

УДК 541.128.135 : 547.26'118

Е. П. Жильцова, Ю. И. Абдюшева, С. С. Лукашенко, Э. М. Касымова, А. Р. Каюпов,  
А. Р. Бурилов, А. П. Тимошева, Л. А. Кудрявцева

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ  
НА ОСНОВЕ АЛКИЛИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА,  
КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ  
И КАЛИКС[4]АРЕНА**

**SUPRAMOLECULAR CATALYTIC SYSTEMS  
BASED ON THE ALKYLATED POLYETHYLENEIMINE,  
CATIONIC SURFACTANTS AND CALIX[4]ARENE**

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН  
420088 Казань, Российская Федерация, ул. акад. Арбузова, 8.  
E-mail: Zhiltsova@iopc.knc.ru

*Методами диэлькометрического титрования и УФ-спектрофотометрии исследованы агрегационные и каталитические свойства систем на основе алкилированного полиэтиленими́на, катионных поверхностно-активных веществ и каликс[4]арена в хлороформе. Установлено, что образующиеся смешанные агрегаты ускоряют процесс взаимодействия полимера с 4-нитрофенил-бис(хлорметил)фосфинатом. Каталитическое влияние зависит от концентрации поверхностно-активного вещества, его структуры и присутствия каликсаарена в растворе.*

*The aggregation and the catalytic properties of the systems based on the alkylated polyethyleneimine, cationic surfactants and calix[4]arene in chloroform have been investigated by dielcometric titration and UV-spectrophotometry methods. The formed mixed aggregates accelerate the process of the interaction of polymer with 4-nitrophenyl-bis(chloromethyl)phosphinate. The catalytic effect depends on the surfactant concentration, the structure of surfactant and the presence of calixarene in solution.*

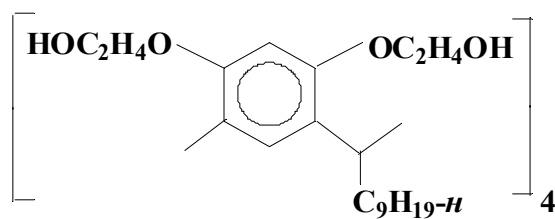
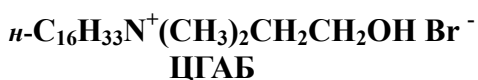
**Ключевые слова:** диэлькометрическое титрование, УФ-спектрофотометрия, супрамолекулярные каталитические системы, полиэтиленимины, агрегационные и каталитические свойства

**Key words:** dielcometric titration, UV-spectrophotometry, supramolecular catalytic systems, polyethyleneimine, aggregation and the catalytic properties

Известно, что супрамолекулярные системы на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных к образованию надмолекулярных структур различного морфологического типа (мицеллы, микроэмульсии, везикулы, жидкие кристаллы), могут выступать в качестве катализаторов разнообразных химических процессов [1]. Переход от систем на основе традиционных ПАВ к поликомпонентным композициям, содержащим помимо ПАВ самоассоциирующиеся добавки (в том числе полимеры и

каликсарены), позволяет задействовать дополнительные механизмы каталитического влияния образующихся в этих растворах наноагрегатов. Кроме того, распространенность полимер-коллоидных систем и широкий спектр их применения [2] ставит вопрос изучения их свойств в разряд актуальных и практически важных задач.

Настоящая работа посвящена исследованию самоассоциации и каталитической активности супрамолекулярной системы на основе алкилированного полиэтиленimina (АПЭИ), катионного поверхностно-активного вещества цетил(2-гидроксиэтил)-диметиламмоний бромида (ЦГАБ) и алкилированного каликс[4]арена (КР) с 2-гидроксиэтильными заместителями. Для выяснения роли структуры ПАВ в каталитическом поведении системы использовались также растворы, содержащие цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).



КР

В качестве полимерной компоненты выступал разветвленный полиэтиленимин, содержащий *n*-нонильные заместители, с молекулярной массой мономерного звена 120. Степень замещения, то есть число замещенных фрагментов ПЭИ, приходящихся на один незамещенный фрагмент полимера, составляла 0,26.

Самоассоциация в индивидуальных растворах АПЭИ, КР, ПАВ, а также их смесей в хлороформе исследовалась методом диэлькометрического титрования.

На зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) растворов АПЭИ в хлороформе от логарифма концентрации полимера имеются два перегиба при  $6,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $7,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рис. 1), которые могут быть обусловлены изменением агрегационного состояния системы. Согласно [3] в индивидуальных растворах полиэтиленimina в области низких концентраций полимера наиболее вероятным

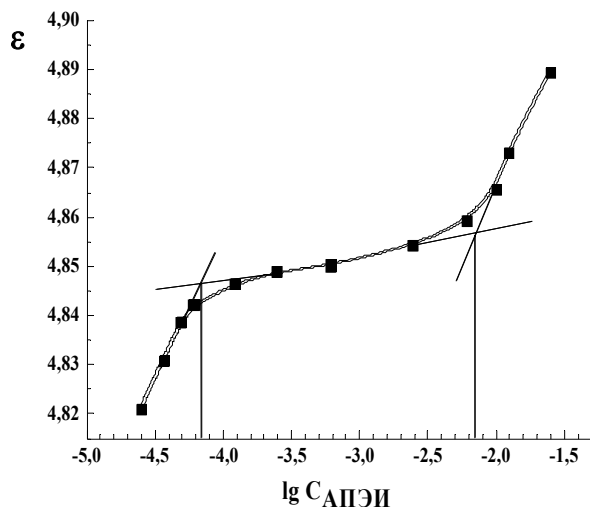


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости растворов АПЭИ в хлороформе от логарифма концентрации полимера, 20 °С

является внутримолекулярное взаимодействие отдельных участков полимерной цепи, приводящее к образованию в растворе симметричных областей, состоящих из фрагментов, дипольные моменты которых направлены навстречу друг другу. Изменение хода зависимости диэлектрической проницаемости с тенденцией снижения концентрационного роста  $\varepsilon$  в области низких концентраций полимера может быть обусловлено образованием в растворе указанных выше областей, а концентрация, отвечающая этому перегибу – критической концентрации ассоциации АПЭИ (ККА<sub>1</sub>). Дальнейшее возрастание содержания АПЭИ в хлороформе увеличивает вероятность проявления межмолекулярных взаимодействий макромолекул, образования менее симметричных надмолекулярных структур и относительного увеличения диэлектрической проницаемости растворов в области ККА<sub>2</sub> (рис. 1).

В индивидуальных растворах исследуемого каликсарена зависимость  $\varepsilon$  от содержания макроцикла в растворе имеет тенденцию к выходу на плато (рис. 2). Согласно [3] наличие перегиба на диэлькометрической зависимости может быть обусловлено появлением агрегатов, а концентрация макроцикла, отвечающая перегибу, приписана критической концентрации мицеллообразования КР (ККМ<sub>КР</sub> =  $4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Аналогичный тип зависимости наблюдался авторами работы [4] для аналога КР с ундецильными заместителями и значением ККМ, равным  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

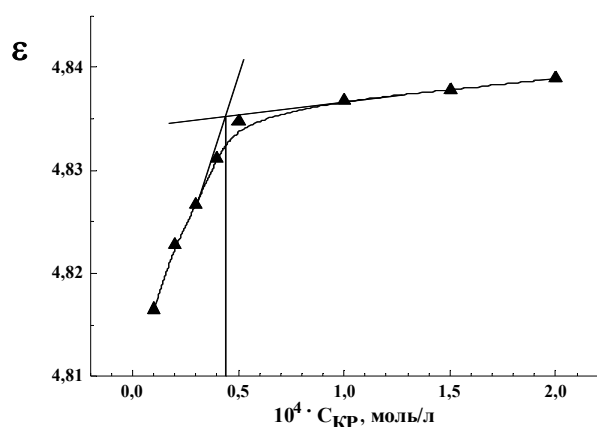


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости растворов КР в хлороформе от концентрации каликсарена, 20 °С

В индивидуальных растворах ПАВ агрегация протекает ступенчато. Согласно сообщению [4] начальная самоассоциация ЦГАБ в хлороформе происходит при  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Дальнейшее увеличение содержания ПАВ в растворе сопровождается возрастанием угла наклона при  $C_{\text{ЦГАБ}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л зависимости диэлектрической проницаемости растворов от логарифма концентрации ПАВ (рис. 3), что, согласно [5], может быть приписано изменению структуры образующихся ассоциатов. Агрегация ЦТАБ в хлороформе была исследована нами ранее. Начальная агрегация и перестройка структуры ассоциатов этого ПАВ происходят в области  $2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л и при 0,012 моль/л соответственно [5, 6].

На рис. 3 и 4 приведены также диэлькометрические зависимости для растворов ЦГАБ, содержащих КР, АПЭИ и их смесь в области низких и более высоких концентраций ПАВ. Отвечающие перегибам значения ККМ<sub>1</sub> (рис. 4) и ККМ<sub>2</sub> (рис. 3) для системы ЦГАБ –  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л КР составляют  $1,3 \cdot 10^{-3}$  и  $1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, для

системы ЦГАБ – 0,01 моль/л АПЭИ:  $1,7 \cdot 10^{-3}$  и  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а для системы ЦГАБ – 0,01 моль/л АПЭИ –  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л КР:  $1,3 \cdot 10^{-3}$  и  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Эти данные свидетельствуют о том, что присутствие каликсарена, АПЭИ и их смеси в растворах 2-гидроксиэтильного ПАВ приводит приблизительно к двукратному снижению значения  $ККМ_1$  и некоторому уменьшению значения  $ККМ_2$ .

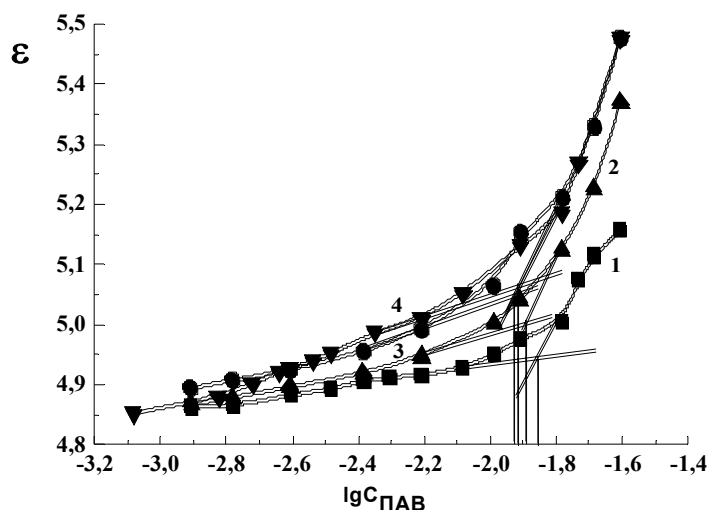


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости растворов ЦГАБ в хлороформе от логарифма концентрации ПАВ в отсутствие (1) и в присутствии КР (2), АПЭИ (3) и их смеси (4),  $C_{КР} = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{АПЭИ} = 0,01$  моль/л,  $20^{\circ}C$

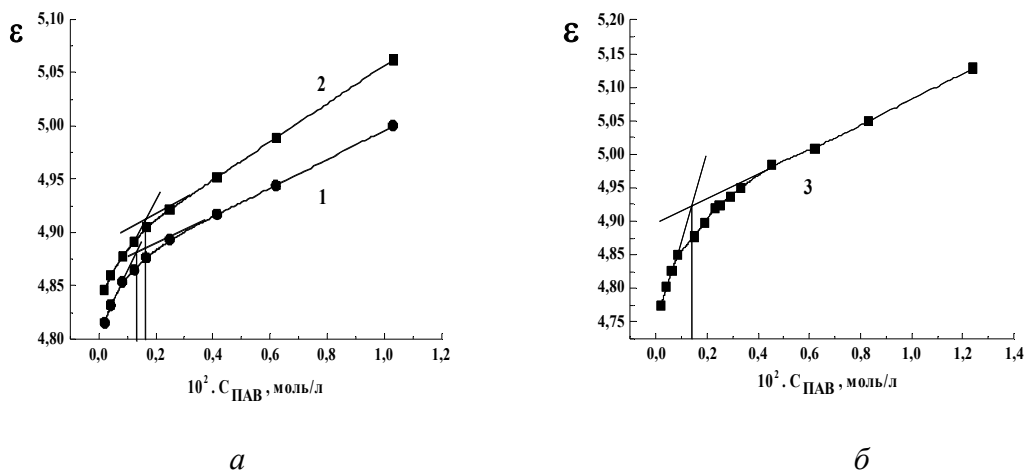


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости растворов ЦГАБ в хлороформе от концентрации ПАВ в присутствии: а – КР (1), АПЭИ (2) и б – их смеси (3),  $C_{КР} = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{АПЭИ} = 0,01$  моль/л,  $20^{\circ}C$

Известно, что в смешанных растворах поверхностно-активных веществ и полимеров может происходить образование полимер-коллоидных комплексов (ПКК) [2, 7]. При этом возможно различное соотношение критических концентраций мицелло-

образования ПКК и ПАВ. При сильном взаимодействии полимера с молекулами ПАВ ККМ ПКК значительно меньше, чем ПАВ, а в случае слабых взаимодействий эти концентрации различаются незначительно [8, 9]. Достаточно близкие значения ККМ растворов ЦГАБ в отсутствие и в присутствии АПЭИ свидетельствуют о реализации в смешанной системе второго типа взаимодействий.

Переход от индивидуальных растворов к смешанным композициям и образование полимер-коллоидных структур может привести к изменению реакционной способности полиэтиленимина. Нами было исследовано взаимодействие АПЭИ с 4-нитрофенил-бис(хлорметил)фосфинатом (ПНХФ) в хлороформе в присутствии ЦГАБ и каликсарена.

Как в отсутствие, так и в присутствии амфифильных добавок механизм процесса нуклеофильного замещения в ПНХФ остается неизменным и протекает по схеме 1.

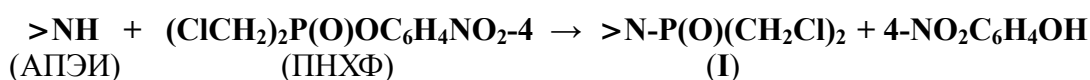


Схема 1

Об этом свидетельствует появление полос поглощения 4-нитрофенола в УФ-спектрах реакционных смесей (310 – 330 нм и 380 – 420 нм) и данные спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Для индивидуальных растворов АПЭИ образующийся продукт I характеризуется сигналом 23,4 м. д. [10], что отвечает продукту фосфорилирования по NH-связям [11]. ПНХФ в хлороформе имеет сигнал 39,5 м. д. В присутствии ЦГАБ и каликсарена, содержащих реакционноспособные группы OH, появляется вероятность протекания также процесса по схеме 2.

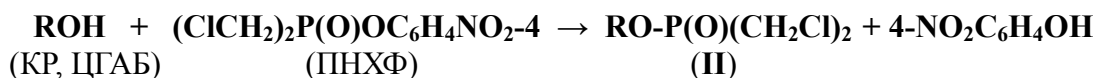


Схема 2

По данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  в смешанных растворах АПЭИ – ЦГАБ и АПЭИ – КР продукт реакции с участием ПНХФ характеризуется, соответственно, сигналом 23,0 и 23,3 м. д. Это свидетельствует о реализации процесса по схеме 1. Продукт переэтерификации (II), образующийся при реакции ПНХФ с каликсаренами или ЦГАБ в хлороформе (схема 2), характеризовался бы сигналом в области 40 м. д. [11, 12].

Согласно ранее проведенным исследованиям, в отсутствие добавок зависимость наблюдаемой константы скорости ( $k_{n,0}$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) процесса АПЭИ с ПНХФ описывается линейным уравнением  $k_{n,0} = k_{\text{АПЭИ}} \cdot C_{\text{АПЭИ}}$ , где при 25 °С  $k_{\text{АПЭИ}} = 0,099 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$  [10].

В присутствии ЦГАБ происходит существенное возрастание наблюдаемой константы скорости ( $k_n$ ) процесса фосфорилирования ПЭИ (рис. 5). Каталитическое воздействие системы ( $k_n/k_{n,0}$ ) повышается с увеличением содержания ПАВ и достигает более двух порядков (табл. 1). В случае ЦГАБ ускорение процесса существенно ниже и в исследуемом диапазоне концентраций ПАВ не превышает 2,7 раз.

Согласно выше приведенным диэлькометрическим данным, в использованном при кинетических измерениях диапазоне концентраций ЦГАБ в растворе присутствуют смешанные ассоциаты (ПКК). В соответствии с современными представлениями они

могут иметь вид мицеллярных агрегатов ПАВ, нанизанных на полимерную матрицу [13]. Возрастание наблюдаемой константы скорости фосфорилирования АПЭИ может быть обусловлено переходом субстрата из массы растворителя в полимер-коллоидную фазу. В пользу этого свидетельствует вид представленных концентрационных зависимостей (рис. 5) с характерным для мицеллярно катализируемых процессов ростом  $k_n$  от концентрации ПАВ с последующей тенденцией к выходу на плато. Наиболее наглядно это проявляется для растворов ЦТАБ. Причем, в области высоких концентраций ЦТАБ происходит дополнительное возрастание констант скорости процесса фосфорилирования ПЭИ, что может быть связано со структурными перестройками в системе [14].

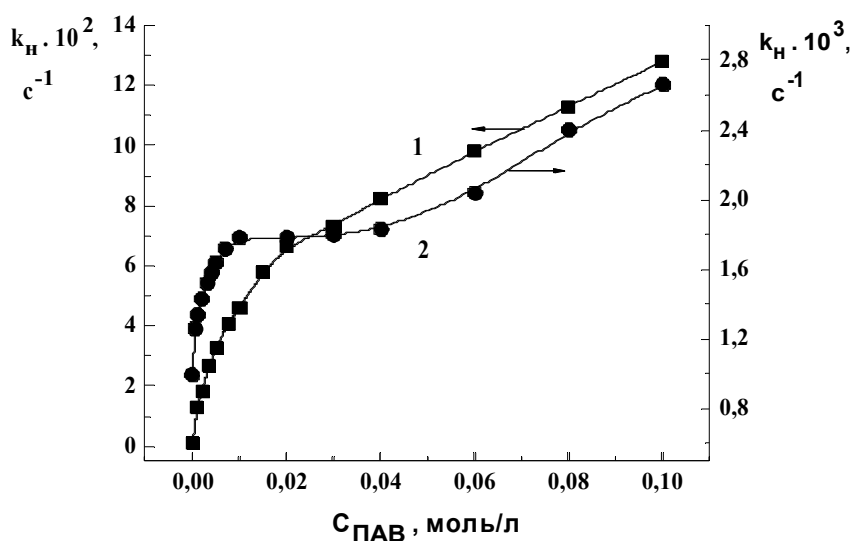


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции АПЭИ с ПНХФ в растворах ЦГАБ (1) и ЦТАБ (2) в хлороформе от концентрации ПАВ,  $C_{АПЭИ} = 0,01$  моль/л,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 1

**Ускорение реакции АПЭИ с ПНХФ в хлороформе в присутствии катионных поверхностно-активных веществ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$**

| C <sub>ПАВ</sub> ,<br>моль/л | k <sub>n</sub> / k <sub>n,0</sub> |      |
|------------------------------|-----------------------------------|------|
|                              | ЦГАБ                              | ЦТАБ |
| 0,002                        | 18                                | 1,4  |
| 0,005                        | 31                                | 1,6  |
| 0,01                         | 44                                | 1,8  |
| 0,02                         | 63                                | 1,8  |
| 0,04                         | 78                                | 1,8  |
| 0,08                         | 108                               | 2,4  |
| 0,1                          | 120                               | 2,7  |

Полученные концентрационные зависимости были обработаны по уравнению (1), отвечающему псевдофазной модели мицеллярного катализа [15]

$$k_n = \frac{k_m K_S (C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}) + k_{n,0}}{1 + K_S (C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ})} \quad (1)$$

где  $k_m$  – константа скорости реакции в полимер-коллоидной фазе,  $K_S$  – константа связывания субстрата с агрегатами,  $C_{\text{ПАВ}}$  – концентрация ПАВ.

Рассчитанные по уравнению (1) параметры катализируемых реакций приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Параметры реакции АПЭИ (0,01 моль/л) с ПНХФ в растворах катионных ПАВ в хлороформе, 25 °С**

| Система | $k_m \cdot 10^2$ ,<br>$\text{с}^{-1}$ | $K_S$ ,<br>л/моль | ККМ $\cdot 10^4$ ,<br>моль/л | $k_m/k_{n,0}$ * |
|---------|---------------------------------------|-------------------|------------------------------|-----------------|
| ЦГАБ    | 7,5                                   | 180               | 7,6                          | 75              |
| ЦТАБ    | 0,18                                  | 720               | 6,0                          | 1,8             |

\*  $k_{n,0} = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

Из представленных данных видно, что при переходе от ЦТАБ к 2-гидроксиэтильному ПАВ происходит уменьшение константы связывания субстрата с полимер-коллоидной фазой, возрастание константы скорости реакции в мицеллярной фазе и каталитического эффекта агрегатов ( $k_m/k_{n,0}$ ). По-видимому, последнее обусловлено различными характеристиками образующихся полимер-коллоидных структур (числами агрегации мицелл, связанных с полимерной матрицей, их микрополярностью, формой агрегатов) вследствие участия водородных связей между гидроксильными группами ЦГАБ и атомами азота полиэтиленимина в процессе формирования агрегатов. Этот факт может сказаться как на связывании реагентов с мицеллами, так и на влиянии мицеллярного микроокружения на процесс.

Присутствие каликсарена в индивидуальных и содержащих ЦГАБ растворах АПЭИ приводит к очень незначительному изменению наблюдаемой константы скорости реакции фосфорилирования АПЭИ. Так, в системах 0,01 моль/л АПЭИ и 0,01 моль/л АПЭИ – 0,03 моль/л ЦГАБ в хлороформе в присутствии 0,01 моль/л КР увеличение  $k_n$  составляет ~1,3 раза. В растворе 0,01 моль/л АПЭИ – 0,03 моль/л ЦТАБ степень воздействия КР возрастает до 2,3 раз.

Таким образом, катионные поверхностно-активные вещества – цетил-(2-гидроксиэтил)диметиламмоний бромид и цетилтриметиламмоний бромид оказывают каталитическое воздействие на процесс фосфорилирования алкилированного полиэтиленимина в хлороформе. Каталитический эффект возрастает с ростом содержания ПАВ, при переходе от ЦТАБ к растворам 2-гидроксиэтильного ПАВ, а в композиции АПЭИ – ЦТАБ – при введении каликсарена.

### Экспериментальная часть

АПЭИ синтезирован взаимодействием разветвленного полиэтиленimina с молекулярной массой 10000 с *n*-нонилбромидом по методике [16]. Молекулярный вес мономерного звена полиэтиленimina определяли методом потенциометрического титрования [17, 18]. ЦГАБ получен кватернизацией 2-(диметиламино)этанола *n*-цетилбромидом [19]. ЦТАБ фирмы «Sigma» очищали путем двукратной перекристаллизации из смеси ацетона с этанолом. Каликсарен и ПНХФ синтезированы по методикам [20] и [21] соответственно. Хлороформ очищали обычным способом [22].

Диэлькометрическое титрование проводили по методике [23]. Диэлектрическую проницаемость растворов определяли на установке, состоящей из работающего по методу биений прибора Е12-1 и измерительной ячейки, представляющей из себя термостатируемый конденсатор [24]. Относительная погрешность измерений не превышала 0,5 %.

Кинетику реакций изучали спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Spereord UV-VIS. Константы скорости реакции определяли по уравнению первого порядка. Разница значений  $k_n$  в параллельных измерениях не превышала 8 %. Концентрация субстрата в кинетических опытах составляла  $4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрацию полиэтиленimina (моль/л) рассчитывали, исходя из молекулярного веса мономерного звена.

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  продуктов реакции регистрировали на приборе Bruker MSL-400 (162 МГц) относительно внешнего эталона ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Концентрация реагентов в начале реакции составляла 0,025 – 0,03 моль/л фосфината и 0,1 – 0,15 моль/л полиэтиленimina. Содержание ЦГАБ и КР в растворах было 0,1 моль/л и 0,02 моль/л соответственно.

### Список литературы

1. Захарова Л. Я., Миргородская А. Б., Жильцова Е. П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 7. С. 1331 – 1347.
2. Brackman J. C., Engberts J. B. F. N. // Chem. Soc. Rev. 1993. Vol. 22. № 2. P. 85 – 92.
3. Гайнанова Г. А., Жильцова Е. П., Кудрявцева Л. А. и др. // ЖОХ. 2006. Т. 77. Вып. 11. С. 1871 – 1878.
4. Рыжкина И. С., Тимошева А. П., Чернова А. В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 3. С. 459 – 466.
5. Харламов С. В., Жильцова Е. П., Гайнанова Г. А. и др. // Коллоидн. журнал. 2006. Т. 68. № 4. С. 550 – 557.
6. Жильцова Е. П., Кудрявцева Л. А., Гайнанова Г. А. и др. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 11. С. 1812 – 1817.
7. Гайнанова Г. А., Жильцова Е. П., Кудрявцева Л. А. и др. // Коллоидн. журнал. 2006. Т. 68. № 5. С. 585 – 592.
8. Vasilescu M., Anghel D.F., Almgren M., Hansson P., Saito S. // Langmuir. 1997. Vol. 13. № 26. P. 6951 – 6955.
9. Anghel D. F., Saito S., Baran A., Iovescu A. // Langmuir. 1998. Vol. 14. № 19. P. 5342 – 5346.
10. Гайнанова Г. А., Жильцова Е. П., Кудрявцева Л. А. и др. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 1. С. 45 – 51.
11. Тишкова Е. П., Кудрявцева Л. А. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 280 – 283.



- ~~~~~
12. Жильцова Е. П., Кудрявцева Л. А., Тимошева А. П. и др. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 687 – 691.
  13. Захарова Л. Я., Валеева Ф. Г., Кудрявцев Д. Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 630 – 638.
  14. Гайнанова Г. А., Жильцова Е. П., Кудрявцева Л. А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 5. С. 918 – 923.
  15. Фендлер Е., Фендлер Дж. Методы и достижения в физико-органической химии. М.: Мир, 1973. 242 с.
  16. Menger F. M., Gan L. H., Johnson E., Durst D. H. // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. № 9. P. 2800 – 2803.
  17. Arcelli A., Concilio C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1983. № 9. P. 1327 – 1331.
  18. Arcelli A., Concilio C. // J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. № 5. P. 1682 – 1688.
  19. Тишкова Е. П., Федоров С. Б., Кудрявцева Л. А. и др. // Хим.- фарм. ж. 1989. № 5. С. 592 – 596.
  20. Касьмова Э. М., Каюпов А. Р., Бурилов А. Р. и др. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 1395 – 1396.
  21. Бельский В. Е., Новикова Л. С., Кудрявцева Л. А., Иванов Б. Е. // ЖОХ. 1978. Т. 48. Вып. 7. С. 1512 – 1517.
  22. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
  23. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 156 с.
  24. Нигматуллин Р. Ш., Вяселев М. Р., Шатунов В. С. // Зав. лабор. 1964. Т. 30. № 4. С. 500 – 501.

Поступила в редакцию 19.02.2008 г.