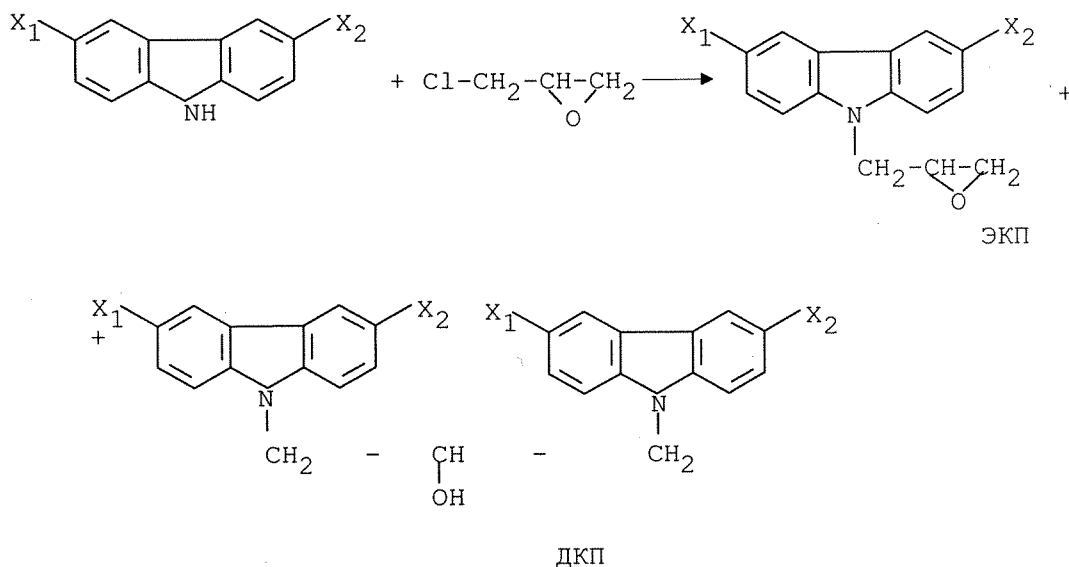
1. Синтез и превращение эпоксидных производных карбазола.
2. Изучение синтеза полимеров и сополимеров 9-винилкарбазола.
3. Исследование синтеза и свойств гидроксамовых кислот.

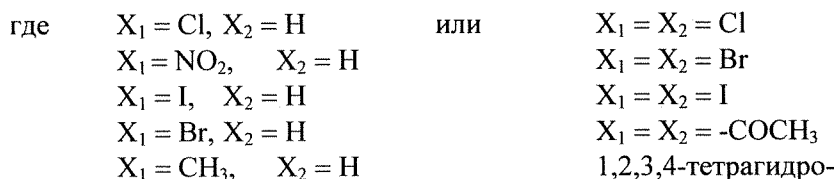
Обзоры предыдущих исследований представлены в работах [1 – 3].

1. Синтез и превращения эпоксидных производных карбазола

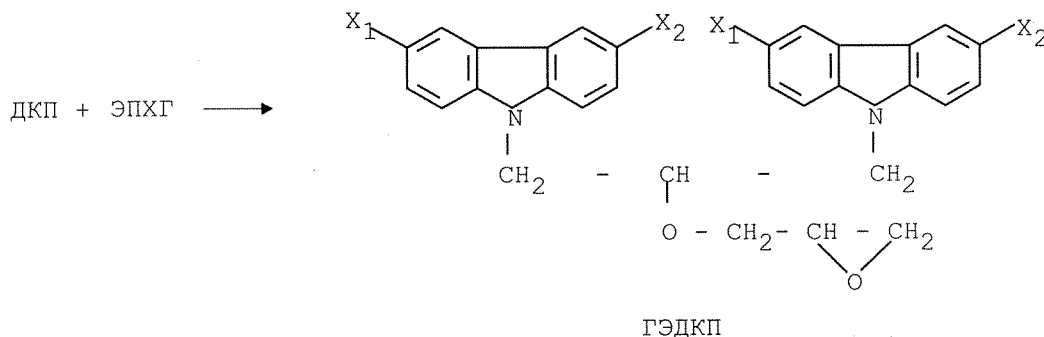
При исследовании взаимодействия карбазола с эпихлоргидрином (ЭПХГ) в среде апротонных растворителей при катализе твердыми едкими щелочами был установлен параллельно-последовательный характер процесса, сопровождающийся образованием эпоксикарбазолилпропана (ЭКП) и дикарбазолилпропанола (ДКП). Основным фактором, определяющим избирательность, является соотношение эпихлоргидрин : карбазол [4]. Мягкие условия синтеза ЭКП успешно перенесены на другие С-замещенные карбазолы.

Общая схема превращений:





Последующие исследования показали, что ДКП не является конечным продуктом и вступает в реакцию с избытком ЭПХГ, образуя с хорошим выходом глицидиловый эфир ДКП (ГЭДКП) [5 – 7]:



Для расширения возможностей практического использования полученных продуктов исследовано взаимодействие ЭКП с тиомочевинной, приводящее к структурному S-содержащему аналогу ЭКП карбазолилтирану (КТ). В дальнейшем синтезированы КТ на основе всех вышеперечисленных ЭКП [8]. Карбазолилтираны образуются с большими выходами и скоростями, легко очищаются, обладают высокой реакционной способностью. Они полимеризуются [9], сополимеризуются [10] с образованием простых олигоэфиринов, обладающих хорошими фоточувствительными свойствами [11,12]. При взаимодействии с дикарбоновыми кислотами КТ образуют сложные олигоэфиры, также обладающие полезными свойствами [13], подобно сложным полиэфирам, полученным из ЭКП [14]. Показано, что ДКП обладает не менее интересными свойствами. Глицидиловый эфир на его основе (ГЭДКП) также реагирует с тиомочевинной, давая тиоглицидиловый эфир (ТГЭДКП) [15] и при полимеризации образуются полимеры с ценным комплексом свойств [16,17]. Перспективным оказался продукт взаимодействия ЭКП с водой – 1,2-дигидрокси-3(N-карбазолил)-пропан (ДГКП), который при реакции с дикарбоновыми кислотами дает сложные олигоэфиры, обладающие хорошими фоточувствительными и пленкообразующими свойствами [14,18]. Интересны и термостойкие сложные олигоэфиры, полученные поликонденсацией ДГКП или ЭКП с 9-алкилкарбазол-3,6-дикарбоновыми кислотами [19]. Эпоксидированием ДГКП универсальным эпоксидирующим реагентом – ЭПХГ впервые получены мономерные и олигомерные диглицидиловые эфиры (ДГЭ ДГКП) [20,21], причем последние синтезируются как при поликонденсации ДГКП с ЭПХГ, так и при сплавлении предварительно полученного ДГЭ ДГКП с ДГКП. Олигомерные ДГЭ ДГКП имеют свойства карбазолсодержащих эпоксидных полимеров, что дает возможность их широкого практического применения. Мономерные диглицидиловые эфиры ДГКП имеют значение как сшивающие реагенты наряду с диакрилатами и диметакрилатами ДГКП, впервые полученным нами [20]. При взаимодействии ДГКП с дифенилметандиизоцианатом нами также впервые получены полиуретаны карбазольного ряда. Замена ДГКП в этом процессе простыми олигоэфирами, полученными при поликонденсации ЭКП и КТ с адипиновой кислотой, способствует повышению эластичности пленок на основе олигоэфируретанов. Для всех описанных выше продуктов отработаны лабораторные регламенты их производства и на них утверждены технические условия [23,24]. Для полимеров исследована их пленкообразующая способность, адгезия, эластичность, стойкость пленок в воде, кислотах, щелочах, бензине, маслах, оценена их фоточувствительность. Показаны экономические, экологические и технические преимущества указанных продуктов на базе эпоксидных производных карбазола [12, 16, 21, 2, 11].

2. Изучение синтеза полимеров и сополимеров 9-винилкарбазола

Использование поливинилкарбазола (ПВК) в электрофотографии стимулирует разработку новых методов синтеза полимера. В основу разработанного нами метода получения олигомера ПВК (ПВК-О) положена реакция элиминирования уксусной кислоты от 9-(1-ацетоксиэтил)карбазола и его 3- и 3,6-замещенных [25]. Процесс проводился в растворителях под действием протонных и апротонных кислот. Установлено, что скорость реакции пропорциональна концентрациям катализатора и исходного вещества в первой степени. Исследовано влияние заместителей в положениях 3- и 6- 9-(1-ацетоксиэтил)карбазола и показано, что их реакционная способность описывается уравнением Гаммета в виде

$$\lg \frac{K_3}{K} = 0,51\sigma_n,$$

где K_3 – константа скорости замещенного производного карбазола; K – то же для незамещенного исходного продукта.

По структуре ПВК-О аналогичен полимеризационному ПВК. Методом ЯМР показано, что в олигомерном продукте содержатся протоны CH_3 -группы уксусной кислоты, что указывает на реакцию передачи цепи на уксусную кислоту. Бесцветный олигомер хорошо растворим в большинстве органических растворителей и имеет среднюю молекулярную массу 2800.

С целью улучшения эластичности пленок и увеличения адгезии к различным подложкам была исследована сополимеризация винилкарбазола (ВК) с другими мономерами (метакрилат-, акрилат-, малеинат-9-(2-оксиэтил)карбазола, а также фенилацетилен (ФА), аллилкарбазол, бутилметакрилат и др.) и изучены свойства сополимеров. Пленки этих продуктов имеют хорошую адгезию к стеклянным и металлическим подложкам и не уступают по фоточувствительности ПВК. Большинство сополимеров имеет высокие температуры размягчения и могут эффективно использоваться не только в электрофотографии, но и в качестве транспортного слоя в многослойных фототермопластических композициях.

Сополимеризация с ФА приводит к продукту с системой двойных связей в цепи, что увеличивает число носителей заряда и фоточувствительность сополимеров. Использовались как обычные радикальные инициаторы, так и катионные. Активность ВК в катионной сополимеризации выше активности ФА, а при радикальной – наоборот, что видно из значений констант сополимеризации r_1 (ВК) и r_2 (ФА):

| | | |
|----------------------|---------------|---------------|
| радикальный механизм | $r_1 = 0,16;$ | $r_2 = 1,27;$ |
| катионный механизм | $r_1 = 0,88;$ | $r_2 = 0,08.$ |

Свойства сополимеров подтверждают ожидавшееся улучшение (по сравнению с ПВК) эластичности и адгезии пленочных материалов и повышенные фоточувствительные характеристики [26].

Радикальная сополимеризация 9-аллилкарбазола (АК) с ФА в растворе толуола при 70°C [27] показала, что выход сополимеров падает при увеличении содержания АК в исходной смеси, а величины констант сополимеризации ($r_{\text{АК}} = 0,04$; $r_{\text{ФА}} = 1,34$) подтверждают большую реакционную способность ФА.

В развитие эмпирического подхода к оценке реакционной способности виниловых мономеров в радикальной полимеризации [30] установлена линейная связь энтропии полимеризации (ΔS) и λ_{max} в УФ-спектрах алкенов:

$$\Delta S = 45,4 - 0,1\lambda_{\text{max}},$$

где λ_{max} – длинноволновый электронный переход $\lambda_{\pi-\pi^*}$ в УФ-спектре. Аналогично оценка ΔH может быть проведена по уравнению регрессии вида

$$\Delta H = -150 \cdot \Delta \delta + 139,$$

где $\Delta \delta$ – величина граничной электронной плотности алкенов [28, 29].

Оценены также величины констант скорости передачи цепи через мономер для монозамещенных этилена и установлена их линейная связь с константами скорости роста цепи [29].

3. Исследование синтеза и свойств гидроксамовых кислот

Гидроксамовые кислоты, благодаря структуре своей функциональной группы $-\text{CO}-\text{NH}-\text{OH}$, способны к образованию хелатных комплексов с ионами различных металлов. Многие реакции комплексообразования сопровождаются образованием окрашенных соединений. В аналитической химии использование этих свойств гидроксамовых кислот получило очень широкое распространение в качественном и количественном анализе.

Другим важнейшим направлением использования гидроксамовых кислот стало применение их в качестве биологически активных препаратов с необычайно разнообразными свойствами, в ряде случаев с широким терапевтическим действием.

Постоянно растет использование гидроксамовых кислот в органическом синтезе для получения новых соединений, базирующихся на их структуре.

Вместе с тем имеется ряд трудностей, осложняющих исследование и использование данного класса соединений. К числу этих факторов можно отнести необычно широкий разброс литературных данных по физическим и физико-химическим характеристикам кислот: температурам плавления (иногда на десятки градусов), константам диссоциации, константам устойчивости комплексов и др. Объяснить этот разброс показателей в настоящее время однозначно не удастся.

Начальная цель работы – исследование реакционной способности гидроксамовых кислот, которое сразу же натолкнулось на проблемы синтеза и идентификации этих соединений. Описанные в литературе методики синтеза не всегда оказывались эффективными и универсальными. При выборе направления синтетических работ необходимо было учесть способность кислот к таутомерным превращениям, склонность к гидролизу в условиях синтеза и образованию побочных продуктов, наличие сырьевой базы и ряд других факторов. За основу был взят водно-эмульсионный способ получения гидроксамовых кислот по реакции ацилирования гидроксилamina сложными эфирами карбоновых кислот. На его основе были разработаны водно-суспензионные синтезы и синтезы в среде смешанных растворителей, которые позволили получить гидроксамовые кислоты с различными структурами, в мягких условиях и с высоким выходом целевого продукта. Для выделения гидроксамовых кислот было предложено использовать комплексоны, применение которых позволило получить легкорастворимые в воде и быстро гидролизующиеся кислоты практически с количественным выходом. Для очистки гидроксамовых кислот была впервые применена аммиачная очистка, которая в ряде случаев значительно эффективнее традиционных методов перекристаллизации [31 – 38].

Было синтезировано более ста разноструктурных гидроксамовых кислот, ряд из них впервые. Методики получения синтеза некоторых гидроксамовых кислот, информация о которых отсутствует в отечественных и иностранных каталогах химических реактивов, были внедрены в производство на подмосковном заводе «Химреактивкомплект».

Кроме того, ряд методик синтеза внедрены по КНТП «Реактив».

Для исследования реакционной способности гидроксамовых кислот была использована реакция их с ионом железа (III), а также некоторые реакции гидроксаматов, в частности, диссоциация комплексов в водных и водно-органических средах, процессы замещения лигандов и ионов металлов в гидроксаматах. Предварительно была исследована область существования гидроксаматных комплексов железа (III) различного состава, так как сведения об этом в литературе противоречивы, а также роль различных факторов, влияющих на комплексообразование.

Наиболее эффективной для оценки реакционной способности гидроксамовых кислот оказалась реакция диссоциации моногидроксаматов железа (III). В результате исследования кинетики этого процесса были найдены экспериментальные условия, в рамках которых процесс протекает синхронно и не зависит от концентрации хлорной кислоты, которая использовалась для разрушения гидроксаматов. Это обстоятельство значительно упрощает исследование кинетики диссоциации комплексов. Для некоторых рядов гидроксамовых кислот кинетический анализ, основанный на вышеуказанной реакции, можно использовать для идентификации этих соединений.

Исследование кинетики реакций замещения лигандов в моногидроксаматах позволило выявить механизм этого процесса, что очень важно для понимания сути сидерофореза, связанного с ферментативным транспортом железа в живых организмах.

Синтез значительного числа гидроксамовых кислот различной структуры позволил исследовать их биологическую активность. Были обнаружены эффективные препараты, обладающие противосудорожной, антигипоксической, противоопухолевой, фунгицидной, гербицидной активностью, а также регуляторы и стимуляторы роста растений и животных.

Разработан ряд кормодобавок, применение которых при выращивании поросят и молодняка крупного рогатого скота повысило среднесуточный привес животных на 20%. Исследования биологической активности позволили сделать вывод о том, что решающую роль играет структура соединений и, во вторую очередь, реакционная способность гидроксаматных групп. Выявлены ряд структурных элементов, которые позволяют прогнозировать активность соединений и значительно облегчить скрининговые испытания на биологических объектах [39 – 42].

Ряд кислот с высокими температурами разложения были внедрены в НИИПП (г.Томск) в качестве компонентов клеев-расплавов для склеивания деталей из полипропилена [43, 44].

В результате исследования химических свойств гидроксамовых кислот были обнаружены эффективные антиуаленты. Применение их при проявлении цветных и черно-белых фотоматериалов позволяет значительно (до 35%) снизить уровень вуали. В отличие от используемых антиуалентов они также существенно повышают светочувствительность фото- и киноплёнок [45].

В настоящее время проводится исследование факторов химического процесса, позволяющих значительно повысить скорость синтеза гидроксамовых кислот. Это необходимо для создания портативных установок, которые предполагается использовать для производства кормодобавок и стимуляторов на основе гидроксамовых кислот на животноводческих комплексах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопатинский В. П. // Итоги исследований по химии за 50 лет. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 1968. - С.39-53.
2. Ровкина Н. М., Лопатинский В. П. / Деп. ВИНТИ. - М., 1996. - №2910-В96.
3. Филимонов В. Д., Сироткина Е. Е. Химия мономеров на основе карбазола. - Новосибирск: Наука, 1995.
4. Ровкина Н. М., Лопатинский В. П. и др. / Деп. ОНИИТЭХИМ. - Черкассы, 1993. - 360-ХП-93.
5. Ровкина Н. М., Гужиян С. В., Лопатинский В. П. / Деп. ВИНТИ. - М., 1996. - №2891-В96.
6. Ровкина Н. М., Мельникова Е. В., Гужиян С. В. / Деп. ВИНТИ. - М., 1996. - №2890-В96.
7. Ровкина Н. М., Гужиян С. В., Мельникова Е. В. // Сб. работ ИРЕА. - Уфа, 1994.
8. Ровкина Н. М., Лопатинский В. П., Батырова Л. М., Громова Н. А. // Докл. 16 Всес. конф. по химии и технол. орг. соед. серы. - Рига, 1994. - С.191.
9. Ровкина Н. М., Батырова Л. М., Хатиловская М. Н., Щергина Н. В. // Изв. вузов. Х и ХТ. - 1993. - Т.35. - №9. - С.77.
10. Ровкина Н. М., Лопатинский В. П., Хатиловская М. Н., Ватюк Е. И. // Изв. вузов. Х и ХТ. - 1995. - Т.38. - №4-5. - С.117.
11. Ровкина Н. М., Батырова Л. М., Лопатинский В. П. и др. // Докл. IV Всес. конф. по голографии. - Витебск, 1990. - С.43.
12. Лопатинский В. П., Толмачева В. Я., Ровкина Н. М. // Докл. науч.-техн. конф. «Новая хим. продукция» - Пенза, 1995. - С.17.
13. Ровкина Н. М., Лопатинский В. П., Батырова Л. М., Мустафаев Д. Н. / Деп. ВИНТИ. - М., 1996. - №2941-В96.
14. Ровкина Н. М., Белянина Л. П., Майорова Л. Н. // Изв. вузов. Х и ХТ. - 1991. - Т.34. - №19. - С.125.
15. Ровкина Н. М., Гужиян С. В., Мельникова Е. В. / Деп. ВИНТИ. - М., 1998. - №1552-В98.
16. Ровкина Н. М., Лопатинский В. П., Мельникова Е. В. // Сб. научн. трудов «Хим. технология, перер. и примен. полимерных матер.» - СПб., 1994. - С.53.
17. Ровкина Н. М., Гужиян С. В., Мельникова Е. В. / Деп. ВИНТИ. - М., 1998. - №1553-В98.
18. Ровкина Н. М., Лопатинский В. П., Жеребцов И. П. и др. / Деп. ОНИИТЭХИМ. - Черкассы, 1993. - №60-ХП-93.
19. Ровкина Н. М., Сухорослова М. М. // Изв. вузов. Х и ХТ. - 1993. - Т.36. - №1. - С.93.
20. Ровкина Н. М., Батырова Л. М. и др. // Материалы науч.-практич. конф. к 100-летию ТПУ. - Томск, 1996. - С.76.

21. Ровкина Н.М., Лопатинский В.П., Хатиловская М.Н. // Материалы науч.-практич. конф. к 100-летию ТПУ. - Томск, 1996. - С.77.
22. Ровкина Н.М., Смольникова Е.К., Мин Н.А. // Материалы науч.-практич. конф. к 100-летию ТПУ. - Томск, 1996. - С.78.
23. Ровкина Н.М. и др. // Труды ИРЕА. - Уфа, 1991.
24. Ровкина Н.М. и др. // Труды ИРЕА. - М., 1994.
25. Сутягин В.М., Трифонова С.В., Лопатинский В.П., Ротарь О.В. // Материалы конф. «Опыт, проблемы и перспективы развития хим. науки и образования». - Томск, 1996. - С.75.
26. Ротарь О.В., Сутягин В.М. и др. // Межвуз. сб. «Хим. технология, переработка и применение полимерных материалов». - СПб., 1994. - С.49-51.
27. Ротарь О.В., Сутягин В.М., Овчинникова О.Н. // Межвуз. сб. «Хим. технология, переработка и применение полимерных материалов». - СПб., 1994. - С.55-56.
28. Сутягин В.М. // Межвуз. сб. «Хим. технология, переработка и применение полимерных материалов». - СПб., 1994. - С.45.
29. Сутягин В.М. и др. // Межвуз. сб. «Хим. технология, переработка и применение полимерных материалов». - СПб., 1994. - С.41.
30. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Филимонов В.Д. // Высокомолек. соед. -1982.- Т.24А. - С.1968.
31. Попов В.А., Новиков В.Т., Лопатинский В.П. // Тез. докл. Всес. совещ. «Перспективы расшир. ассортим. хим. реактивов для обеспеч. потреб. ведущ. отраслей нар. хоз-ва и науч. исслед.». - Ярославль, 1987. - С.137.
32. Попов В.А., Новиков В.Т., Лопатинский В.П. // Тез. докл. I Сев.-Кавказ. регионального совещ. по хим. реактивам. - Махачкала, 1988. - С.161.
33. А.с. СССР №1467050 / В.А. Попов, В.Т. Новиков, В.П. Лопатинский.
34. Попов В.А., Новиков В.Т., Макарова Т.Н. // Тез. докл. конф. «Химия и хим. технология». - Томск, 1989. - С.22.
35. Попов В.А., Новиков В.Т., Лопатинский В.П. // Тез. докл. III Всес. совещ. по хим. реактивам. - Ашхабад, 1989. - Т.2. - С.30.
36. Попов В.А., Новиков В.Т., Сергеева Т.Л. // Тез. докл. конф. «Химия и хим. технология». - Томск, 1989. - С.23.
37. Попов В.А., Лопатинский В.П., Башагурова А.В. // Тез. докл. Междунар. конф. по хим. реактивам «Хим. реактивы и процессы малотоннаж. химии». - Уфа, 1995. - С.57.
38. Попов В.А. // Тез. докл. Всерос. совещ. по хим. реактивам. - Уфа: РИОР, 1992. - №11. - С.26.
39. А.с. №1653385 / А.С. Саратиков, В.К. Горшкова, В.А. Попов и др.
40. Попов В.А., Горшкова В.К., Попова Н.Ф., Башагурова А.В. // Тез. докл. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию ТПУ. - Томск, 1996. - С.74.
41. Попов В.А., Горшкова В.К., Попова Н.Ф. // Тез. докл. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию ТПУ. - Томск, 1996. - С.76.
42. Горшкова В.К., Попов В.А., Лопатинский В.П., Подтеребина Т.В. // Актуальные проблемы фармакологии и поиска новых лекарственных препаратов. - Томск, 1990. - С.161-162.
43. Попов В.А., Лопатинский В.П., Башагурова А.В. // Материалы 7-го Междунар. совещ. по хим. реактивам «Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннаж. химии». - Уфа: ГИНТЛ «Реактив», 1994. - С.30.
44. Попов В.А., Лопатинский В.П., Башагурова А.В., Шишмина Л.В. // Тез. докл. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию ТПУ. - Томск, 1996. - С.75.
45. Попов В.А., Старухина Н.В., Сакс Л.Р. // Тез. докл. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию ТПУ. - Томск, 1996. - С.77.