

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

# MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDI

Promocijas darbs

✦ Igors Kļimenkovs

✦ Zinātniskie vadītāji:

Dr. hab. ķīm., prof. A. Zicmanis,

Dr. ķīm., prof. A. Gijo

RĪGA

2004

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedrā no 1999. gada līdz 2004. gadam.

Recenzenti: Dr. hab. ķīm., prof. E. Lukevics,  
Dr. hab. ķīm., prof. A. Strakovs,  
Dr. ķīm. M. Katkevičs

Darba aizstāvēšana paredzēta Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē

2005. gada 28. aprīlī  
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē,  
Kr. Valdemāra ielā 48

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Kalpaka bulvārī 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā, Rūpniecības ielā 10.

# SATURS

<b>Ievads</b>	6
<b>1. Literatūras apskats</b>	9
1.1. Maleīnskābes izoimīdu sintēze	9
1.2. Maleīnskābes izoimīdu reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem	12
<b>2. Rezultāti un to izvērtējums</b>	16
2.1. Maleīnskābes izoimīdu sintēze	16
2.2. Maleīnskābes izoimīdu analīze un struktūras pētījumi	19
2.3. Maleīnskābes diamīdu sintēze no maleīnskābes izoimīdiem	37
2.4. Maleīnskābes amīdesteru sintēze no maleīnskābes izoimīdiem	42
2.5. Virsmaktīvu maleīnskābes atvasinājumu izmantošana polimerizācijai emulsijā	47
<b>Secinājumi</b>	49
<b>Publikāciju saraksts</b>	50
<b>Literatūras saraksts</b>	51
<b>Pielikumi</b>	54
1. pielikums. Maleīnskābes izoimīdu analīzes dati	54
2. pielikums. Maleīnskābes izoimīdu <i>Z</i> un <i>E</i> izomēru līdzsvara termodinamikas un kinētikas raksturojums	60
3. pielikums. Maleīnskābes diamīdu analīzes dati	67
4. pielikums. Kvaternizēto maleīnskābes diamīdu analīzes dati	71
5. pielikums. Maleīnskābes amīdesteru analīzes dati	74
6. pielikums. Kvaternizēto maleīnskābes amīdesteru analīzes dati	76
7. pielikums. Publikācijas	78

## IEVADS

Promocijas darbā maleīnskābes izoimīdi (MII) pētīti kā savienojumi, no kuriem viegli sintezēt polimerizēties spējīgas virsmaktīvas vielas – virsmaktīvus maleīnskābes diamīdus un amīdesterus. Polimerizēties spējīgas virsmaktīvas vielas arvien plašāk izmanto polimerizācijai emulsijā, kas mūsdienās ir kļuvusi par vienu no polimēru iegūšanas pamatprocesiem.

Polimerizācijai emulsijā, ja to salīdzina ar citām polimēru iegūšanas metodēm, ir vairākas priekšrocības [1]:

- ✓ Polimerizācijas vide ir ūdens, tādēļ polimēru iegūšana būtiski nekaitē videi.
- ✓ Polimērs tiek iegūts emulsijas veidā, kas daudzos gadījumos ir izmantojama bez papildu apstrādes.
- ✓ Polimēru emulsijas ūdenī ir drošāk un ērtāk lietojamas gan rūpniecībā, gan sadzīvē nekā polimēru šķīdumi organiskos šķīdinātājos.

Diemžēl polimēru emulsijas ne vienmēr ir pietiekami stabilas – laika gaitā vai nelabvēlīgos apstākļos polimērs var nogulsnēties. Tādēļ īpaši svarīga pašlaik ir polimēru emulsiju stabilitātes paaugstināšana, ko panāk, izmantojot polimerizēties spējīgas virsmaktīvas vielas. Tas ievērojami papildina minētās priekšrocības, kas ir raksturīgas polimerizācijai emulsijā [2]:

- ✓ Polimerizēties spējīgas virsmaktīvās vielas veido kovalentu saitī ar polimēra virsmu un padara iegūto emulsiju īpaši stabilu.
- ✓ Tās nenonāk apkārtējā vidē, jo cieši saistās ar polimēru.
- ✓ Polimerizācijai vajag tikai nedaudz virsmaktīvās vielas, jo visa viela saistās ar polimēra daļiņu virsmu.

Jau tagad ir pieejama virkne polimerizēties spējīgu virsmaktīvo vielu, tomēr tikai dažas no tām dod iespēju sekmīgi veikt polimerizāciju emulsijā. Svarīgi, lai virsmaktīvā viela līdz pat polimerizācijas beigām saglabātu spēju stabilizēt emulsiju. Tādēļ polimerizācijai emulsijā nav piemērotas virsmaktīvas vielas, kas veido homopolimērus vai iesaistās polimēra virknē jau reakcijas sākumā. Starp vielām, kas polimēru emulsiju stabilizēšanai piemērotas vislabāk, ir arī maleīnskābes atvasinājumi [3,4].

**Darba aktualitāte.** Līdz šim virsmaktīvus maleīnskābes atvasinājumus polimerizācijai emulsijā bija iespējams izmantot samērā reti, jo nebija pieejamas labas to sintēzes metodes un vairāki no iegūtajiem savienojumiem polimerizācijas apstākļos nebija stabili. Pašlaik polimerizācijai emulsijā pārsvarā izmanto maleīnskābes esteru atvasinājumus [3,5,6]. Polimerizācijas apstākļos tie var pakāpeniski hidrolizēties un zaudēt virsmas aktivitāti [7,8]. Daudzi maleīnskābes esteri ir pārāk hidrofobi, un to virsmas aktivitāte ir nepietiekama. Tādēļ aktuāls ir jautājums par jaunu virsmaktīvu

maleīnskābes atvasinājumu sintēzi, kas būtu stabilāki pret hidrolīzi un hidrofilāki nekā maleīnskābes esteri. Šiem noteikumiem vislabāk atbilst maleīnskābes amīdi.

Maleīnskābes esteri pēdējā laikā ir plaši pētīti, turpretim par maleīnskābes amīdu sintēzes metodēm zināms visai maz. Meklējot jaunas maleīnskābes amīdu sintēzes metodes, uzmanības lokā nonāk MII. Vispusīgu pētījumu par MII nav, arī to struktūra nav pilnīgi noskaidrota, un organiskajā sintēzē MII gandrīz nav izmantoti. Tomēr aprakstītās MII īpašības un reakciju piemēri liek domāt, ka MII varētu būt derīgi daudzu maleīnskābes atvasinājumu iegūšanai.

**Darba mērķis.** Promocijas darba mērķis bija izpētīt MII struktūru un reaģētspēju, kā arī apliecināt MII daudzpusīgas praktiskas izmantošanas iespējas organiskajā sintēzē. Tādēļ pētījums nav tikai praktisks, bet tas raksturo MII kā savienojumu klasi. Mērķa sasniegšanai izvirzīti un paveikti vairāki uzdevumi:

- ✓ Pilnveidotas MII sintēzes metodes.
- ✓ MII struktūra pētīta ar spektroskopiskām metodēm. Veicot MII rentgenstruktūranalīzi, viennozīmīgi pierādīta MII struktūra kristāliskā stāvoklī.
- ✓ Noteikti piemēroti apstākļi MII reakcijām ar nukleofiliem reaģentiem un panākta reakciju pilnīga norise. Iegūti virsmaktīvi maleīnskābes diamīdi un amīdesteri.
- ✓ Pierādīts iegūto maleīnskābes diamīdu un amīdesteru derīgums polimerizācijai emulsijā.

Katra veiktā uzdevuma risinājums nosaka **darba novitāti**.

**Darba praktiskā nozīme.** Polimerizēties spējīgās virsmaktīvās vielas, ko izmanto pašlaik, ne vienmēr dod iespēju iegūt kvalitatīvus lateksus. Ja polimerizācijai lieto promocijas darbā iegūtās un pētītās virsmaktīvās vielas, lateksu kvalitāti var paaugstināt. Iegūtos lateksus var izmantot, lai izgatavotu gan krāsas, gan citus pārklāšanas materiālus.

Atzīstot virsmaktīvu maleīnskābes atvasinājumu pētījumu nozīmīgumu, tiem finansiālu atbalstu sniegusi Eiropas Komisija (līgums BRPR CT 97 0525) un Eiropas Sociālais Fonds (līgums 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/3.2.3.1/0001/0063). Būtiskākie darba rezultāti apspriesti trijās starptautiskās konferencēs un ietverti sešās publikācijās.

**Pateicība.** Es izsaku visdziļāko pateicību Dr. J. Popelim par KMR spektru uzņemšanu;

prof. J. P. Kreišmanim par maleīnskābes izoimīdu KMR spektru uzņemšanu paaugstinātā temperatūrā un par divdimensiju KMR spektru uzņemšanu;

Dr. S. Beļakovam, Dr. A. Ķemmem un prof. M. V. Veidim par maleīnskābes izoimīdu rentgenstruktūranalīzes veikšanu;

Dr. P. Mekšam par padomu maleīnskābes izoimīdu gāzu hromatogrāfijas veikšanā;

Dr. S. Ābelei par iespēju praktiski apgūt jaunākās metodes polimerizācijai emulsijā;

Dr. I. Ūzuliņai par maleīnskābes diamīdu micellu veidošanas kritiskās koncentrācijas noteikšanu un par polimerizācijas eksperimentiem ar maleīnskābes diamīdiem;

Dr. K. Greijā par maleīnskābes amīdesteru micellu veidošanas kritiskās koncentrācijas noteikšanu un par polimerizācijas eksperimentiem ar maleīnskābes amīdesteriem;

kā arī Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedras kolektīvam par pastāvīgo atbalstu darba gaitā.

Īpašs paldies Eiropas Komisijai (līgums BRPR CT 97 0525) un Eiropas Sociālajam Fondam (līgums 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/3.2.3.1/0001/0063) par finansiālu atbalstu pētījumu veikšanai.

*Igoris Kļimenkovs*

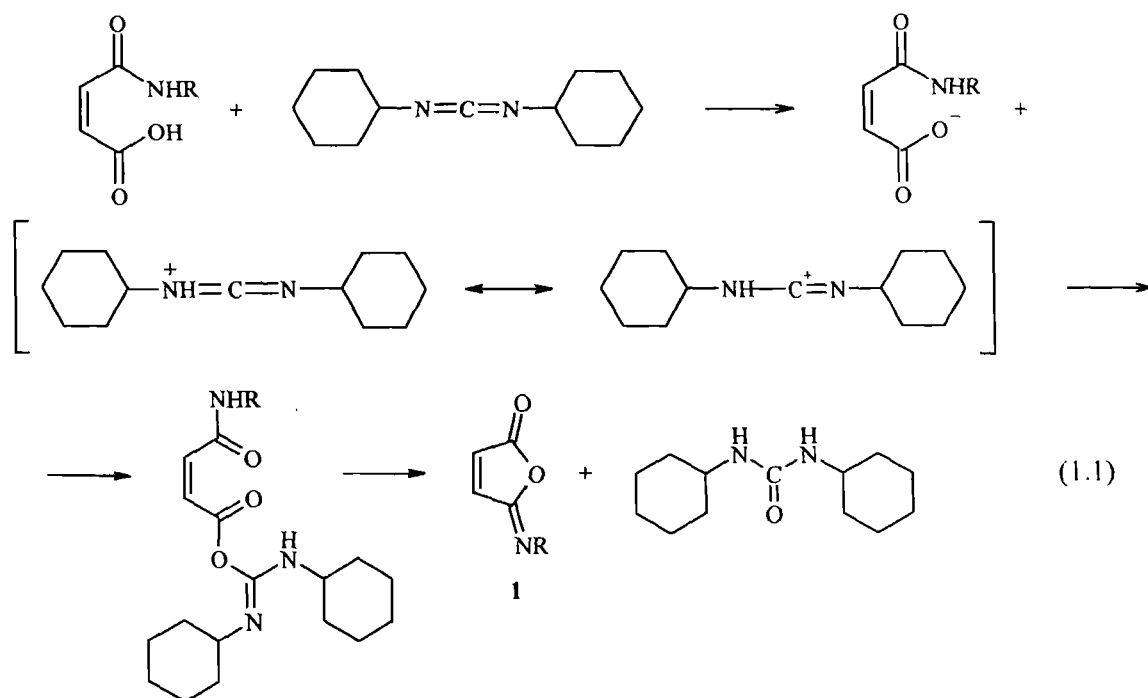
# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDU SINTĒZE

MII (1) parasti iegūst no maleīnskābes pusamīdiem, tos dehidratējot reakcijas kinētiskas kontroles apstākļos. MII (1) iegūšanai ir piemēroti tikai paši reaģētspējīgākie dehidratējošie reaģenti, kas ļauj dehidratēšanu veikt temperatūrā, kas nepārsniedz 20 °C. Augstākā temperatūrā lielākā daļa MII (1) izomerizējas par termodinamiski stabilākajiem maleīnskābes imīdiem (2).

Visplašāk MII (1) sintēzei izmanto dicikloheksilkarbodiimīdu (DCC) [9-19]. Maleīnskābes pusamīdu reakcija ar DCC notiek trijos posmos [20]:

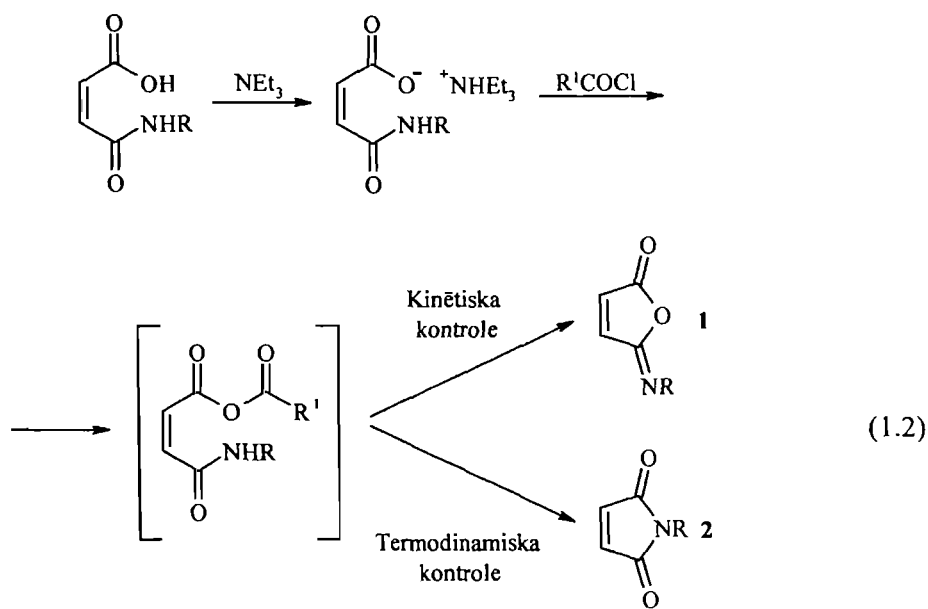
- 1) pusamīds protonē DCC,
- 2) karboksilāts pievienojas imonija jonam,
- 3) *O*-acilizourīnvielā notiek nukleofila aizvietošana.



Maleīnskābes pusamīdu reakcija ar DCC viegli notiek istabas temperatūrā. Reakcijā rodas tikai MII (1). Maleīnskābes imīdu (2) rašanās nav novērota. Tomēr DCC ir pārāk dārgs reaģents MII (1) iegūšanai lielos daudzumos, tādēļ ir atrasta virkne citu reaģentu, kas dod iespēju no maleīnskābes pusamīdiem ar labu iznākumu iegūt MII (1).

MII (1) sintēzei ir izmantoti karbonskābju anhidrīdi (etiķskābes anhidrīds, trifluoretiķskābes anhidrīds) [9-11,21-23] un karbonskābju hlorīdi (acetilhlorīds) [11,14,23]. Lielākajā daļā gadījumu reakcijas maisījumam nepieciešams pievienot trešjo amīnu, lai no maleīnskābes pusamīda rastos anjons. Domājams, maleīnskābes

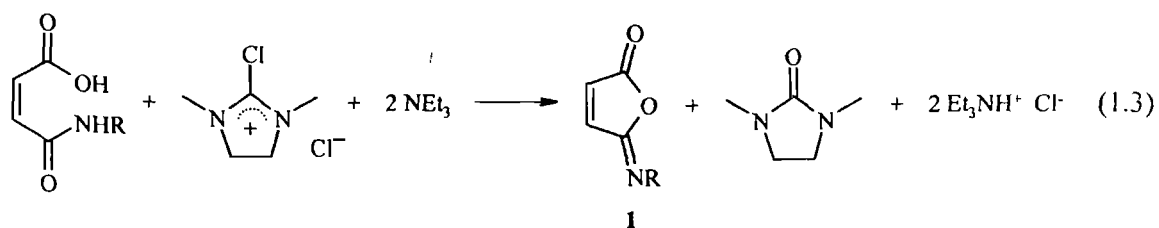
pusamīda anjons reaģē ar karbonskābju anhidrīdiem un hlorīdiem, veidojot jauktos anhidrīdus [21]. Jauktajos anhidrīdos ir iespējama iekšmolekulāra acilēšana pie skābekļa atoma, kas noved pie MII (1) rašanās, vai arī iekšmolekulāra acilēšana pie slāpekļa atoma, kas noved pie maleīnskābes imīdu (2) rašanās. Lielāks lādiņa blīvums maleīnskābes pusamīdos ir skābekļa atomam, tāpēc reakcijas kinētiskas kontroles apstākļos acilēšana notiek tieši pie skābekļa atoma. Iekšmolekulāra acilēšana pie slāpekļa atoma notiek reakcijas termodinamiskas kontroles apstākļos.



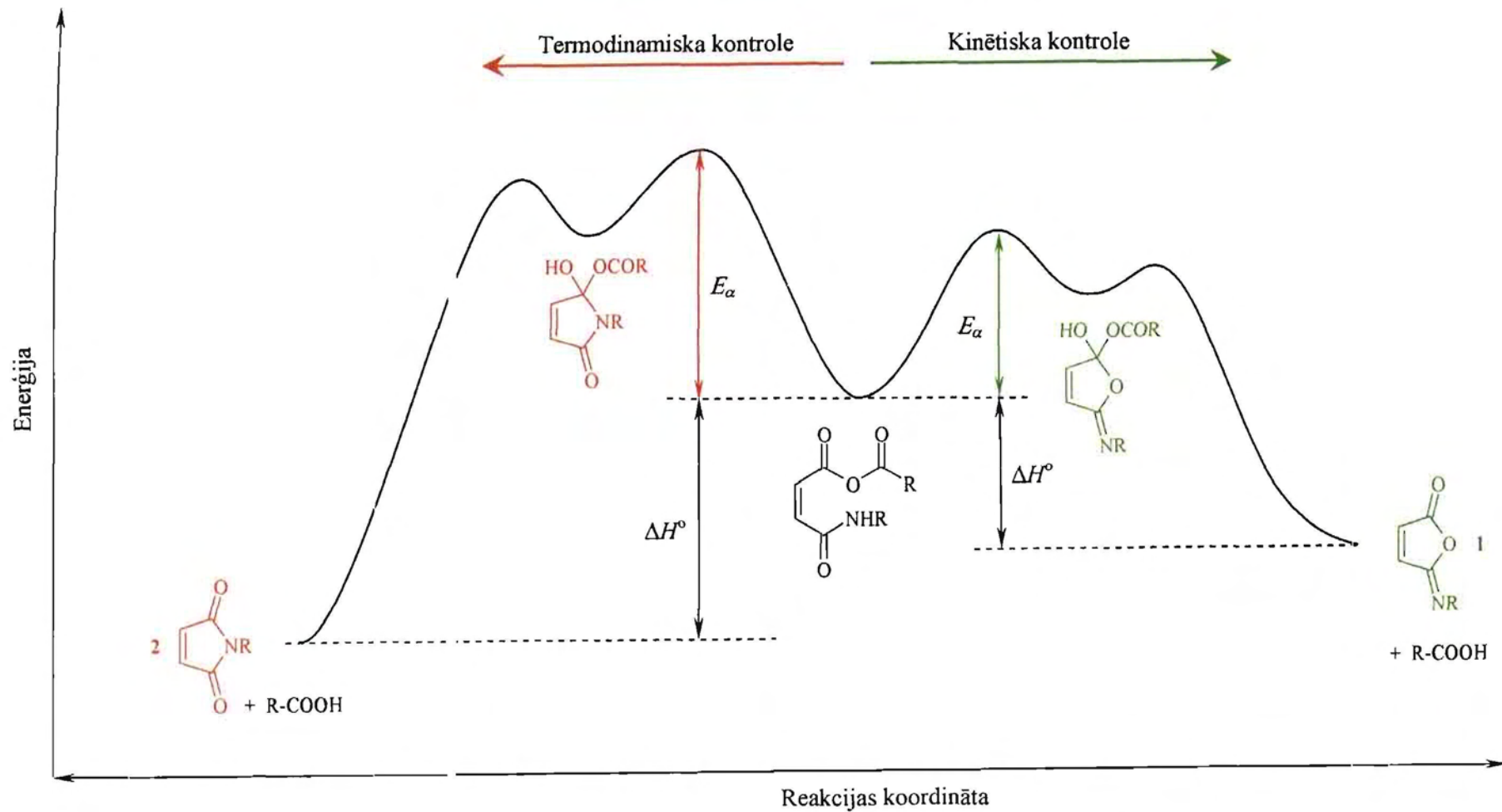
Enerģijas maiņa reakcijas gaitā shematiski parādīta 1.1. att. Etiķskābes anhidrīdu nātrija acetāta klātienē izmanto, lai iegūtu maleīnskābes arilizoimīdus ar elektrondonoriem aizvietotājiem arilgrupā. Šādi MII (1) ir samērā stabili, tādēļ reakciju iespējams veikt pat paaugstinātā temperatūrā [9].

Maleīnskābes pusamīdus var pārvērst MII (1) arī izmantojot hlorogļskābes esterus [10,14,24]. Reakcijas mehānisms ir līdzīgs kā maleīnskābes pusamīdu reakcijām ar karbonskābju hlorīdiem.

Jauns reaģents maleīnskābes pusamīdu pārvēršanai MII (1) ir 2-hlor-1,3-dimetilimidazolīnija hlorīds [25-28]. Tā reakcijās ar maleīnskābes pusamīdiem trietilamīna klātienē rodas MII (1) un 1,3-dimetilimidazolīn-2-ons:







1.1. a.: Maleīnskābes izoimīdu (1) un maleīnskābes imīdu (2) veidošanās reakciju enerģijas profils

Pēc reakcijas iegūto 1,3-dimetilimidazolīn-2-onu var pārvērst atpakaļ par 2-hlor-1,3-dimetilimidazolīnija hlorīdu, izmantojot hlorogļskābes trihlormetilesteri vai oksalilhlorīdu [29]. Tādējādi var panākt, ka reakcijā praktiski nerodas nevajadzīgi blakusprodukti.

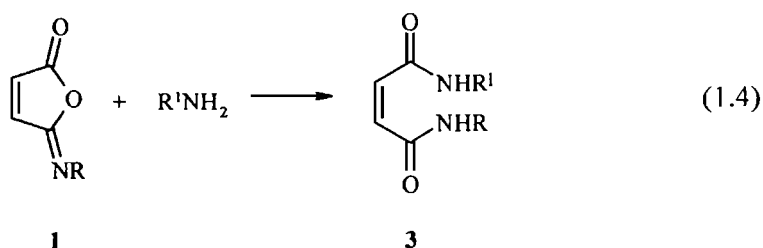
Tomēr kopumā nav atrastas vai nav pilnveidotas metodes, kas būtu piemērotas jebkura MII (1) iegūšanai. Pētīti galvenokārt reaģenti un to lietošanas iespējas, bet maz vērības pievērsts atšķirīgu MII (1) iegūšanai, MII (1) iznākumam un tīrībai.

## 1.2. MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDU REAKCIJAS AR NUKLEOFILAJIEM REAĢENTIEM

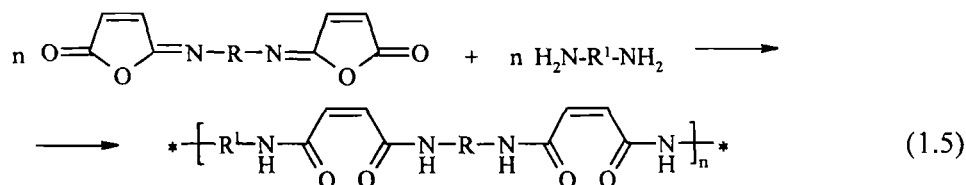
MII (1) reaģētspējas ziņā ir līdzīgi maleīnskābes anhidrīdam. Atšķirībā no maleīnskābes imīdiem (2), tie viegli reaģē ar nukleofilajiem reaģentiem. Lielākajā daļā reakciju atveras izoimīda cikls un rodas maleīnskābes atvasinājumi. Turpretim maleīnskābes imīdu (2) reakcijās ar nukleofilajiem reaģentiem vienmēr notiek nukleofilā reaģenta pievienošanās C=C dubultsaitei un cikliskā struktūra saglabājas. Tādēļ MII (1) var izmantot virsmaktīvu maleīnskābes atvasinājumu sintēzei, bet maleīnskābes imīdus (2) – nevar.

MII (1) ir četri elektrofilie centri – visi izoimīda cikla oglekļa atomi. Karbonilgrupas un iminogrupas oglekļa atomi ir samērā „cieti” elektrofilie, savukārt C=C dubultsaiti veidojošie oglekļa atomi – „mīksti” elektrofilie. Karbonilgrupā oglekļa atomam ir lielāks pozitīvais daļlādiņš nekā iminogrupā, tādēļ „cieti” nukleofili (amīni un spirti) saistās ar karbonilgrupas oglekļa atomu. No oglekļa atomiem, kas veido C=C dubultsaiti, lielāks pozitīvais daļlādiņš ir cikla 3. vietas oglekļa atomam, jo tā pozitīvo lādiņu palielina karbonilgrupa. Tādēļ „mīksti” nukleofili (tioli un fosfīni) saistās ar šo oglekļa atomu. MII (1) reakcijās ar „mīkstiem” nukleofiliem vienlaicīgi notiek izoimīdu 1 pārgrupēšanās par imīdiem 2. Tādēļ tajās rodas sukcinimīda atvasinājumi tāpat kā atbilstošajās maleīnskābes imīdu (2) reakcijās. Reakcijas pie iminogrupas slāpekļa atoma parasti nenotiek.

*N nukleofilie reaģenti.* MII (1) reakcijās ar pirmējiem amīniem rodas maleīnskābes diamīdi (3) [21,30]:

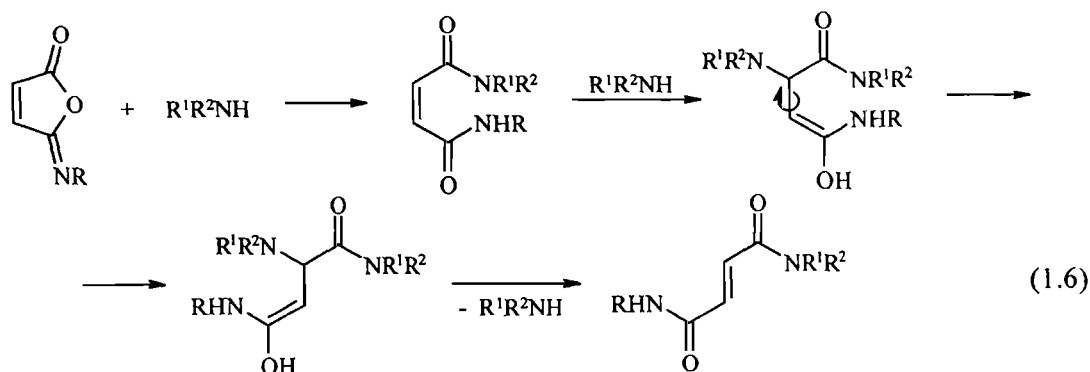


Līdzīgi kā maleīnskābes anhidrīda reakcijās ar amīniem, MII (1) reakcijas viegli notiek istabas temperatūrā vai pat dzesējot. Tomēr preparatīvi MII (1) reakcijas ar pirmējiem amīniem līdz šim ir izmantotas tikai polimēru iegūšanai [17,18,24,30-36]. No MII (1) ar diviem izoimīda cikliem molekulā un diamīniem iegūti maleīnskābes poliamīdi:

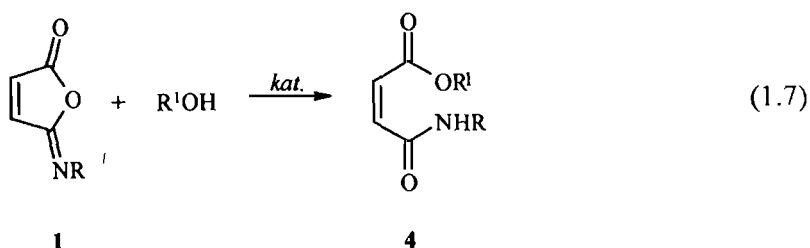


Tiem ir līdzīgas mehāniskās īpašības kā poliuretāniem [24]. Maleīnskābes poliamīdu iegūšana ir videi labvēlīgāks un drošāks process par poliuretānu iegūšanu, kurai nepieciešams izmantot izocianātus.

MII (1) reakcijās ar otrējiem amīniem, piemēram, ar dimetilamīnu, maleīnskābes diamīdi rodas tikai zemā temperatūrā ( $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ja reakciju veic augstākā temperatūrā, gaidīto maleīnskābes diamīdu vietā rodas fumārskābes diamīdi. Fumārskābes diamīdu rašanos skaidro ar dimetilamīna apgriezenisku pievienošanos C=C dubultsaietei maleīnskābes diamīdā, kas rodas reakcijas sākumā [37].



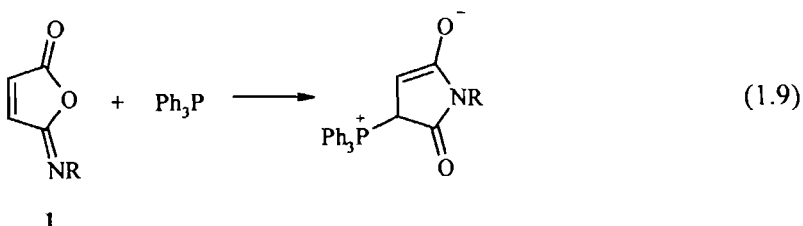
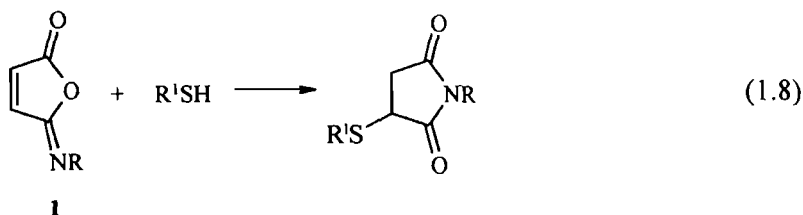
**O nukleofilie reaģenti.** MII (1) reakcijās ar spirtiem rodas maleīnskābes amīd-esteri (4):



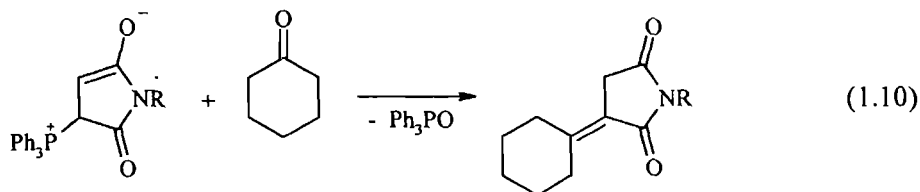
Ar spirtiem MII (1) reaģē daudz grūtāk nekā ar amīniem. Reakciju veiksmīgai norisei nepieciešams katalizators. Par katalizatoriem ir izmantotas bāzes. Nātrija etoksīda klātienē MII (1) reakcijas ar spirtiem notiek ļoti strauji pat pazeminātā temperatūrā un ir novērojama reakcijas maisījuma daļēja sasveķošanās [20], par labāku katalizatoru

uzskata 2-hidroksipiridīnu [38]. Skābju klātienē gaidītās amīdesteru **4** veidošanās vietā novērota MII (**1**) izomerizēšanās par imīdiem **2** [20].

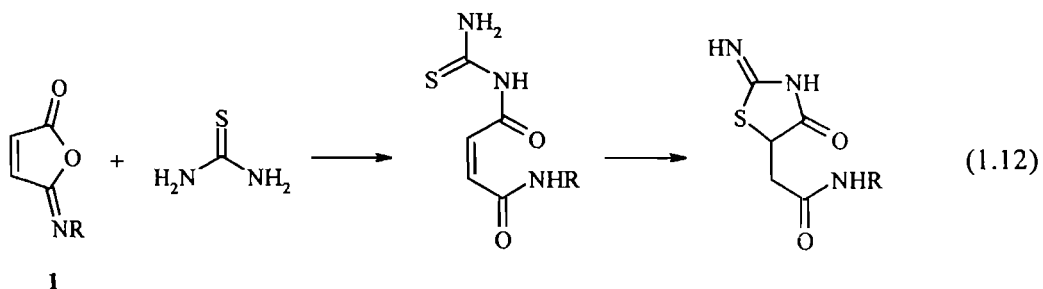
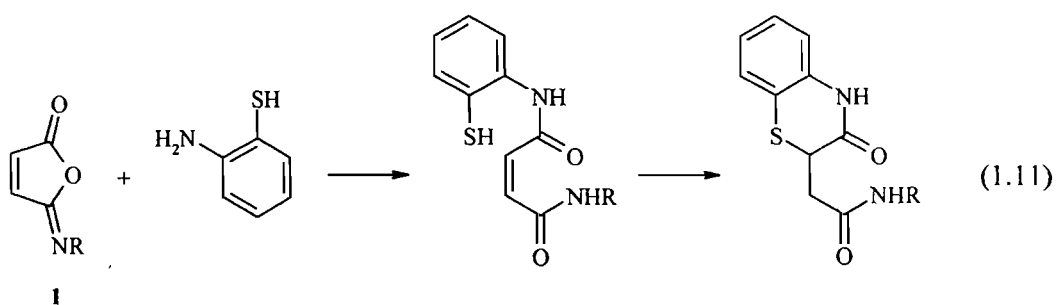
**S un P nukleofilie reaģenti.** S un P nukleofilie reaģenti (atbilstoši tioli un fosfīni), kas ir daudz „mīkstāki” nukleofili par amīniem un spirtiem, pievienojas MII (**1**) C=C dubultsaitei:



Vienlaicīgi notiek izoimīdu **1** pārgrupēšanās par imīdiem **2**, tādēļ šajās reakcijās rodas sukcinimīda atvasinājumi [39-41]. Ar fosfora ilīdiem, kas rodas MII (**1**) reakcijās ar trifenilfosfīnu, tālāk iespējams veikt visas ilīdiem raksturīgās reakcijas, piemēram, reakcijas ar karbonilsavienojumiem [40,41]:



**Ambidenti nukleofilie reaģenti.** Pazīstamas vairākas MII (**1**) reakcijas ar savienojumiem, kuros ir gan nukleofils slāpekļa atoms, gan nukleofils sēra atoms. Reakcija sākas ar slāpekļa atoma saistīšanos ar izoimīda **1** karbonilgrupu un izoimīda cikla atvēršanos. Rodas maleīnskābes diamīds, kurā ir iespējama iekšmolekulāra sēra atoma pievienošanās C=C dubultsaitei, kas noved pie heterocikla saslēgšanās. MII (**1**) reakcijās ar 2-aminotiofenolu rodas 2*H*-1,4-benzotiazīn-3(4*H*)-ona atvasinājumi [42], savukārt MII (**1**) reakcijās ar tiourīnvielām rodas tiazolidīna atvasinājumi [43]:



Apkopojot literatūru par MII (1) reakcijām ar nukleofiliem reaģentiem, kļūst skaidrs, ka tā ir sporādiska un fragmentāra. Literatūrā aprakstītas atsevišķas MII (1) īpašības, taču tās pieminētas galvenokārt sakarā ar citām problēmām. Nav aptverošu pētījumu tieši par MII (1), kas viestu skaidrību par to reaģētspēju. Esošos pētījumus vajag apkopot un vispārināt, kā arī turpināt, lai apliecinātu MII (1) plašās izmantošanas iespējas organisko savienojumu sintēzē.

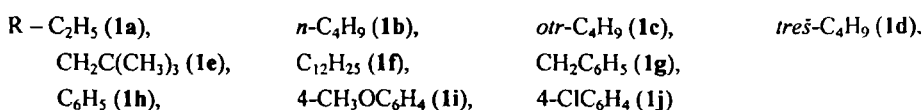
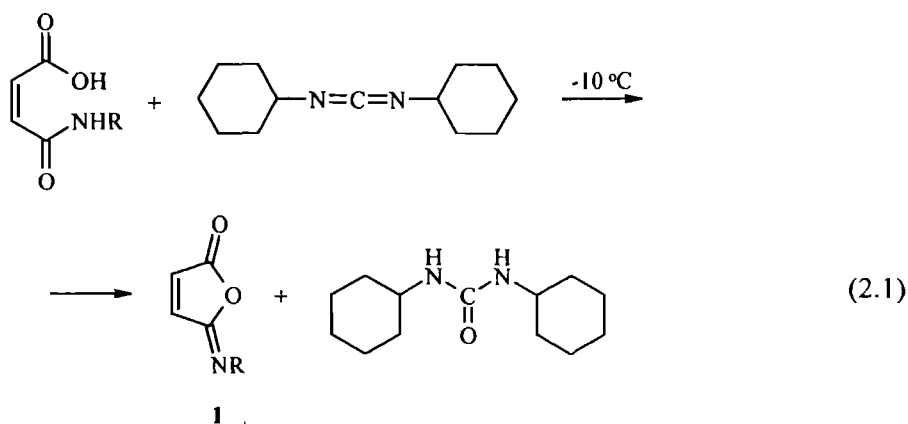
## 2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

### 2.1. MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDU SINTĒZE

MII (1) promocijas darbā sintezēti, lai no tiem tālāk iegūtu virsmaktīvus maleīnskābes atvasinājumus. Sintezēti vairāki MII (1) ar atšķirīgām hidrofobām grupām pie slāpekļa atoma. Atkarībā no šīs grupas hidrofobuma MII (1) reakcijās ar hidrofilām amīniem un spirtiem tālāk iegūti maleīnskābes atvasinājumi ar lielāku vai mazāku šķīdību ūdenī, ar lielāku vai mazāku virsmas aktivitāti. Sintezēti arī vairāki MII (1), pēc kuru struktūras var spriest par MII (1) kopumā - kā par savienojumu klasi.

MII (1) sintēzei salīdzinātas divas metodes – maleīnskābes pusamīdu reakcija ar DCC un maleīnskābes pusamīdu reakcija ar etilchlorformiātu un trietilamīnu. Literatūrā aprakstītās metodes pilnveidotas, lai ar labu iznākumu iegūtu MII (1), kas nesatur piemaisījumus. Tikai tad MII (1) ir pietiekami stabili, lai tos varētu glabāt un izmantot struktūras pētījumiem. Piemaisījumi var ne tikai reaģēt ar MII (1), bet arī katalizēt MII (1) pārvēršanos maleīnskābes imīdos (2) vai MII (1) hidrolīzi. Tikai pilnīgi tīrus MII (1) var sekmīgi izmantot virsmaktīvu maleīnskābes atvasinājumu sintēzei, jo nākamajās sintēzes pakāpēs iegūstamos virsmaktīvos savienojumus attīrīt ir grūti. Gan MII (1) sintēzes iznākumu, gan iegūto MII (1) tīrību visbūtiskāk ietekmē reakcijas temperatūra, reakcijas laiks, šķīdinātājs un reaģentu daudzumu attiecība.

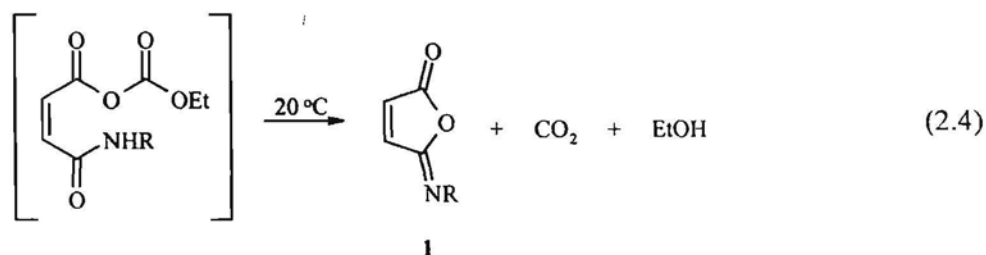
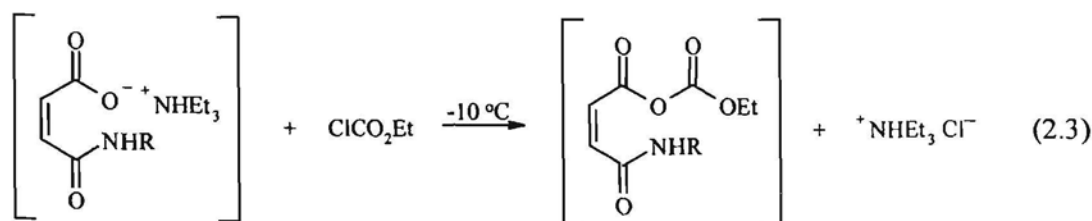
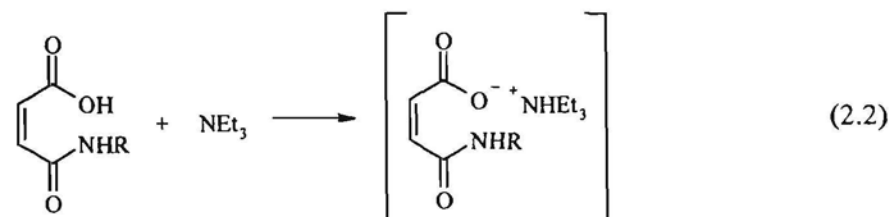
Maleīnskābes pusamīdu reakciju ar DCC veic  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrā, lai tajā rastos reakcijas kinētiskas kontroles produkti – MII (1). Divpadsmit stundu laikā maleīnskābes pusamīdi pilnīgi pārvēršas MII (1).



Maleīnskābes pusamīdu reakcijā ar DCC rodas dicikloheksilurīnviela. No vienas puses, reakcijai vajag izvēlēties šķīdinātāju, kurā dicikloheksilurīnvielas šķīdība ir pēc iespējas mazāka, lai pēc reakcijas to varētu atdalīt filtrējot. No otras puses, reakcijas

veiksmīgai norisei ir nepieciešams, lai atbilstošais maleīnskābes pusamīds pietiekami labi šķīstu izvēlētajā šķīdinātājā. MII (1) labi šķīst lielākajā daļā plaši lietoto organisko šķīdinātāju, tāpēc MII (1) paliek šķīdumā, no kura šķīdinātāju atdestilē. Lielākajā daļā gadījumu reakciju var veikt dihlormetānā. Tomēr, ja maleīnskābes pusamīda šķīdība dihlormetānā ir pārāk maza, reakcija nenotiek. Piemēram, *treš*-butilizoimīdu (1d) un neopentilizoimīdu (1e) neizdodas iegūt dihlormetāna šķīdumā, tādēļ dihlormetāna vietā izmanto tetrahidrofurānu. Tā kā dicikloheksilurīnvielai nedaudz šķīst dihlormetānā, iegūtos MII (1) attīra no tās, MII (1) izšķīdinot dietilēterī un filtrējot. Veicot maleīnskābes pusamīdu reakciju ar DCC, nepieciešams izvairīties no DCC pārākuma, kuru pēc reakcijas ir grūti atdalīt. Ja iegūst maleīnskābes alkilizoimīdus, optimālais DCC daudzums ir 0,95 moli vienam molam atbilstošā maleīnskābes pusamīda. Šādi iegūts dodecilizoimīds 1f pēc gāzu hromatogrāfijas datiem nesatur nekādus piemaisījumus. Kā kristālisku vielu iespējams iegūt pat benzilizoimīdu 1g, kas literatūrā aprakstīts kā nestabila eļļa [14]. Dicikloheksilkarbodiimīdu ieteicams izmantot īpaši nestabilu MII (1) iegūšanai vai tad, ja nepieciešams iegūt ļoti tīrus MII (1), piemēram, MII (1) struktūras pētījumiem.

Lai no maleīnskābes pusamīdiem iegūtu izoimīdus (1), izmantojot etilhlorformiātu, maleīnskābes pusamīdus sākumā pārvērš atbilstošajos trietilamonija sāļos. Maleīnskābes pusamīdu anjoni ir ievērojami labāki nukleofili par maleīnskābes pusamīdiem, un to reakcija ar etilhlorformiātu notiek jau  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrā. Šajos apstākļos veidojas maleīnskābes un ogļskābes jauktais anhidrīds, kas istabas temperatūrā sadalās par MII (1) un oglekļa(IV) oksīdu.



R – C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (1f), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1g), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1j)

Kā blakusprodukti bez oglekļa(IV) oksīda reakcijā rodas trietilamonija hlorīds un etanols. Reakcijas maisījumu no tiem attīra, skalojot ar ūdeni. Lai būtu iespējams iegūt MII (1), reakcijas maisījumam nedrīkst pievienot ūdeni, pirms viss jauktais anhidrīds ir pārvērties MII (1). Istabas temperatūrā tam vajadzīga vismaz viena stunda. MII (1) neizdodas iegūt arī tad, ja reakcijas laiku palielina. Strikti ievērojot reakcijas temperatūru, pēc iespējas samazinot reakcijas maisījuma skalošanas laiku un reakcijas produkta šķīdumu nekavējoties žāvējot, MII (1) iespējams iegūt ar iznākumu, kas tuvs kvantitatīvam. Tā kā etilhlorformiāts ir ievērojami lētāks par DCC, šo metodi var izmantot samērā stabilu MII (1) iegūšanai lielā daudzumā. Dodecilizoimīdu **1f**, kas tālāk izmantots virsmaktīvu maleīnskābes atvasinājumu sintēzei, var iegūt ar iznākumu 88%. Iegūtais dodecilizoimīds **1f** nesatur gāzu hromatogrāfijas apstākļos gaistošus piemaisījumus, tomēr tas pamazām sadalās, pretstatā izoimīdam **1f**, kas iegūts, izmantojot DCC. Nestabilākie MII (1), piemēram, zemākie alkilizoimīdi **1a-e**, reakcijas maisījuma skalošanas laikā nereti hidrolizējas, tādēļ to iegūšanai šī metode nav piemērota.

Iegūtie MII (1) ir šķīdumi ar augstu viršanas temperatūru vai cietas vielas ar zemu kušanas temperatūru. Tos attīrīt ir samērā grūti, jo paaugstinātā temperatūrā tie izomerizējas par atbilstošajiem maleīnskābes imīdiem (2) vai sadalās. Lielākā daļa MII (1) labi šķīst nepolāros organiskos šķīdinātājos, piemēram, heksānā, benzolā, ēterī, turpretim piemaisījumi, kurus satur MII (1), tajos nešķīst. Īpaši svarīgi, ka nepolāros šķīdinātājos nešķīst arī maleīnskābes pusamīdi, ko izmanto par izejvielām MII (1) sintēzē. Tāpēc MII (1) var attīrīt, tos izšķīdinot kādā no minētajiem šķīdinātājiem, filtrējot un šķīdinātāju atdestilējot. Zemākie alkilizoimīdi **1a-e** nav stabili pat pazeminātā temperatūrā, tādēļ tālākām sintēzēm tos vajag izmantot tūlīt pēc iegūšanas. Tomēr virsmaktīvu maleīnskābes atvasinājumu sintēzei izmantojamais MII (1), piemēram, dodecilizoimīdu **1f**, ar pilnveidotajām sintēzes metodēm var iegūt kā stabilas, kristāliskas vielas, kuras sausumā 0 °C temperatūrā var glabāt vairākus mēnešus. Tā ir būtiska priekšrocība MII (1) izmantošanai virsmaktīvu maleīnskābes atvasinājumu sintēzei, ja to salīdzina ar jaukto anhidrīdu vai aktivēto esteru metodi.

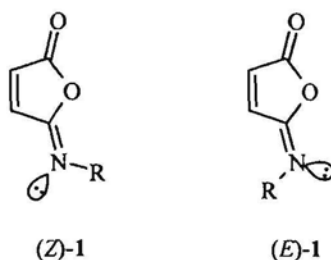
Sintezēto MII (1) iegūšanas apstākļi, iznākums un elementanalīzes rezultāti apkopoti 1. pielikuma 1. tabulā. Par neopentilizoimīdu **1e** un dodecilizoimīdu **1f** literatūrā datu nav, tāpēc domājams, ka tās ir jaunas vielas. Abas MII (1) sintēzes metodes atzīstamas par labām – tās dod iespēju iegūt lielāko daļu MII (1) ar labu iznākumu un praktiski bez piemaisījumiem. Tikai MII (1) sintēzes paņēmieni pilnveide ir ļāvusi pārskatīt aplamo priekšstatu, ka visi MII (1) ir īpaši nestabili savienojumi, kas ātri sadalās.



## 2.2. MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDU ANALĪZE UN STRUKTŪRAS PĒTĪJUMI

MII (1) analizēti, izmantojot gāzu hromatogrāfiju. Iegūto MII (1) struktūra pierādīta, izmantojot redzamās un UV gaismas spektroskopiju, IS spektroskopiju, KMR spektroskopiju, kā arī rentgenstruktūranalīzes metodes.

MII (1) ir iespējama izomērija ap C=N dubultsaiti, tātad MII (1) ir iespējami *Z* un *E* izomēri [44]:



2.1. att. Maleīnskābes izoimīdu (1) *Z* un *E* izomēri

Visas izmantotās struktūras pētīšanas metodes tieši vai netieši norāda uz MII (1) *Z* izomēra klātieni gan šķīdumā, gan kristāliskā veidā. Tikai KMR spektroskopijas dati pierāda, ka šķīdumā atrodas arī *E* izomērs.

**MII (1) gāzu hromatogrāfija.** Kā galvenā metode iegūto MII (1) tīrības pārbaudei izmantota gāzu hromatogrāfija. Noteikti piemēroti apstākļi MII (1) atdalīšanai no atbilstošajiem imīdiem 2, kas MII (1) iegūšanas reakcijās nereti rodas kā blakusprodukti. MII (1) analīzei izmantots gāzu hromatogrāfs ar masas detektoru. Lietota kapilārkolonna ar polāru nekustīgo fāzi, kas veidota no dimetilpolisiloksāna, kurā ~50% metilgrupu aizstātas ar fenilgrupām. MII (1) pilnīga atdalīšanās no atbilstošajiem imīdiem 2 panākta temperatūras gradienta apstākļos ar kolonnas sākuma temperatūru 60 °C un temperatūras gradientu 10 °C minūtē.

MII (1) un maleīnskābes imīdu 2 izdalīšanas laiki un Kovāča indeksi *I* apkopoti 1. pielikuma 2. tabulā. Kovāča indeksus *I* aprēķina, salīdzinot analizējamo vielu izdalīšanas laikus ar *n*-alkānu izdalīšanas laikiem. Aprēķinos izmanto šādu sakarību:

$$I = 100z + 100 \frac{\lg t_{R'(X)} - \lg t_{R'(Z)}}{\lg t_{R'(Z+1)} - \lg t_{R'(Z)}}, \quad (2.5)$$

kur  $t_{R'(X)}$  – analizējamās vielas korigētais izdalīšanas laiks, min.;

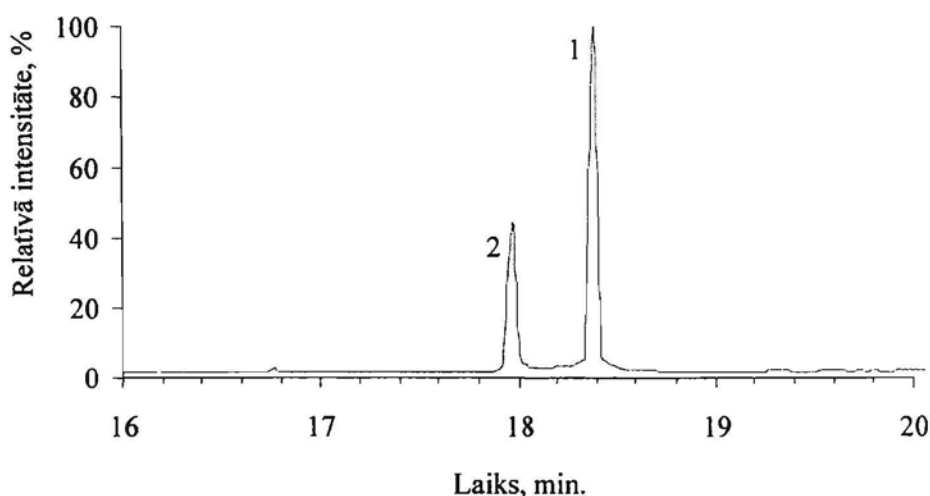
$t_{R'(Z)}$  – korigētais izdalīšanas laiks *n*-alkānam ar *z* oglekļa atomiem molekulā, min.;

$t_{R'(Z+1)}$  – korigētais izdalīšanas laiks *n*-alkānam ar *z*+1 oglekļa atomu molekulā, min.

*n*-Alkānus izvēlas tā, lai  $t_{R'(Z+1)} > t_{R'(X)} > t_{R'(Z)}$ . Teorētiski Kovāča indeksi *I* ir atkarīgi tikai no temperatūras un nekustīgās fāzes, bet nav atkarīgi no citiem instrumentu un

eksperimentālajiem parametriem [45], tādēļ tie lieti der MII (1) un maleīnskābes imīdu (2) izdalīšanas laiku novērtēšanai dažādos analīzes apstākļos.

Polāra nekustīgā fāze sekmē MII (1) atdalīšanos no maleīnskābes imīdiem (2) specifiskas mijiedarbības dēļ. MII (1) ir izteikti lielāki Kovāča indeksi  $I$  nekā atbilstošajiem imīdiem 2. Iespējams, MII (1) ir lielāks dipolmoments un tie stiprāk mijiedarbojas ar polāru nekustīgo fāzi. Ne MII (1), ne maleīnskābes imīdu (2) hromatogrāfijas joslu paplašināšanās vai saplūšana nav novērota, tātad MII (1) termiska izomerizācija par imīdiem 2 gāzu hromatogrāfijas apstākļos nenotiek. MII (1) pilnīgi atdalās no maleīnskābes imīdiem (2) (skat. 2.2. att.).

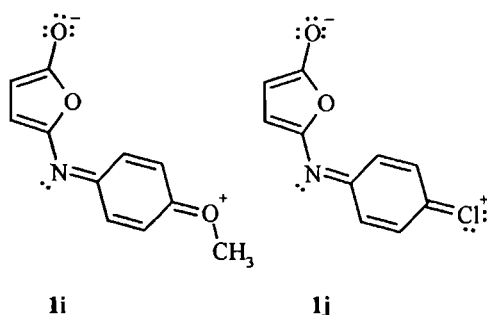


2.2. att. Maleīnskābes dodecilizoimīda (1f, 1. josla) un dodecilimīda (2f, 2. josla) maisījuma gāzu hromatogramma

Tāpēc, izmantojot gāzu hromatogrāfiju, var ne tikai viegli pārbaudīt MII (1) tīrību, bet arī sekot MII (1) iegūšanas reakciju gaitai.

**MII (1) redzamās un UV gaismas spektroskopija.** Maleīnskābes alkilizoimīdi ir bezkrāsaini, fenilizoimīds **1h** ir ļoti vāji dzeltens, turpretim (4-metoksifenil)izoimīds **1i** un (4-hlorfenil)izoimīds **1j** ir spilgti dzelteni. (4-Metoksifenil)izoimīda **1i** gaismas absorbcijas maksimums acetnitrila šķīdumā atbilst gaismai ar viļņa garumu 366 nm (absorbcijas koeficients  $10400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), bet (4-hlorfenil)izoimīda **1j** absorbcijas maksimums – gaismai ar viļņa garumu 339 nm (absorbcijas koeficients  $3400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). MII (1) konjugēto dubultsaišu virkne ir pārāk īsa, lai krāsaino MII (1) gaismas absorbcijas maksimumu varētu noteikt  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronu pāreja. Tātad (4-metoksifenil)izoimīda **1i** un (4-hlorfenil)izoimīda **1j** gaismas absorbcijas maksimumu nosaka atbilstoši metoksigrupas skābekļa atoma un hlora atoma nedalīto elektronu pāru iesaistīšanās konjugācijā ( $n \rightarrow \pi^*$  elektronu pāreja). Tā kā skābeklis atrodas vienā periodā ar oglekli, skābekļa atoma nedalīto pāru orbitāles labāk pārklājas ar oglekļa atoma orbitālēm, tāpēc (4-metoksifenil)izoimīdā **1i** konjugācija

starp izoimīda ciklu un benzola gredzenu izpaužas lielākā mērā un molekulas ierosināšana var notikt lielāka viļņa garuma gaismas iedarbībā (ar mazāku enerģiju) nekā (4-hlorfenil)izoimīdam **1j**. Abos gadījumos molekulas ierosināšanai ir vajadzīga mazāka enerģija nekā  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronu pārejai, un molekulu ierosina jau redzamā gaisma. Tas nozīmē, ka (4-metoksifenil)izoimīda **1i** un (4-hlorfenil)izoimīda **1j** struktūrā būtisks ieguldījums ir šādām mezomērajām formām:

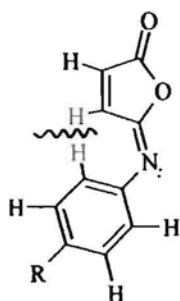


2.3. att. Viena no maleīnskābes (4-metoksifenil)izoimīda (**1i**) un (4-hlorfenil)izoimīda (**1j**) mezomērajām formām

Vērts atzīmēt, ka izoimīda cikls šajās mezomērajās formās ir aromātisks, jo ir izpildīti visi aromātiskuma nosacījumi [46]:

- ✓ Ciklu veidojošie atomi novietoti vienā plaknē.
- ✓ Katram no tiem ir  $p$  orbitāle, kas novietota perpendikulāri cikla plaknei.
- ✓  $p$  orbitāļu sistēmā ir seši  $\pi$  elektroni (četri  $C=C$  dubultsaišu  $\pi$  elektroni un divi cikla skābekļa atoma  $\pi$  elektroni), kas atbilst Hikeļa likumam.

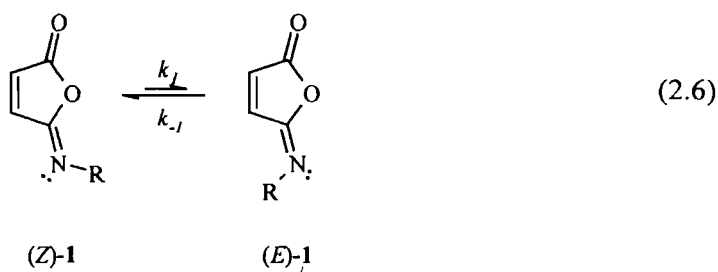
Izoimīda cikla aromātiskums šajās mezomērajās formās varētu ievērojami palielināt to nozīmi. Šādas formas ir iespējamas tikai MII (1) *Z* izomēram, jo MII (1) *E* izomērā izoimīda cikla un benzola gredzena atrašanās vienā plaknē nav iespējama abu ciklu ūdeņraža atomu telpiskas atgrūšanās dēļ. Tādā gadījumā vienā plaknē būtu jānovietojas septiņiem atomiem, starp kuriem visu saišu leņķi ir  $\sim 120^\circ$ , t.i., izoimīda cikla 4. vietas ūdeņraža atomam un benzola gredzena 2. vietas ūdeņraža atomam būtu jāatrodas vienā punktā (skat. 2.4. att.). Tātad arilizoimīdu **1i-j** redzamās un UV gaismas spektru dati liek domāt, ka vismaz daļa MII (1) acetonitrila šķīdumā pastāv *Z* izomēra formā.



2.4. att. Telpiska mijiedarbība starp maleīnskābes arilizoimīdu E izomēru benzola gredzena 2. vietas ūdeņraža atomu un izoimīda cikla 4. vietas ūdeņraža atomu

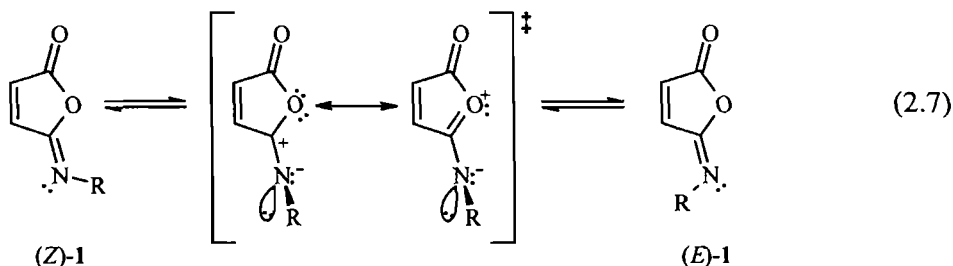
**MII (1) IS spektroskopija.** Zemāko maleīnskābes alkilizoimīdu **1a-e** IS spektros viegli identificējamās katrai grupai atbilstošās joslas. Izoimīda cikla 3. un 4. vietas oglekļa atomu veidoto C-H saišu valences svārstībām atbilst divas absorbcijas joslas ar viļņu skaitli  $\sim 3160\text{ cm}^{-1}$  un  $3100\text{ cm}^{-1}$ . Karbonilgrupai atbilst absorbcijas josla ar viļņu skaitli  $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ , iminogrupai – absorbcijas josla ar viļņu skaitli  $\sim 1695\text{ cm}^{-1}$ . Iminogrupas absorbcijas joslu atrašanās vietu nelielā mērā ietekmē aizvietotājs pie slāpekļa atoma. Arilizoimīdos **1h-j** iminogrupas joslas viļņu skaitlis ir par  $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$  mazāks nekā alkilizoimīdos **1a-f**. Tātad maleīnskābes arilizoimīdos C=N dubultsaite ir konjugēta ar benzola gredzenu, kas norāda, ka izoimīda cikls atrodas vienā plaknē ar benzola gredzenu. Kā jau minēts, tas ir iespējams tikai MII (1) Z izomēros. Zemāko alkilizoimīdu **1a-e** IS spektros ir divas raksturīgas absorbcijas joslas ar viļņu skaitli  $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$  un  $890\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ . Domājams, ka tās atbilst izoimīda cikla C-O vienkāršo saišu valences svārstībām. Nereti tās ir pašas intensīvākās joslas visā spektrā. Diemžēl augstāko *n*-alkilizoimīdu (dodecilizoimīda **1f**) un arilizoimīdu **1h-j** spektros šajā apgabalā atrodas vairākas joslas, tāpēc ir grūti noteikt, kuras no tām atbilst C-O vienkāršo saišu valences svārstībām. MII (1) IS spektru dati apkopoti 1. pielikuma 3. tabulā.

**MII (1)  $^1\text{H}$  KMR spektroskopija.** Raksturīgākos signālus MII (1)  $^1\text{H}$  KMR spektros dod tās grupas protoni, kas tieši saistīti ar slāpekļa atomu, kā arī –CH=CH– grupas protoni (skat. 1. piel. 4. tab.). MII (1)  $^1\text{H}$  KMR spektros skaidri redzams, ka MII (1) šķīdumā vienmēr pastāv divu izomēru veidā. Tā kā viena izomēra signālu intensitāte visos gadījumos ir neliela, izomēru daudzumu attiecību var noteikt tikai pilnīgi tīriem MII (1). KMR laika skalā izomēru savstarpēja pārvēršanās istabas temperatūrā notiek pietiekami lēni, lai katram izomēram spektrā atbilstu savi signāli. Signāli ar mazāko intensitāti neatbilst piemaisījumiem, kā sākotnēji varētu domāt, jo intensīvāko un mazāk intensīvo signālu intensitāšu attiecība ir atkarīga gan no šķīdinātāja, gan no temperatūras, turklāt šķīdinātāja vai temperatūras radītās izmaiņas ir apgriezeniskas.

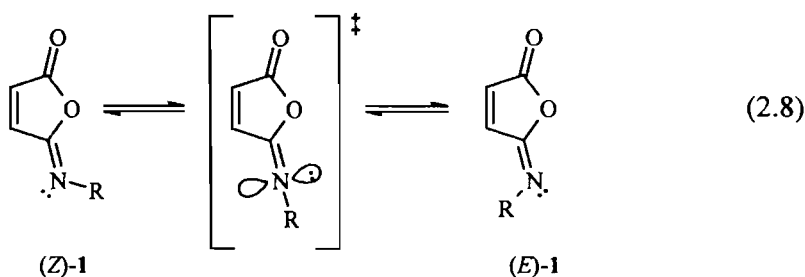


Starp MII (1) *Z* un *E* izomēriem šķīdumā ātri (laboratorijas laika skalā) iestājas dinamisks līdzsvars (2.6. vien.). Pēc temperatūras maiņas iegūtais spektrs atšķiras no sākotnējā pēc izomēru signālu intensitāšu attiecības un laika gaitā nemainās.

Viena izomēra pārvēršanās otrā izomērā var notikt divos veidos – kā pagriešanās par  $180^\circ$  ap C=N saiti vai kā planāra inversija [47, p. 178]. Ja notiek pagriešanās ap C=N saiti, slāpekļa atoma hibridizācija pārejas stāvoklī nemainās. C=N  $\pi$  saites elektroni nonāk pie elektronegatīvākā atoma – slāpekļa. Izoimīda cikla 5. vietas oglekļa atoma pozitīvo lādiņu var stabilizēt viens no cikla skābekļa atoma nedalītajiem elektronu pāriem. Aizvietotājs pie slāpekļa atoma un viens no slāpekļa atoma nedalītajiem elektronu pāriem atrodas  $sp^2$  hibrīdajās orbitālēs, kas ir perpendikulāras izoimīda ciklam. Otrs slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris atrodas slāpekļa  $p$  orbitālē, vienā plaknē ar izoimīda ciklu:



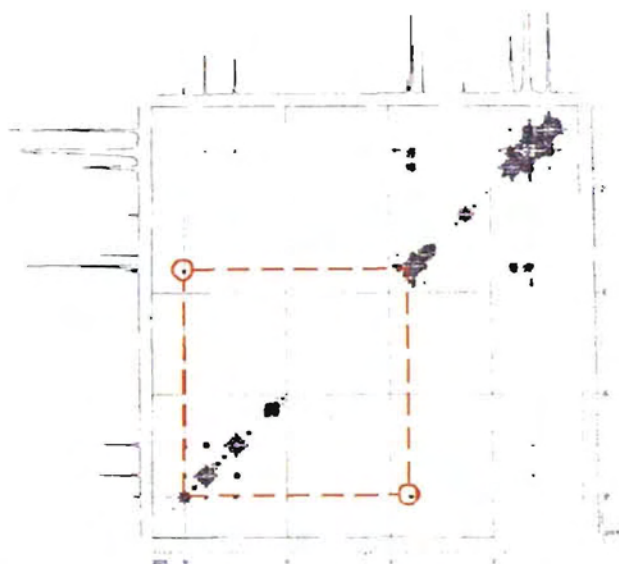
Ja notiek planāra inversija, slāpekļa atoma hibridizācija mainās no  $sp^2$  uz  $sp$ . Pārejas stāvoklī izoimīda cikla 5. vietas oglekļa atoms, slāpekļa atoms un aizvietotājs pie slāpekļa atoma atrodas uz vienas taisnes. Slāpekļa atomam paliek viena  $p$  orbitāle, kas atrodas vienā plaknē ar izoimīda ciklu un kurā atrodas nedalītais elektronu pāris:



Arilizoimīdos pārejas stāvoklī ir iespējama slāpekļa atoma nedalītā elektronu pāra konjugācija ar benzola gredzena  $\pi$  elektronu sistēmu, kas varētu atvieglot planāru inversiju.

Pagriešanās ap C=N saiti parasti prasa augstāku aktivācijas enerģiju nekā planāra inversija. Lielākajai daļai slāpekļa savienojumu raksturīga ir planāra inversija, pat gadījumos, ja ir iespējama līdzīga pagriešanās pārejas stāvokļa stabilizācija kā MII (1) [47, p.221]. Uzskata, ka arī MII (1) *Z* un *E* izomēru savstarpēja pārvēršanās notiek kā planāra inversija [44]. Tomēr pārliecinoši pierādīt, vai MII (1) izomerizācija notiek pēc pagriešanās mehānisma vai pēc planāras inversijas mehānisma, var tikai tad, ja ir plaša termodinamisko datu kopa. Parasti termodinamiskos datus iegūst, izmantojot KMR spektroskopijas metodes.

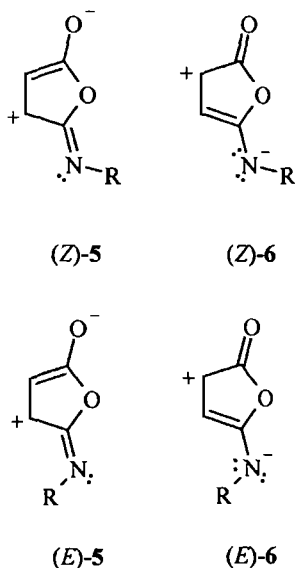
No MII (1) Kodolu Overhauzera Efekta (KOE) magnētiskās rezonanses spektriem izriet, ka šķīdumā mazākumā vienmēr ir *E* izomērs. Dodecilizoimīda **1f** KOE spektrā  $d_6$ -DMSO šķīdumā, no diagonāles atvirzītie signāli liecina, ka mazākumā esošajā izomērā notiek telpiska mijiedarbība starp izoimīda cikla 4. vietas protonu un ar slāpekļa atomu saistītās metilēngrupas protoniem (skat. 2.5. att.). Tas ir iespējams tikai *E* izomērā.



2.5. att. Maleīnskābes dodecilizoimīda (**1f**) KOE spektrs  $d_6$ -DMSO šķīdumā (atzīmēti no diagonāles atvirzītie signāli, kas liecina par telpisku mijiedarbību starp atbilstošajiem protoniem)

Šādu signālu nav (4-metoksifenil)izoimīda **1i** KOE spektrā  $d_6$ -DMSO šķīdumā, lai gan spektrā ir skaidri novērojami abi izoimīda **1i** izomēri. Tas vedina domāt, ka arilizoimīdu *E* izomēros izoimīda gredzens ir ievērojami pagriezts attiecībā pret benzola gredzenu, tādēļ izoimīda cikla un benzola gredzena protoni atrodas pārāk tālu viens no otra, lai KOE spektrs norādītu uz telpisku mijiedarbību starp tiem. Abu ciklu novietojums vērā ņemamā leņķī vienam pret otru, protams, samazina konjugāciju starp tiem, kas varētu vēl vairāk mazināt arilizoimīdu *E* izomēru stabilitāti.

MII (1) izomēru identitāti apliecina arī netiešas norādes. MII (1) izomērus var identificēt, apsverot likumsakarības izoimīda cikla protonu ķīmiskajās nobīdēs. Vienam no izoimīda cikla protoniem abos izomēros ķīmiskā nobīde ir ievērojami mazāka nekā otram. Domājams, ka mazākā nobīde ir izoimīda cikla 3. protonam, jo slāpekļa elektronegativitāte ir mazāka par skābekļa elektronegativitāti, tādēļ mezomērajām formām 5 ir lielāks ieguldījums MII (1) struktūrā nekā mezomērajām formām 6:



2.6. att. Divas no maleīnskābes izoimīdu (1) mezomērajām formām

Vairāk ekranētā izoimīda cikla protona ķīmiskā nobīde abos MII (1) izomēros ir praktiski vienāda, turpretim mazāk ekranētā protona ķīmiskā nobīde būtiski atšķiras. Tas apstiprina domu, ka vairāk ekranēts ir izoimīda cikla 3. vietas protons, jo tā mijiedarbība ar aizvietotāju pie slāpekļa atoma ir niecīga, tādēļ nav gaidāms, ka 3. vietas protona ķīmisko nobīdi varētu ietekmēt slāpekļa stereoķīmija. Alkilizoimīdiem 1a-f un benzilizoimīdam 1g mazākumā esošajam izomēram 4. vietas protona ķīmiskā nobīde ir par 0,2-0,4 m.d. lielāka nekā otra izomēra atbilstošajam protonam, turpretim arilizoimīdiem 1i-j tā ir par ~0,2 m.d. mazāka. Izoimīda cikla 4. vietas protona ķīmiskās nobīdes atkarība no aizvietotāja pie slāpekļa atoma ir gaidāma tikai E izomēram, kurā notiek tieša telpiska mijiedarbība starp 4. vietas protonu un aizvietotāju pie slāpekļa atoma. Tātad no KMR spektru datiem izriet, ka mazākumā šķīdumā atrodas E izomērs. E izomēra izoimīda cikla 4. vietas protona palielināto ķīmisko nobīdi alkilizoimīdos varētu skaidrot ar telpisku saspiešanos, ko izraisa aizvietotājs pie slāpekļa atoma. Savukārt palielināto ķīmisko nobīdi arilizoimīdos – ar benzola gredzena anizotropijas konusa iedarbību. Tā kā domājams, ka MII (1) E izomērā izoimīda cikls ir pagriezts attiecībā pret benzola gredzenu, tad izoimīda cikla 4. vietas protons atrodas benzola gredzena anizotropijas konusa ekranējošajā daļā.

*E* izomērā 4. vietas protona ķīmiskā nobīde ir vidēji par 0,15 m.d. mazāka nekā atbilstošā protona nobīde *Z* izomērā. *Z* izomēram izoimīda cikla protonu ķīmiskās nobīde nevarētu būt stipri atkarīga no slāpekļa stereokīmijas.

Pretstatā literatūrā apgalvotajam [44] izomēru daudzumu attiecība ir stipri atkarīga no šķīdinātāja. Hloroforma šķīdumā *E* izomēra moldaļa ir ļoti maza (tā daudzumu ir grūti noteikt, izmantojot KMR spektroskopijas metodes), acetonitrila šķīdumā tā ir ievērojami lielāka, bet vislielākā - dimetilsulfoksīda šķīdumā. Tātad *E* izomēra moldaļa palielinās līdz ar šķīdinātāja polaritāti. MII (1) *Z* un *E* izomēru līdzsvara konstanti parasti var aprēķināt pēc atbilstošo signālu intensitātes <sup>1</sup>H KMR spektrā. Līdzsvara konstante atkarībā no šķīdinātāja parādīta 2.1. tabulā.

2.1. tabula

*Maleīnskābes izoimīdu (I) Z un E izomēru līdzsvara konstante atkarībā no šķīdinātāja<sup>1</sup>*

Vielā	<i>K</i> (CD <sub>3</sub> CN)	<i>K</i> (d <sub>6</sub> -DMSO)
<b>1a</b>	0,10	0,18
<b>1b</b>	0,09	0,20
<b>1c</b>	0,12	0,25
<b>1d</b>	0	0
<b>1e</b>	0,11	0,18
<b>1f</b>	0,10	0,18
<b>1g</b>	0,09	0,23
<b>1h</b>	<sup>2</sup>	0,17
<b>1i</b>	<sup>2</sup>	0,12 <sup>3</sup>
<b>1j</b>	0,09	0,12

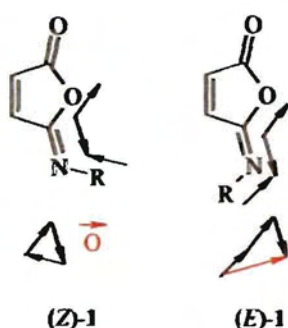
<sup>1</sup> Pēc <sup>1</sup>H KMR spektru datiem, ja nav norādīts citādi.

<sup>2</sup> Nav datu.

<sup>3</sup> Pēc <sup>13</sup>C KMR spektra datiem.

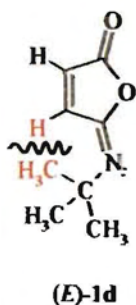
No *Z* un *E* izomēru uzbūves izriet, ka tiem ir atšķirīgi dipolmomenti – *E* izomēra kopējais dipolmoments ir lielāks (skat. 2.7. att.). Polāri šķīdinātāji stabilizē konformērus ar lielāko dipolmomentu gan tos solvatējot, gan mazinot elektrostatisko atgrūšanos starp dipoliem [48,49]. Polāri šķīdinātāji solvatē izoimīda ciklu, notiekot dipolu-dipolu mijiedarbībai. Līdz ar to *E* izomērs ar lielāko dipolmomentu kļūst termodinamiski izdevīgāks nekā nepolāros šķīdinātājos.





2.7. att. Maleīnskābes izoimīdu (1) Z un E izomēru molekulas fragmenta dipolmomentu grafisks novērtējums (kopējā dipolmomenta vektors iezīmēts sarkans)

Kā redzams 2.1. tabulā, E izomēra moldaļu praktiski neietekmē aizvietotājs pie slāpekļa atoma. Tikai tad, ja alkilizoimīdā ar slāpekļa atomu ir tieši saistīts trešējais oglekļa atoms (treš-butilizoimīdā 1d), E izomēra praktiski nav. To nosaka telpiska mijiedarbība starp aizvietotāju, kas saistīts ar slāpekļa atomu, un izoimīda cikla 4. vietas ūdeņraža atomu (skat. 2.8. att.). Pārējos alkilizoimīdos lielākajai no grupām ar slāpekļa atomu saistītajā aizvietotājā ir iespējams pagriezties prom no izoimīda cikla, tādēļ telpiska saspiestība nav novērojama un E izomēra moldaļa nesamazinās. Tā kā arilizoimīdu E izomērā nevarētu būt iespējama sekmīga konjugācija starp izoimīda ciklu un benzola gredzenu, tiem E izomērs varētu būt vēl mazāk stabils nekā alkilizoimīdiem. Uzskatāms piemērs šai ziņā ir (4-metoksifenil)izoimīds 1i. Konjugācija starp izoimīda ciklu un benzola gredzenu (4-metoksifenil)izoimīdā 1i ir īpaši izdevīga, jo ar elektroniem bagātinātais benzola gredzens var mijiedarboties ar izoimīda ciklu, kurā elektronus atvelkošo aizvietotāju dēļ elektronu blīvums ir samazināts. Tāpēc (4-metoksifenil)izoimīdam 1i Z izomērs varētu būt stabilāks nekā citiem MII (1). Patiešām, līdzsvara konstante starp Z un E izomēriem dimetilsulfoksīda šķīdumā (4-metoksifenil)izoimīdam 1i ir ievērojami zemāka nekā citiem izoimīdiem – tikai 0,12.



2.8. att. Telpiska mijiedarbība starp maleīnskābes treš-butilizoimīda (1d) E izomēra treš-butilgrupu un izoimīda cikla 4. vietas ūdeņraža atomu

MII (1)  $^1\text{H}$  KMR spektri, kas uzņemti vairākās temperatūrās, ļauj novērtēt MII (1) Z un E izomēru termodinamiskās konstantes, kā arī aktivācijas enerģiju izomēru

savstarpējai pārejai. Tomēr tas iespējams tikai atsevišķiem MII (1), kurus izdodas pilnīgi attīrīt no piemaisījumiem un kas kaut īsu brīdi ir stabili paaugstinātā temperatūrā. Vislabāk šiem nosacījumiem atbilst dodecilizoimīds **1f**. Līdzsvara konstante starp *Z* un *E* izomēriem atkarībā no temperatūras dodecilizoimīdam **1f** parādīta 2. pielikuma 1. tabulā. Diemžēl līdzsvara konstante ir neliela un, paaugstinoties temperatūrai, samazinās tikai nedaudz, tādēļ dodecilizoimīdu **1f** nākas sildīt līdz pat 110 °C temperatūrai. Līdzīgi dati iegūti arī benzilizoimīdam **1g** (skat. 2. piel. 1. tab.). Tam līdzsvara konstante starp *Z* un *E* izomēriem, paaugstinoties temperatūrai, mainās straujāk. Taču benzilizoimīds **1g** ir ievērojami nestabilāks par dodecilizoimīdu **1f**, turklāt paaugstinātā temperatūrā ķīmiskās apmaiņas dēļ (*chemical exchange*) novērojama benzola gredzena protonu signāla stipra paplašināšanās un pārklāšanās ar izoimīda cikla protonu signāliem, tādēļ temperatūrā, kas pārsniedz 70 °C, iegūto datu precizitāte samazinās. Līdzsvara konstante ir tieši saistīta ar reakcijas entalpiju [50, p. 236]:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.9)$$

kur *K* – līdzsvara konstante;

*T* – temperatūra, K;

$\Delta H$  – reakcijas entalpija, J·mol<sup>-1</sup>;

*R* – gāzu universālā konstante, 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>.

2.9. vienādojumu ir izdevīgi pārveidot integrējot:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (2.10)$$

Ja grafiski ataino līdzsvara konstantes naturālo logaritmu  $\ln K$  atkarībā no  $1/T$ , iegūst taisni, kuras virziena koeficients ir  $-\Delta H/R$ . Dodecilizoimīdam **1f** iegūtā taisne parādīta 2. pielikuma 1. attēlā, benzilizoimīdam **1g** iegūtā taisne - 2. pielikuma 2. attēlā. No taisņu virziena koeficientiem aprēķinātās reakcijas entalpijas *Z* izomēra pārejai *E* izomērā parādītas 2.2. tabulā. (Pieņemts, ka entalpijas maiņa eksperimenta apstākļos nav atkarīga no temperatūras. Te un turpmāk rezultātu kļūda aprēķināta ticamības varbūtībai *P* 0,95.)

Ja 2.10. vienādojumu pārveido, tad no iegūto taisņu vienādojumiem var aprēķināt arī entropiju *Z* izomēra pārejai *E* izomērā. Entalpija ir saistīta ar Gibbsa brīvo enerģiju un entropiju [49, p. 236] (2.11. vien.), savukārt Gibbsa brīvā enerģija nosaka līdzsvara konstanti [49, p. 230] (2.12. vien.):

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.11)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.12)$$

kur  $\Delta H$  – reakcijas entalpija,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

$\Delta G$  – reakcijas Gibbsa brīvā enerģija,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

$\Delta S$  – reakcijas entropija,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

$K$  – reakcijas līdzsvara konstante.

Ja šīs sakarības ievieto 2.10. vienādojumā, iegūst, ka taisņu vienādojumus, kas parāda līdzsvara konstantes atkarību no temperatūras, brīvais loceklis ir vienāds ar  $\Delta S/R$ :

$$\ln K = -\frac{\Delta G + T\Delta S}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (2.13)$$

$$\ln K = -\frac{-RT \ln K + T\Delta S}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (2.14)$$

$$\ln K = \ln K - \frac{\Delta S}{R} + \text{const} \quad (2.15)$$

$$\frac{\Delta S}{R} = \text{const} \quad (2.16)$$

Pēc taisņu vienādojumiem aprēķinātās reakcijas entropijas  $Z$  izomēra pārejai  $E$  izomērā parādītas 2.2. tabulā.

2.2. tabula

*Reakcijas termodinamiskās funkcijas  
maleīnskābes dodecilizoimīda (1f) un benzilizoimīda (1g)  
Z izomēra pārejai E izomērā*

Vielā	$\Delta H^\circ$ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ$ , $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$	$\Delta G^\circ$ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>1f</b>	$-(6,0 \pm 1,1)$	$-(34 \pm 3)$	$4,2 \pm 1,4$
<b>1g</b>	$-(10 \pm 1)$	$-(47 \pm 4)$	$3,4 \pm 1,7$

Abiem izoimīdiem aprēķinātie termodinamiskie lielumi ir tuvi. Izomerizācijas entalpija ir maza. Tātad telpiska mijiedarbība starp aizvietotāju pie slāpekļa atoma un izoimīda cikla 4. vietas ūdeņraža atomu pamatstāvoklī ir neliela vai arī tā ir salīdzināma ar mijiedarbību starp aizvietotāju pie slāpekļa atoma un izoimīda cikla skābekļa atoma nedalītajiem elektronu pāriem. Jau minēts, ka būtiska mijiedarbība būtu gaidāma vienīgi alkilizoimīdos, kuros ar slāpekļa atomu ir tieši saistīts trešējais oglekļa atoms, un arilizoimīdos. Pārākumā esošā  $Z$  izomēra pāreja mazākumā esošajā  $E$  izomērā ir nedaudz eksotermiska. To varētu skaidrot ar  $E$  izomēra enerģijas pazemināšanos polāros šķīdinātajos dipolu-dipolu mijiedarbības dēļ. Aprēķinātā

entalpijas maiņa, kas atbilst *Z* izomēra pārejai *E* izomērā, ir tuva polāru molekulu solvatācijas entalpijai, kas parasti ir vismaz  $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [49].

Tātad *Z* izomēra pārkumu istabas temperatūrā lielā mērā nosaka entropija, kas *Z* izomēram ir augstāka. Tas varētu būt saistīts ar brīvu rotāciju ap C-N vienkāršo saiti, kas *E* izomērā ir apgrūtināta telpiskas mijiedarbības dēļ ar izoimīda cikla 4. vietas ūdeņraža atomu. Tāpēc *E* izomērā aizvietotājs pie slāpekļa atoma visticamāk ir spiests atrasties vienā noteiktā konformācijā, kurā mijiedarbība ar izoimīda cikla 4. vietas ūdeņraža atomu ir vismazākā.

No iegūtajiem datiem pēc 2.11. un 2.12. vienādojumiem iespējams aprēķināt līdzsvara konstanti starp izomēriem jebkurā temperatūrā, ja vien pieņem, ka izomēru savstarpējās pārejas entalpija un entropija nav atkarīgas no temperatūras. Dodecilizoimīdam **1f** temperatūrā, kas zemāka par  $-97^\circ\text{C}$ , pārkumā būtu *E* izomērs. Benzilizoimīdam **1g** *E* izomērs būtu pārkumā jau temperatūrā, kas zemāka par  $-48^\circ\text{C}$ . Protams, par to pārliecināties nav iespējams gan dimetilsulfoksīda augstās kušanas temperatūras dēļ ( $+18,4^\circ\text{C}$ ), gan MII (**1**) šķīdības samazināšanās dēļ zemā temperatūrā.

Iegūtos termodinamiskos datus nevarētu attiecināt uz arilizoimīdiem, kuru molekulas uzbūvē būtiska ir konjugācija. Arilizoimīdu **1h-j**  $^1\text{H}$  KMR spektros benzola gredzena protonu signāli pārklājas ar izoimīda cikla protonu signāliem, tādēļ arilizoimīdu **1h-j** izomēru termodinamisko lielumu novērtēšanai izoimīdiem **1f-g** lietotā metode neder. Jāņem vērā, ka iegūtie dati attiecas uz MII (**1**) šķīdumiem dimetilsulfoksīdā. Lai gan dimetilsulfoksīds ir vispiemērotākais šķīdinātājs MII (**1**) izomēru līdzsvara pētījumiem, minēto ievērojamo solvatācijas efektu dēļ citos šķīdinātājos varētu būt novērojamas pilnīgi atšķirīgas likumsakarības.

Aktivācijas enerģiju MII (**1**) viena izomēra pārejai otrā izomērā var novērtēt pēc signālu formas izmaiņām MII (**1**)  $^1\text{H}$  KMR spektros atkarībā no temperatūras. To nosaka pēc signālu platuma pusaugstumā. Ķīmiskās apmaiņas dēļ, vienam izomēram pārejot otrā, notiek joslu paplašināšanās. Tā ir novērojama samērā šaurā temperatūras intervālā, kurā attālums starp izomēru signāliem (hercos) ir tuvs izomēru savstarpējās pārvēršanās ātruma konstantēm\*.

Pirmkārt, katram signālam  $^1\text{H}$  KMR spektrā ir raksturīgs platums apstākļos, kad ķīmiskā apmaiņa nenotiek. Otrkārt, ķīmiskās apmaiņas dēļ signāls noteiktā temperatūras intervālā paplašinās. Lai noskaidrotu ķīmiskās apmaiņas ietekmi, nosaka signāla raksturīgo platumu temperatūrā, kad ķīmiskā apmaiņa vēl ir nebūtiska. Signāla paplašināšanās ķīmiskās apmaiņas dēļ ir tieši proporcionāla apmaiņas ātruma konstantei [51]:

\* Izomēru savstarpējā pāreja ir pirmās pakāpes reakcija, tādēļ tās ātruma konstantes mērvienības ir  $\text{s}^{-1}$  (jeb Hz) un ātruma konstanti var labi salīdzināt ar attālumu starp signāliem KMR spektrā.

$$\Delta = \Delta_0 + \Delta_{\text{apm}} \quad (2.17)$$

$$k = \pi \Delta_{\text{apm}} \quad (2.18)$$

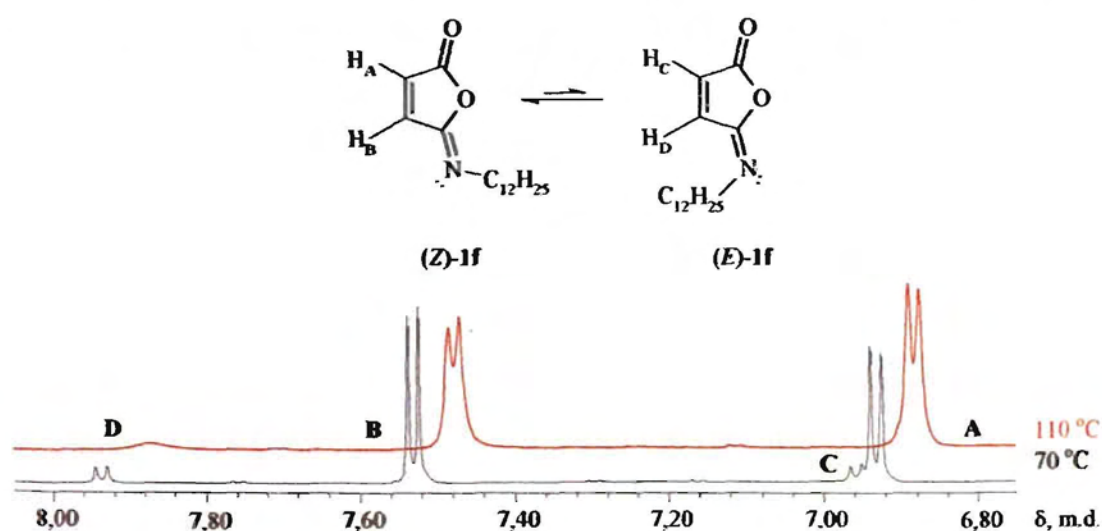
kur  $\Delta$  – signāla platums pusaugstumā, ja *notiek* ķīmiskā apmaiņa, Hz;

$\Delta_0$  – signāla raksturīgais platums pusaugstumā, ja ķīmiskā apmaiņa *nenotiek*, Hz;

$\Delta_{\text{apm}}$  – signāla paplašināšanās ķīmiskās apmaiņas dēļ, Hz;

$k$  – ķīmiskās apmaiņas ātruma konstante,  $s^{-1}$ .

Noteikt signāla platumu pusaugstumā ir iespējams tikai signāliem, kas nepārklājas un ir pietiekami lieli. Dodecilizoimīdam 1f ticamus datus dod Z izomēra izoimīda cikla 4. vietas protona signāla platuma mērījumi. Signāla paplašināšanās ķīmiskās apmaiņas dēļ novērojama tikai temperatūrā virs 70 °C, kā parādīts 2.9. attēlā.



2.9. att. Signālu paplašināšanās ķīmiskās apmaiņas dēļ maleīnskābes dodecilizoimīda (1f)  $^1\text{H}$  KMR spektrā  $d_6$ -DMSO šķīdumā

Tādēļ 70 °C temperatūrā dodecilizoimīdam 1f noteikts Z izomēra izoimīda cikla 4. vietas protona signāla raksturīgais platums pusaugstumā. Dati par signāla paplašināšanos augstākā temperatūrā un aprēķinātās ātruma konstantes apkopotas 2. pielikuma 2. tabulā.

Līdzsvara konstante  $M_{II}$  (1) Z izomēra pārejai E izomērā ir vienāda ar tiešās reakcijas un pretreakcijas ātruma konstanšu dalījumu [52, p. 47]:

$$K = \frac{k_{ZE}}{k_{EZ}} \quad (2.19)$$

kur  $K$  – līdzsvara konstante Z izomēra pārejai E izomērā;

$k_{ZE}$  – ātruma konstante Z izomēra pārejai E izomērā,  $s^{-1}$ ;

$k_{EZ}$  – ātruma konstante E izomēra pārejai Z izomērā,  $s^{-1}$ .

\* Ja neņem vērā signāla paplašināšanos magnētiskā lauka nehomogenitātes dēļ.

Ja paaugstina temperatūru, abas ātruma konstantes palielinās. Tā kā *Z* izomērs vienmēr ir pārākumā, tad *Z* izomēra pārvēršanās *E* izomērā notiek ar mazāku ātruma konstanti nekā atbilstošā pretreakcija. Tādēļ ātruma konstante *Z* izomēra pārejai *E* izomērā attālumu starp signāliem sasniedz augstākā temperatūrā nekā atbilstošās pretreakcijas ātruma konstante, un lielāko *Z* izomēra signālu paplašināšanās ir novērojama augstākā temperatūrā nekā mazāko *E* izomēra signālu paplašināšanās. Tomēr *E* izomēra izoimīda cikla 4. vietas protona signāls dodecilioimīdam **1f** nav pietiekami intensīvs, lai tā platuma mērījumus izmantotu ātruma konstantes noteikšanai *E* izomēra pārejai *Z* izomērā. Toties aprēķinos var izmantot līdzsvara konstanti dodecilioimīda **1f** *Z* izomēra pārejai *E* izomērā un zināmo ātruma konstanti *Z* izomēra pārejai *E* izomērā:

$$k_{EZ} = \frac{k_{ZE}}{K} \quad (2.20)$$

Aprēķinātās ātruma konstantes atkarībā no temperatūras ietvertas 2. pielikuma 2. tabulā (aprēķinos izmantotās līdzsvara konstantes skat. 2. piel. 1. tab.).

Benzilioimīda **1g** <sup>1</sup>H KMR spektrā signālu paplašināšanās ķīmiskās apmaiņas dēļ ir novērojama temperatūrā virs 40 °C, tāpēc šajā temperatūrā var noteikt signālu raksturīgo platumu pusaugstumā. Benzilioimīds **1g** paaugstinātā temperatūrā ir mazāk stabils nekā dodecilioimīds **1f**, tādēļ signālu platumu precīzi iespējams noteikt tikai temperatūrā zem 80 °C, kad signālu platuma pieaugums ir neliels. *Z* izomēra izoimīda cikla 4. vietas protona signāla platuma noteikšanu apgrūtina tā daļēja pārklāšanās ar benzola gredzena protonu signāliem, kas arī paplašinās ķīmiskās apmaiņas dēļ. Tāpēc benzilioimīdam **1g** ātruma konstantes noteikšanai nākas izmantot *E* izomēra izoimīda cikla 4. vietas protona signālus, kas ir visai nelieli. Mērījumi un aprēķini, kas ir līdzīgi kā dodecilioimīdam **1f**, sniedz iespēju aprēķināt ātruma konstanti *E* izomēra pārejai *Z* izomērā. Pretreakcijas ātruma konstantes aprēķinam atkal iespējams izmantot līdzsvara konstanti starp *Z* un *E* izmēriem (skat. 2. piel. 2. tab.). Minēto grūtību dēļ iegūtie dati nav tik precīzi kā dodecilioimīdam **1f**.

Izomerizācijas ātruma konstantes atkarību no temperatūras un ātruma konstantes saistību ar izomerizācijas aktivācijas enerģiju izsaka Arēniusa vienādojums [50, p. 730]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.21)$$

kur *k* – ātruma konstante, s<sup>-1</sup>;

*A* – pirmseksponeciālais reizinātājs, s<sup>-1</sup>

*E<sub>a</sub>* – aktivācijas enerģija, J·mol<sup>-1</sup>;

*R* – gāzu universālā konstante, 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>;

*T* – temperatūra, K.

Ērtāk izmantot Arēniusa vienādojuma logaritmēto formu:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.22)$$

Ja naturālo logaritmu no izomerizācijas ātruma konstantes grafiski ataino atkarībā no  $1/T$ , iegūst taisni ar virziena koeficientu  $-E_a/R$ . Dodecilizoimīdam **1f** iegūtās taisnes  $Z$  izomēra pārejai  $E$  izomērā un otrādi parādītas atbilstoši 2. pielikuma 3. attēlā un 4. attēlā. Benzilizoimīdam **1g** - atbilstoši 2. pielikuma 5. attēlā un 6. attēlā. Pēc taišu virziena koeficientiem aprēķinātās aktivācijas enerģijas parādītas 2.3. tabulā.

2.3. tabula

*Aktivācijas enerģija maleīnskābes dodecilizoimīda (1f) un benzilizoimīda (1g)*

*Z un E izomēru savstarpējai pārejai*

Viela	$E_a, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	$Z \rightarrow E$	$E \rightarrow Z$
<b>1f</b>	101±6	110±7
<b>1g</b>	68±7	76±8

Plašāku datu kopu var iegūt, izmantojot pārejas stāvokļa teoriju. Tās pamatvienādojums (2.23) izsaka reakcijas ātruma konstanti atkarībā no temperatūras un parāda ātruma konstantes saistību ar reakcijas aktivācijas entropiju un aktivācijas entalpiju:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \quad (2.23)$$

kur  $k$  – reakcijas ātruma konstante,  $\text{s}^{-1}$ ;

$\kappa$  – transmisijas koeficients;

$k_B$  – Bolcmaņa konstante,  $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

$T$  – temperatūra, K;

$h$  – Planka konstante,  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;

$\Delta S^\ddagger$  – aktivācijas entropija,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

$R$  – gāzu universālā konstante,  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

$\Delta H^\ddagger$  – aktivācijas entalpija,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Parasti pieņem, ka transmisijas koeficients  $\kappa$  ir vienāds ar 1 [52, p. 156]. Pārejas stāvokļa teorijas pamatvienādojumu (2.23) izmanto logaritmētā formā:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (2.24)$$

Naturālo logaritmu no reakcijas ātruma konstantes dalījuma ar temperatūru grafiski atainojot atkarībā no  $1/T$ , iegūst taisni ar virziena koeficientu  $-\Delta H^\ddagger/R$ . Savukārt no brīvā locekļa taisnes vienādojumā atņemot izteiksmes  $\ln(k_B/h)$  vērtību, iegūst  $-\Delta S^\ddagger/R$ . Dodecilizoimīdam **1f** iegūtās taisnes parādītas 2. pielikuma 7. un 8. attēlā, bet benzilizoimīdam **1g** iegūtās taisnes – 2. pielikuma 9. un 10. attēlā. Aprēķinātās aktivācijas termodinamiskās funkcijas apkopotas 2.4. tabulā. Tā kā aktivācijas entropiju aprēķina kā starpību, tad tai mēdz būt ievērojama kļūda [52, p. 168]. Lai paaugstinātu precizitāti, mērījumus vajadzētu veikt plašākā temperatūras intervālā, kas MII (1) diemžēl nav iespējams. Dodecilizoimīdam **1f** aktivācijas entropija  $Z$  izomēra pārejai  $E$  izomērā ir pozitīva, turpretim benzilizoimīdam **1g** tā ir negatīva. Varētu domāt, ka benzilizoimīdam **1g** viena izomēra pāreju otrā katalizē maleīnskābes benzilpusamīds, ko izoimīds **1g** parasti satur kaut vai niecīgā daudzumā. Vielas ar skābes īpašībām veicina izomerizāciju ap C=N dubultsaiti, protonējot slāpekļa atomu [47, p. 178]. Tomēr izomēru savstarpēja pāreja tad būtu bimolekulārs process, kura aktivācijas entropijai vajadzētu pārsniegt  $-84 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [47, p. 184]. Turklāt izoimīdiem **1f** un **1g** aprēķinātās izomerizācijas aktivācijas entalpijas un aktivācijas Gibbsa brīvās enerģijas vērtības ir tuvas. Tātad abu MII izomerizācija notiek pēc viena mehānisma. Ievērojama ir aprēķināto aktivācijas termodinamisko funkciju atbilstība iepriekš iegūtajiem datiem, proti, aktivācijas termodinamisko funkciju starpība ir vienāda ar atbilstošajām reakcijas termodinamiskajām funkcijām  $Z$  izomēra pārejai  $E$  izomērā (skat. 2.2. tab.). Tas apstiprina datu pareizību.

Līdzīgi kā iepriekš iegūtie dati dod iespēju aprēķināt līdzsvara konstanti starp MII (1) izomēriem jebkurā temperatūrā, tā aktivācijas termodinamiskās funkcijas ar jau minētajiem nosacījumiem dod iespēju aprēķināt izomēru savstarpējās pārejas ātrumu jebkurā temperatūrā. Reakcijas Gibbsa brīvā enerģija pārejai starp izomēriem ir izteikti atkarīga no šķīdinātāja. Turpretim aktivācijas Gibbsa brīvo enerģiju (izomerizācijas barjeru) galvenokārt nosaka molekulas uzbūve. Tā kā dimetilsulfoksīda šķīdumā daļa MII (1) pastāv  $E$  izomēra veidā un dimetilsulfoksīds nav gaistošs, tad šajā šķīdinātājā ir izdevīgi noteikt aktivācijas termodinamiskās funkcijas izomēru savstarpējai pārejai. Tomēr iegūtos datus var vispārināt un izmantot MII (1) salīdzināšanai ar citiem savienojumiem, kuros ir iespējama izomerizācija ap C=N dubultsaiti. Izoimīdiem **1f** un **1g** aprēķinātā aktivācijas Gibbsa brīvā enerģija (izomerizācijas barjera) ir praktiski vienāda ar literatūrā norādīto izomerizācijas barjeru imidātiem [47, p. 221]. Tādēļ domājams, ka MII (1) izomēru savstarpēja pāreja notiek pēc planārās inversijas mehānisma, tāpat kā imidātiem.



## 2.4. tabula

*Aktivācijas termodinamiskās funkcijas  
maleīnskābes dodecilizoimīda (1f) un benzilizoimīda (1g)  
Z un E izomēru savstarpējai pārejai*

Viela	$\Delta H^\ddagger$ , kJ·mol <sup>-1</sup>		$\Delta S^\ddagger$ , J·mol <sup>-1</sup> ·K		$\Delta G^\ddagger$ , kJ·mol <sup>-1</sup>	
	Z → E	E → Z	Z → E	E → Z	Z → E	E → Z
<b>1f</b>	98±6	107±7	31±16	72±18	89±7	85±9
<b>1g</b>	65±7	73±8	-(56±22)	<sup>1</sup>	82±10	<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Iegūtie dati nav pietiekami precīzi.

**MII (1) <sup>13</sup>C KMR spektroskopija.** MII (1) <sup>13</sup>C KMR spektros ir viennozīmīgi identificējami visu četru izoimīda cikla oglekļa atomu signāli (skat. 1. piel. 5. tab.). Alkilizoimīdu **1a-f** <sup>13</sup>C KMR spektros iespējams skaidri noteikt, kurš signāls atbilst ar slāpekli saistītajam oglekļa atomam alkilgrupā. Arilizoimīdu **1h-j** <sup>13</sup>C KMR spektros ar slāpekļa atoma saistītā oglekļa atoma signālam ir maza intensitāte un tas atrodas starp citiem benzola gredzena oglekļa atomu signāliem, tādēļ to viennozīmīgi identificēt ir grūti. Spektros, kas uzņemti *d*<sub>6</sub>-DMSO šķīdumā, ir skaidri redzami abu MII (1) izomēru signāli. Arilizoimīdiem, piemēram, (4-metoksifenil)izoimīdam **1i**, pēc abu izomēru signālu intensitātēm var aprēķināt izomēru daudzumu attiecību (skat. 2.1. tab.), ko nav iespējams izdarīt, izmantojot <sup>1</sup>H KMR spektru datus, jo <sup>1</sup>H KMR spektrā abu izomēru signāli pārklājas gan savā starpā, gan ar benzola gredzena protonu signāliem.

**MII (1) rentgenstruktūranalīze.** Ja KMR spektroskopija sniedz tikai netiešus pierādījumus MII (1) struktūrai šķīdumā, tad rentgenstruktūranalīze ir vienīgā metode, kas tieši un viennozīmīgi pierāda MII (1) struktūru kristāliskā stāvoklī. Līdz šim MII (1) rentgenstruktūranalīze nebija veikta. Acīmredzot tā netika izmantota MII (1) piedēvētās nepietiekamās stabilitātes dēļ. Tomēr, lēni sausa argona plūsmā ietvaicējot benzilizoimīda **1g** un (4-hlorfenil)izoimīda **1j** šķīdumus dietilēterī, izdodas iegūt to monokristālus, kuru pētīšanai var izmantot rentgenstruktūranalīzes metodes.

Benzilizoimīda **1j** bezkrāsainais monokristāls gaisā lēni sadalījās, ko pierāda refleksu intensitātes samazināšanās. Tādēļ, lai veiktu rentgenstruktūranalīzi, kristāls tika pilnīgi pārklāts ar šellaku. Kristālam tika noteikta 3560 refleksu intensitāte (293 K temperatūrā). Kristāls pieder pie telpiskās grupas P<sub>1</sub>. Elementāršūnas parametri: *a* = 5,5917(3) Å, *b* = 7,3010(4) Å, *c* = 11,7894(6) Å, α = 86,180(4)°, β = 80,117(4)°, γ = 78,944(2)°. Elementāršūnas tilpums: 465,08(4) Å<sup>3</sup>. Pēc rentgenstruktūranalīzes datiem noteiktā benzilizoimīda **1j** molekulformula ir C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, relatīvā molekulmasa - 187,198. Aprēķinātais blīvums atbilstoši divām molekulām elementāršūnā ir 1,337 g·cm<sup>-3</sup>.

(4-Hlorfenil)izoimīda **1j** dzeltenajam monokristālam tika noteikta 1559 refleksu intensitāte (298 K temperatūrā). Kristāls pieder pie telpiskās grupas  $P 2_1 2_1 2_1$ . Elementāršūnas parametri:  $a = 3,8600(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,3149(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,180(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,00^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ . Elementāršūnas tilpums:  $925,05(13) \text{ \AA}^3$ . Pēc rentgenstruktūranalīzes datiem noteiktā (4-hlorfenil)izoimīda **1j** molekulformula ir  $C_{10}H_6ClNO_2$ , relatīvā molekulmasa – 207,616. Blīvums aprēķināts atbilstoši 4 molekulām elementāršūnā, tas ir  $1,491 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Benzilizoimīda **1g** struktūra parādīta 1. pielikuma 1. attēlā, savukārt (4-hlorfenil)izoimīda **1j** struktūra – 2. attēlā. Saišu garumi un saišu leņķi apkopoti 1. pielikuma 6.-9. tabulā. Benzilizoimīdā **1g** izoimīda cikla skābekļa atoms atrodas *cis* stāvoklī attiecībā pret benzilgrupu, līdzīgi (4-hlorfenil)izoimīdā **1j** izoimīda cikla skābekļa atoms atrodas *cis* stāvoklī pret (4-hlorfenil)grupu. Tātad kristāliskā stāvoklī izoimīdi **1g** un **1j** pastāv *Z* izomēra veidā. Nevienā gadījumā kristāliskā stāvoklī nav *E* izomēra.

Pētīto MII (**1**) struktūrā saskatāmas trīs planāras grupas – izoimīda cikls (plakne  $\alpha$ ),  $>C=N-R$  grupa (plakne  $\beta$ ) un benzola gredzens (plakne  $\gamma$ ). Divplakņu kakta leņķi starp šīm grupām benzilizoimīdā **1g** un (4-hlorfenil)izoimīdā **1j** parādīti 2.5. tabulā. Benzilizoimīds **1g** ir gandrīz planārs – divplakņu kakta leņķi tajā ir tuvi  $0^\circ$ , turpretim divplakņu kakta leņķi (4-hlorfenil)izoimīdā **1j** būtiski atšķiras no  $0^\circ$ . Tas ir negaidīti, jo (4-hlorfenil)izoimīdā **1j** abu gredzenu novietojums vienā plaknē veicinātu konjugāciju, turpretim benzilizoimīdā **1g** šādu elektronu efektu nav. Kā redzams, benzilizoimīda **1g** planaritāti nosaka tikai spēki, kas darbojas kristālā.

## 2.5. tabula

Divplakņu kakta leņķi  
maleīnskābes benzilizoimīda (**1g**) molekulā un  
(4-hlorfenil)izoimīda (**1j**) molekulā

Viela	$\alpha-\beta$	$\alpha-\gamma$	$\beta-\gamma$
<b>1g</b>	1,69	6,87	6,46
<b>1j</b>	1,23	23,91	22,81

Benzilizoimīdā **1g** starp molekulām kristālā novērojama izteikta  $\pi$  mijiedarbība. Benzola gredzeni, kuros ir paaugstināts elektronu blīvums, novietoti starp izoimīda cikliem, kuros elektronu blīvums ir ievērojami mazāks (skat. 1. piel. 3. att.). Īsākais attālums starp molekulām ir  $3,377 \text{ \AA}$  (starp C(2) un C'(10)). Tas ir nedaudz mazāks par divu oglekļa atomu van der Vālsa rādiusu summu, kas ir aptuveni  $3,40 \text{ \AA}$  [53]. Lai gan arī (4-hlorfenil)izoimīda **1j** kristālā molekulas ir novietotas viena virs otras (skat. 1. piel. 4. att.), īsākais attālums starp tām ir  $3,605 \text{ \AA}$  (starp C(2) un N'(5)). Tas ievērojami pārsniedz atbilstošo van der Vālsa rādiusu summu, kas ir aptuveni

3,25 Å [53]. Tāpēc var uzskatīt, ka  $\pi$  mijiedarbība nav novērojama. To ir viegli izskaidrot, ņemot vērā, ka (4-hlorfenil)izoimīdā **1j** benzola gredzenā hlora atoms samazina elektronu blīvumu. Līdz ar to benzola gredzens nevar būt  $\pi$  donors un mijiedarbība ar izoimīda ciklu nenotiek.

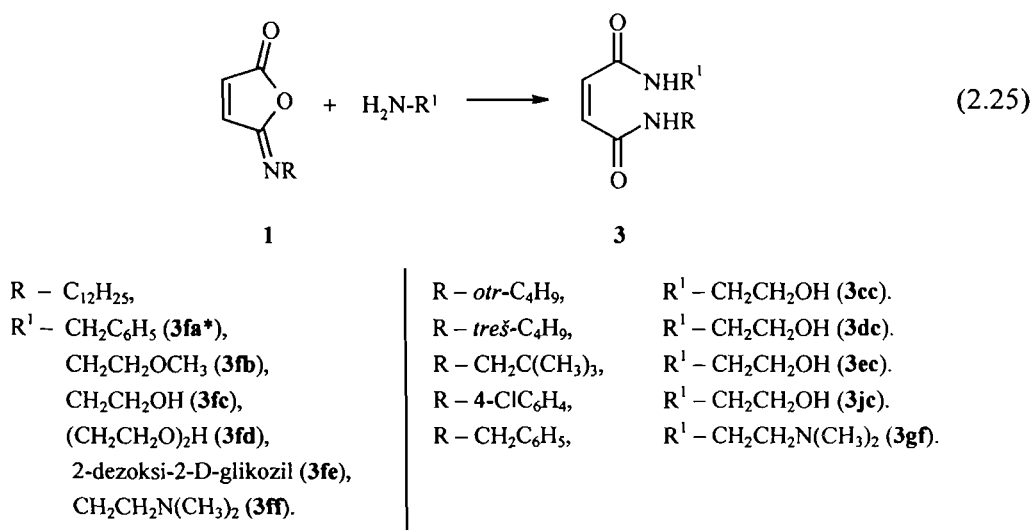
Aplūkotās pētīšanas metodes dod iespēju gan viennozīmīgi pierādīt MII (1), gan veikt MII (1) kvantitatīvo analīzi. Tās pierāda MII (1) struktūru gan šķīdumā, gan kristāliskā stāvoklī. Noteikts, ka šķīdumā MII (1) pastāv galvenokārt *Z* izomēra veidā. Kristāliskā stāvoklī MII (1) pastāv tikai un vienīgi *Z* izomēra veidā. Aprēķinātās reakcijas un aktivācijas termodinamiskās funkcijas var izmantot, lai novērtētu MII (1) izomēru līdzsvaru citos apstākļos un lai tos salīdzinātu ar citiem savienojumiem. Aprēķinātā izomerizācijas barjera norāda, ka MII (1) *Z* un *E* izomēru pāreja visticamāk notiek pēc planārās inversijas mehānisma.

### 2.3. MALEĪNSKĀBES DIAMĪDU SINTĒZE NO MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDIEM

MII (1) struktūra ir līdzīga maleīnskābes anhidrīda struktūrai, tādēļ ir pamats domāt, ka līdzīga varētu būt arī šo savienojumu reaģētspēja. Maleīnskābes anhidrīda reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem ir labi izpētītas. Tās notiek ļoti viegli, un tās tiek plaši izmantotas. Turpretim par MII (1) reakcijām ar nukleofilajiem reaģentiem ir zināms samērā maz, un organiskajā sintēzē tās tikpat kā netiek lietotas.

Līdzīgi kā maleīnskābes anhidrīda reakcijās ar amīniem notiek anhidrīda cikla atvēršanās un veidojas maleīnskābes pusamīdi, tā MII (1) reakcijās ar amīniem atveras izoimīda cikls un rodas maleīnskābes diamīdi (**3**). Atšķirībā no daudziem citiem maleīnskābes atvasinājumiem par maleīnskābes diamīdiem (**3**) ar atšķirīgiem aizvietotājiem pie amīdgrupu slāpekļa atomiem ir zināms samērā maz. Iespējams, to nosaka labu sintēzes paņēmienu trūkums.

MII (1) reakcijas ar amīniem promocijas darbā pētītas ar nolūku iegūt virsmaktīvus maleīnskābes diamīdus (**3**), kurus varētu izmantot polimerizācijai emulsijā. Diamīdi (**3**) varētu būt labas polimerizēties spējīgas virsmaktīvās vielas, jo amīdi ir stabilāki pret hidrolīzi polimerizācijas apstākļos nekā līdz šim lietotie esteri. Lai to noskaidrotu, iegūta virkne diamīdu **3** ar dažādiem aizvietotājiem pie slāpekļa atomiem:



Sintēzes apstākļu noskaidrošanai pirmā reakcija veikta ar dodecilizoimīdu **1f** un benzilamīnu. Par šķīdinātāju sintēzei izraudzīts dimetilformamīds – polārs aprotions šķīdinātājs, kas varētu veicināt reakciju ar polāru pārejas stāvokli. Reakcija veiksmīgi noris jau -5 °C temperatūrā, apliecinot MII (**1**) augsto reaģētspēju. Iegūtais diamīds **3fa** ir kristāliska hidrofoba viela, ko viegli attīrīt pārkristalizējot un par kuras struktūru viegli pārliecināties ar parastajām spektroskopiskajām metodēm. Tās pilnīgi apstiprina, ka reakcijā tiešām atveras izoimīda cikls un rodas vajadzīgā viela. Lai gan ir iespējama amīna pievienošanās izoimīda **1** vai diamīda **3** C=C dubultsaitei, pietiekami zemā temperatūrā no tās ir iespējams izvairīties. Ja amīns un šķīdinātājs ir pilnīgi sausi, nenotiek arī izoimīda **1** hidrolīze.

Diamīda **3fa** IS spektrā novērojama N-H valences svārstībām raksturīgā absorbcijas josla ar viļņu skaitli ap 3300 cm<sup>-1</sup> un abas amīdu absorbcijas joslas. Amīda I josla ir sašķelta – novērojami divi maksimumi ar viļņu skaitli 1635 cm<sup>-1</sup> un 1620 cm<sup>-1</sup>. Amīda II joslas viļņu skaitlis ir 1540 cm<sup>-1</sup> (skat. 3. piel. 2. tab.). Diamīda **3fa** <sup>1</sup>H KMR spektrā raksturīgākos signālus dod –CH=CH- grupas protoni un ar slāpekļa atomiem tieši saistīto grupu protoni. –CH=CH- grupas protonu ķīmiskā nobīde ir 6,09 m.d. Tā kā ar abiem slāpekļa atomiem tieši saistītas ir metilēngrupas, molekulas struktūras atšķirības abu –CH=CH- grupas protonu tiešā tuvumā ir niecīgas. Tādēļ abu protonu ķīmiskā nobīde ir vienāda un signāls ir singlets. Ar slāpekļa atomu saistītajā dodecilgrupā raksturīgu dubulttriplešu dod pirmās metilēngrupas protoni. Tā ķīmiskā nobīde ir 3,27 m.d. Savukārt ar otru slāpekļa atomu saistītās metilēngrupas protonu signāls ir dublets ar ķīmisko nobīdi 4,55 m.d. (skat. 3. piel. 3. tab.).

Pārējos iegūtajos diamīdos **3** ar vienu slāpekļa atomu saistītā grupa ir hidrofoba, otra – hidrofīla. MII (**1**), kuriem hidrofobajā grupā ir 4-5 oglekļa atomi, reakcijās ar amīniem izmantoti tādēļ, lai pārliecinātos par kopsakarībām MII (**1**) īpašībās.

\* Apzīmējumos pirmais burts atbilst izoimīdam **1**, no kura iegūts diamīds **3**, bet otrs burts - izmantotajam amīnam.

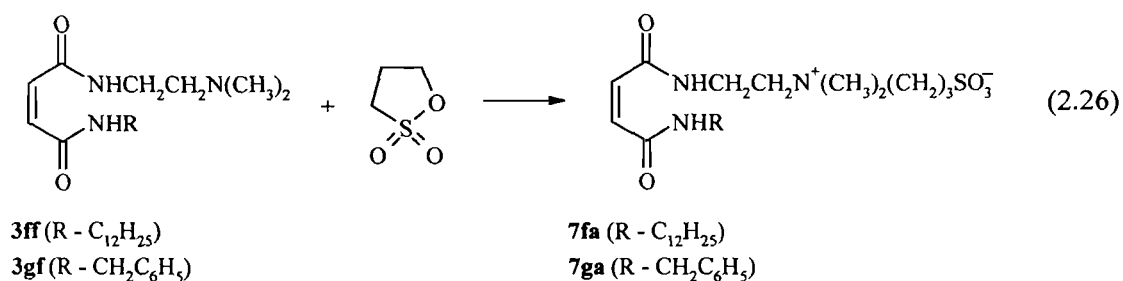
Virsmaktīvi diamīdi **3** iegūti no dodecilizoimīda **1f** un benzilizoimīda **1g**. Ar otru slāpekļa atomu saistītās grupas hidrofilumu nodrošina hidroksilgrupas, alkoksigrupas un aminogrupas.

Lai gan dimetilformamīds sekmē MII (1) reakcijas ar amīniem, virsmaktīvu diamīdu **3** iegūšanai tas nav piemērots šķīdinātājs, jo reakcijas produktu ir grūti izdalīt. Paaugstinātā temperatūrā var notikt maleīnskābes diamīdu (**3**) izomerizācija par termodinamiski stabilākajiem fumārskābes diamīdiem. Pievienot reakcijas maisījumam ūdeni nav vēlams, jo virsmaktīvas vielas veido stabilas emulsijas. Tomēr MII (1) ir pietiekami reaģētspējīgi, lai to reakciju ar amīniem būtu iespējams veikt arī šķīdinātājos, kas mazāk polāri par dimetilformamīdu. Īpaši ērti ir izmantot dihlorometānu – tas ir pietiekami polārs, tajā labi šķīst izejvielas un pēc reakcijas to ir viegli atdestilēt pazeminātā spiedienā. Reakciju var veikt līdzīgi kā dimetilformamīda šķīdumā -5 °C temperatūrā. Iznākums var pat paaugstināties, jo samazinās zudumi diamīda **3** izdalīšanas gaitā (skat. 3. piel. 1. tab.). Tomēr dimetilformamīdu nākas izmantot gadījumos, ja reakcija notiek grūtāk nekā parasti un vajag paaugstināt temperatūru, piemēram, lai veiktu dodecilizoimīda **1f** reakciju ar D-glikozamīnu. Tā kā D-glikozamīns slikti šķīst organiskajos šķīdinātājos un aminogrupas reakcijas ir telpiski apgrūtinātas, temperatūru vajag paaugstināt līdz pat 80 °C. Lai gan vēlamā reakcija notiek un diamīdu **3fe** ir iespējams izdalīt no reakcijas maisījuma un pilnīgi attīrīt no piemaisījumiem, iznākums ir tikai 20%.

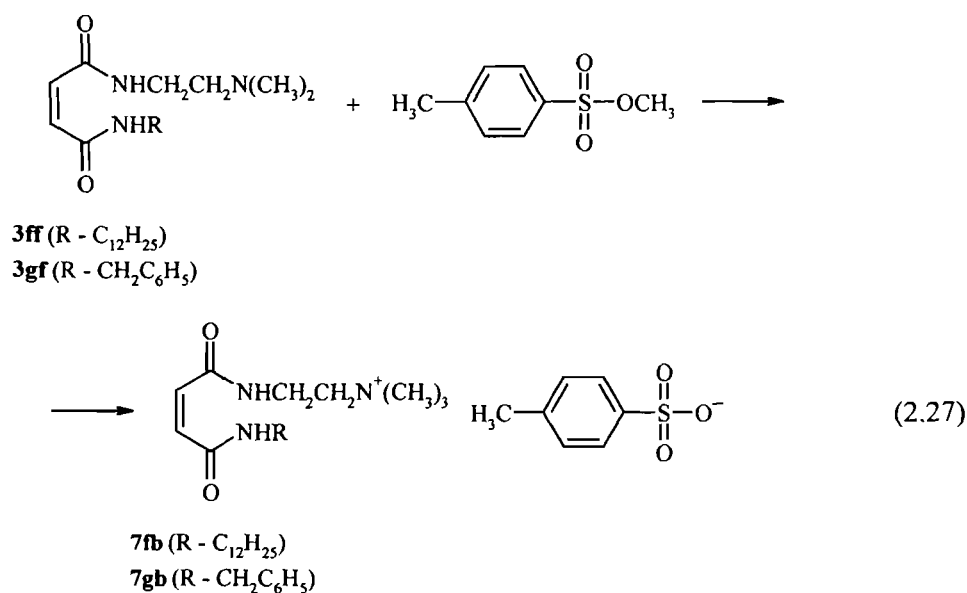
II (1) reakcijās ar aminospiertiem minētajos apstākļos rodas tikai diamīdi **3**, bet maleīnskābes amīdesteru (**4**) rašanās nav novērojama. Tātad reakcija ir selektīva, amīni ir daudz reaģētspējīgāki par spirti.

Iegūto diamīdu **3** elementanalīzes dati apkopoti 3. pielikuma 1. tabulā, IS spektru dati - 2. tabulā, bet KMR spektru dati – 3. un 4. tabulā. Spektru galvenās iezīmes ir līdzīgas kā diamīdam **3fa**, tās minētas iepriekš.

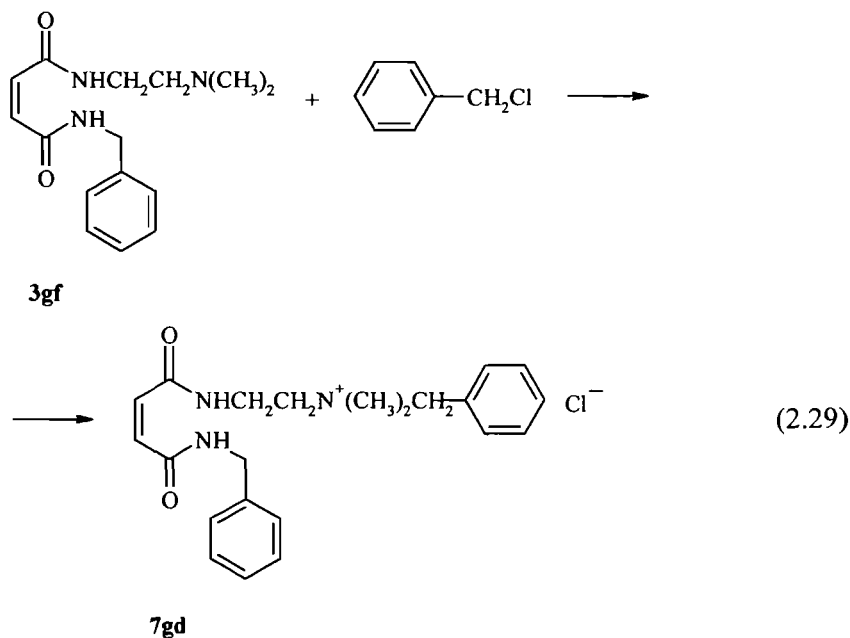
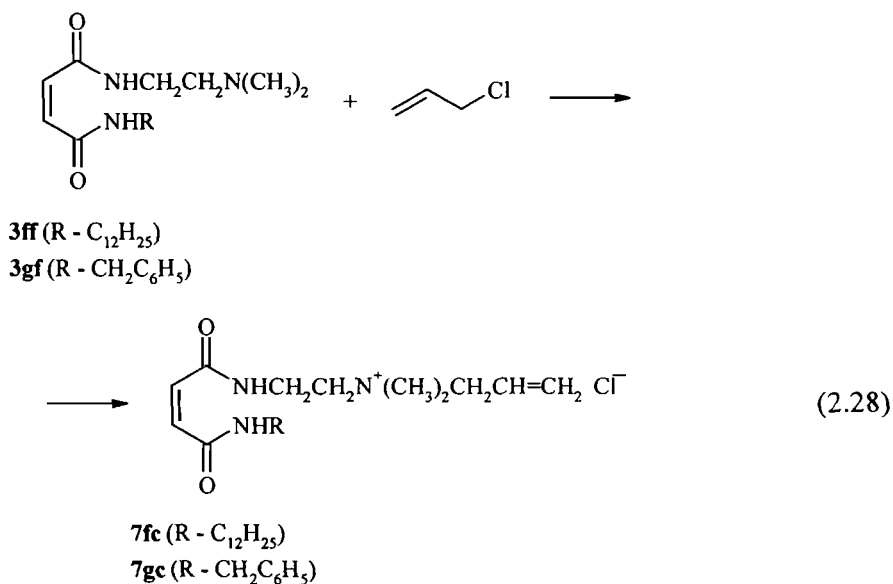
Diamīdi **3**, kas iegūti no dodecilizoimīda **1f** vai benzilizoimīda **1g** un satur hidrofilas grupas, ir nejonogēnas virsmaktīvas vielas. Pirmkārt, to apliecina šo savienojumu spēja veidot putas atšķaidītā ūdens šķīdumā. Tomēr tie šķīst ūdenī tikai tad, ja to molekulās ir vairākas hidrofilas grupas, piemēram, ūdenī šķīst diamīds **3fe**, kas iegūts no dodecilizoimīda **3f** un D-glikozamīna. Tātad lielākā daļa iegūto diamīdu **3** ir pārāk hidrofobi. Savienojumi ar izteiktākām virsmaktīvu vielu īpašībām iegūti no diamīdiem **3ff** un **3gf**, kas satur trešējo aminogrupu. Saudzīgos apstākļos tos iespējams kvaternizēt. Piemērotākais reaģents kvaternizēšanai ir 1,3-propānsultons. Diamīdu **3ff** un **3fg** reakcijās ar 1,3-propānsultonu rodas cviterjonu tipa virsmaktīvas vielas, atbilstoši **7fa** un **7fb**:



Tā kā reakcijas pārejas stāvoklī noris jonu veidošanās, piemēroti atkal ir polārie aprotie šķīdinātāji. Vislabāk der acetonitrils, jo no tā pēc reakcijas ir viegli atbrīvoties. Reakcija ir nedaudz eksotermiska, un tā notiek jau istabas temperatūrā. Lai reakcija notiktu līdz galam, reakcijas maisījumu neilgi karsē acetnitrila viršanas temperatūrā (80 °C). Tomēr ilgstoša karsēšana pat šajā temperatūrā nav vēlama, jo iespējama kvaternizēto maleīnskābes diamīdu (7) izomerizācija par atbilstošajiem fumārskābes atvasinājumiem [8, p. 69], turklāt paaugstinātā temperatūrā parasti veidojas blakusprodukti, kas kavē reakcijas produkta kristalizāciju. Ja minētos nosacījumus ievēro, kvaternizētos diamīdus 7 iegūst kā baltas pulverveida vielas, kas ir ārkārtīgi higroskopiskas. Pat ūdens zīmes kādā no izejvielām vai šķīdinātājā izraisa kvaternizēto diamīdu 7 pārvēršanos viskozos šķidrums. Šo savienojumu higroskopiskums stipri apgrūtina to attīršanu, tādēļ svarīgi panākt, lai izejvielas nesaturētu piemaisījumus un lai reakcija notiktu līdz galam. Kvaternizēto diamīdu 7 higroskopiskums būtiski ietekmē arī kušanas temperatūras noteikšanu un elementānāli, lai gan lielākajā daļā gadījumu iespējams iegūt apmierinošus datus (skat. 4. piel. 1. tab.). Kvaternizējot diamīdus 3ff un 3gf ar metiltozilātu, iegūst katjonu tipa virsmaktīvas vielas, atbilstoši 7fb un 7gb. Diamīdu 3ff un 3gf reakciju ar metiltozilātu ir iespējams veikt līdz galam pat istabas temperatūrā, lai gan tās pilnīgai norisei vajadzīgas vairākas dienas.



Taču virsmaktīvas vielas ar samērā hidrofobiem organiskiem anjoniem ne vienmēr der polimerizācijai emulsijā. Organiski anjoni var adsorbēties uz polimēra daļiņu virsmas un izraisīt to nogulsnešanos [K. Greijā, 54]. Tādēļ diamīdu **3ff** un **3gf** kvaternizēšanai izmantots arī alilhlorīds un benzilhlorīds. Iegūtajos kvaternizētajos diamīdos **7** anjons ir hlorīdjons:



Alkilbromīdi un alkiljodīdi, kas ir reaģētspējīgāki par hlorīdiem, neder polimerizēties spējīgu virsmaktīvu vielu sintēzei, jo bromīdjoni un jodīdjoni dažos gadījumos traucē polimerizācijai [7, p. 89]. Kvaternizētie diamīdi **7fc** un **7gc** satur divas polimerizēties spējīgas dubultsaites, kas varētu būtiski ietekmēt saistību ar polimēru.

Kvaternizēto diamīdu IS spektru dati apkopoti 4. pielikuma 2. tabulā, KMR spektru dati – 3. un 4. tabulā. IS spektra aina ir līdzīga kā diamīdiem **3**, tomēr spektri nav tik viegli pārskatāmi, jo kvaternizēto diamīdu **7** molekulās ir vairāk funkcionālo

grupu. Lai izdarītu secinājumus par absorbcijas joslu atbilstību noteiktai funkcionālai grupai, jāsalīdzina vairāku vielu spektri. Tādas pašas grūtības rodas, analizējot kvaternizēto diamīdu  $^7\text{H}$  KMR spektrus. Kvaternizētajos diamīdos  $^7$  vairākas metilēngrupas ir tieši saistītas ar skābekļa vai slāpekļa atomu. Šo metilēngrupu protonu signāliem ir līdzīgas ķīmiskās nobīdes, un bez papildu pētījumiem nav iespējams noteikt, kurš signāls atbilst kurai grupai. Tā kā metilēngrupas atdala skābekļa vai slāpekļa atomi, tad signālu atbilstību nevar noteikt arī pēc spinu-spinu sadarbības konstantēm. Tomēr spektros ir skaidri atšķirami  $-\text{CH}=\text{CH}-$  grupas protonu signāli. Spektā izceļas arī to metilgrupu protonu singlets, kas tieši saistīts ar kvaternizēto slāpekļa atomu. Tā ķīmiskā nobīde visu kvaternizēto diamīdu  $^7$  spektros ir 3,1-3,2 m.d. Šie signāli pierāda, ka kvaternizēšana bijusi veiksmīga. Kvaternizēto diamīdu  $^7$  analīzei vērtīgāki ir  $^{13}\text{C}$  KMR spektri, kuros ķīmiskās nobīdes skala ir plašāka. Tomēr arī tajos signālu atbilstību noteiktiem oglekļa atomiem var pierādīt tikai tad, ja salīdzina daudzu vielu spektrus. Tā kā vielu klāsts ir pietiekami plašs, izdodas veikt gandrīz pilnīgu spektru analīzi. Raksturīgākos signālus dod abu karbonilgrupu oglekļa atomi (ķīmiskā nobīde 166-168 m.d.), C=C dubultsaites oglekļa atomi (130-134 m.d.), ar amīdgrupu slāpekļa atomiem saistīto metilēngrupu oglekļa atomi (63-70 m.d.) un ar kvaternizēto slāpekļa atomu saistīto metilgrupu oglekļa atomi (51-54 m.d.). Tātad kvaternizēto diamīdu  $^7$   $^{13}\text{C}$  KMR spektri pilnīgi pierāda to struktūru.

Tātad MII (1) reakcija ar amīniem ir vispārīga metode tādu maleīnskābes diamīdu (3) iegūšanai, kuri satur atšķirīgus aizvietotājus pie amīdgrupu slāpekļa atomiem. Reakcija notiek ar labu iznākumu  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā, piemēram, dihlorometāna šķīdumā. Pētītajos apstākļos reakcija ir selektīva, proti, MII (1) reakcijās ar aminospiertiem rodas tikai diamīdi 3, bet nerodas amīdesteri 4.

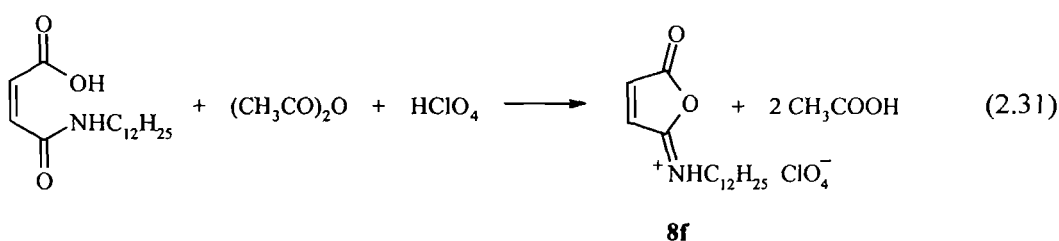
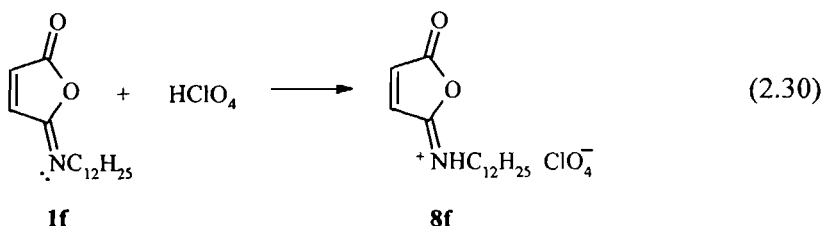
Mērķtiecīgi izvēloties MII (1) un amīna struktūru, var iegūt diamīdus 3, kuriem piemīt nejonogēnu virsmaktīvu vielu īpašības. Ja diamīdi 3 satur trešējo aminogrupu, to var kvaternizēt, lai iegūtu cviterjonu tipa un katjonu tipa virsmaktīvas vielas.

## **2.4. MALEĪNSKĀBES AMĪDESTERU SINTĒZE NO MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDIEM**

Līdz šim polimerizācijai emulsijā visplašāk lietoti maleīnskābes esterī un amīdesteri (4), kuros esteris veidots no hidrofoba spirta. Tos būtu pamats salīdzināt ar tādiem maleīnskābes amīdesteriem (4), kuros esteris veidots no hidrofila spirta, savukārt amīdgrupas slāpekļa atoms saistīts ar hidrofobu grupu. Šādus amīdesterus 4 varētu iegūt MII (1) reakcijās ar hidrofilu spirti.

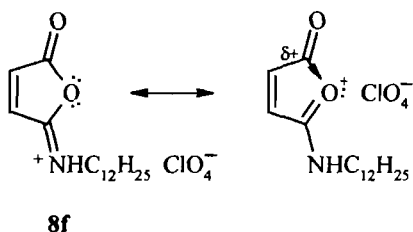


MII (1) reakcijas ar spirtiem notiek ievērojami grūtāk nekā reakcijas ar amīniem, jo spirti ir vājāki nukleofili. Literatūrā praktiski nav datu par apstākļiem, kādi būtu piemēroti reakcijai, vien atsevišķas norādes par amīdesteru **4** veidošanos. Skābju iedarbībā MII (1) veido izoimīdija sāļus, kas ir ievērojami reaģētspējīgāki par pašiem MII (1). Visvairāk zināms par izoimīdija perchlorātiem (**8**) [55-57]. Promocijas darbā perchlorāts **8f** iegūts gan dodecilizoimīda **1f** reakcijā ar perchlorskābi ledus etiķskābes šķīdumā, gan tieši no maleīnskābes dodecilpusamīda, to dehidratējot ar etiķskābes anhidrīdu perchlorskābes klātienē:



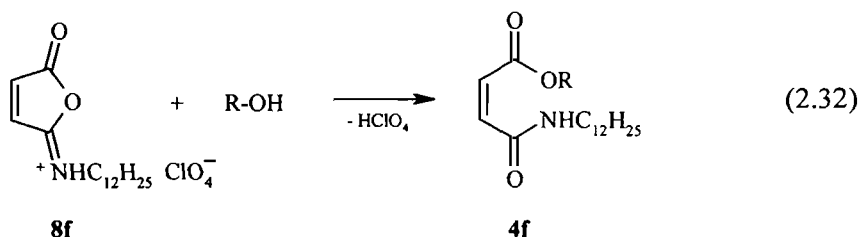
Reakcijai nepieciešams izmantot bezūdens perchlorskābes šķīdumu ledus etiķskābē. Reakcija ir stipri eksotermiska. To kontrolē, dzesējot reakcijas maisījumu ledū. Pēc reakcijas perchlorātu **8f** skalo ar sausu ēteri. Tā kā bezūdens perchlorskābe un organisko vielu perchlorāti ir sprādzienbīstami, reakcija ir piemērota tikai darbam ar pusmikroaudzumiem. Perchlorāta **8f** iznākums abos gadījumos ir tuvs kvantitatīvam. Perchlorāts **8f** ir balta kristāliska viela, kas ļoti viegli reaģē ar gaisa mitrumu, tomēr sausā atmosfērā  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā to iespējams ilgstoši glabāt.

Perchlorāts **8f** ir ļoti reaģētspējīgs, jo tā elektrofilītāte ir daudz lielāka par izoimīda **1f** elektrofilītāti. Taču promocijas darbā pētītās perchlorāta **8f** reakcijas ar spirtiem notiek pie karbonilgrupas oglekļa atoma, nevis pie protonētās iminogrupas oglekļa atoma. Domājams, perchlorāta **8f** stabilizēšanā iesaistās izoimīda cikla skābekļa atoms ar vienu no saviem nedalītajiem elektronu pāriem, tādēļ paaugstinās karbonilgrupas elektrofilītāte:



2.9. att. Divas no maleīnskābes dodecilizoimīdija perchlorāta (**8f**) mezomērajām formām

Perhlorāts **8f** reaģē ar spirtiem jau istabas temperatūrā. Reakcijas apstākļu noskaidrošanai pirmā reakcija veikta ar 2-hlorethanolu, jo iegūtajam amīdesterim **4fa** nepiemīt virsmaktīvas vielas īpašības un to ir viegli izdalīt un attīrīt. Lai reakcija notiktu līdz galam un tajā neveidotos blakusprodukti, spirtu vēlams pievienot vismaz divkārtšā pārkumā. Viens no retajiem šķīdinātājiem, kuros perhlorāts **8f** kaut nedaudz šķīst, ir dihlormetāns. Tas ir labi piemērots reakcijas veikšanai. Reakcija notiek praktiski līdz galam 24 stundu laikā. Pēc reakcijas noslēguma no perhlorātskābes atbrīvojas, reakcijas maisījumu apstrādājot ar nātrija hidrogēnkarbonāta šķīdumu. Skābe var izraisīt gan maleīnskābes amīdesteru **4** hidrolīzi, gan to izomerizāciju par termodinamiski stabilāko fumārskābes amīdesteri.



R – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (**4fa**\*)

R – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (**4fb**)

R – (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H (**4fc**)

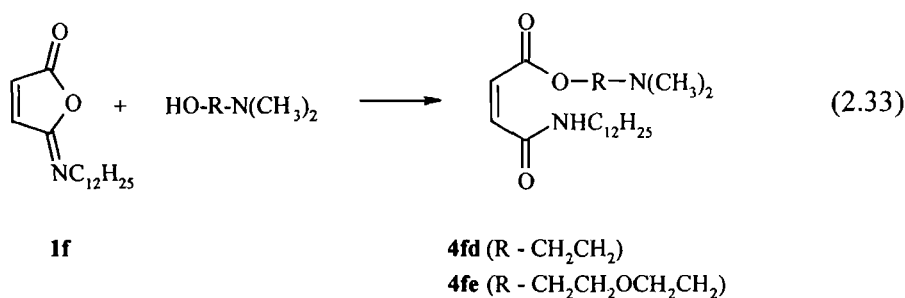
Amīdestera **4fa** struktūru pierāda gan IS, gan KMR spektri. Amīdestera **4fa** spektrā novērojama amīdgrupas N-H valences svārstību absorbcijas josla ar viļņu skaitli ap 3300 cm<sup>-1</sup>, estergrupas C=O valences svārstību absorbcijas josla ar viļņu skaitli 1742 cm<sup>-1</sup>, kā arī abas amīda absorbcijas joslas. Amīda I josla ir sašķelta, tās maksimumiem atbilst viļņu skaitlis 1655 cm<sup>-1</sup> un 1635 cm<sup>-1</sup>, amīda II joslas viļņu skaitlis ir 1556 cm<sup>-1</sup>. C-O valences svārstībām estergrupā atbilst absorbcijas josla ar viļņu skaitli 1171 cm<sup>-1</sup>. Tā kā amīdestera **4fa** molekulas uzbūve ir vienkārša, arī tā <sup>1</sup>H KMR spektros iespējams pazīt praktiski visu protonu signālus. Amīdesterī **4fa** ar C=C dubultsaiti ir saistītas divas būtiski atšķirīgas grupas, tādēļ –CH=CH- grupas protonu signāliem ir atšķirīga ķīmiskā nobīde (6,35 m.d. un 6,14 m.d.) un tie ir dubleti. Ar skābekļa atomu saistītās metilēngrupas protoni dod tripletu ar ķīmisko nobīdi 4,42 m.d., bet ar slāpekļa atomu saistītās metilēngrupas protoni – dubltripletu ar ķīmisko nobīdi 3,30 m.d. Tādēļ nav šaubu, ka perhlorātu **8** reakcijā ar spirtiem rodas tieši amīdesteri **4**. Nenotiek nedz skābju klātienē iespējamā MII (1) izomerizācija par imīdiem **2**, nedz spirta pārkuma pievienošanās C=C dubultsaietei.

Perhlorāta **8f** reakciju ar etilēnglikolu un dietilēnglikolu veic līdzīgi kā ar 2-hlorethanolu. Lai ar perhlorātu **8f** reaģētu tikai viena no diola hidroksilgrupām, rīkojas pretēji ierastajam – perhlorātu **8f** pievieno diolam, turklāt diolu ņem

\* Apzīmējumos pirmais burts attiecas uz izmantoto izoimīdu **1**, bet otrs – uz izmantoto spirtu.

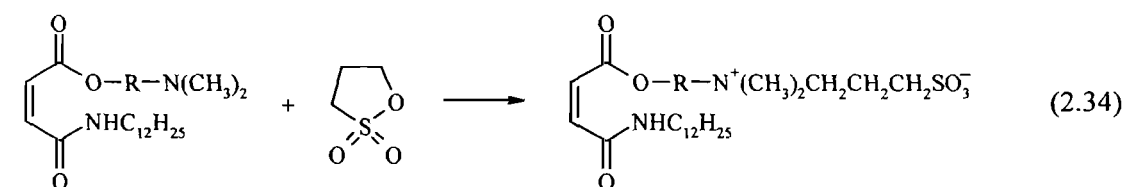
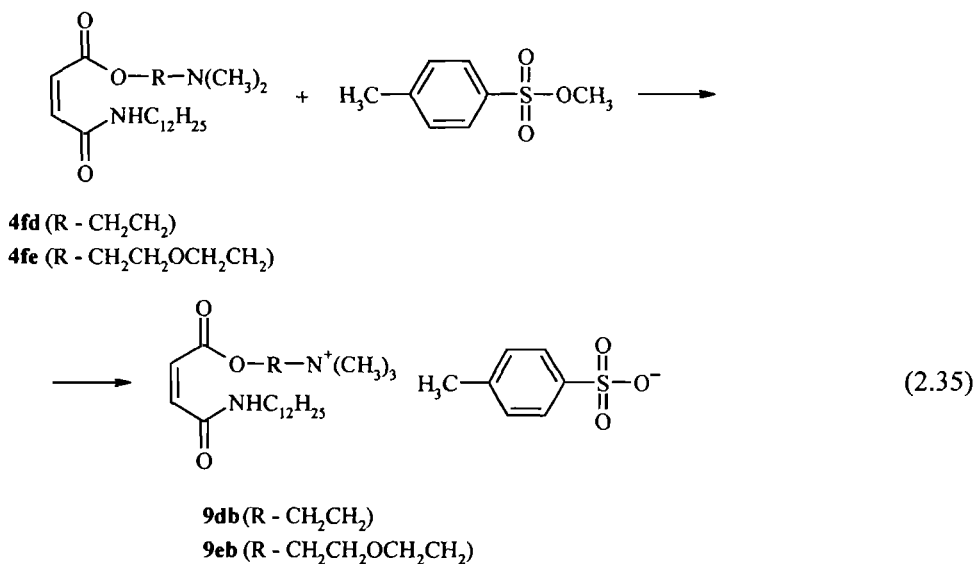
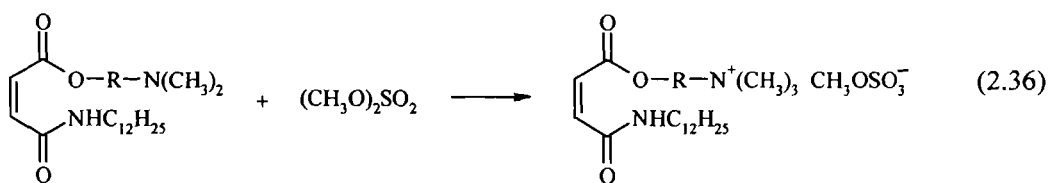
pieckārtīgā līdz desmitkārtīgā molārā pārkumā. Tādā veidā izdodas panākt, ka reakcijas sākumā diola pārkums ir īpaši liels. Amīdesteri **4fb** un **4fc** ir nejonogēnas virsmaktīvas vielas, tādēļ pēc reakcijas no diola pārkuma ir grūti atbrīvoties. Ja reakcijas maisījumu skalo ar ūdeni, veidojas stabila emulsija. To stabilitāti var mazināt, tās piesātinot ar nātrija hlorīdu. Tomēr šo metodi būtu grūti izmantot, lai iegūtu amīdesterus **4**, kas ir vēl hidrofilāki par amīdesteri **4fc**.

Perhlorātu **8** augsto reaģētspēju diemžēl nevar izmantot arī reakcijās ar spirtiem, kas ir jutīgi pret skābēm vai kas ir bāziski. Bāzu iedarbībā perhlorāti **8** deprotonējas, veidojot izoimīdus **1**, kas bez katalizatora nereaģē ar spirtiem. Taču MII (**1**) reakcijas ar spirtiem spēj katalizēt arī bāzes. Sevišķi ērti veikt MII (**1**) reakcijas ar spirtiem, kuri satur trešējo aminogrupu - tad katalizators jau ietverts spirta struktūrā. Aminogrupas novietojumam spirta molekulā nav lielas nozīmes. Reakcija notiek gan ar 2-(dimetilamino)etanolu, gan ar 2-[2'-(dimetilamino)etoksi]etanolu. Reakcija ir iespējama acetonitrila šķīdumā -15 °C temperatūrā. Citos šķīdinātājos, kā arī augstākā temperatūrā veidojas spilgti krāsaini savienojumi, no kuriem reakcijas produktu neizdodas izdalīt.



Amīdesteru **4f** elementanalīzes dati apkopoti 5. pielikuma 1. tabulā, IS spektru dati – 2. tabulā, bet KMR spektru dati – 3. tabulā. Kopējās likumsakarības ir tādas pašas kā amīdesterim **4fa**, kas jau ir aprakstīts.

Amīdesteriem **4fd** un **4fe** virsmaktīvu vielu īpašības nav izteiktas, jo tie ir pārāk hidrofobi. Taču tie satur trešējo aminogrupu, tāpēc tos iespējams pārvērst ceturtējos amonija sāļos, kas ir daudz hidrofilāki. Veicot amīdesteru **4fd** un **4fe** reakcijas ar 1,3-propānsultonu, iegūtas cviterjonu tipa virsmaktīvas vielas, atbilstoši **9da** un **9ea**. Ja amīdesterus **4fd** un **4fe** kvaternizē ar metiltozilātu vai dimetilsulfātu, iegūst katjonu tipa virsmaktīvas vielas (skat. 2.34.-2.36. vien.). Reakcijas veic līdzīgos apstākļos kā diamīdu **3ff** un **3gf** kvaternizēšanu.

4fd (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)4fe (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)9da\* (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)9ea (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)4fd (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)4fe (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)9db (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)9eb (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)4fd (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)4fe (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)9dc (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)9ec (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

Kvaternizēto amīdesteru **9** analīzes dati sniegti 6. pielikumā. Tā kā kvaternizētie amīdesteri **9** satur vēl vairāk dažādu funkcionālo grupu nekā kvaternizētie diamīdi **7**, tad to IS spektri ir samērā grūti pārskatāmi. Tos var izmantot tikai vielas salīdzināšanai ar zināmu paraugu. Arī kvaternizēto amīdesteru **9** <sup>1</sup>H KMR spektros vērojami vairāki signāli ar līdzīgu ķīmisko nobīdi. Tomēr spektri pierāda, ka reakcijās netiek skarta C=C dubultsaite. Spektros viegli nosakāmi -CH=CH- grupas protonu signāli (ķīmiskā nobīde 6,2-6,4 m.d.). Raksturīgu tripletu dod ar estergrupas skābekļa atomu saistītās metilēngrupas protoni. Ja salīdzina visus ar sp<sup>3</sup> hibridizētu oglekļa atomu saistītu protonu signālus, tam parasti ir vislielākā ķīmiskā nobīde (4,3-4,6 m.d.). Turklāt spektros izceļas ar kvaternizēto slāpekļa atomu saistīto metilgrupu protonu singlets (3,2 m.d.). Tas ļauj secināt, ka kvaternizēšana bijusi

\* Apzīmējumos pirmais burts attiecas uz spirtu, kas izmantots amīdesteru **4** sintēzē, bet otrs – uz kvaternizējošo reagentu.

veiksmīga. Arī  $^{13}\text{C}$  KMR spektru analīze kvaternizētajiem amīdesteriem **9** nav tik vienkārša kā kvaternizētajiem diamīdiem **7**. Nešaubīgi nosakāmi ir vien abu karbonilgrupu oglekļa atomu signāli (166-168 m.d.), C=C dubultsaites oglekļa atomu signāli (128-135 m.d.) un ar kvaternizēto slāpekļa atomu saistīto metilgrupu oglekļa atomu signāli (52-55 m.d.).

Tātad MII (**1**) reaģētspēju ar nukleofilajiem reaģentiem veicina slāpekļa atoma protonēšana. Perhlorātu **8** reakcijās ar spirtiem rodas amīdesteri **4**. MII (**1**) spēj reaģēt ar spirtiem arī bāzu klātienē, īpaši efektīva ir iekšmolekulāra katalīze. MII (**1**) reakcijās ar spirtiem, kuros ir trešējā aminogrupa, veidojas atbilstošie amīdesteri **4**. Tāpēc, sintēzei izvēloties piemērotus apstākļus, no MII (**1**) var iegūt virsmaktīvus amīdesterus **4** un kvaternizētos amīdesterus **9** ar vēlamo struktūru.

## 2.5. VIRSMAKTĪVU MALEĪNSKĀBES ATVASINĀJUMU IZMANTOŠANA POLIMERIZĀCIJAI EMULSIJĀ

Virsmaktīvu vielu izmantošanas pamatā ir to spēja samazināt virsmas spraigumu. Kvantitatīvi to parasti raksturo ar micellu veidošanas kritisko koncentrāciju (KMK) un šķīduma virsmas spraigumu, kas atbilst šai koncentrācijai. KMK nosaka zemāko sliksni virsmaktīvās vielas koncentrācijai polimerizācijas vidē. Vairākumam sintezēto virsmaktīvo maleīnskābes atvasinājumu noteikta KMK un pārbaudītas iespējas tos izmantot polimerizācijai emulsijā [A. Gijo, K. Greijā, I. Ūzuliņa, 54,58].

Lielākā daļa nejonogēno diamīdu **3** samērā slikti šķīst ūdenī, un to KMK ir zema – tā nepārsniedz  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Līdzīga KMK ir arī nejonogēnajiem amīdesteriem **4**. Lai gan parasti vielas, kas ļoti slikti šķīst ūdenī, nespēj labi stabilizēt emulsijas, zema KMK ļauj ievērojami samazināt polimerizācijai vajadzīgās virsmaktīvās vielas daudzumu. Šķīduma virsmas spraigums, kas atbilst KMK, ir  $25\text{-}50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Nātrija dodecilsulfāta šķīdumā tik zems virsmas spraigums atbilst aptuveni 100 reizes lielākai koncentrācijai [59,60]. Tātad nejonogēnie maleīnskābes atvasinājumi ir efektīvas virsmaktīvās vielas. Tomēr tie var pietiekami labi stabilizēt emulsijas tikai tad, ja tos izmanto kopā ar kādu anjonaktīvu vielu, kas arī var būt maleīnskābes atvasinājums. Anjonaktīvā viela saistās ar polimēra daļiņu virsmu, piešķir polimēra daļiņām negatīvu lādiņu un elektrostātiski stabilizē emulsiju. Tas nebūt nemazina nejonogēnās vielas nozīmi, jo tā ne tikai nodrošina emulsijas stabilitāti, bet arī ietekmē polimēra daļiņu veidošanos.

Cviterjonu tipa diamīdiem (**7fa**, **7ga**) un amīdesteriem (**9da**, **9ea**) ir lielāka šķīdība ūdenī un līdz ar to nedaudz augstāka KMK nekā nejonogēnajiem maleīnskābes atvasinājumiem. Cviterjonu tipa maleīnskābes atvasinājumi samazina šķīduma virsmas spraigumu tikpat efektīvi kā nejonogēnie. Tomēr molekulā ir ietverti divi

pretēji lādiņi, tādēļ arī šīs virsmaktīvās vielas nespēj elektrostātiski stabilizēt polimēra emulsiju.

Katjonu tipa diamīdu (**7fb**, **7gb**, **7fc**, **7gc**, **7gd**) un amīdesteru (**9db**, **9eb**, **9dc**, **9ec**) raksturlielumi būtiski neatšķiras no iepriekš minētajiem, tomēr katjonu tipa virsmaktīvās vielas pilnīgi nodrošina polimēra emulsiju stabilitāti. Tādēļ vislielākā vērtība pievērsta tieši katjonu tipa maleīnskābes atvasinājumu sintēzei.

Visu aplūkoto veidu virsmaktīvie maleīnskābes atvasinājumi lietoti stirola polimerizācijai emulsijā. Vislabāk piemēroti polimerizācijai emulsijā ir maleīnskābes atvasinājumi, kuru hidrofobo daļu veido dodecilgrupa. Tie dod iespēju pilnībā veikt polimerizāciju 3-4 stundu laikā, pie tam tikai niecīga daļa polimēra veido nogulsnes. Pēc polimerizācijas šķīduma virsmas spraigums ir tuvs ūdens virsmas spraigumam, tātad virsmaktīvā viela pilnīgi saistās ar polimēru. Iegūto polimēra daļiņu vidējais diametrs 80-200 nm, kas ir tuvs vēlamajam. Iegūtā polimēra emulsija ir monodispersa, tas nozīmē, ka daļiņas ir praktiski vienādas. Monodispersas emulsijas ir stabilākas, un pārklājumi, kas no tām veidoti, ir kvalitatīvāki.

Nejonogēnie maleīnskābes amīdesteri, kuros hidrofobā grupa piesaistīta amīdgrupas slāpekļa atomam, polimerizācijas vidē ir stabilāki par amīdesteriem, kuros tā saistīta ar estergrupas skābekļa atomu. To pierāda polimerizācijas gaita un iegūtās polimēra emulsijas īpašības, kas pirmajā gadījumā ir ievērojami labākas [A. Gijo, K. Greijā, 54].

Tātad virsmaktīvos maleīnskābes atvasinājumus, kas iegūti no maleīnskābes dodecilizoimīda (**1f**), var sekmīgi lietot polimerizācijai emulsijā. Polimerizācijas apstākļos tie ir stabili. Tie pilnībā noturīgi saistās ar polimēra daļiņām un stabilizē polimēra emulsiju gan tās iegūšanas gaitā, gan arī pēc tam. Polimēra daļiņu izmērs emulsijā ir tuvs vēlamajam lateksu industrijai, un emulsija ir praktiski monodispersa.

## SECINĀJUMI

1. Maleīnskābes izoimīdus var iegūt, dehidratējot maleīnskābes pusamīdus reakcijas kinētiskas kontroles apstākļos. Stabilāko maleīnskābes izoimīdu, piemēram, dodecilioimīda, iegūšanai ieteicams izmantot etilhlorformiātu trietilamīna klātienē. Mazāk stabili vai īpaši tīru maleīnskābes izoimīdu sintēzei ieteicams izmantot dicikloheksilkarbodiimīdu. Optimālos apstākļos var iegūt maleīnskābes izoimīdus, kas praktiski nesatur piemaisījumus, un maleīnskābes izoimīdu iznākums ir tuvs kvantitatīvam.
2. Maleīnskābes izoimīdi spēj pastāvēt *Z* un *E* izomēru veidā. Šķīdumā starp abiem izomēriem pastāv dinamisks līdzsvars, kas ir stipri atkarīgs no šķīdinātāja polaritātes. Pārsvārā vienmēr ir *Z* izomērs, tomēr polāros šķīdinātājos *E* izomēra mola daļa palielinās. Kristāliskā stāvoklī maleīnskābes izoimīdi pastāv tikai un vienīgi *Z* izomēra formā. Reakcijas entalpija pārejai no *Z* izomēra *E* izomērā ir ap  $-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , tātad tā ir tuva solvatācijas entalpijai. Tas nozīmē, ka *Z* izomēra pārākumu būtiski ietekmē entropija. Izomerizācijas barjera ap C=N dubultsaiti maleīnskābes izoimīdos ir ap  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Tātad izomerizācija visticamāk notiek pēc planārās inversijas mehānisma.
3. Maleīnskābes izoimīdu reakcijās ar amīniem rodas maleīnskābes diamīdi. Reakcija notiek selektīvi, proti, reakcijās ar aminospiertiem rodas tikai maleīnskābes diamīdi, bet ne maleīnskābes amīdesteri. Ja iegūtie maleīnskābes diamīdi satur trešējo aminogrupu, reakcijās ar spēcīgiem alkilētājiem no tiem var iegūt cviterjonu tipa un katjonu tipa virsmaktīvās vielas.
4. Maleīnskābes izoimīdu reakcijām ar spirtiņiem vajadzīgs katalizators. Maleīnskābes izoimīdu karbonilgrupas elektrofilitāti palielina iminogrupas protonēšana. Izoimīdija sāļu reakcijas ar spirtiņiem noris jau istabas temperatūrā. Tajās rodas maleīnskābes amīdesteri. Maleīnskābes izoimīdu reakcijas ar spirtiņiem ir iespējamās arī bāzu klātienē, īpaši efektīva ir iekšmolekulāra katalīze. Ja maleīnskābes amīdesteros ir trešējā aminogrupa, tos var kvaternizēt ar spēcīgiem alkilētājiem. Iegūtie savienojumi ir cviterjonu tipa vai katjonu tipa virsmaktīvās vielas.
5. Sintezētie maleīnskābes atvasinājumi ir efektīvas virsmaktīvās vielas, ko var sekmīgi izmantot polimerizācijai emulsijā. Tie dod iespēju veikt polimerizāciju īsā laikā ar augstu iznākumu. Iegūtajā polimēra emulsijā daļiņu izmērs ir tuvs vēlamajam, un tā ir monodispersa. Virsmaktīvā viela pilnībā noturīgi saistās ar polimēra daļiņu virsmu, un emulsija ir stabila.

## PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

1. *Zicmanis A., Mekšs P., Kļimenkovs I., Guyot A.* A New Way for Synthesis of Maleic Amidesters. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 2002, 4, 439.-440. lpp.
2. *Zicmanis A., Klimentkovs I., Mekšs P., Guyot A.* Synthesis and Characterization of Maleisoimides. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 2003, 3, 263.-269. lpp.
3. *Klimentkovs I., Zhukovska I., Uzulina I., Zicmanis A., Guyot A.* Maleic Diamide Polymerizable Surfactants. Applications in Emulsion Polymerization. *C. R. Chimie*, 2003, 6, pp. 1295-1304.
4. *Kviesis J., Mekšs P., Zicmanis A., Kļimenkovs I., Leičunaite J., Ameļina J.* Study of Maleic Diamide Sorption in Conditions of the Reverse-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2004, 1, 58.-66. lpp.
5. *Klimentkovs I., Zicmanis A., Uzulina I., Graillat C., Guyot A.* Reactions of Maleisoimides with Alcohols. *J. Disp. Sci. Techn.*, 2004, 25, 2, pp. 119-128.
6. *Klimentkovs I., Veidis M. V., Zicmanis A., Belyakov S., Kemme A.* Fine Structure of Maleisoimides. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2004, 4, 369.-374. lpp.
7. *Klimentkovs I., Guyot A., Zicmanis A.* Maleisoimides in the Synthesis of New Polymerizable Surfactants. In: *European Students Conference on Physical Organic and Polymer Chemistry (PHOPOC)*, Vienna, Austria, June 29 – July 2, 2003. *Conference Proceedings. Vienna, 2003*, p. L09.
8. *Zicmanis A., Klimentkovs I., Mekss P., Kviesis J., Guyot A.* Reactions of Maleisoimides with Amines and Alcohols. In: *10th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry*, Vienna, Austria, September 3rd-6th, 2003. *Vienna, 2003*, p. PO-209.
9. *Zicmanis A., Klimentkovs I., Mekss P., Veidis M. V., Guyot A.* The Structure of Maleisoimides. In: *International Conference. Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles CNH-2003*, Kharkiv, Ukraine, September 30 – October 3, 2003. *Abstracts. Kharkiv, 2003*, p. 28.



## LITERATŪRAS SARAKSTS

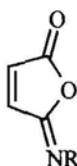
1. *Gilbert R. G.* Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach. Orlando, Academic Press, 1995, 550 pp.
2. *Guyot A., Tauer K.* In: Advances in Polymer Science. Vol. 111. Polymer Synthesis. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1994, pp. 43-65.
3. *Guyot A., Zicmanis A.* In: Applied Surfactants Series. Vol. 1. Surfactants in Polymers, Inks and Adhesives. Ed. by Karsa D. R. Oxford, Blackwell Publishing, 2003, pp. 71-92.
4. *Schoonbrood H. A. S., Asua J. M.* Macromolecules, 1997, **30**, 20, 6034.
5. *Uzulina I., Zicmanis A., Graillat C., Claverie J., Guyot A. J.* Disp. Sci. Techn., 2002, **23**, 6, 799.
6. *Zicmanis A., Hamaide T., Graillat C., Monnet C., Abele S., Guyot A.* Colloid Polym. Sci., 1997, **275**, 1, 1.
7. *Ābele S.* Preparation et caracterisation de tensioactifs reactifs derives de l'anhydride maleique. Utilisation dans la polymerisation en emulsion. These pour l'obtention du diplome de doctorat. Lyon, Université Claude Bernard, 1998, 156 p.
8. *Komadel P., Holba V., Truchlik S., Jr.* Collect. Czech. Chem. Commun., 1983, **48**, 5, p. 1305.
9. *Fruk L., Graham D.* Heterocycles, 2003, **60**, 10, p. 2305.
10. *Cotter R. J., Sauers C. K., Whelan J. M. J.* J. Org. Chem., 1960, **26**, 1, 10.
11. *Pyriadi T. M.* Bull. Coll. Sci., Univ. Baghdad 1973, **14**, 63.
12. *Barba V., Hernández C., Rojas-Lima S., Farfan N., Santillan R.* Can. J. Chem., 1999, **77**, 12, 2025.
13. *Roth M.* Helv. Chim. Acta, 1979, **62**, 6, 1966.
14. *Capraro H.-G., Winkler T., Martin P.* Helv. Chim. Acta, 1983, **66**, 1, 362.
15. *Elorriaga C., Fernandez Alvarez E., Nieto Lopez N.* An. Quim., 1979, **75**, 5, 317.
16. *Elorriaga C., Cortes Fernandez M. A., Fernandez Alvarez E., Nieto Lopez O., Piedrafita F. J.* An. Quim., 1987, **83**, 1, 70.
17. *Imai Y., Ueda M., Kanno S. J.* Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, **13**, 7, 1691.
18. *Nagarajan E. R., Rajeswari N.* Polym. Int., 1996, **39**, 2, 141.
19. *Dror M., Levy M. J.* Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, **13**, 1, 171.
20. *Paul R., Kende A. S.* J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, 19, 4162.
21. *Roderick W. R., Bhatia P. L.* J. Org. Chem., 1963, **28**, 8, 2018.
22. *Sauers C. K.* J. Org. Chem., 1969, **34**, 8, 2275.
23. *Pyriadi T. M., Harwood H. J.* J. Org. Chem., 1971, **36**, 6, 821.
24. *Ezzell S. A., Hansen R. G., Anderson G. J.* WO 97/20832, 1997.
25. *Isobe T., Ishikawa T.* J. Org. Chem., 1999, **64**, 19, 6989.

26. Ikeda K., Yamashita W., Tamai S. U.S. Patent 5,892,061, 1999.
27. Ikeda K., Yamashita W., Tamai S. EP 0 846 714 A1, 1998.
28. Isobe T. JP 08,143,559 [96,143,559], 1996; C.A., 1996, **125**, 167 774.
29. Isobe T., Ishikawa T. J. Org. Chem., 1999, **64**, 19, 6984.
30. Rajeswari N., Viswanathan S., Kothandaraman H. Indian J. Chem., Sect. A, 1989, **28A**, 11, 965.
31. Nagarajan E. R., Rajeswari N., Viswanathan S. J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., 1997, **A34**, 6, 1055.
32. Nagarajan E. R., Rajeswari N., Nagarathinam R., Viswanathan S. Eur. Polym. J., 1997, **33**, 3, 381.
33. Viswanathan S., Nagarathinam R., Rajeswari N. Polymer, 1997, **38**, 1, 217.
34. Nagarathinam R., Viswanathan S. J. Macromol. Sci., Chem., 1988, **A25**, 12, 1675.
35. Nagarathinam R., Viswanathan S. Polymer J. (Tokyo), 1986, **18**, 11, 865.
36. Jasovic M. S., Djonlagic J., Macnight W. J., Lenz R. W. Polym. Eng. Sci., 1985, **25**, 12, 751.
37. Canoira L., Rodriguez J. G. J. Chem. Res., Synop., 1988, 11, 364.
38. Hedaya E., Hinman R. L., Theodoropoulos S. J. Org. Chem., 1966, **31**, 5, 1311.
39. Diakiw V., Raston C. L., Stewart M., White A. H. Austral. J. Chem., 1978, **31**, 5, 1021.
40. Theodoropoulos S., Hedaya E. Tetrahedron, 1968, **24**, 5, 2241.
41. Balasubramaniyan V., Tongare D. B., Gosavi S. S., Babar S. M. Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci., 1993, **105**, 4/5, 265.
42. Balasubramaniyan V., Balasubramaniyan P., Shaikh A. Tetrahedron, 1986, **42**, 10, 2731.
43. Balasubramaniyan V., Balasubramaniyan P., Wani M. J. Proc. - Indian Acad. Sci., Chem. Sci., 1991, **103**, 5, 621.
44. Sauers C. K., Relles H. M. J. Am. Chem. Soc., 1973, **95**, 23, 7731.
45. Poole C. F., Poole S. K. Chromatography Today. Amsterdam etc., Elsevier, 1991, pp. 178-179.
46. Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P. Organic Chemistry. Oxford, Oxford University Press, 2001, p. 176.
47. Jennings W. B., Wilson V. E. In: Methods in Stereochemical Analysis. Acyclic Organonitrogen Stereodynamics. Ed. by Lambert J. B., Takeuchi Y. New York, VCH Publishers, 1992, pp. 177-243.
48. Eliel E. L., Wilen S. H. Stereochemistry of Organic Compounds. New York etc., John Wiley & Sons, 1994, p. 608.
49. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. Москва, Мир, 1991, стр. 167.

50. *Barrow G.M.* Physical Chemistry. 6th Edition. Boston etc., WCB/McGraw-Hill, 1996, 910 pp.
51. *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР. Москва, Мир, 1984, с. 261.
52. *Espenson J. H.* Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms. 2nd Edition. New York etc., McGraw Hill, 1995, 281 pp.
53. *Bondi A. J.* Phys. Chem., 1964, **68**, 3, 441.
54. *Klimenkovs I., Zicmanis A., Uzulina I., Graillat C., Guyot A. J.* Disp. Sci. Techn., 2004, **25**, 2, 119.
55. *Boyd G. V., Monteil R. L.* J. Chem. Soc., Perkin Transactions I, 1978, 11, 1338.
56. *Baydar A. E., Boyd G. V.* J. Chem. Soc., Perkin Transactions I, 1981, 11, 2871.
57. *Ismail M. F., Enayat E. I., El Bassiouny F. A. A., Younis H. A.* Acta Chimica Hungarica, 1991, **128**, 3, 365.
58. *Klimenkovs I., Zhukovska I., Uzulina I., Zicmanis A., Guyot A.* C. R. Chimie, 2003, 6, pp. 1295-1304.
59. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. 2-е изд. Москва, Химия, 1989, с. 339.
60. *Hiemenz P. C.* Principles of Colloid and Surface Chemistry. 2nd Edition. New York, Basel, Marcel Dekker, 1986, p. 432.

# 1. PIELIKUMS

## MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDU ANALĪZES DATI



1

R – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**1a**),                      n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**1b**),                      otr-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**1c**),                      treš-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**1d**),  
 CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**1e**),                      C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (**1f**),                      CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**1g**),  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**1h**),                      4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1i**),                      4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1j**).

1. tabula

Maleīnskābes izoimīdu (1) raksturojums

Viela	Iznākums, % <sup>1</sup>	<i>t</i> <sub>kuš</sub> vai <i>t</i> <sub>virš</sub> , °C noteikts lit.	Elementanalīze, %			Formula
			C noteikts aprēķ.	H noteikts aprēķ.	N noteikts aprēķ.	
<b>1a</b>	65 (DCC)	E  a	56,40 56,69	5,27 5,55	10,87 11,02	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
<b>1b</b>	60 (DCC)	E  a 62/1 mm Hg [14]	62,98 62,73	7,22 7,24	9,25 9,14	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
<b>1c</b>	85 (DCC)	E  a 60/1 mm Hg [14]	62,89 62,73	7,01 7,24	9,36 9,14	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
<b>1d</b>	97 (DCC)	30-32,5 45/0,5 mm Hg [14]	63,00 62,73	7,09 7,24	9,41 9,14	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
<b>1e</b>	87 (DCC)	45-46,5	63,85 65,44	8,08 7,93	8,80 8,48	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
<b>1f</b>	88 (DCC) 88 (EtOCOCl)	42-44	72,12 72,41	10,03 10,26	5,28 5,28	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>
<b>1g</b>	91 (DCC) 79 (EtOCOCl)	49,5-50 112/0,05 mm Hg [13]	70,05 70,58	4,75 4,85	7,41 7,48	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
<b>1h</b>	75 (DCC)	61-62 61 [14]	69,61 69,36	4,17 4,08	8,27 8,09	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
<b>1i</b>	72 (DCC)	77-79 73-74 [5]	64,81 65,02	4,26 4,47	6,75 6,89	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>
<b>1j</b>	85 (DCC) 98 (EtOCOCl)	95-97 96-98 [13]	57,66 57,85	2,87 2,91	6,61 6,75	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> Cl

<sup>1</sup> Iekavās norādīts sintēzei izmantotais reaģents.

2. tabula

Maleīnskābes izoimīdu (1) un maleīnskābes imīdu (2)  
gāzu hromatogrāfijas dati

Vielā	Izdalīšanas laiks, min. izoimīds imīds	I izoimīds imīds
<b>1a</b>	6,04	1233
<b>1b</b>	8,91	1440
<b>1c</b>	7,68	1359
<b>1d</b>	6,72	1302
<b>1e</b>	8,53	1412
<b>1f</b>	18,39	2294
<b>2f</b>	17,99	2249
<b>1g</b>	16,80	2121
<b>1h</b>	14,92	1938
<b>2h</b>	14,44	1894
<b>1i</b>	18,59	2316
<b>2i</b>	18,06	2256
<b>1j</b>	17,79	2226
<b>2j</b>	17,26	2169

3. tabula

Maleīnskābes izoimīdu (1) IS spektru dati

Vielā	Šķīdinātājs	$\nu_{\text{C-H}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=N}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-O-C}}$ , $\text{cm}^{-1}$
<b>1a</b>	Nujols	3180, 3110	1800	1700	1085, 910
<b>1b</b>	CHCl <sub>3</sub>	3160, 3110	1800	1690	1085, 910
<b>1c</b>	CHCl <sub>3</sub>	3160, 3110	1800	1690	1085, 905
<b>1d</b>	Filma	3160, 3100	1815	1690	1080, 890
<b>1e</b>	Nujols	3160, 3100	1800	1695	1085, 890
<b>1f</b>	Nujols	3160, 3105	1800	1700	<sup>1</sup>
<b>1g</b>	Nujols	3165, 3100	1790	1700	<sup>1</sup>
<b>1h</b>	Nujols	3150, 3100	1785	1670	<sup>1</sup>
<b>1i</b>	Nujols	3150, 3100	1800	1680	<sup>1</sup>
<b>1j</b>	Nujols	3140, 3100	1790	1670	<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Joslas nav viennozīmīgi identificējamās.

4. tabula

Maleīnskābes izoimīdu (I)  $^1\text{H}$  KMR spektru dati<sup>1</sup>

Viela	=CH-C(=NR)-		=CH-C(=O)-		=N-CH<
	(Z)-Izomērs	(E)-Izomērs	(Z)-Izomērs	(E)-Izomērs	
<b>1a</b>	7,21 (d <sup>2</sup> )	7,44 (d)	6,61 (d)	6,69 (d)	3,66
<b>1b</b>	7,23 (d)	7,42 (d)	6,61 (d)	6,68 (d)	3,63
<b>1c</b>	7,22 (d)	7,41 (d)	6,61 (d)	6,68 (d)	3,94
<b>1d</b>	7,13 (d)	-	6,53 (d)	-	-
<b>1e</b>	7,25 (d)	7,35 (d)	6,62 (d)	6,63 (d)	3,39
<b>1f</b>	7,21 (d)	7,42 (d)	6,61 (d)	6,68 (d)	3,61
<b>1g</b>	7,26 (d)	7,49 (d)	6,63 (d)	6,72 (d)	4,81
<b>1h</b>	<sup>3</sup>		6,62 (d)	6,72 (d)	-
<b>1i</b>	7,37 (d)	7,30 (d)	6,62 (d)	6,72 (d)	-
<b>1j</b>	7,36 (d)	7,19 (d)	6,67 (d)	6,74 (d)	-

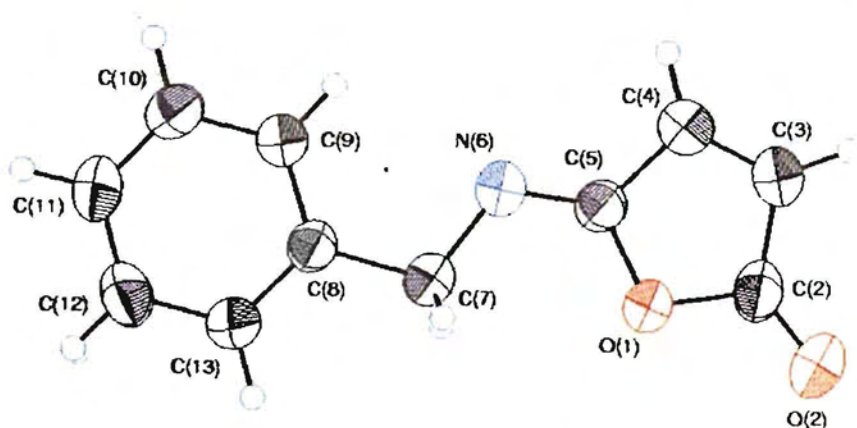
<sup>1</sup>  $\delta$ , m. d. (CDCl<sub>3</sub>).<sup>2</sup> Pētītajiem MII (I) -CH=CH- grupas protonu spinu-spinu sadarbības konstante ir no 5,4–6,2 Hz.<sup>3</sup> Pārkļājas ar fenilgrupas protonu multipletu.

5. tabula

Maleīnskābes izoimīdu (I)  $^{13}\text{C}$  KMR spektru dati<sup>1,2</sup>

Viela	-C(=O)-	-C(=NR)-	=CH-C(=NR)-	=CH-C(=O)-	=N-C $\equiv$
<b>1a</b>	167,21	151,59	142,62	129,04	43,47
<b>1b</b>	166,75	151,57	141,93	128,22	49,23
<b>1c</b>	166,78	150,62	142,05	128,15	55,92
<b>1d</b>	167,61	148,29	143,36	127,04	56,64
<b>1e</b>	167,01	151,50	141,97	128,30	61,49
<b>1f</b>	167,92	152,69	143,07	129,35	50,84
<b>1g</b>	166,60	152,23	142,24	127,22	53,50
<b>1h</b> <sup>3</sup>	167,44	151,21	143,20	129,22	143,97
<b>1i</b>	167,73	149,38	143,61	127,79	136,44
<b>1j</b>	166,73	150,34	143,03	127,94	141,87

<sup>1</sup>  $\delta$ , m. d. (CDCl<sub>3</sub>).<sup>2</sup> Norādīti Z izomēra signāli. Tā kā E izomēra moldaļa CDCl<sub>3</sub> šķīdumā ir niecīgi maza, tad E izomēram atbilstošie signāli  $^{13}\text{C}$  KMR spektros nav viennozīmīgi identificējami.<sup>3</sup> *d*<sub>6</sub>-DMSO.



1. att. Maleīnskābes benzilizoimīda (1g) struktūra

6. tabula

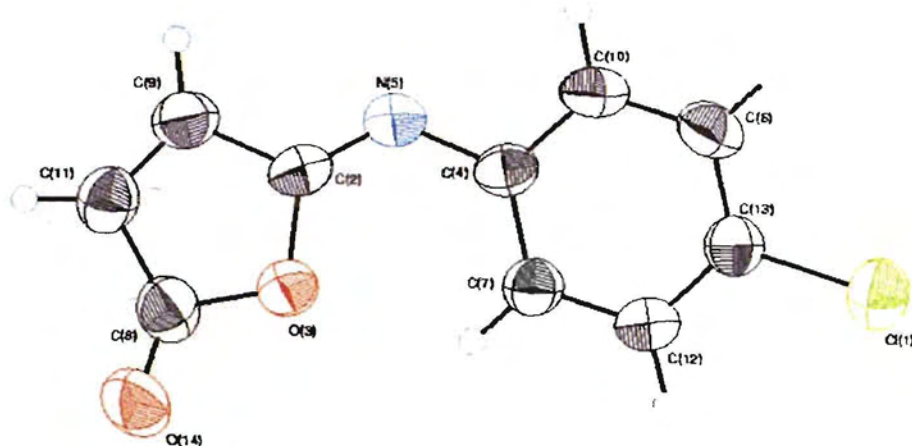
Saišu garumi maleīnskābes benzilizoimīdā (1g)

Saite	<i>l</i> , Å	Saite	<i>l</i> , Å	Saite	<i>l</i> , Å
N(6)-C(5)	1,260(3)	C(8)-C(13)	1,389(4)	C(13)-C(12)	1,380(4)
N(6)-C(7)	1,455(4)	C(8)-C(7)	1,513(4)	C(10)-C(11)	1,379(4)
O(1)-C(5)	1,390(3)	C(5)-C(4)	1,458(4)	C(2)-C(3)	1,462(5)
O(1)-C(2)	1,394(3)	O(2)-C(2)	1,200(4)	C(11)-C(12)	1,373(5)
C(8)-C(9)	1,381(4)	C(9)-C(10)	1,391(4)	C(3)-C(4)	1,310(4)

7. tabula

Saišu leņķi maleīnskābes benzilizoimīdā (1g)

Leņķis	$\omega$ , deg	Leņķis	$\omega$ , deg
C(5)-N(6)-C(7)	118,9(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120,0(3)
C(5)-O(1)-C(2)	107,2(2)	O(1)-C(2)-O(2)	120,3(3)
C(9)-C(8)-C(13)	118,4(2)	O(1)-C(2)-C(3)	107,9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	122,1(3)	O(2)-C(2)-C(3)	131,8(3)
C(13)-C(8)-C(7)	119,5(3)	C(10)-C(11)-C(12)	119,8(3)
N(6)-C(5)-O(1)	124,6(3)	N(6)-C(7)-C(8)	112,1(2)
N(6)-C(5)-C(4)	127,6(3)	C(2)-C(3)-C(4)	108,2(3)
O(1)-C(5)-C(4)	107,8(2)	C(5)-C(4)-C(3)	109,0(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120,6(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120,1(3)
C(8)-C(13)-C(12)	121,1(3)		



2. att. Maleīnskābes (4-hlorfenil)izoimīda (1j) struktūra

8. tabula

Saišu garumi maleīnskābes (4-hlorfenil)izoimīdā (1j)

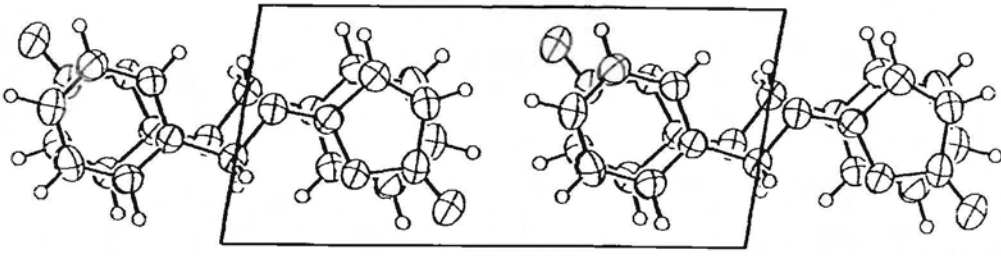
Bond	<i>l</i> , Å	Bond	<i>l</i> , Å	Bond	<i>l</i> , Å
Cl(1)-C(13)	1,741(5)	C(4)-N(5)	1,416(5)	C(7)-C(12)	1,383(6)
C(2)-O(3)	1,401(5)	C(4)-C(7)	1,392(6)	C(8)-C(11)	1,467(7)
C(2)-N(5)	1,249(5)	C(4)-C(10)	1,380(6)	C(8)-O(14)	1,183(6)
C(2)-C(9)	1,457(7)	C(6)-C(10)	1,391(7)	C(9)-C(11)	1,313(7)
O(3)-C(8)	1,402(6)	C(6)-C(13)	1,372(6)	C(12)-C(13)	1,381(6)

9. tabula

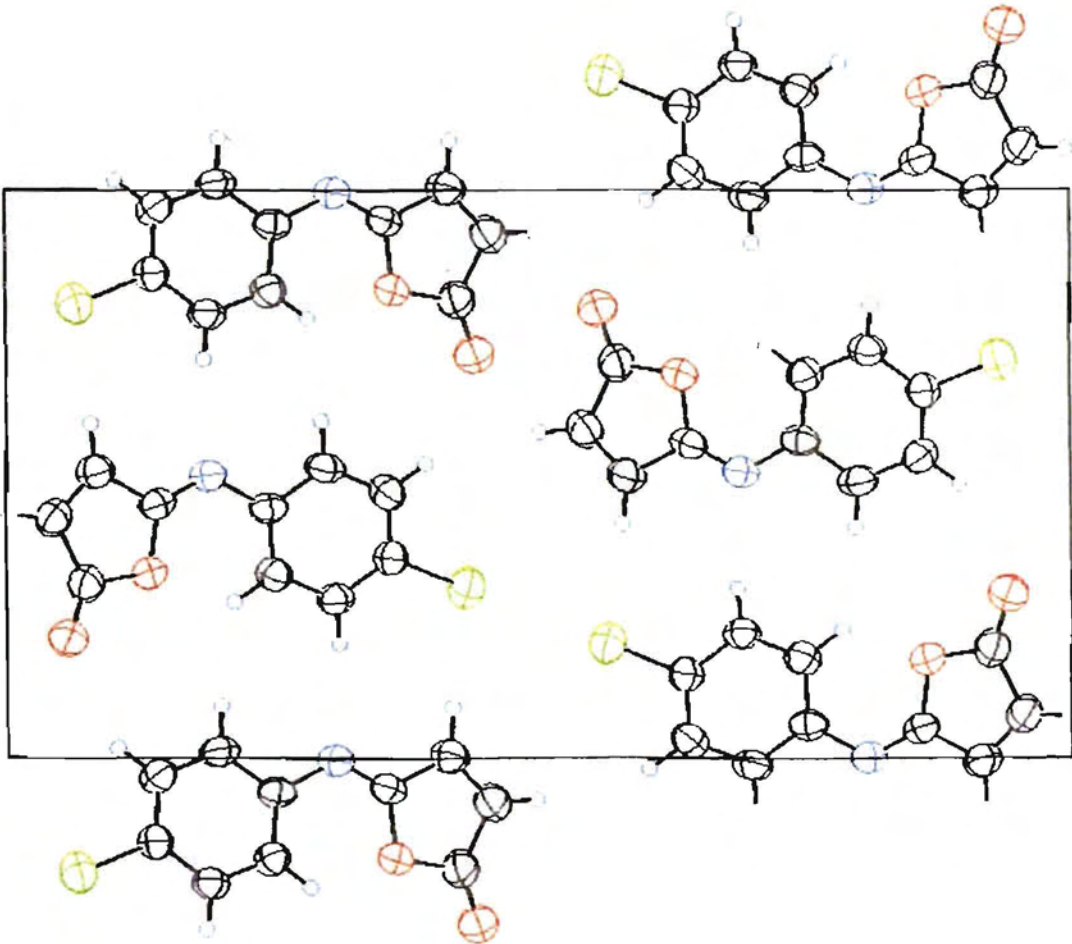
Saišu leņķi maleīnskābes (4-hlorfenil)izoimīdā (1j)

Leņķis	$\omega$ , deg	Leņķis	$\omega$ , deg
O(3)-C(2)-N(5)	125,7(4)	O(3)-C(8)-C(11)	107,0(4)
O(3)-C(2)-C(9)	107,0(4)	O(3)-C(8)-O(14)	120,1(4)
N(5)-C(2)-C(9)	127,3(4)	C(11)-C(8)-O(14)	132,9(5)
C(2)-O(3)-C(8)	107,9(3)	C(2)-C(9)-C(11)	109,5(4)
N(5)-C(4)-C(7)	125,5(4)	C(4)-C(10)-C(6)	121,0(4)
N(5)-C(4)-C(10)	115,2(4)	C(8)-C(11)-C(9)	108,6(4)
C(7)-C(4)-C(10)	119,2(4)	C(7)-C(12)-C(13)	119,5(4)
C(2)-N(5)-C(4)	126,6(4)	Cl(1)-C(13)-C(6)	119,2(4)
C(10)-C(6)-C(13)	118,8(4)	Cl(1)-C(13)-C(12)	119,5(4)
C(4)-C(7)-C(12)	120,1(4)	C(6)-C(13)-C(12)	121,3(4)



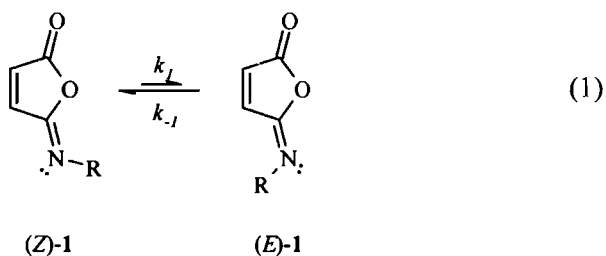


3. att.  $\pi$  mijiedarbība starp molekulām maleīnskābes benzilizoimīda (1g) kristāla xz plaknē



4. att. Molekulu savstarpējais novietojums maleīnskābes (4-hlorfenil)izoimīda (1j) kristālā pa Ox asi

## 2. PIELIKUMS

MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDU *Z* UN *E* IZOMĒRU LĪDZSVARA  
TERMODINAMIKAS UN KINĒTIKAS RAKSTUROJUMS

$$K = \frac{[E]}{[Z]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2)$$

kur  $K$  –  $Z$  un  $E$  izomēru līdzsvara konstante;

$[E]$  –  $E$  izomēra koncentrācija,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$[Z]$  –  $Z$  izomēra koncentrācija,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

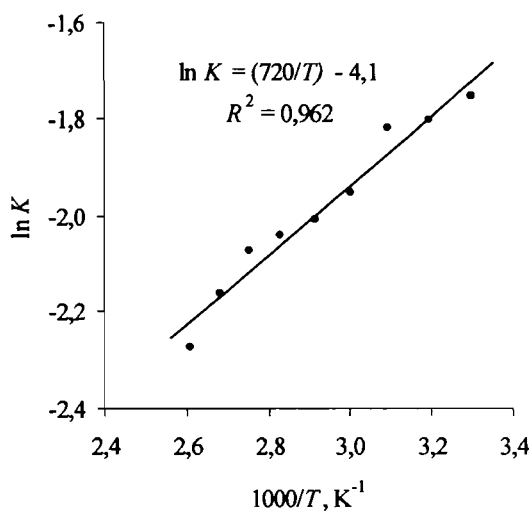
$k_1$  – ātruma konstante  $Z$  izomēra pārejai  $E$  izomērā,  $\text{s}^{-1}$ ;

$k_{-1}$  – ātruma konstante  $E$  izomēra pārejai  $Z$  izomērā,  $\text{s}^{-1}$ .

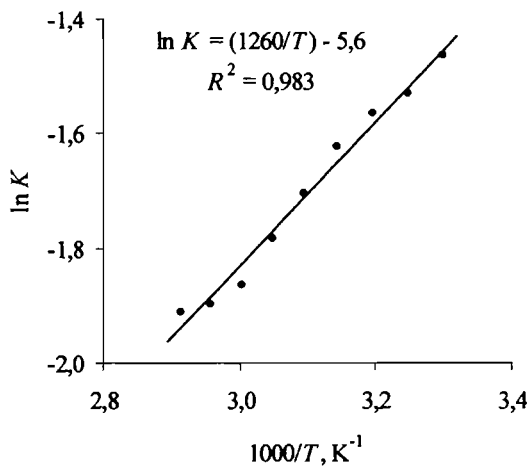
## 1. tabula

Maleīnskābes dodecilizoimīda (**1f**) un benzilizoimīda (**1g**)  
 $Z$  un  $E$  izomēru līdzsvara konstante atkarībā no temperatūras

<b>1f</b>		<b>1g</b>	
$t, ^\circ\text{C}$	$K$	$t, ^\circ\text{C}$	$K$
30	0,173	30	0,231
40	0,165	35	0,216
50	0,162	40	0,209
60	0,142	45	0,197
70	0,134	50	0,182
80	0,130	55	0,168
90	0,126	60	0,155
100	0,115	65	0,150
110	0,103	70	0,148
		75	0,146
		80	0,144



1. att. Maleīnskābes dodecilizoimīda (1f) Z un E izomēru līdzsvara konstantes atkarība no temperatūras



2. att. Maleīnskābes benzilizoimīda (1g) Z un E izomēru līdzsvara konstantes atkarība no temperatūras

2. tabula

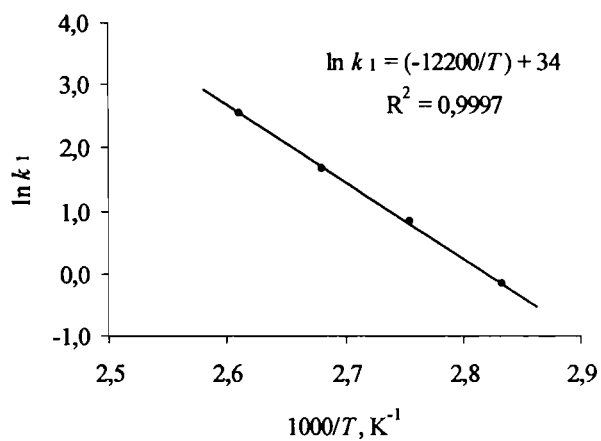
Signālu paplašināšanās  
maleīnskābes dodecilizoimīda (**1f**) un benzilizoimīda (**1g**)  $^1\text{H}$  KMR spektros  $d_6$ -DMSO šķīdumā un  
Z un E izomēru pārejas ātruma konstantes atkarībā no temperatūras<sup>1</sup>

<b>1f</b>					<b>1g</b>				
$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta^2, \text{Hz}$	$\Delta_{\text{apm}}, \text{Hz}$	$k_1, \text{s}^{-1}$	$k_{-1}, \text{s}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta^3, \text{Hz}$	$\Delta_{\text{apm}}, \text{Hz}$	$k_1, \text{s}^{-1}$	$k_{-1}, \text{s}^{-1}$
80	1,68	0,27	0,840	6,46	45	1,57	0,23	0,145	0,734
90	2,13	0,72	2,27	18,0	50	1,74	0,40	0,232	1,28
100	3,10	1,69	5,30	46,1	55	2,05	0,71	0,377	2,24
110	5,47	4,06	12,7	124	60	2,48	1,14	0,557	3,59
					65	2,60	1,26	0,596	3,97
					70	3,58	2,24	1,04	7,03
					75	4,55	3,21	1,47	10,1
					80	5,59	4,25	1,92	13,3

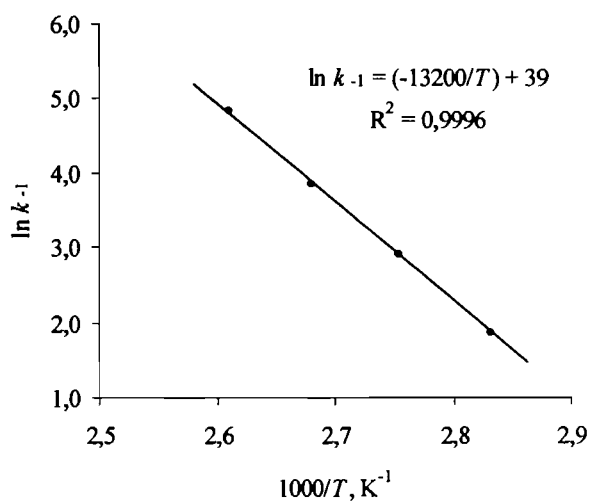
<sup>1</sup> Spektri uzņemti ar Bruker 400 MHz spektrometru un apstrādāti, izmantojot datorprogrammu MESTREC. Aprēķinos izmantotas 1. tabulā norādītās līdzsvara konstantes un 2.17.-2.20. vienādojumi.

<sup>2</sup> Z izomēra izoimīda cikla 4. vietas protona signāla platums ( $\Delta_0 = 1,41 \text{ Hz}$ ).

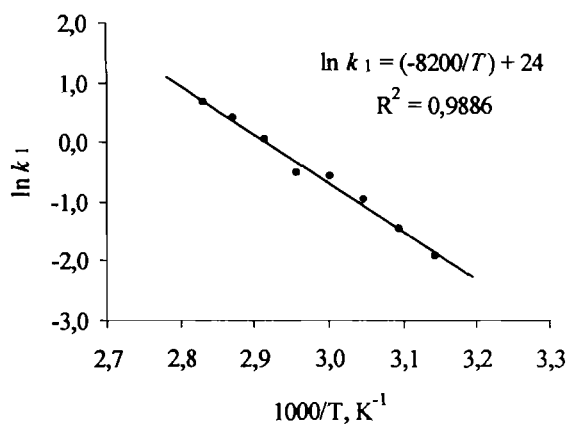
<sup>3</sup> E izomēra izoimīda cikla 4. vietas protona signāla platums ( $\Delta_0 = 1,34 \text{ Hz}$ ).



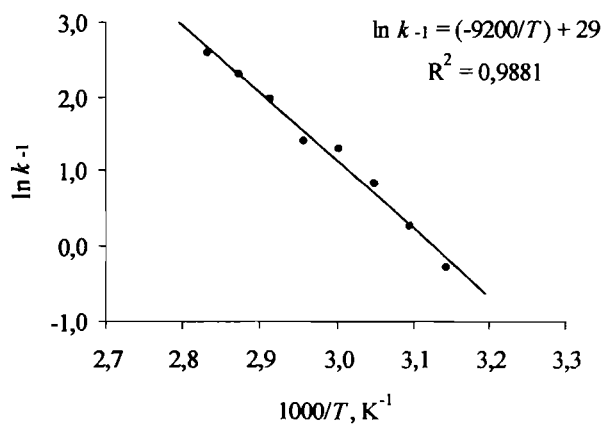
3. att. Ātruma konstante atkarībā no temperatūras maleīnskābes dodecilizoimīda (1f) Z izomēra pārejai E izomērā



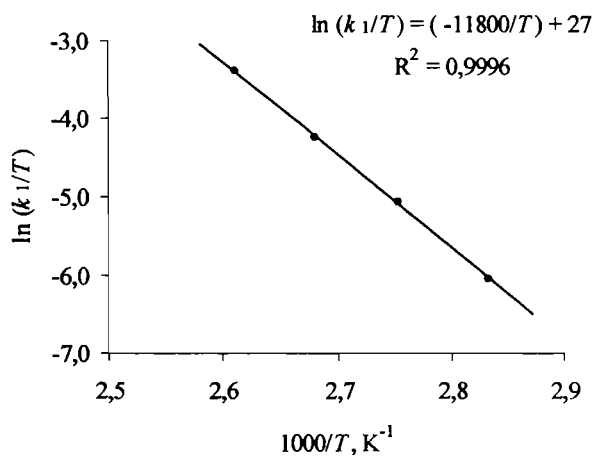
4. att. Ātruma konstante atkarībā no temperatūras maleīnskābes dodecilizoimīda (1f) E izomēra pārejai Z izomērā



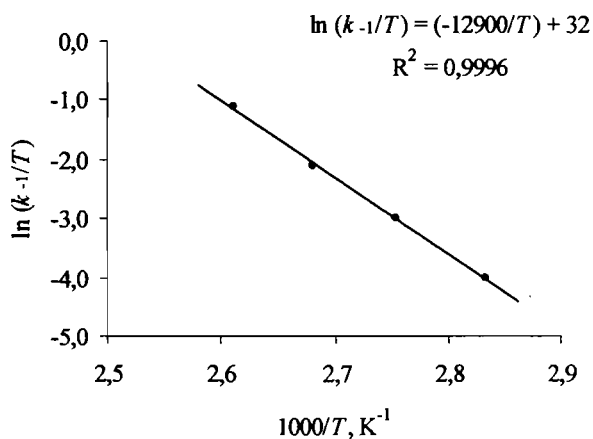
5. att. Ātruma konstante atkarībā no temperatūras maleīnskābes benzilizoimīda (1g) Z izomēra pārejai E izomērā



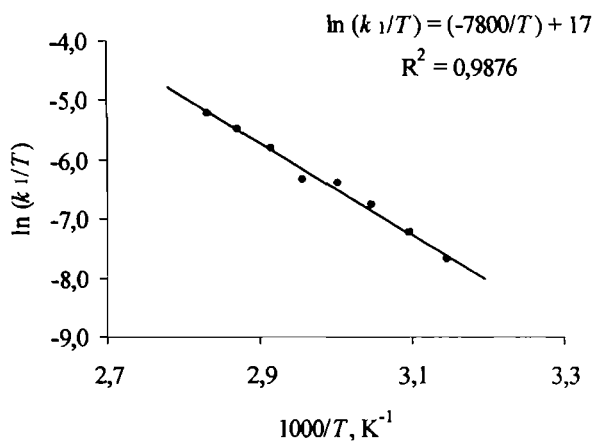
6. att. Ātruma konstante atkarībā no temperatūras maleīnskābes benzilizoimīda (1g) E izomēra pārejai Z izomērā



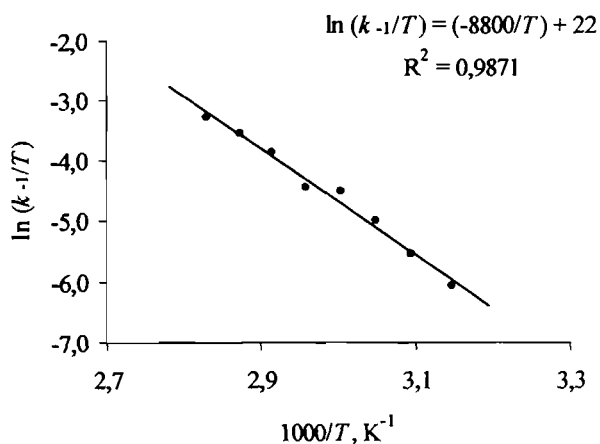
7. att. Ātruma konstante atkarībā no temperatūras maleīnskābes dodecilizoimīda (1f) Z izomēra pārejai E izomērā



8. att. Ātruma konstante atkarībā no temperatūras maleīnskābes dodecilizoimīda (1f) E izomēra pārejai Z izomērā



9. att. Ātruma konstante atkarībā no temperatūras maleīnskābes benzilizoimīda (**1g**) Z izomēra pārejai E izomērā

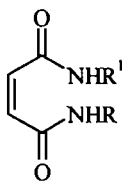


10. att. Ātruma konstante atkarībā no temperatūras maleīnskābes benzilizoimīda (**1g**) E izomēra pārejai Z izomērā



### 3. PIELIKUMS

#### MALEĪNSKĀBES DIAMĪDU ANALĪZES DATI



3

R – C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>,R<sup>1</sup> – CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3fa<sup>\*</sup>),CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (3fb),CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (3fe),(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H (3fd),

2-dezoksi-2-D-glikozil (3fe),

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3ff).R – *otr*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,R – *treš*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,R – CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,R – 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,R – CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,R<sup>1</sup> – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (3ce).R<sup>1</sup> – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (3de).R<sup>1</sup> – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (3ee).R<sup>1</sup> – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (3je).R<sup>1</sup> – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3gf).

1. tabula

Maleīnskābes diamīdu (3) raksturojums

Viela	Izn., % <sup>1</sup>	t <sub>kus</sub> , °C	Elementanalīze, %			Formula
			C noteikts aprēķ.	H noteikts aprēķ.	N noteikts aprēķ.	
3fa	52 (DMF)	67-69	73,85 74,15	10,00 9,74	7,44 7,52	C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3fb	31 (DMF)	62-64	67,13 67,02	10,66 10,66	8,07 8,23	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3fc	62 (DMF), 84 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	88-89	66,40 66,22	10,68 10,50	8,52 8,58	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3fd	43 (DMF), 71 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	46-48	64,52 64,83	10,63 10,34	7,52 7,56	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
3fe	20 (DMF)	110 <sup>2</sup>	59,24 59,44	9,31 9,07	6,20 6,30	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
3ff	80 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	40-42	67,87 67,95	11,24 11,12	11,71 11,89	C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>

<sup>1</sup> Apzīmējumos pirmais burts atbilst izoimīdam 1, no kura iegūts diamīds 3, bet otrs burts - izmantotajam amīnam.

## 1. tabulas turpinājums

Viela	Izn., % <sup>1</sup>	$t_{kuš}$ , °C	Elementanalīze, %			Formula
			C noteikts aprēķ.	H noteikts aprēķ.	N noteikts aprēķ.	
<b>3cc</b>	76 (Et <sub>2</sub> O)	Eļļa	55,70 56,06	8,47 8,47	12,94 13,07	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>3dc</b>	50 (Et <sub>2</sub> O)	103-105	55,89 56,06	8,70 8,47	13,03 13,07	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>3ec</b>	91 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	92-93,5	57,54 57,87	8,91 8,83	12,32 12,27	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>3jc</b>	62 (Et <sub>2</sub> O)	131-133	53,47 53,64	4,93 4,88	10,33 10,43	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl

<sup>1</sup> Iekavās norādīts sintēzē izmantotais šķīdinātājs.<sup>2</sup> Kūstot sadalās.

## 2. tabula

## Maleīnskābes diamīdu (3) IS spektru dati

Viela	Šķīdinātājs	$\nu_{N-H}$ , cm <sup>-1</sup>	$\nu_{C=O}$ (amīda I josla), cm <sup>-1</sup>	$\nu_{C-N} + \delta_{CNH}$ (amīda II josla), cm <sup>-1</sup>
<b>3fa</b>	Nujols	3310	1635, 1620	1540
<b>3fb</b>	Nujols	3280	1670, 1620	1545
<b>3fc</b>	Nujols	3280	1680, 1630	1550
<b>3fd</b>	Filma	3270	1660, 1620	1550
<b>3fe</b>	KBr	<sup>2</sup>	1655, 1618	1560, 1542
<b>3ff</b>	Nujols	3290	1630	1565, 1550
<b>3cc</b>	Filma	3270	1670, 1620	1550
<b>3dc</b>	Nujols	3390	1650, 1620	1565
<b>3ec</b>	CHCl <sub>3</sub>	3280	1670, 1620	1565
<b>3jc</b>	Nujols	3270	1640, 1615	1560

<sup>1</sup> Aizsedz nujola absorbcijas josla.<sup>2</sup> Aizsedz hidroksilgrupu absorbcijas josla.

3. tabula

Maleīnskābes diamīdu (3) <sup>1</sup>H KMR spektru dati<sup>1</sup>

Vielā	Aizvietotāji pie N	-NH-	-CH=CH-	-NH-CH <sub>2</sub> -
<b>3fa</b> <sup>2</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	8,62 (plats s)	6,09 (s)	3,27 (dt)
	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,87 (plats s)		4,55 (d)
<b>3fb</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	9,46 (t)	6,13 (s)	3,11 (dt)
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	9,33 (t)		~3,3 <sup>6</sup>
<b>3fc</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	9,23 (t)	6,14 (d <sup>5</sup> )	3,10 (dt)
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	9,18 (t)	6,08 (d)	3,19 (dt)
<b>3fd</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	9,55 (t)	6,16 (s)	3,13 (dt)
	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H	9,40 (t)		3,33 (dt)
<b>3fe</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	9,28 (t)	6,19 (d)	~3,1 <sup>6</sup>
	2-dezoksi- -2-D-glikozil		6,09 (d)	6
<b>3ff</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	9,28 (t)	6,13 (d)	3,10 (dt)
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,20 (t)	6,10 (d)	3,24 (dt)
<b>3cc</b>	<i>otr</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8,25 (d)	6,14 (d)	3,87 (m) <sup>7</sup>
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	8,85 (t)	6,09 (d)	3,46 (dt)
<b>3dc</b> <sup>2</sup>	<i>treš</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8,26 (s)	6,09 (d)	-
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	8,73 (t)	6,03 (d)	3,45 (dt)
<b>3ec</b>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9,50 (t)	6,18 (d)	2,96 (d)
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	9,09 (t)	6,13 (d)	3,20 (dt)
<b>3jc</b> <sup>3</sup>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4	6,32 (d)	-
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		6,28 (d)	3,39 (t)

<sup>1</sup> δ, m. d. (d<sub>6</sub>-DMSO, ja nav norādīts cits šķīdinātājs).<sup>2</sup> CDCl<sub>3</sub>.<sup>3</sup> CD<sub>3</sub>OD.<sup>4</sup> CD<sub>3</sub>OD šķīdumā signāli nav novērojami.<sup>5</sup> Pētītajiem maleīnskābes diamīdiem (3) -CH=CH- grupas protonu spinu-spinu sadarbības konstante ir no 13-14 Hz.<sup>6</sup> Pārklājas ar citiem signāliem.<sup>7</sup> -CH-.

4. tabula

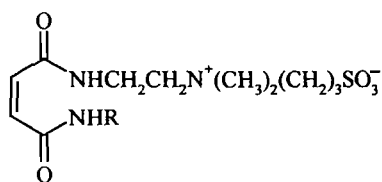
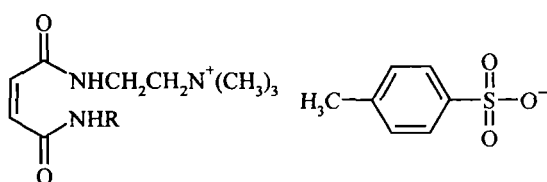
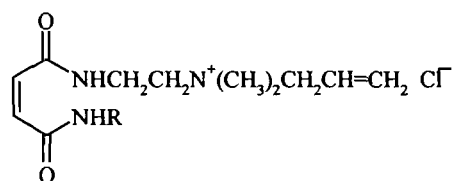
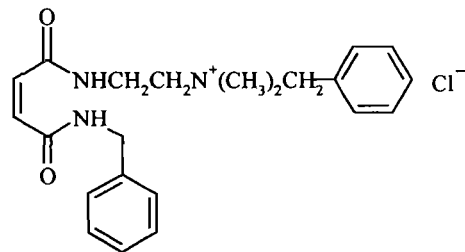
Maleīnskābes diamīdu (3)  $^{13}\text{C}$  KMR spektru dati

Viela	Aizvietotāji pie N	$>\text{C}=\text{O}$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{NH}-\text{C}\equiv$
<b>3fa</b> <sup>2</sup>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	164,93, 164,83	132,73, 132,36	39,93
	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$			43,67
<b>3fb</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	164,53, 164,26	132,06, 131,37	38,61, 38,49
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$			
<b>3fc</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	164,82, 164,32	131,78, 131,72	38,72
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			41,69
<b>3fd</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	164,72, 164,51	132,14, 131,84	39,00, 38,89
	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$			
<b>3ff</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	164,61, 164,26	131,81, 131,50	38,59
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$			36,59
<b>3cc</b>	<i>otr</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	166,07, 164,24	132,44, 132,39	47,20
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			42,70
<b>3dc</b> <sup>2</sup>	<i>treš</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	166,23, 164,34	134,04, 131,20	51,46
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			42,47
<b>3ec</b>	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	164,96, 164,35	132,55, 131,17	50,04
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			41,68
<b>3jc</b> <sup>3</sup>	4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	167,94, 165,14	133,35, 133,14	138,35
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			43,15

<sup>1</sup>  $\delta$ , m. d. ( $d_6$ -DMSO, ja nav norādīts cits šķīdinātājs).<sup>2</sup>  $\text{CDCl}_3$ .<sup>3</sup>  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

## 4. PIELIKUMS

## KVATERNIZĒTO MALEĪNSKĀBES DIAMĪDU ANALĪZES DATI

7fa\* (R - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)7ga (R - CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)7fb (R - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)7gb (R - CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)7fc (R - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)7gc (R - CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

7gd

1. tabula

Kvaternizēto maleīnskābes diamīdu (7) raksturojums

Viela	Izn., % <sup>1</sup>	t <sub>kušs</sub> , °C	Elementanalīze, %			Formula
			C noteikts aprēķ.	H noteikts aprēķ.	N noteikts aprēķ.	
7fa	81 (CH <sub>3</sub> CN)	220- 222	58,45	9,41	8,62	C <sub>23</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
	82 (Et <sub>2</sub> O)		58,07	9,54	8,83	
7ga	72 (Et <sub>2</sub> O)	148- 150	54,61	7,14	10,43	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
			54,39	6,85	10,57	
7fb	82 (CH <sub>3</sub> CN)	230- 232	61,41	9,17	7,87	C <sub>28</sub> H <sub>49</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
			62,31	9,15	7,79	
7gb	70 (Et <sub>2</sub> O)	90-91	59,15	6,73	9,13	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
			59,04	6,53	9,39	
7fc	62 (CH <sub>3</sub> CN)	108- 110	62,00	10,59	9,95	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl
			64,23	10,31	9,77	

\* Apzīmējumos pirmais burts attiecas uz sākotnējo izoimīdu 1, bet otrs burts – uz izmantoto kvaternizējošo reaģentu.

1. tabulas turpinājums

Viela	Izn., % <sup>1</sup>	$t_{\text{kus}}, ^\circ\text{C}$	Elementanalīze, %			Formula
			C noteikts aprēķ.	H noteikts aprēķ.	N noteikts aprēķ.	
<b>7gc</b>	68 (CH <sub>3</sub> CN)	Eļļa	61,10 61,44	7,20 7,45	12,06 11,94	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl
<b>7gd</b>	61 (CH <sub>3</sub> CN)	176- 177	65,93 65,74	7,28 7,02	10,56 10,45	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl

<sup>1</sup> Iekavās norādīts sintēzē izmantotais šķīdinātājs.

2. tabula

Kvaternizēto maleīnskābes diamīdu (7) IS spektru dati<sup>1</sup>

Viela	$\nu_{\text{N-H}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}}$ (amīda I josla), $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-N}} + \delta_{\text{CNH}}$ (amīda II josla), $\text{cm}^{-1}$	Citas nozīmīgas joslas
<b>7fa</b> <sup>2</sup>	3250	1645	1555	1040 ( $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{sim}}$ )
<b>7ga</b>	3275	1637	1544	1041 ( $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{sim}}$ )
<b>7fb</b> <sup>2</sup>	3240	1670, 1620	1560	1030 un 1010 ( $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{sim}}$ )
<b>7gb</b>	3270	1660, 1630	1545	1030 un 1010 ( $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{sim}}$ )
<b>7fc</b>	3220	1650, 1620	1550	
<b>7gc</b>	3280	1670, 1630	1560	
<b>7gd</b>	3220	1660, 1630	1545	

<sup>1</sup> CHCl<sub>3</sub>, ja nav norādīts citādi.<sup>2</sup> Nujolā.

3. tabula

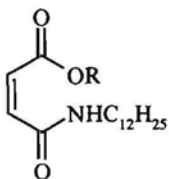
Kvaternizēto maleīnskābes diamīdu (7) KMR spektru dati<sup>1</sup>

Viela	<sup>1</sup> H KMR		<sup>13</sup> C KMR					n
	-HC=CH-	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	>C=O	-HC=CH-	-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> ≡	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	-CONH- -CH <sub>2</sub> -	
<b>7fa</b>	6,23 (d <sup>3</sup> )	3,17 (s)	168,72	133,02	64,41	51,81	40,59	2
	6,20 (d <sup>3</sup> )		166,65	131,94	63,18		34,39	
<b>7ga</b>	6,28 (s)	3,14 (s)	168,81	133,40	64,41	51,76	44,17	2
			166,68	131,58	63,16		34,40	
<b>7fb</b>	6,21 (s)	3,18 (s)	168,75	133,10	65,54	54,04	40,56	3
			166,60	131,80			34,71	
<b>7gb<sup>2</sup></b>	6,23 (s)	3,09 (s)	165,67	132,48	63,60	52,46	42,18	3
			164,22	129,99			33,05	
<b>7fc</b>	6,18 (s)	3,09 (s)	168,84	133,18	68,09	51,19	40,58	2
			166,22	131,76	63,03		34,39	
<b>7gc</b>	6,28 (s)	3,10 (s)	168,81	133,44	68,12	51,18	44,29	2
			166,62	131,55	63,05		34,40	
<b>7gd</b>	6,29 (s)	3,07 (s)	168,96	133,67	69,60	50,70	44,17	2
			166,55	131,29	63,67		34,52	

<sup>1</sup> δ, m. d. (CD<sub>3</sub>OD, ja nav norādīts cits šķīdinātājs).<sup>2</sup> d<sub>6</sub>-DMSO.<sup>3</sup> Spinu-spinu sadarbības konstante 12,4 Hz.

## 5. PIELIKUMS

### MALEĪNSKĀBES AMĪDESTERU ANALĪZES DATI



4f

R – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (**4fa**\*);  
 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (**4fb**);  
 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H (**4fc**);  
 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4fd**).

1. tabula

Maleīnskābes amīdesteru (4) raksturojums

Viela	Izn., %	<i>t</i> <sub>kuš</sub> , °C	Elementanalīze, %			Formula
			C noteikts aprēķ.	H noteikts aprēķ.	N noteikts aprēķ.	
<b>4fa</b>	81	67-68	62,50 62,50	9,33 9,33	4,05 4,05	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> NO <sub>3</sub> Cl
<b>4fb</b>	57	59-60	65,80 66,02	10,31 10,16	4,14 4,28	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>4</sub>
<b>4fc</b>	61	46-50	64,51 64,66	10,27 10,04	3,49 3,77	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>5</sub>
<b>4fd</b>	76	47-48	67,67 67,76	10,98 10,80	7,72 7,90	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\* Apzīmējumos pirmais burts attiecas uz izmantoto izoimīdu 1, bet otrs – uz izmantoto spirtu.



2. tabula

Maleīnskābes amīdesteru (4) IS spektru dati<sup>1</sup>

Viela	$\nu_{\text{N-H}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}^2}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}}$ (amīda I josla), $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-N}} + \delta_{\text{CNH}}$ (amīda II josla), $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-O}}$ , $\text{cm}^{-1}$
4fa	3294	1742	1655, 1635	1556	1171
4fb	3311 <sup>3</sup>	1724	1657, 1620	1550	1179
4fc	3292 <sup>3</sup>	1730	1660, 1632	1552	1179
4fd <sup>4</sup>	3300	1727	1678, 1640	1550	1189

<sup>1</sup>  $\text{CHCl}_3$ , ja nav norādīts citādi.<sup>2</sup> Estergrupā.<sup>3</sup> Pārklājas ar  $\nu_{\text{O-H}}$ .<sup>4</sup> Nujolā.

3. tabula

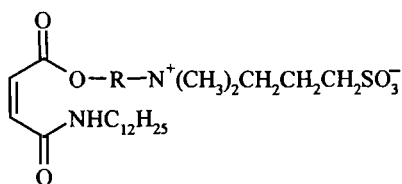
## Maleīnskābes amīdesteru (4) KMR spektru dati

Viela	<sup>1</sup> H KMR				<sup>13</sup> C KMR			
	-NH-	-CH=CH-	-COO- -CH <sub>2</sub> -	-NH-CH <sub>2</sub> -	>C=O	-CH=CH-	-COO- -CH <sub>2</sub> -	-NH-C≡
4fa	7,77 (plats s)	6,35 (d <sup>2</sup> ) 6,14 (d)	4,42 (t)	3,30 (dt)	165,78 163,86	138,73 124,49	64,85	39,84
4fb	7,37 (plats s)	6,26 (d) 6,15 (d)	4,32 (t)	3,27 (dt)	166,43 164,42	134,53 127,34	66,96	39,89
4fc	7,79 (plats s)	6,30 (d) 6,12 (d)	4,33 (t)	3,28 (dt)	166,20 164,12	137,61 125,35	68,66	39,83
4fd	8,09 (plats s)	6,26 (d) 6,09 (d)	4,28 (t)	3,25 (dt)	166,18 163,74	138,64 124,76	62,81	39,67

<sup>1</sup>  $\delta$ , m. d. ( $\text{CDCl}_3$ ).<sup>2</sup> Pētītajiem maleīnskābes amīdesteriem (4) -CH=CH- grupas protonu spinu-spinu sadarbības konstante ir ~13 Hz.

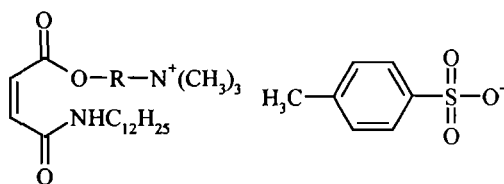
## 6. PIELIKUMS

### KVATERNIZĒTO MALEĪNSKĀBES AMĪDESTERU ANALĪZES DATI



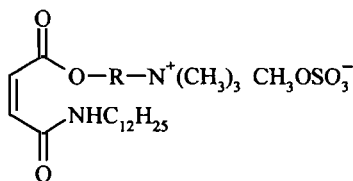
**9da\*** (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

**9ea** (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)



**9db** (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

**9eb** (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)



**9dc** (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

**9ec** (R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

1. tabula

*Kvaternizēto maleīnskābes amīdesteru (9) raksturojums*

Viela	Izn., %	<i>t</i> <sub>kušs</sub> , °C	Elementanalīze, %			Formula
			C noteikts <i>aprēķ.</i>	H noteikts <i>aprēķ.</i>	N noteikts <i>aprēķ.</i>	
<b>9da</b>	82 <sup>1</sup>	78-81	60,13 57,95	9,62 9,30	5,55 5,88	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S
<b>9ea</b>	42 <sup>2</sup>	119- 121	57,89 57,67	9,08 9,29	5,12 5,38	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
<b>9db</b>	72 <sup>1</sup>	122- 123	62,31 62,19	9,14 8,95	4,96 5,18	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S
<b>9eb</b>	53 <sup>2</sup>	65-67	61,30 61,62	9,22 8,96	4,53 4,79	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S

\* Apzīmējumos pirmais burts attiecas uz spirtu, kas izmantots kvaternizētā amīdesterā 9 sintēzē, bet otrs – uz kvaternizējošo reaģentu.

1. tabulas turpinājums

Viela	Izn., %	$t_{kuš}$ , °C	Elementanalīze, %			Formula
			C noteikts aprēķ.	H noteikts aprēķ.	N noteikts aprēķ.	
<b>9dc</b>	60 <sup>2</sup>	3	54,70 54,97	9,47 9,23	5,98 5,83	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S
<b>9ec</b>	62 <sup>2</sup>	129- 131	54,66 54,94	9,50 9,22	5,21 5,34	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S

<sup>1</sup> Kvaternizēšanas iznākums.<sup>2</sup> Iznākums no izoimīda 1.<sup>3</sup> Vaskaina viela.

2. tabula

Kvaternizēto maleīnskābes amīdesteru (9) <sup>1</sup>H KMR spektru dati<sup>1</sup>

Viela	-HC=CH-	-COO-CH <sub>2</sub> -	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	n	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>
<b>9da</b>	6,34 (s)	4,62 (t)	3,18 (s)	2	0,89 (t)
<b>9ea</b>	6,38 (d <sup>2</sup> ) 6,22 (d)	4,34 (t)	3,15 (s)	2	0,89 (t)
<b>9db</b>	6,32 (s)	4,62 (t)	3,19 (s)	3	0,92 (t)
<b>9eb</b>	6,37 (d) 6,18 (d)	4,32 (t)	3,15 (s)	3	0,89 (t)

<sup>1</sup> δ, m. d. (CD<sub>3</sub>OD).<sup>2</sup> Pētītajiem kvaternizētajiem maleīnskābes amīdesteriem -CH=CH- grupas protonu spinu-spinu sadarbības konstante ir ~12 Hz.

3. tabula

Kvaternizēto maleīnskābes amīdesteru (9) <sup>13</sup>C KMR spektru dati<sup>1</sup>

Viela	>C=O	-HC=CH-	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	-CONH-C≡	n
<b>9da</b>	167,48 166,43	132,92 129,35	52,07	40,56	2
<b>9ea</b>	167,51 167,18	134,92 128,14	52,47	40,51	2
<b>9db</b>	167,52 166,36	132,61 129,44	54,44	40,52	3
<b>9eb</b>	167,48 167,08	134,81 128,08	54,70	40,49	3

<sup>1</sup> δ, m. d. (CD<sub>3</sub>OD).

## **7. PIELIKUMS PUBLIKĀCIJAS**

A. Zicmanis<sup>1</sup>, P. Mekšs<sup>1</sup>, I. Klimenkovs<sup>1</sup>, A. Guyot<sup>2</sup>

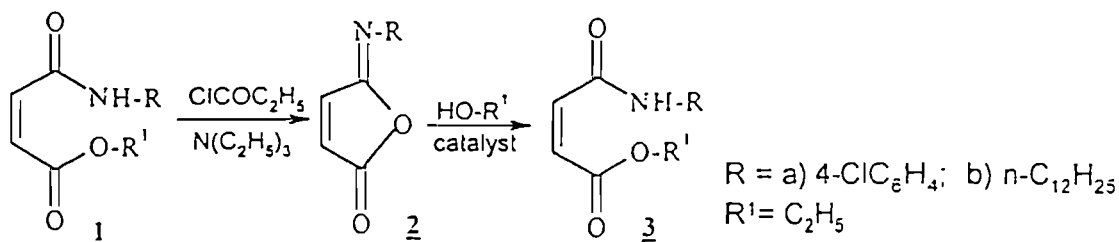
## A NEW WAY FOR SYNTHESIS OF MALEIC AMIDESTERS

<sup>1</sup>University of Latvia

<sup>2</sup>CNRS-LCPP, France

Maleic acid derivatives are widely used in polymer chemistry [1]. Maleic amidesters (AE) containing hydrophilic and hydrophobic parts in molecule have proved to be efficient polymerizable surfactants (surfmers) for improving quality of polystyrene, poly-(butyl methacrylate) a.o. latexes [2—4]. The surfmers are covalently bound to latexes during synthesis of the latter by co-polymerization reactions. Activated C=C double bond conveniently enter only co-polymerization reactions with monomers and refuse to enter the homo-polymerization reactions [3].

Described AE are prepared from the corresponding maleic acid hemiesters (HE), after activation of their carboxylic group, in the form of mixed anhydrides or activated esters. Activated HE react readily with amines, resulting in formation of surfmers AE [5]. The activated forms of HE are extremely reactive, and usually it is difficult to separate them from the reaction



mixture, purify and analyze. Even "one-pot" preparation method leads to AE contaminated with starting materials and side products, addition to the C=C double bond and isomerization into fumaric acid derivatives being the main side reactions in the described synthesis of AE [5]. Maleic hemiamides (HA, 1), to our knowledge, are not used for maleic amidester syntheses.

We would like to signal here an alternative possibility for obtaining new maleic amidesters (3), with opposite distribution of hydrophilic and hydrophobic groups, in comparison with the described ones. Maleic isoimides (MII, 2) are proposed as precursors for their syntheses. Maleic isoimides are more stable than other possible activated forms of HA. In fact, one can isolate, purify by crystallization and analyze maleic isoimides, gas chromatography serving for quantitative analysis of the latter.

Reactions of MII with alcohols were chosen for obtaining AE (3). These reactions were carried out in dry diethyl ether at low temperatures (from -10 to -20 °C), catalysts — strong organic acids or Lewis acids — being necessary for running the reactions and reaching high yields of amidesters. Trifluoroacetic acid, trifluoromethanesulfonic acid, and boron trifluoride diethyl etherate have served as efficient catalysts for synthesis of MII in our laboratory. Most likely, in the beginning MII form the corresponding immonium salts, the latter being much more reactive than MII themselves. Yields of maleic amidesters obtained by the proposed method are high enough to consider the method as preparative.

N-(4-Chlorophenyl) maleic isoimide (2a) was prepared according to [6] with 85% yield.

N-(n-Dodecyl) maleic isoimide (2 b). Ethyl chloroformate (0.96 ml, 10 mmol) was added at once to suspension of maleic N-(n-dodecyl)hemiamide (2.83 g; 10 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) and the suspension was cooled to -10 °C. Triethylamine (1.38 ml, 10 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) was added dropwise to the stirred and cooled suspension. Stirring was continued at -10 °C for additional 1 h, then the mixture was allowed to warm up gradually to room

temperature and was stirred at room temperature for 1 h. The solution (that usually contains some precipitated triethylammonium chloride) was washed successively with water, 5% solution of  $\text{NaHCO}_3$ , again with water, and then with saturated solution of  $\text{NaCl}$ . The organic phase was dried with molecular sieves 4 Å for 0.5 h, and the solvent was evaporated *in vacuo*. White powder of compound **2b** (2.83 g; 88%) was obtained; m.p. 42–44 °C. Found. %: C 72.30; H 10.35; N 5.48.  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ . Calculated. %: C 72.41; H 10.26; N 5.28. IR spectrum (nujol,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3180 (m, =C–H–); 3110 (m, =C–H); 1800 (s, C=O); 1700 (m, C=N); 1580 (m, C=C).  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$ , ppm): 0.87 (3H, t, – $\text{CH}_3$ ); 1.25 (18H, m, – $(\text{CH}_2)_9$ –); 1.66 (2H, m, – $\text{CH}_2$ –); 3.61 (2H, t, N– $\text{CH}_2$ –); 6.60 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, –HC=CH–); 7.21 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, –HC=CH–).

**GC analysis of maleic imides (1) and isoimides (2).** GC analyses were performed on a *HEWLETT PACKARD 5890* instrument equipped with the quadrupole-type mass selective detector (model 5970) and 30 m  $\times$  0.25 mm capillary column DB-17 MS ((50% phenyl)methyl polysiloxane, *I&W Scientific*). Separation of imides and isoimides was achieved using linear temperature gradient from 60 until 300 °C with the temperature elevation rate of 10 °/min. Samples were dissolved in acetonitrile with concentration of ~ 1.0 mg/ml. Split/splitless injector was operated at 300 °C. High purity helium was used as carrier gas, flow rate being 1 ml/min, sample volume was 1  $\mu\text{l}$ . Separation of imides from isoimides was achieved under the above-mentioned conditions, the resolution factor  $R_S$  amounting to 1.

**Ethyl N-(4-chlorophenyl)maleamate (3a).** Boron trifluoride etherate (0.53 ml, 4.3 mmol) solution in dry ether (3 ml) was added dropwise over 0.5 h to N-(*p*-chlorophenyl) maleisoimide and anhydrous ethanol (0.25 ml, 4.3 mmol) in dry ether (7 ml), cooled to –20 °C. The mixture was stirred at this temperature for additional 1 h and allowed to stand at –10 °C for 24 h. Potassium fluoride dihydrate (0.40 g, 4.3 mmol) was added to the solution, and the mixture was stirred for 1 h. The formed potassium tetrafluoroborate was filtered off. The solution was washed with 10% solution of potassium hydrogen carbonate, water, and saturated solution of sodium chloride. The organic phase was dried for 0.5 h with molecular sieves 4 Å, and the solvent was distilled off *in vacuo* to yield yellowish powder of the compound **3** (0.67 g, 66%); m.p. 71.5–72.5 °C. Found. %: C 57.07; H 4.68; N 5.60.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Cl}$ . Calculated. %: C 56.82; H 4.77; N 5.52.  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $d_6$ -DMSO, 200 MHz,  $\delta$ , ppm): 1.16 (3H, t, – $\text{CH}_3$ ); 4.12 (2H, q, O– $\text{CH}_2$ –); 6.37 (1H, d,  $J = 12.2$  Hz, –CH=CH–); 6.52 (1H, d,  $J = 12.2$  Hz, –CH=CH–); 7.37 (2H, dt, =C–H arom.); 7.64 (2H, dt, =C–H arom.); 10.39 (1H, s, –NH–).

**Ethyl N-dodecyl maleamate (3b).** Trifluoromethanesulfonic acid (6.6 ml, 7.5 mmol) in dry ether (5 ml) was added dropwise over 0.5 h to N-dodecyl maleisoimide and anhydrous ethanol (4.4 ml, 7.5 mmol) in dry ether (10 ml), cooled to –20 °C. The mixture was stirred at this temperature for additional 1 h and allowed to stand at –10 °C for 24 h. The solution was filtered and washed with 10% solution of potassium hydrogen carbonate, water, and saturated solution of sodium chloride. The organic phase was dried for 0.5 h with molecular sieves 4 Å, and the solvent was distilled off *in vacuo* to yield white powder of the compound **3b** (1.71 g, 74%); m.p. 55.5–57 °C. Found. %: C 69.45; H 10.82; N 4.68.  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ . Calculated. %: C 69.41; H 10.68; N 4.50.  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $d_6$ -DMSO, 200 MHz,  $\delta$ , ppm): 0.85 (3H, t, – $\text{CH}_3$ ); 1.20 (3H, t, – $\text{CH}_3$ ); 1.24 (18H, m, – $(\text{CH}_2)_9$ –); 1.41 (2H, m, – $\text{CH}_2$ –); 3.07 (2H, dt, N– $\text{CH}_2$ –); 4.10 (2H, q, O– $\text{CH}_2$ –); 6.18 (1H, d,  $J = 11.8$  Hz, –CH=CH–); 6.20 (1H, d,  $J = 11.8$  Hz, –CH=CH–); 8.13 (1H, t, –NH–).

## REFERENCES

1. *Trivedi B.C.* Maleic anhydride. Plenum Press, New York, London, 1982, 41–102.
2. *Guyot A., Zicmanis A.* Surfactants in polymers, coatings, inks and adhesives. Ed. by D.R. Karsa. Sheffield Academic Press, Sheffield, 2002 (in press).
3. *Guyot A., Tauer K.* Adv. Polym. Sci., 1994, **111**, 43.
4. *Guyot A.* In: Novel Surfactants. Vol.74. Surface Science Series. Ed. by K. Holmberg. Marcel Dekker Publ., New York, 1998, 301–332.
5. *Uzulina I., Zicmanis A., Graillat C., Clavierie J., Guyot A.* J. Disp. Sci. Technol., 2002, **6**, 1.
6. *Roth M.* Helv. Chim. Acta, 1979, **62**, 6, 1966.

iesniegts 25.09.2002

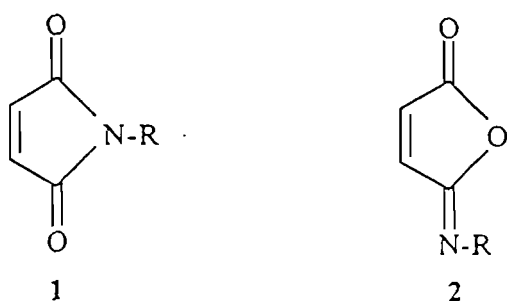
*A. Zicmanis, I. Klimenkovs, P. Mekšs, A. Guyot\**

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MALEISOIMIDES

*University of Latvia*

*\*CNRS-LCPP, France*

Maleimides **1** are well-described and widely used organic reagents and monomers. The corresponding isoimides **2** have not received so much attention, probably because of lower stability. Notwithstanding some problems with their preparation and stability, isoimides have found application in organic synthesis as very reactive intermediates. Recently they have been used successfully for polyaddition reactions producing novel polyamides [1—4] with mechanical properties similar to those of polyurethans [5].



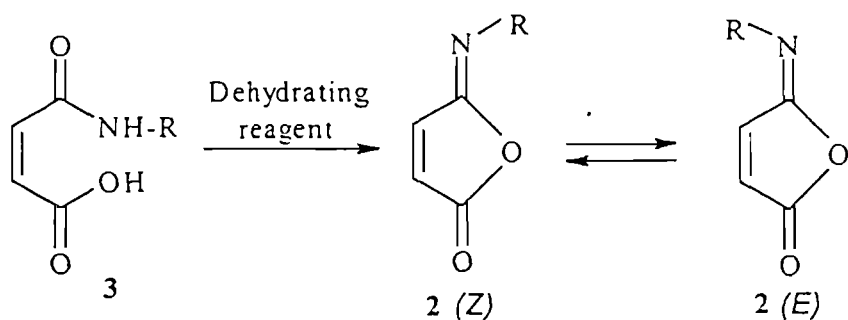
Maleisoimides (MII, **2**) might be regarded also as activated forms of maleic hemiamides (HA) when it is necessary to convert HA into other maleic acid derivatives — maleic amidesters and maleic diamides. Recently some of maleic diesters and amidesters with hydrophobic and hydrophilic groups (surfmers) have found new applications. They were used in the preparation of latexes for paints, paper coatings, etc. Surfmers allow increasing stability of these latexes by covalent bounding of these polymerizable surfactants to the surface of latexes [6—10]. Styrene, butyl methacrylate, a.o. latexes were stabilized in such a way. Regardless promising results obtained in improving quality of the above-mentioned latexes, preparation methods of the various maleic acid derivatives are far from perfect for the time being. Isomerization and other side reactions usually accompany surfmer preparation.

To avoid this drawback, new surfmers and their preparation methods are investigated by our group. MII might be regarded as promising intermediates for new surfmer preparations. Therefore, synthesis and characterization of some maleic isoimides bringing various substituents at nitrogen atom are closely discussed in this communication, their further conversions being the subject of the following papers.

### RESULTS AND DISCUSSION

Cyclization reaction of maleic hemiamides (HA, **3**) is recognized as the best way for the synthesis of maleic isoimides (MII, **2**). HA are well-described

reagents, and they can be easily prepared by acylation of primary amines or ammonia with maleic anhydride **4** in solution or melt [11, 12]. Yields of HA use to be high (90—97%), and simple recrystallization from an organic solvent allows to obtain HA pure enough for further conversions.



Dehydrating reagents:

DCC;

$\text{ClCOOC}_2\text{H}_5 / \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

a)  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

f)  $\text{R} = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$

b)  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$

g)  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

c)  $\text{R} = \text{sec-C}_4\text{H}_9$

h)  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

d)  $\text{R} = \text{tert-C}_4\text{H}_9$

i)  $\text{R} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$

e)  $\text{R} = \text{neo-C}_5\text{H}_{11}$

j)  $\text{R} = 4\text{-(CH}_3\text{O)C}_6\text{H}_4$

MII **2** can be obtained in kinetics-controlled cyclization reaction of the corresponding HA **3**. Various carboxyl group activating and dehydrating reagents are proposed for this purpose in literature: dicyclohexyl carbodiimide (DCC), alkyl chloroformates together with triethylamine, trifluoroacetic anhydride, a.o. [11—19]. In our laboratory, DCC and ethyl chloroformate in dichloromethane were recognized as the most efficient reagents for the above-mentioned cyclization reactions, albeit other reagent systems were also checked for comparison. Application of both DCC and ethyl chloroformate is of equal worth, the last process being less time consuming. Various MII **2** were prepared with different N-substituents in this way (Table 1), starting from ethyl maleisoimide **2a** and finishing with N-dodecyl maleisoimide **2f**. Conditions of syntheses and characteristics of MII **2** are summarized in Table 1.

Maleisoimides **2** are colourless to slightly yellow solids or heavy oils. Only N-aryl derivatives are deep yellow substances. All isoimides **2** are sensitive to moisture, especially while not completely dry. It is possible to make them in sufficiently pure state in high yields, and usually there is no need for their further purification, recrystallization from dry organic solvent serving well for the last purpose.

MII **2** were characterized by NMR and IR spectra, as well as by data of elemental analysis. The most characteristic resonance signals are those of protons at C=C double bond ( $\delta$  6.6—7.4 ppm) in  $^1\text{H}$  NMR spectra, and carbon atom resonance signals from C=N ( $\delta \sim 150$ ) and C=O ( $\delta \sim 167$  ppm) groups in  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. Main absorption bands in IR spectra of MII are those of C=O and C=N double bonds ( $\nu$  at  $\sim 1800$  and  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondingly). The most important spectral information of MII is collected in Table 2.



## Synthesis and characteristics of maleisoimides (2)

Compound	Yield, %	m.p., °C	Found, %			Empirical formula	Calculated, %		
			C	H	N		C	H	N
2a	65 <sup>b</sup>	oil	56.40	5.27	10.87	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	56.69	5.55	11.02
2b	60 <sup>b</sup>	oil <sup>c</sup>	62.98	7.22	9.25	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	62.73	7.24	9.14
2c	85 <sup>b</sup>	oil	62.89	7.01	9.36	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	62.73	7.24	9.14
2d	97 <sup>b</sup>	30—32.5	63.00	7.09	9.41	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	62.73	7.24	9.14
2e	87 <sup>b</sup>	45—46.5	63.85	8.08	8.80	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	65.44	7.93	8.48
2f	88 <sup>a</sup>	42—44	72.12	10.03	5.47	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	72.41	10.26	5.28
	87 <sup>b</sup>								
2g	79 <sup>a</sup> 91 <sup>b</sup>	49.5—50	70.05	4.75	7.41	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	70.58	4.85	7.48
2h	75 <sup>b</sup>	61—62 <sup>d</sup>	69.61	4.17	8.27	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	69.36	4.08	8.09
2i	98 <sup>a</sup>	96—97 <sup>e</sup>	57.66	2.87	6.61	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub>	57.85	2.91	6.75
	85 <sup>b</sup>								
2j	72	77—79 <sup>f</sup>	64.81	4.26	6.75	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	65.02	4.46	6.89

Notes: <sup>a</sup> from ethyl chloroformate and triethylamine in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at -10 °C; <sup>b</sup> from DCC in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at -5 °C; <sup>c</sup> b.p. 62 °C/1 mm Hg [17]; <sup>d</sup> m.p. 61 °C [17]; <sup>e</sup> m.p. 96—98 °C [15]; <sup>f</sup> m.p. 75—77 °C [20].

Table 2

Spectroscopic characteristics of the maleisoimides (2)<sup>a</sup>

Compound	<sup>1</sup> H NMR spectrum, δ, ppm		<sup>13</sup> C NMR spectrum, δ, ppm					IR spectrum, ν, cm <sup>-1</sup>	
	<u>HC=CH</u>	<u>-H<sub>2</sub>C=NR</u>	<u>C=O</u>	<u>C=NR</u>	<u>=CH</u> -C=NR	<u>=CH</u> -C=O	<u>=N-C</u>	C=O	C=N
2a	6.61 7.21	3.66	167.21	151.59	142.62	129.04	43.47		
2b	6.61 7.23	3.63	166.75	151.57	141.93	128.22	49.23	1800	1690
2c	6.61 7.22	3.94	166.78	150.62	142.05	128.15	55.92	1800	1690
2d	6.53 7.13	—	167.61	148.29	143.36	127.04	56.64	1800	1695
2e	6.62 7.25	3.39	167.01	151.50	141.97	128.30	61.49	1800	1700
2f	6.61 7.21	3.61	167.92	152.69	143.07	129.35	50.84	1800	1700
2g	6.63 7.26	4.81	166.60	152.23	142.24	127.22	53.50	1790	1700
2h <sup>b</sup>	6.68 <sup>c</sup>	—	167.44	151.21	143.97	129.22	143.97		
2i	6.67 7.36	—	166.73	150.34	143.03	127.94	141.87	1800	1680
2j <sup>b</sup>	6.62 7.37	—	167.73	149.38	143.61	127.79	136.44	1790	1670

Notes: <sup>a</sup> NMR spectra in CDCl<sub>3</sub>; IR spectra — in nujol; <sup>b</sup> NMR spectra — in d<sub>6</sub>-DMSO; <sup>c</sup> signal partly overlapped by that of phenyl group.

MII 2 exist in two rapidly interconverting forms: *Z*- and *E*-forms correspondingly in solutions [21]. The equilibrium between these forms was calculated by us from data of their <sup>1</sup>H NMR spectra. *Z*-Isomer (2-*Z*) has characteristic signals of C=C double bond protons at ~ 7.6 and 7.0 ppm (*J* ~ 5.6 Hz) while the *E*-isomer (2-*E*) — at ~ 8.0 and 7.0 ppm with *J* ~ 5.8 Hz. The equilibrium constant for conversion of MII *Z*-form to *E*-form decreases sharply if nitrogen atom is directly bound to a tertiary carbon atom, as in *tert*-butyl derivative 2d. *Z*-Isomer (2-*Z*) is clearly dominating in all investigated solutions, and this dominance is somehow less pronounced in polar solvents, such as acetonitrile or dimethyl sulfoxide. It indicates that the position of equilibrium can not be explained only by steric influence of the substituent at nitrogen atom (Table 3).

Table 3

Conversion equilibrium constants of some *Z*-maleisoimides (2-*Z*) into *E*-maleisoimides (2-*E*)

Compound	Substituent at nitrogen atom in isoimide	Solvent	
		d <sub>6</sub> -DMSO	CD <sub>3</sub> CN
2a	Ethyl	0.16	0.08
2b	<i>n</i> -Butyl	0.15	0.09
2c	<i>sec</i> -Butyl	0.17	0.10
2d	<i>tert</i> -Butyl	0	0
2e	<i>neo</i> -Pentyl	0.16	0.09
2f	<i>n</i> -Dodecyl	0.15	0.04
2h	Phenyl	0.17	0.06
2j	4-Methoxyphenyl	0.11	0.08

Conditions of MII 2 preparation reaction may cause side reactions — formation of maleimides 1, isomerization around the C=C double bond, etc. Therefore rapid and truthful method is necessary for evaluation of MII quality, at least before their further application. GC method was developed for this purpose in our laboratory. Individual substances and mixtures of MII 2 and the corresponding maleimides 1 were analyzed. Separation of MII from their isomers — maleimides 1 is good enough using capillary column. Retention times of both isomers differ sufficiently to make possible analysis of their mixtures. Calculated Kovats' indices (Table 4) show that N-substituent in MII 2 causes essential changes in their chromatographic behaviour, hydrophobic aliphatic and aromatic substituents increasing the retention time significantly.

Kovats' indices indicate the decrease of retention parameters for isoimides with branched alkyl chains at nitrogen atom in comparison with linear ones, the retention of isomers distributing as follows: *n*-butyl (2b) > *sec*-butyl (2c) > *tert*-butyl (2d) derivatives. As follows from the index values of *n*-butyl- and *n*-dodecyl derivatives, the contribution of the isoimide ring to the retention process should be about 1040—1050 i.u. provided that the increment of every —CH<sub>2</sub>— group is ~ 100 i.u. Substitution of alkyl group by the aryl one with the same number of carbon atoms considerably increases the mentioned index values. Introduction of benzyl group as substituent in isoimide molecules increases the

index value for 1080 i.u. that corresponds to 153 i.u. for each carbon atom. It is very much in comparison with the common increments of carbon atoms in alkyl groups and indicates the strong intermolecular  $\pi - \pi$  interaction of the aromatic substituents in isoimide molecules with phenyl groups of the used stationary phase DB-17. Introduction of electron-releasing substituents as methoxy group or chlorine atom in the aromatic rings of N-aryl isoimides causes the further increase of the retention index values of these isoimides for the same reasons. Therefore, GC method may be considered as a convenient quality control method for MII 2 both immediately after preparation and after the purification procedure.

Table 4

Kovats' retention indices of examined maleisoimides (2) and some imides (1)

Compound	Substituent at N atom	Retention time, min	Kovats' index, i.u.
2a	Ethyl	6.04	1233
2b	<i>n</i> -Butyl	8.91	1440
2c	<i>sec</i> -Butyl	7.68	1359
2d	<i>tert</i> -Butyl	6.72	1302
2e	<i>neo</i> -Pentyl	8.53	1412
2f	<i>n</i> -Dodecyl	17.99	2249
2g	Benzyl	16.80	2121
2h	Phenyl	14.92	1939
2i	4-Chlorophenyl	17.79	2226
2j	4-Methoxyphenyl	18.59	2316
1f	<i>n</i> -Dodecyl	18.05	2256
1h	Phenyl	14.44	1892
1i	4-Chlorophenyl	17.26	2169
1j	4-Methoxyphenyl	18.06	2256

## EXPERIMENTAL

**Reagents and materials.** Dicyclohexyl carbodiimide (DCC), ethyl chloroformate, and triethylamine were obtained from *Aldrich*. Solvents (from *Aldrich*) were further purified before use: dichloromethane and diethyl ether were dried on molecular sieves (4A, beads, 8—12 mesh, from *Aldrich*) and distilled before use.

NMR spectra were obtained on a Mercury 200 (*Varian*) instrument, IR spectra — on a *Perkin Elmer* 580 B instrument.

GC analyses were performed on a *Hewlett Packard* 5890 model instrument equipped with quadrupole type mass selective detector (model 5970) and capillary column DB-17 MS (with (50% phenyl)methyl polysiloxane, *I&W Scientific*) of 30 m length and 0.25 mm I.D.

**N-(*n*-Dodecyl) maleic hemiamide (3 f).** Dodecylamine (92.7 g; 0.50 mol) in chloroform (150 ml) was added dropwise to the stirred boiling solution of maleic anhydride (53.9 g; 0.55 mol) in chloroform (50 ml). After stirring and boiling for one extra h, the mixture was cooled to room temperature. The precipitate was separated, dried, and recrystallized from methanol. White crystals of HA 3 f (106.2 g; 72 %) were obtained; m.p. 92—93 °C (m.p. 92—94 °C in [22]). <sup>1</sup>H NMR spectrum (d<sub>6</sub> - DMSO, 200 MHz,  $\delta$ , ppm): 0.85 (t, 3H,  $J$  = 6 Hz); 1.24 (m, 18H); 1.46 (m, 2H); 3.16 (dt, 2H,  $J$  = 7 Hz); 6.24 (d, 1H,  $J$  = 13 Hz); 6.40 (d, 1H,  $J$  = 13 Hz); 9.14 (t, 1H,  $J$  = 6 Hz). <sup>1</sup>H NMR spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz,  $\delta$ , ppm): 0.86 (t, 3H,  $J$  = 5 Hz); 1.25 (m, 18H), 1.57 (m, 2H); 3.35 (dt, 2H,  $J$  = 6 Hz); 6.30 (d, 1H,  $J$  = 13 Hz); 6.42 (d, 1H,  $J$  = 12 Hz); 7.52 (wide s, 1H). <sup>13</sup>C NMR spectrum (d<sub>6</sub> - DMSO, 50 MHz,  $\delta$ , ppm): 13.94; 22.13; 26.38; 28.31; 28.68; 28.75; 28.98; 29.03; 29.05; 29.08; 31.33; 39.21; 131.72; 133.26; 165.27; 165.37.

Other maleic hemiamides 3 were prepared in a similar way in 41—78% yields.

**N-(*n*-Dodecyl) maleic isoimide (2 f).** *Method A.* Maleic N-(*n*-dodecyl)hemiamide (1.98 g; 7 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) was cooled to -5 °C. DCC (1.44 g; 7 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) was added slowly keeping temperature at -5 °C. The mixture was stirred at -5 °C for one more h, and then left at this temperature for 24 h and at room temperature for 2 h. The precipitate was separated, and the filtrate evaporated *in vacuo* to 2 ml volume. Dry ether (10 ml) was added. The precipitate was separated once more. The solvent was evaporated *in vacuo* once more. White powder of isoimide 2 f was obtained (1.62 g; 87%); m.p. 42–44 °C.

*Method B.* Ethyl chloroformate (0.96 ml, 10 mmol) was added at once to a suspension of maleic N-(*n*-dodecyl)hemiamide (2.83 g; 10 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) and the suspension was cooled to -10 °C. Triethylamine (1.38 ml, 10 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) was added dropwise to the stirred and cooled suspension. Stirring was continued at this temperature for additional 1 h, the mixture was allowed to warm up gradually to room temperature and was stirred at room temperature for 1 h. The solution (that usually contains some precipitated triethylammonium chloride) was washed successively with water, 5% solution of NaHCO<sub>3</sub>, again water, and saturated solution of NaCl. The organic phase was dried with molecular sieves for ½ h, and the solvent was evaporated *in vacuo*. White powder of compound 2f (2.33 g; 88%) was obtained; m.p. 42–44 °C.

IR spectrum (nujol,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3180 (m, =C–H); 3110 (m, =C–H); 1800 (s, C=O); 1700 (m, C=N); 1580 (m, C=C). <sup>1</sup>H NMR spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz,  $\delta$ , ppm): 0.87 (t, 3H,  $J$  = 7 Hz); 1.25 (m, 18H); 1.66 (m, 2H); 3.61 (t, 2H,  $J$  = 7 Hz); 6.60 (d, 1H,  $J$  = 6 Hz); 7.21 (d, 1H,  $J$  = 6 Hz). <sup>13</sup>C NMR spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz,  $\delta$ , ppm): 15.10; 23.66; 30.32; 30.54; 30.57; 30.60; 30.67; 31.37; 32.89; 50.84; 129.35; 143.07; 152.69; 167.92.

Mass spectrum ( $m/z$ , a. m. u. (intensity, %)): 41.10 (100); 82.05 (42); 110.10 (79); 111.10 (52); 124.05 (15); 138.10 (15); 152.15 (11); 166.15 (0.5); 180.10 (0.4); 194.15 (0.3); 208.20 (0.2); 265.25 (3.0).

Other MII (2) were prepared in a similar way, their characteristics being presented in Table 1.

**GC analysis of maleic imides (1) and isoimides (2).** Separation of imides and isoimides was achieved using linear temperature gradient, increasing from 60 to 300 °C with the temperature elevation rate of 10 °/min. Samples (concentration ~ 1.0 mg/ml) were dissolved in acetonitrile. Split/splitless injector at 300 °C was used for evaporation. High purity helium was used as a carrier gas with flow rate of 1 ml/min. Sample volume was 1  $\mu$ l. Separation of imides from isoimides (resolution factor  $R_s \sim 1$ ) was achieved under the above-mentioned conditions. Retention times were measured with precision of  $\pm 0.5$  seconds. Calculated Kovats' retention indices for investigated products are presented in Table 4.

**Conclusions.** Cyclization of maleic hemiamides into the corresponding isoimides is possible in preparative scale by using alkyl chloroformates or carbodiimides as cyclization reagents. Quality of isoimides can be efficiently controlled by the GC method. Isoimides exist in solutions as a mixture of *Z*- and *E*-isomers, excess of *Z*-isomer being observed in all solvents.

**Acknowledgements.** This work was financially supported by the European Commission (Contract BRPR CT 97 0525).

#### REFERENCES

1. Nagarajan E.R., Rajeswari N. *Polymer International*, 1966, 39, 141.
2. Nagarajan E.R., Rajeswari N., Viswanathan S. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 1997, A 34, 1055.
3. Nagarajan E.R., Rajeswari N., Nagarathinam R., Viswanathan S. *Eur. Polym. J.*, 1997, 33, 381.
4. Viswanathan S., Nagarathinam R., Rajeswari N. *Polymer*, 1997, 38, 217.
5. Ezzell S.A., Hansen R.G., Anderson G.J. *WIPO Pat.* 97/20832, 1997; *C.A.*, 1997, 127, P 109325b.
6. Abele S., Zicmanis A., Graillat C., Guyot A. *Langmuir*, 1999, 15, 1045.
7. Abele S., Zicmanis A., Graillat C., Guyot A. *Polym. Adv. Technol.*, 1999, 10, 1.

8. *Uzulina I., Zicmanis A., Graillat C., Claverie J., Guyot A.* Macromol. Chem. Phys., 2001, 202, 3126.
9. *Uzulina I., Zicmanis A., Graillat C., Claverie J., Guyot A.* J. Dispers. Sci. Technol., 2002, 23, 799.
10. *Guyot A., Tauer K.* In: Reactions and Synthesis in Surfactants Systems. Vol. 100. Surface Science Series. Ed. by J. Texter. Marcel Dekker, New York, 2001, 547.
11. *Sauers C.K., Cotter R.J.* J. Org. Chem., 1961, 26, 6.
12. *Cotter R.J., Sauers C.K., Whelan J.M.* J. Org. Chem., 1961, 26, 11.
13. *Roderick W.R., Bhatia P.L.* J. Org. Chem., 1963, 28, 2018.
14. *Paul R., Kende A.S.* J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 4162.
15. *Sauers C.K.* J. Org. Chem., 1969, 34, 2275.
16. *Pyriadi T.M.* Bull. Col. Sci., 1973, 14, 63.
17. *Pyriadi T.M., Harwood H.J.* J. Org. Chem., 1971, 36, 821.
18. *Herkes F.E.* J. Org. Chem., 1975, 40, 422.
19. *Bestmann H.J., Schade G., Lütke H., Mönius T.* Chem. Ber., 1985, 118, 2640.
20. *Roth M.* Helv. Chim. Acta, 1979, 62, 1966.
21. *Sauers C.K., Relles H.M.* J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 7731.
22. *Coleman L.E., Bork J.F., Dunn H.* J. Org. Chem., 1959, 24, 135.

**A. Zicmanis, I. Kļimenkovs, P. Mekšs, A. Gijo**

### **MALEIZOIMĪDU SINTĒZE UN RAKSTUROŠANA**

**K O P S A V I L K U M S**

Iegūta rinda maleizoimīdu, kurus tālāk izmanto maleīnskābes diamīdu un amidesteru izgatavošanai. Izoimīdu kvalitātes kontrolei izstrādāta gāz-hromatogrāfiska analīzes metode, bet izoimīdu struktūras noskaidrošanai un viņu *E*-/*Z*-izomēru attiecības novērtēšanai šķīdumos izmantota KMR spektroskopija.

**A. Зицманис, И. Клименков, П. Мекш, А. Гийо**

### **СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА МАЛЕИЗОИМИДОВ**

**Р Е З Ю М Е**

Получен ряд maleizoimidov с целью их дальнейшего использования для синтеза диамидов и amidэфиров maleиновой кислоты. Разработан метод газовой хроматографии для контроля качества рассмотренных изоимидов, а спектроскопия ЯМР использована для установления их структуры и оценки соотношения *E*-/*Z*-изомеров в растворах изоимидов.

iesniegts 22.04.2003

Full paper / Mémoire

## Maleic diamide polymerizable surfactants. Applications in emulsion polymerization

Igors Klimenkovs <sup>a</sup>, Ilze Zhukovska <sup>a</sup>, Iveta Uzulina <sup>a</sup>, Andris Zicmanis <sup>a,\*</sup>,  
Alain Guyot <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, University of Latvia, 19 Ruinis Blvd, LV 1586 Riga, Latvia

<sup>b</sup> CNRS-LCPP, CPE Lyon, BP 2077, 69616 Villeurbanne, France

Received 5 February 2003; accepted 4 July 2003

### Abstract

A series of new polymerizable non-ionic and ionic surfactants (surfmers) with amides groups on both sides of the C=C double bonds have been prepared upon reaction of maleic isoimide carrying a long alkyl chain (or a benzyl group) with a hydrophilic amine derivative. Their critical micellar concentration (CMC) was measured with a surface tensiometer. They have been engaged in batch emulsion polymerization of styrene, and semi-batch seeded copolymerization of styrene and butyl acrylate, giving stable latexes during the polymerization process, and upon extraction with ethanol, showing a high rate of incorporation at the particle surface. However these surfmers do not confer good steric stabilization properties, which may be expected from the use of non-ionic surfactants. *To cite this article: I. Klimenkovs et al., C. R. Chimie 6 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Published by Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

### Résumé

Une série de nouveaux tensioactifs non-ioniques et ioniques polymérisables (surfmères) de type diamide, avec des groupes amides de chaque coté d'une double liaison, a été préparée. Leur synthèse implique la réaction d'une iso-imide maléique sur une amine comportant des groupes hydrophiles, tandis que l'iso-imide de départ comporte un groupe hydrophobe (benzyle, alkyle à longue chaîne). Leur concentration micellaire critique (CMC) a été déterminée par la mesure de la tension superficielle. Ils ont été engagés dans la polymérisation en émulsion du styrène en réacteur fermé, et dans la copolymérisation ensemencée du styrène et de l'acrylate de butyle, avec addition semi-continue des monomères. Les latex obtenus sont stables durant la polymérisation ou le test d'extraction par l'éthanol, ce qui révèle un haut degré d'incorporation à la surface des particules. Toutefois, ces tensioactifs ne confèrent pas aux latex les propriétés de stabilisation stérique habituellement observées avec les émulsifiants non-ioniques. *Pour citer cet article: I. Klimenkovs et al., C. R. Chimie 6 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Published by Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

**Keywords:** isoimide; diamide; non-ionic surfactants; ionic surfactants; polymerizable surfactants; emulsion polymerization; styrene; butyl acrylate

**Mots clés:** iso-imides; diamides; tensioactifs non-ioniques; tensioactifs ioniques; tensioactifs polymérisables; polymérisation en émulsion; styrène; acrylate de butyle

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [zicmanis@latnet.lv](mailto:zicmanis@latnet.lv) (A. Zicmanis), [aguyot@lcpp.cpe.fr](mailto:aguyot@lcpp.cpe.fr) (A. Guyot).

## 1. Introduction

In the synthesis of latexes, useful in the production of waterborne coatings (paints, adhesives, textile sizings, binders for paper coatings, etc.), the use of reactive surfactants, and especially of polymerizable surfactants (surfmers) allows a certain number of benefits, in terms of latex stability and behaviour of the films when exposed to water or moisture (less water rebound, dimensional stability, maintenance of adhesive properties) [1–3]. Among these surfmers, maleic acid derivatives have been shown to be rather close to the optimum behaviour [4]. For that reason, our group has engaged a rather systematic study of the chemistry of maleic surfactant synthesis, together with their application in emulsion polymerization, for the preparation of polystyrene latexes and film-forming copolymers [5–10]. This work has been reviewed recently [11].

The present paper is a continuation of this study, using maleic diamide surfactants derived from the chemistry of isoimides [12]. Recently, a family of maleic acid diesters with hydrophilic and hydrophobic groups has been successfully used as surfmers for preparation of in-situ stabilized latexes [5–10]. Replacement of maleic diesters by diamides seems to be a promising goal because of the increased stability of amide bonds against hydrolysis and increased hydrophilicity of amides by comparison with the corresponding esters.

Conversion of maleic hemiamides (HA) into the corresponding diamides demands an activation of the carboxylic group before the amide bond formation. The problem is similar to that in peptide synthesis. Maleic isoimides (1, MII) might be regarded as an alternative activated form to well-known mixed anhydrides, activated esters, and other popular intermediates for amide synthesis from their precursors – HA. They might facilitate very much conversion of HA into the desired diamides (3).

MIIs (1) are easy to prepare by cyclization reactions of HA in the presence of water-consuming and activating reagents – dicyclohexyl carbodiimide (DCC), ethyl chloroformate – triethyl amine, etc. Methods for preparative syntheses of MII with variable substituents at nitrogen atom have become available recently [12]. Exploitation of MII in preparations of different maleic acid diamides would permit to avoid or minimize undesirable side reactions – addition to C=C double bond, isomerization to the corresponding fumaric acid

derivatives, etc. Therefore conversion of MII into new maleic surfmers is discussed more closely in this paper. The paper describes the synthesis of a number of such diamides, with a variety of hydrophobic groups, as well with a variety of hydrophilic groups. It can be considered that this is a new and easier way to obtain reactive maleic surfactants, the behaviour of which is not far from the optimal, as shown by Schoonbrood and Asua [4]. Some of these compounds have been engaged in emulsion polymerization, after having characterized their colloidal properties (CMC).

## 2. Experimental

### 2.1. Surfactant synthesis

#### 2.1.1. *N*-Dodecyl-*N'*-(2-hydroxyethyl)-maleic diamide (3c)

**Method A.** 2-Aminoethanol (0.24 g, 4 mmol) in DMFA (5 ml) was added drop by drop to the stirred and cooled (–5...0 °C) solution of *N*-dodecyl maleic isoimide (1a) (1.06 g, 4 mmol) in DMFA (10 ml). After stirring at –5 °C for two more hours, the stirred mixture was brought to room temperature and stirred for additional 2 h. DMFA was distilled off *in vacuo*, the residue was recrystallized from acetonitrile. White crystals (0.8 g, 62%) of 3c with m.p. 88–89 °C were obtained after drying *in vacuo*.

**Method B.** 2-Aminoethanol (1.83 g, 30 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) was added drop by drop to the stirred and cooled (–5...0 °C) solution of *N*-dodecyl maleisoimide (1a) (7.96 g, 30 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml). After addition, the mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for additional 2 h. Precipitate was separated and recrystallized from acetonitrile. White crystals (8.2 g, 84%) of 3c with m.p. 88–89 °C were obtained after drying *in vacuo*.

Other maleic diamides (3a–l) were prepared in a similar way. Their chemical characterization is presented in Table 1, and their spectroscopic data in Tables 2 and 3. Sugar derivative (3f) is prepared from amino sugar salt in slightly different way, as described below.

#### 2.1.2. *N*-Dodecyl-*N'*-(2-deoxy-2-D-glucosyl)-maleic diamide (3f)

**Method C.** *N*-Dodecyl maleic isoimide (1a) (2.65 g, 10.0 mmol) was added to a fine suspension of

Table 1  
Characterisation of the maleic diamides (3)

Compound	Yield (%)	m.p. (°C)	Found (%)		Formula		Calc. (%)		
3a	52*	67–69	73.85	10.00	7.44	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	74.15	9.74	7.52
3b	31*	62–64	67.13	10.66	8.07	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.02	10.66	8.23
3c	62* 8.4**	88–89	66.40	10.68	8.52	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.22	10.50	8.58
3d	43* 7.1**	46–48	64.52	10.63	7.52	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	64.83	10.34	7.56
3e	80**	40–42	67.87	11.24	11.71	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67.95	11.12	11.89
3f	20*	110 <sup>a</sup>	59.24	9.31	6.20	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	59.44	9.07	6.30
3g	91**	92–93.5	57.54	8.91	12.32	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57.87	8.83	12.27
3h	76***	oil	55.70	8.67	12.94	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.06	8.47	13.07
3i	50***	103–105	55.89	8.70	13.03	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.06	8.47	13.07
3k	62***	131–133	53.47	4.93	10.33	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.64	4.88	10.43

Notes: \* in DMFA solution; \*\* in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution; \*\*\* in diethyl ether solution; <sup>a</sup> with decomposition.

Table 2  
NMR spectroscopic characteristics of the maleic diamides (3)

Compound	Solvent	<sup>13</sup> C NMR, δ (ppm)			<sup>1</sup> H NMR, δ (ppm)			
		C=O	C=C	CONH-C	CH <sub>2</sub> -O/CH <sub>2</sub> -N	HC=CH	HN-CH <sub>2</sub>	NH-CH <sub>2</sub>
3a	CDCl <sub>3</sub>	164.93	132.73	43.67	–	6.09*	8.62*	3.27
		164.83	132.36	39.93	–	–	7.87*	4.55(Bz)
3b	d <sub>6</sub> -DMSO	164.53	132.06	38.61	70.20	6.13*	9.46(t)	3.11
		164.26	131.37	38.49	–	–	9.33(t)	~ 3.3
3c	d <sub>6</sub> -DMSO	164.82	131.78	41.69	59.54	6.14	9.23**	3.10
		164.32	131.72	38.72	–	6.08	–	3.19
3d	d <sub>6</sub> -DMSO	164.72	132.14	39.00	68.79	6.16*	9.55(t)	3.13
		164.51	131.84	38.89	–	–	9.40(t)	3.33
3e	d <sub>6</sub> -DMSO	164.61	131.81	38.59	57.60	6.13	9.28(t)	3.10
		164.26	131.50	36.59	–	6.10	9.20(t)	3.24
3f	d <sub>6</sub> -DMSO + D <sub>2</sub> O	164.98	132.09	54.64	masked	6.19	~ 9.15	3.09
		164.64	131.95	–	–	6.11	–	3.2–3.8
3g	d <sub>6</sub> -DMSO	164.96	132.55	50.04	59.41	6.18	9.50(t)	2.96
		164.35	131.17	41.68	–	6.13	9.09(t)	3.20
3h	CDCl <sub>3</sub>	166.07	132.44	47.20	61.60	6.14	8.85(t)	3.87
		164.24	132.39	42.70	–	6.09	8.25(d)	3.46
3i	CDCl <sub>3</sub>	166.23	134.04	51.46	61.21	6.09	8.73(t)	–3.45
		164.34	131.20	42.47	–	6.03	8.26(s)	–
3k	CD <sub>3</sub> OD	167.94	133.35	138.35	61.33	6.32	–	–3.39
		165.14	133.14	43.15	–	6.28	–	–

Notes: \* as a broad singlet; \*\* as 2 overlapping triplets.

D-glucosamine hydrochloride (2.16 g, 10.0 mmol) in dry dimethylformamide, cooled in ice bath. Triethyl amine (1.4 ml, 10 mmol) was slowly added to the reaction mixture. The mixture was allowed to warm up to room temperature, and stirred 24 h at room temperature, then 5 h at 80 °C. Dimethylformamide was distilled off *in vacuo* to leave a dark viscous residue, which was recrystallized three times from acetonitrile-tetrahydrofurane (with addition of charcoal) to yield white-off powder of **3f** (0.89 g, 20%) (Tables 1–3).

### 2.1.3. N-Dodecyl-N'-[2-(N-allyl-N,N-dimethylammonio)ethyl]-maleic diamide chloride (5a)

Solution of maleic diamide **3e** (2.96 g, 8.7 mmol) and allyl chloride (0.71 ml, 8.7 mmol) in acetonitrile (15 ml) was kept at room temperature for two days and then refluxed for 1 h. The hot solution was filtered and the solvent was distilled off *in vacuo*. The residue was triturated with dry ether to yield white-off powder of **5a** (2.30 g, 62%). Compound **5b** was obtained as sticky oil in a similar way (Tables 4–6).



Table 3  
IR spectroscopic characteristics of the maleic diamides (3)

Compound	Solvent	IRS, $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			
		N–H	=C–H	amide I	amide II
3a	nujol	3310	covered by nujol	1635 1620	1540
3b	nujol	3280	3060	1670 1620	1545
3c	nujol	3280 3250	3060	1680 1630	1550
3d	film	3270	3060	1660 1620	1550
3e	nujol	3290 3090	3070	1630	1565 1550
3g	$\text{CHCl}_3$	3280	3060	1670 1620	1565
3h	film	3270	3060	1670 1620	1550
3i	nujol	3390 3240	3060	1650 1620	1565
3k	nujol	3270	3080	1640 1615	1560

#### 2.1.4. N-Benzyl-N'-[2-(N-benzyl-N,N-dimethylammonio)ethyl]-maleic diamide chloride (5c)

Solution of maleic diamide **3l** (6.88 g, 25 mmol) and benzyl chloride (3.0 ml, 25 mmol) in acetonitrile (20 ml) was kept at room temperature for two days and then refluxed for 1.5 h, and left at room temperature for one day. The solvent was distilled off *in vacuo*. The residue was triturated with dry ether to yield white-off powder of **5c** (6.25 g, 61%), (Tables 4–6).

#### 2.1.5. N-Dodecyl-N'-[2-(N,N,N-trimethylammonio)ethyl]-maleic diamide 4-methyl benzene sulphonate (5d)

Solution of maleic diamide **3e** (3.1 g, 13.1 mmol) and methyl 4-methyl benzene sulphonate (2.4 g,

13.1 mmol) in acetonitrile (20 ml) was kept at room temperature for seven days. The solvent was distilled off *in vacuo*. The residue was carefully ground with dry ether to yield, after drying *in vacuo*, white-off powder of **5d** (5.8 g, 82%) (Tables 4–6).

#### 2.1.6. N-Benzyl-N'-[2-(N,N,N-trimethylammonio)ethyl]-maleic diamide 4-methyl benzene sulphonate (5e)

This compound was prepared in a similar way as **5d**.

#### 2.1.7. N-Dodecyl-N'-[2-(N,N-dimethyl-N-(3-sulfo-propyl) ammonio)ethyl]-maleic diamide (7a)

Solution of diamide isoimide **3e** (1.0 g, 2.8 mmol) and 1,3-propane sultone (0.3 g, 2.8 mmol) in acetonitrile (8 ml) was refluxed for 2 h, cooled and kept at  $-5^\circ\text{C}$  for 24 h. A precipitate of **7a** was obtained (1.1 g, 81%). The compound **7b** was obtained in a similar way (Tables 4–6).

The other reactive surfactant (dodecylmaleamide), was prepared from maleic anhydride and linear C12 primary amine, according to [9].

## 2.2. Other materials

Most of the compounds used in the polymerization were commercial products (Aldrich) used as received. The monomers, styrene and butyl acrylate were distilled under vacuum and stored, before use, under nitrogen atmosphere. Non-reactive surfactants were either sodium dodecyl sulphate (SDS) or cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The initiators were either potassium persulphate (KPS) or the cationic 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (AIBA).

## 2.3. Colloidal properties of the surfactants

The critical micellar concentrations (CMC) were determined from surface tension measurements by the

Table 4  
Characterisation of alkylated dimethylaminoethyl maleic diamides (5, 7)

Compound	Yield (%)	m.p. ( $^\circ\text{C}$ )	Found (%)			Formula	Calc. (%)		
			C	H	N		C	H	N
5a	62*	108–110	62.00	10.59	9.95	$\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$	64.23	10.31	9.77
5b	68*	oil	61.10	7.20	12.06	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$	61.44	7.45	11.94
5c	61*	176–177	65.93	7.28	10.56	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$	65.74	7.02	10.45
5d	82*	230–232	61.41	9.17	7.87	$\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	61.68	9.01	7.99
5e	70**	90–91	59.15	6.73	9.13	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	59.04	6.53	9.39
7a	81*	220–222	58.45	9.41	8.62	$\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	58.07	9.54	8.83
7b	82**	148–150	54.61	7.14	10.43	$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	54.39	6.85	10.57

Notes: \* in acetonitrile solution, at reflux temperature during 2 h; \*\* in dry diethyl ether solution at room temperature during 24 h.

Table 5  
NMR spectroscopic characteristics of maleic diamides with quaternary ammonium groups (5, 7)

Compound	Solvent	$^{13}\text{C}$ NMR, $\delta$ (ppm)				$^1\text{H}$ NMR, $\delta$ (ppm)	
		$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{CONH}-\text{C}$	$\text{CH}_2-\text{N}^+$	$\text{HC}=\text{CH}$	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_n$
5a	$\text{CD}_3\text{OD}$	168.84	133.18	40.58	63.03	6.18 (s)	3.09 (s)
		166.62	131.76	34.39			
5b	$\text{CD}_3\text{OD}$	168.81	133.44	44.29	63.05	6.28 (s)	3.10 (s)
		166.62	131.55	34.40			
5c	$\text{CD}_3\text{OD}$	168.96	133.67	44.17	63.67	6.29 (s)	3.07 (s)
		166.55	131.29	34.52			
5d	$\text{CD}_3\text{OD}$	168.75	133.10	40.56	65.64	6.21 (s)	3.18 (s)
		166.60	131.80	34.71			
5e	$d_6$ -DMSO	165.67	132.48	42.18	63.60	6.23 (s)	3.09 (s)
		164.22	129.99	33.05			
7a	$\text{CD}_3\text{OD}$	168.72	133.02	40.59	64.41	6.23	3.17 (s)
		166.65	131.94	34.39	63.18	6.20	
7b	$\text{CD}_3\text{OD}$	168.81	133.40	44.17	64.41	6.28 (s)	3.14 (s)
		166.68	131.58	34.40	63.16		

Table 6  
IR spectroscopic characteristics of maleic diamides with quaternary ammonium groups (5, 7)

Compound	Solvent	IRS. $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			
		N-H	=C-H	amide I	amide II
5a	$\text{CHCl}_3$	3220	3030	1650	1550
				1620	
5b	$\text{CHCl}_3$	3280	3030	1670	1560
				1630	
5c	$\text{CHCl}_3$	3220	3030	1660	1545
				1630	
5d	nujol	3240	3040	1670	1560
				1620	
5e	$\text{CHCl}_3$	3270	3030	1655	1545
				1625	
7a	nujol	3250	3040	1645	1555

Wilhelmy plate method, using a KRUSS K 12 processor tensiometer.

#### 2.4. Styrene batch polymerization

In a typical experiment, the polymerization was performed under nitrogen atmosphere at 70 °C in a glass reactor equipped with a stirrer rotating at 315 rpm. The reactor was fed with water (160 g) and surfactant (0.4 g), and left for degassing for 30 min at 70 °C. Then styrene (40 g) was added, and the polymerization was started upon introduction of 0.15 g of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 5 g of water. Samples were taken at time intervals to determine the conversion by gravimetry and follow the changes in particle size. In most cases, the conversion of the monomer was completed after

5 h, and then the polymer was collected for further characterization.

#### 2.5. Core-shell latexes preparation

A seed of polystyrene latex was prepared at 70 °C, under nitrogen atmosphere, in a 1-l reactor equipped with a stirrer rotating at 250 rpm. It was fed with 900 ml of deionized water containing 1.5 g of SDS and 1 g of  $\text{NaHCO}_3$ , and 100 g of distilled styrene. The polymerization was started upon the addition of 0.75 g of KPS dissolved in 5 g of water. The conversion was completed in 20 h. The seed latex was then washed by passing two times through ion-exchange resins. The particle size of that monodisperse seed latex was 98 nm.

A similar seed with a particle diameter of 87 nm was prepared using the cationic surfactant CTAB and the cationic initiator AIBA.

About 0.5 g of surfmer dissolved in 75 g of deionized water at 70 °C were introduced in the reactor of 250 ml. 50 g of the seed latex was added. After degassing under nitrogen, 2 g of a mixture of styrene and butyl acrylate was added and the system was left overnight at room temperature. After that swelling step, a solution of surfmer and initiator was added, and the temperature allowed to reach 70 °C, and the polymerization was started by simultaneous addition of the monomer mixture ( $2.4 \text{ ml min}^{-1}$ ) and a solution of the remaining surfactant with 0.15 g of initiator. The addition was completed after 5 h. and then another portion of initiator was added and the polymerization was completed after 8 to 20 h. The amount of monomers

added is calculated so that the targeted final size is 150 nm. Aliquot samples were taken from time to time in order to follow the process, and the conversion was determined by gravimetry.

At the end of the polymerization, the surface tension of the latex was measured, using the same equipment as that for the CMC analysis of the surfactants.

## 2.6. Polymer characterization

The amount of coagulum was determined upon filtration of the latex using a sintered glass filter, and after washing the reactor with tetrahydrofuran (THF); both the THF solution and the product collected on the filter were dried and the sum of the solids was taken as the amount of coagulum.

Particle-size measurements were carried out by dynamic light scattering with Autosizer LO-C (Malvern Instrument) giving the average size and the particle size distribution. In a few cases, TEM micrographs were also used.

Molecular weights were measured by Size Exclusion Chromatography (SEC), using a Waters instrument, Porapack gel filled columns, and polystyrene calibration standards.

## 2.7. Latex stability tests

The latexes were tested for their stability versus addition of electrolytes, addition of ethanol and versus freeze-thawing cycles.

To 1 g of latex, 1 g of 0.1 M NaCl solution was added. Flocculation was observed immediately if a higher concentration of salt was used.

The ethanol test consists in adding to a volume of latex an equal volume of ethanol, allowing desorbing the organic species not firmly adsorbed or anchored onto the surface of the particles. After this treatment, the latex is diluted and the particle size is measured, except if flocculation was observed.

For a freeze-thawing test, a small amount of latex (1–2 ml) was kept at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  for one day, and after another day at room temperature the flocculation was observed, and, if not, the particle size was measured and compared with the initial particle size of the latex.

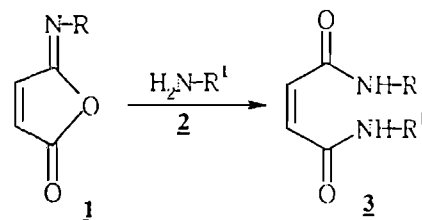
## 3. Results and discussion

### 3.1. Surfactants synthesis

Maleic isoimides (MII, **1**) are highly reactive intermediates in syntheses of various maleic acid derivatives.

Reactions of MII (**1**) with nucleophilic reagents – amines or amino alcohols (**2**) would allow preparing a set of corresponding maleic diamides (MD, **3**) with highly hydrophilic substituents at one of the amide groups. MII (**1**) with hydrophobic substituents at nitrogen atom were used (Scheme 1) in order to introduce hydrophobic part at the second amide group in the planned surfmers – MD (**3**). These MD (**3**) represent a new group of potential surfmers with variable hydrophobic/hydrophilic balance caused by different substituents at both nitrogen atoms. They are very much more resistant against hydrolysis by comparison with earlier described surfmers – maleic acid diesters in alkaline media –, which is essential for copolymerization reactions.

Reactions of MII with amines were carried out in polar solvents, best of all DMFA or dichloromethane. Low reaction temperatures ( $-0\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) are necessary to avoid undesirable side reactions (addition to the C=C double bond, isomerization into fumaric acid derivatives, etc.). Usually amines are added to maleisoimides (**1**) solutions, but amines also can be generated in situ from their salts, as it is demonstrated in case of preparation of an amino sugar derivative (**3f**) from its salt.



- a)  $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$        $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- b)  $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$        $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
- c)  $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$        $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- d)  $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$        $\text{R}^1 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$
- e)  $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$        $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
- f)  $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$        $\text{R}^1 = 2\text{-deoxy-2-D-glucosyl}$
- g)  $\text{R} = \text{neo-C}_5\text{H}_{11}$        $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- h)  $\text{R} = \text{sec-C}_4\text{H}_9$        $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- i)  $\text{R} = \text{tert-C}_4\text{H}_9$        $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- k)  $\text{R} = \text{p-ClC}_6\text{H}_4$        $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- l)  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$        $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Scheme 1

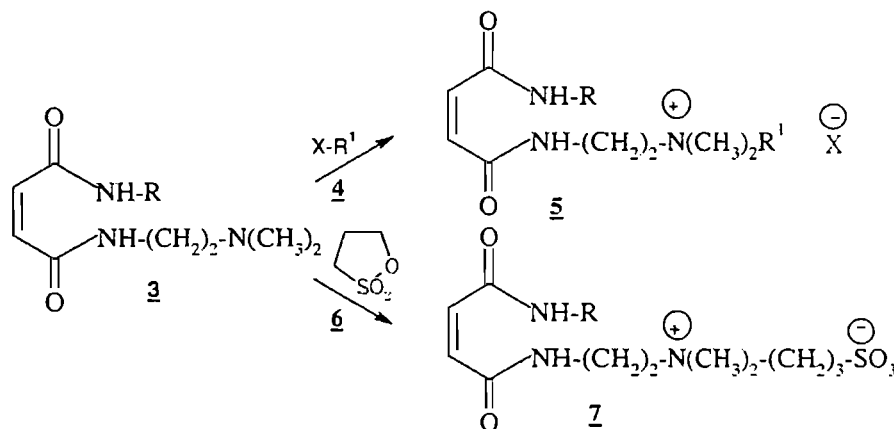
The obtained MD (3) have particular structure – both their hydrophilic NH groups are placed next to polymerizable C=C double bond. It means that the C=C double bond might be placed on phase surface or even in water phase during the exploitation in polymerization of these surfmers. Albeit yields of MD (3) are variable (30–90 %), the method seems to be among the best ones for large-scale preparation of maleic surfmers, mainly due to higher stability of starting materials (MII) by comparison with other activated forms of HA. Conditions of synthesis and characteristics of the obtained MD are collected in Table 1.

Structures of synthesized MD (3) were confirmed by their NMR and IR spectra. Signals of protons at the C=C double bond ( $\delta \sim 6.0\text{--}6.2$ ), amide NH protons ( $\delta \sim 8.3\text{--}9.5$ ), and those of CH<sub>2</sub>-N groups ( $\delta \sim 3.1\text{--}3.4$  ppm) differ substantially from the starting materials (isoimides, 1). Coupling constants of protons at the C=C double bond ( $J = 8\text{--}12$  Hz) confirm the fact that isomerization to the corresponding fumaric derivatives has not taken place during their synthesis, provided that reactions (Scheme 2) were performed on sufficient cooling. In <sup>13</sup>C NMR spectra of MD (3), the most

characteristic resonance signals are those of carbon atoms in C=C double bond (131–134 ppm) and C=O groups (164–168 ppm). IR spectra of diamides (3) have the most characteristic intensive absorption bands at 1615–1670 (amide I), 1540–1560 (amide II), 3250–3310 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ) and 3060–3080 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) cm<sup>-1</sup>. Spectral characteristics of the MD are summarized in Tables 2 and 3.

Investigated MD (3) contain short-chain alkyl groups (R<sup>1</sup> in 3) with increased hydrophilicity, due to the presence of extra hydroxyl-, ether- or amino-groups in R<sup>1</sup>. Selection of the right group allows obtaining predictable balance between hydrophobic and hydrophilic part of the surfmer molecule, which, in turn, influences total surface activity of the surfmer.

Further increase of the hydrophilicity of some MD (3) was achieved by N-alkylation of MD, provided that they contain external amino group (3e, 3i). Alkylation with alkyl halides or sulphonates (4) leads to the corresponding ammonium salts (5) – cationic surfmers –, while alkylation with 1,3-propane sultone (6) allows preparing aminosulfonic acids – zwitterionic surfmers (7). All alkylation reactions proceed in polar aprotic



- |                                                       |                                                                |                                                                     |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 5a) R = C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>               | R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>           | X = Cl                                                              |
| 5b) R = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>           | X = Cl                                                              |
| 5c) R = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | X = Cl                                                              |
| 5d) R = C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>               | R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub>                               | X = p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> |
| 5e) R = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub>                               | X = p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> |
| 7a) R = C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>               |                                                                |                                                                     |
| 7b) R = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |                                                                |                                                                     |

Scheme 2

solvents at 20...80 °C, and yields of the mentioned ammonium salts (5, 7) are high enough for preparation of these surfactants in preparative scale (Table 4).

Once more, prepared ionic surfactants (5, 7) were characterized by NMR and IR spectra. Apart from resonance signals of parent molecule protons (at C=C double bond, of the group NH-CH<sub>2</sub>-, etc.), <sup>1</sup>H NMR spectra of the ammonium salts (5) contain characteristic triplet of CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NR<sub>3</sub> group at ~3.4 ppm, but zwitterionic derivatives (7) – signals at ~3.2 and ~2.9 ppm of protons next to N and S correspondingly in ≡N<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> group. <sup>13</sup>C NMR spectra of 5 and 7 apart from resonance signals of C atoms in double bonds have other characteristic signals of C atoms next to quaternary ammonium groups (~65 ppm). IR spectra of the compounds (5) and (7) have strong characteristic absorption bands of amide groups at 1620–1670 (amide I), 1545–1560 (amide II) cm<sup>-1</sup>, as well as those of N-H bonds at 3220–3270 and =C-H bonds at 3030–3040 cm<sup>-1</sup>. Unfortunately, it is not easy to find something particular for the introduced hydrophilic groups of 5 and 7 in these spectra. The most characteristic spectral data of these ionic surfmers are collected in Tables 5 and 6.

All examined maleic diamides (3, 5, 7) are efficient surfactants indeed, and they also contain activated (by two amide groups) polymerizable C=C double bonds.

### 3.2. Colloidal properties

The CMC of the three classes of surfmers are reported in Table 7, together with the values of the surface tension at the CMC. The values of these CMC are rather small, in between 1 and 10 × 10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>. Such values are in the range of common non-ionic surfactants, but they indicate a rather poor hydrophilicity of the molecules, possibly because the hydrophilic moieties are rather short. However, the surface tension values at the CMC, in between 25 and 50 mN m<sup>-1</sup> indicate rather good surface activity.

Table 7  
Colloidal properties of maleic diamide surfmers

Surfmer	CMC (μmol l <sup>-1</sup> )	CMC (mg l <sup>-1</sup> )	T (°C)	γ at CMC (mN m <sup>-1</sup> )
3d	82	27.8	22	28.7
3c	44	14.3	21	48.2
3g	93	41	21	36.1
7a	150	70.5	21	30.5
5a	86	37	22	32.7
5d	180	99	22	44.7

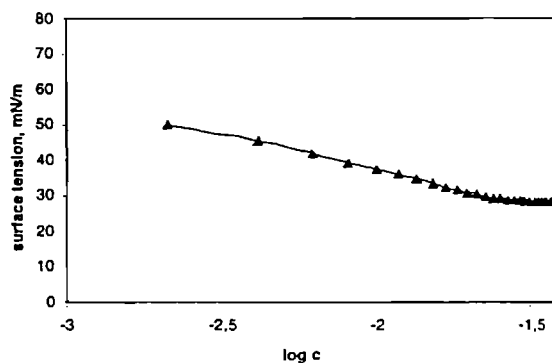


Fig. 1. Surface tension versus log *c*, for water solutions of the non-ionic diamide surfmer 3d at 22.5 °C.

An example of determination of the CMC is shown in Fig. 1.

### 3.3. Batch emulsion polymerization of styrene

When applied in batch emulsion polymerization of styrene, the non-ionic surfmers used alone without co-surfactant are unable to cause high conversion of the monomer in small polymer particles. In fact, they are not able to provide a successful nucleation step in the polymerization process. So it is needed to associate with them an anionic surfactant such as SDS. As soon as the surfactant system does include SDS, very good results can be obtained: high conversion in a rather limited time, with a narrow population of small particles and very little amount of coagulum. Most of the surfactants remain attached or at least strongly adsorbed onto the particle surface, as shown by the measurement of the surface tension of the final latex, close to the value of pure water. The replacement of SDS with the reactive anionic surfactant HA12 gives the same result. High molecular weight was obtained with a broad distribution, as usual in emulsion polymerization. These data are reported in Table 8, while a few conversion curves are shown in Fig. 2.

Further data about the cationic surfactants (5) and the zwitterionic surfmers (7) are also reported in Table 8. In these cases, the ionic nature of the surfactants allows to obtain an efficient nucleation, so that there is no need for a co-surfactant. However, with the compounds 5e and 7b, poor polymerization yields are obtained. The larger particle sizes are an indication that the nucleation is less efficient, but it seems that the main cause of these poor results has to be found in the benzylic structure of the hydrophobic part. It is well known that the benzylic

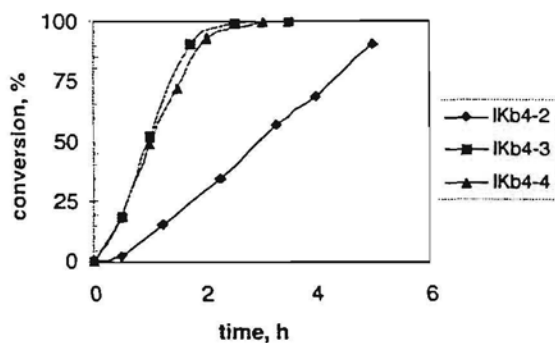


Fig. 2. Conversion versus time for batch emulsion polymerization of styrene, using the non-ionic diamide surfmer 3d alone (IKb4-2) or together with SDS (IKb4-3) or HA12 (IKb4-4) as anionic co-surfactants at 70 °C.

groups are very sensitive, in radical polymerization to transfer reactions, leading to delocalized radicals (in the benzene ring) with low reactivity [13]. Otherwise, when the hydrophobic part is an alkyl group, as in the case of the previous non-ionic surfmers, the results of the polymerization are very good, chiefly in the case of the cationic surfmers, leading to even smaller particle sizes. However the molecular weights are very small in the case of the cationic surfmers, most probably due to the counterions. The zwitterionic compound 7a leads to somewhat slower polymerization with larger par-

ticle size, but again with high molecular weight and usual polydispersity.

### 3.4. Core-shell semi-batch seeded polymerization

A smaller number of surfmers with only alkyl hydrophobic moiety were engaged in a seeded semi-batch copolymerization. The corresponding results are reported in Table 9.

In all cases, monodisperse particles with convenient sizes have been obtained. The conversion is almost complete, with very small amounts of flock. At the end of the polymerization, it remains a significant amount of surface active compounds. This feature may be surprising, because the conversions reach high values in all cases. Most probably, because the reactivity of styrene is somewhat higher than that of butyl acrylate. The very surface of the particles is composed chiefly of butyl acrylate units, which have adsorption properties quite different from polystyrene. This remark involves idea that the contribution of the grafting of the surfmer units should be limited as compared to the adsorption of these surfmers. Such behaviour was already observed in the case of surfmers derived from maleic hemiesters [7]. Again, the molecular weights measured in the case of the cationic surfmers are much lower and polydisperse than of other polymers.

Table 8

Batch emulsion polymerization of styrene (surfactant: 0.3 g, co-surfactant: 0.1 g, styrene/water: 20%,  $T = 70$  °C, KPS: 0.15 g)

Surfactant	Co-surfactant	$D$ (N m)	PDI	Conv. (%)	Coag. (%)	$\gamma$ (mN m <sup>-1</sup> )	time (min)	$M_n$ ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n$
3d	SDS	215	0.05	90.5	2.4	72.3	300	275	3.7
3d	SDS	140	0.06	100	1.8	74	210		
3d	HA12	141	0.08	100	1.4	72.8	180	352	3.2
3c	SDS	179	0.06	100	2.2	73.6	240	723	5.1
3c	SDS	128	0.07	94.5	0.9	74.7	210	1318	4.2
3g	SDS	82	0.08	100	1.8	73.3	180	259	4.7
5d	–	95	0.04	99.7	1.6	72.6	170	8.8	17.4
5e	–	178	0.37	7.6	300	5.6	24.6		
5a	–	88	0.06	99.7	1.3	73.6	180		
7a	–	199	0.05	99.9	1.8	73.8	270	200	3.8
7b	–	>400	1.0	25	390				

Table 9

Seeded semi-batch emulsion copolymerization of a 1:1 mixture of styrene and butyl acrylate

Surfmer	$D$ (N m)	PDI	Conv. (%)	Coag. (%)	Surface tension (mN m <sup>-1</sup> )	$M_n$ ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n$
3d	152	0.04	97.8	0.8	64.9	198	4.1
3c	149	0.04	94.7	2.1	64.7	140	4.8
5d	175	0.06	95.9	1.3	60.1	16.7	23.8
5a	170	0.05	97.9	1.6	60.1	9.7	43
7a	149	0.05	99.3	0	65.1	161	4.6

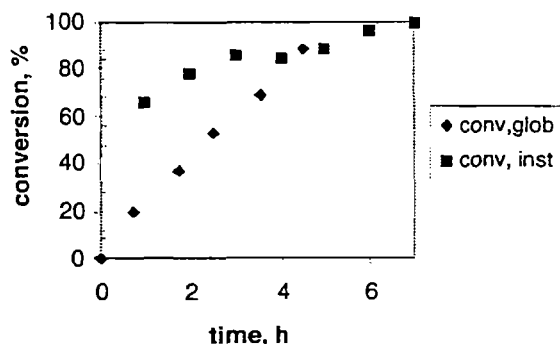


Fig. 3. Core-shell seeded emulsion copolymerization of styrene/butylacrylate (1:1) using the zwitterionic surfmer 7a: conversions at 70 °C (instantaneous and global) versus time.

Fig. 3 shows an example of conversion curves (both instantaneous and global) in the semi-batch copolymerization process.

### 3.5. Latex stability

All the latexes remain stable upon addition of 0.1 N solutions of NaCl, but flocculate if higher concentrations of electrolytes are used. They also resist to the addition of ethanol. However freeze-thawing tests cause flocculation in all cases. In our previous work [9], using derivatives of hemiamides, similar results were obtained, except in one case in which a zwitterionic surfmer was shown to pass successfully the freeze-thawing test.

## 4. Conclusion

A series of polymerizable surfactants derived from the reaction of maleic isoimides containing a hydrophobic group (alkyl or benzyl) have been prepared. Maleic isoimides can be regarded as activated forms of maleic acid hemiamides useful for conversion of the last into maleic diamides – polymerizable surfactants (surfmers). Application of amines with different hydrophilicity allows varying the ratio between hydrophilic and hydrophobic parts of the surfmers. Hydrophilicity of maleic diamides can be further amplified by alkylation of external amino groups of the aminoalkyl diamides with alkyl halides, alkyl tosylates or 1,3-propane sulfone. They belong to the classes of non-ionic, cationic or zwitterionic surfactants. Selection of them is determined by their colloidal properties, in view to be engaged in emulsion polymerization experiments. Their CMC is within the usual range of many usual surfac-

tants. When the hydrophobic group is a long-chain alkyl group, good results are obtained, as well in batch polymerization of styrene, as in core-shell-seeded semi-batch copolymerization of styrene and butyl acrylate. Almost complete conversions are obtained in convenient times (few hours), with production of rather monodisperse particles of diameter in the range 80–200 nm, and very few, if any, coagulum. In batch polymerization of styrene, all the surfmers are either grafted or strongly adsorbed onto the particle surface. This adsorption is somewhat more limited in the case of core-shell copolymers, because the very surface of the corresponding particles is believed to include chiefly butyl acrylate units. The resistance of all these latexes to the main stability tests is rather disappointing.

## Acknowledgements

This work was supported chiefly by the European Commission (Contract BRPR CT 97 0525). Some help was also given also by the French Ministry of Foreign Affairs (Embassy of France in Latvia).

## References

- [1] A. Guyot, K. Tauer, *Adv. Polymer Sci.* 111 (1994) 43.
- [2] A. Guyot, in: K. Holmberg (Ed.), *Novel Surfactants*, Surface Science Series, vol. 74, Marcel Dekker, New York, 1998, chap. 10, p. 301.
- [3] A. Guyot, K. Tauer, in: J. Texter (Ed.), *Reactions and Synthesis in Surfactants Systems*, Surface Science Series, vol. 100, Marcel Dekker, New York, 2001, chap. 28, p. 547.
- [4] H.A.S. Schoonbrood, J.M. Asua, *Macromolecules* 30 (1997) 6034.
- [5] T. Hamaide, A. Zicmanis, C. Monnet, A. Guyot, *Polym. Bull.* 33 (1994) 133.
- [6] A. Zicmanis, T. Hamaide, C. Graillat, C. Monnet, S. Abele, A. Guyot, *Colloid Polym. Sci.* 275 (1997) 1.
- [7] S. Abele, M. Sjöberg, T. Hamaide, A. Zicmanis, A. Guyot, *Langmuir* 13 (1997) 176.
- [8] S. Abele, A. Zicmanis, C. Graillat, C. Monnet, A. Guyot, *Langmuir* 1 (1999) 1033.
- [9] S. Abele, A. Zicmanis, C. Graillat, A. Guyot, *Langmuir* 15 (1999) 1045.
- [10] S. Abele, A. Zicmanis, C. Graillat, A. Guyot, *Polym. Adv. Technol.* 10 (1999) 1.
- [11] A. Guyot, A. Zicmanis, in: D. Karsa (Ed.), *Surfactants in Polymers, Coatings, Inks and Adhesives*, Applied Surfactants Series, vol. 1, Blackwell Publishing, UK/CRC Press, USA, 2003, p. 72.
- [12] A. Zicmanis, I. Klimenkova, P. Mekss, A. Guyot, *Latv. J. Chem.* 3 (2003) 281.
- [13] T. Hamaide, A. Revillon, A. Guyot, *Eur. Polym. J.* 23 (1987) 787.

*J. Kviēsis, P. Mekšs, A. Zicmanis,  
I. Klimenkovs, J. Leicunaite, J. Amelina*

**STUDY OF MALEIC DIAMIDE SORPTION  
IN CONDITIONS OF THE REVERSE-PHASE HIGH-  
PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY**

*University of Latvia*

Surface-active substances (SAS) capable to polymerize are of interest due to their ability to bind covalently with the particles of dispersed phase. Such a binding is realized easily at copolymerization of vinyl and acryl monomers with surfactants containing C=C double bonds capable to polymerization. Added surfactants cause the increase of the surface tension between the particles of polymer and solvent and form emulsions stable to influence of the polymerization medium — of temperature, acidic and basic solutions, etc. From such a point of view, maleic acid derivatives — diamides and amidesters — seem to be perspective SAS. These derivatives are produced using the corresponding maleic isoimides which can be considered as an activated form of hemiamides containing different substituents at the nitrogen atom [1, 2]. So elaboration of analytical methods are of current interest along with synthesis of the above compounds. One of the most perspective analytical methods is high-performance liquid chromatography (HPLC). The study of HPLC behavior of recently synthesized compounds belonging to the mentioned class is not carried out till now. In [3, 4] the conditions of chromatographic analysis of simple maleic acid derivatives are considered and similar compounds are analyzed on functional groups [5].

The classical surfactants possess a diphilic nature: one part of the molecule consists of hydrophobic and non-polar alkyl groups, the other — of polar functional groups. Such compounds are better chromatographed in the reverse-phase system applying silica with chemically bonded alkyl groups as the sorbent. It is worth to mention that the molecules of investigated SAS also contain chemically bonded alkyl groups. Separation of the adsorbed compounds under the HPLC conditions is possible if their hydrophobic activity is different.

The present work concerns determination of sorption characteristics and general regularities of maleic diamides in which molecules one nitrogen atom is bonded to a polar group, but the other — to a non-polar alkyl group. Measurements of sorption characteristics have been performed using Nova-Pak C18 and Nucleosil 100-5 C18 columns that contain octadecylsilica, and aqueous solutions of methanol, acetonitrile and tetrahydrofuran of various concentrations have been used as the mobile phases.

**EXPERIMENTAL**

Chromatographic analyses have been performed on the liquid chromatograph *Yanaco L 20002L* including the pump PN-101, manual sample introduction system *Rheodyne* (dosage loop volume 100  $\mu$ l) and detector — UV/VIS spectrometer UV-123. Isocratic elution system was used. Measurements were performed using the *Yanaco* data handling system System-1000 with YR-201



recorder. The reverse-phase column Nova-Pak C18 (4.6×150mm) loaded with octadecylsilica (particle diameter 5µm) was used.

The analogous measurements were made applying a reverse-phase column Nucleosil 100-5 C18 (4.0×125 mm) with the equipment described in [6].

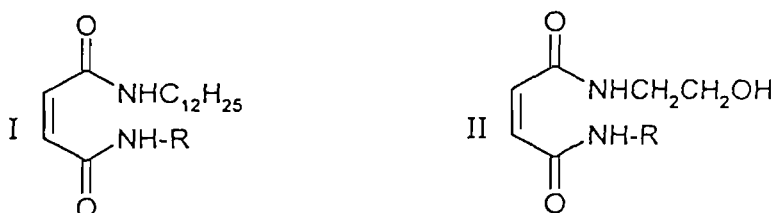
Chromatographically pure solvents: methanol, acetonitrile, tetrahydrofuran and water solutions of them (concentration range 50—90%) were used as mobile phases. Degasification was realized using an ultrasound bath SOLUX. The chromatographic bands were detected with an UV detector at wavelength of 254.0±0.1 nm, mobile phase flow rate was 1.00±0.05 ml/min through the Nucleosil C18 column and 0.50±0.05 ml/min through the Nova-Pak C18 column. Sample volume was 10 µl (concentration of sorbate solution in the mobile phase amounted to 0.1—1.0% by mass). The maximum error for retention time determination did not exceed ±0.1 min, that for capacity factor ±0.05. Capacity factors  $k'$  were calculated according to the formula:

$$k' = (t_R - t_0) / t_0,$$

where  $t_R$  stands for retention time of the analyte,  $t_0$  — retention time of non-sorbing compound ( $\text{KNO}_3$ ).

## RESULTS AND DISCUSSION

All compounds (formulas see below) were synthesized in the Latvian University and their composition was confirmed by the  $\text{H}^1$  NMR spectroscopy [7].



I R 1  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; 2  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; 3  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ; 4  $-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ; 5  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ;  
6  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ ;

II R 7  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ; 8  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

Capacity factors of the investigated substances obtained using the mobile phase of different composition are presented in Tables 1, 2, 4. Their values indicate that large values of  $k'$  are characteristic of the most of the studied compounds if the methanol concentration in the mobile phase falls under 80%. The interval of  $10 > k' > 1$  is optimal for analytical purposes and this is why the mobile phase containing high per cent of organic additive is necessary for elution of the studied sorbates. The elution order of compounds from the Nova-Pak C18 column with aqueous methanol solution does not depend on the composition of the mobile phase; considerable changes of it are observed only if the water content in the mobile phase is small, particularly in the case of diamides 7 and 4. The maximum  $k'$  values are characteristic of diamide 5 that contains highly hydrophobic substituents — dodecyl and benzyl groups — due to interaction of adsorbate molecules with non-polar adsorbent. When hydrophobic carbon chain  $\text{C}_{12}$  is replaced by hydroxyethyl group, retention time decreases jumpwise evidently due to intensification of interaction with molecules of the eluent. This is why diamides containing more polar and less or non-polar substituents possess small  $k'$  values. If  $\text{CH}_3\text{OH}$  content exceeds 80%, in the series of dodecyl-diamides the sorbate 4 is eluted first. It contains three hydroxyl groups and is less hydrophobic by comparison with the other substances. Surface activity of maleic diamide salts could be larger than that of maleic diamides themselves because they contain non-polar as well as very polar groups. Possibly this is the reason why diamide salt 6 is eluted from the column before compound 4.

Table 1

Capacity factors  $k'$  of maleic diamides, measured on columns with Nova-Pak C18 (A) and Nucleosil 100-5 C18 (B); mobile phase — methanol–water solutions

Sorbate	Content of methanol in mobile phase, $\varphi$ (% vol.)									
	50		60		70		80		90	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	–	–	77.8	20.9	7.38	4.79	4.08	1.91	1.75	1.00
2	–	–	37.4	18.2	7.54	6.31	4.57	2.19	1.76	1.10
3	–	–	145.0	36.3	31.00	10.70	6.16	2.51	2.35	1.00
4	–	–	31.6	12.3	10.90	5.13	3.07	4.11	1.46	2.29
5	–	–	–	–	88.10	21.40	25.30	4.57	3.47	3.89
6	–	49.0	30.3	14.5	3.88	5.50	2.31	2.45	1.36	1.86
7	1.83	1.66	1.02	1.10	0.68	1.00	0.29	0.85	0.27	0.66
8	1.29	1.02	0.35	0.65	0.32	0.62	0.16	0.54	0.25	0.51

Table 2

Capacity factors  $k'$ , measured on column with Nucleosil 100-5 C18, and acetonitrile–water solutions as mobile phases

Sorbate	Content of acetonitrile in mobile phase, $\varphi$ (% vol.)								
	40	45	50	55	60	70	80	90	
1	20.0	12.0	6.46	5.89	4.07	2.88	2.75	2.29	
2	27.5	13.8	10.0	6.61	4.17	3.31	2.63	1.66	
3	28.8	25.7	15.1	11.80	6.76	3.98	2.69	1.95	
4	11.0	6.61	4.79	3.63	2.51	1.95	1.74	1.66	
5	63.1	39.8	43.7	26.30	13.50	6.46	5.01	2.19	
6	10.0	5.25	3.89	3.24	2.57	2.40	2.04	1.58	
7	1.15	1.15	0.95	0.89	0.83	0.81	0.65	0.63	
8	0.79	0.74	0.72	0.72	0.72	0.71	0.69	0.60	

Similar behavior of diamides is observed with the Nucleosil 100-5 C18 column in  $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ . The mentioned order of elution of compounds is preserved when  $\text{CH}_3\text{CN}$  concentration is 55% and higher. Yet at 90% content of  $\text{CH}_3\text{CN}$  compound 4 is eluted after compound 8, possibly due to the longer alkyl group that causes stronger interactions with the hydrophobic part of the sorbent. In this concentration range, the maximum retention time is characteristic of dodecyldiamide 1 followed by diamides 5, 3 and 4, 2.

The observed linear relations (see Fig. 1) between  $\lg k'$  and  $\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{CN}}$  (volume fraction) and their slopes indicate very different sorption of analytes in the organic (hydrophobic) part of stationary phase. The  $\lg k'$  values tend to decrease linearly along with the increase of content of organic additive in the mobile phase at  $\varphi = 40$ –100% for maleic diamides 1, 2, 4, and 6, and this fact indicates the decrease of interactions with bonded organic phase of the sorbent. Capacity factors of compound 7 and particularly 8 do not depend on the concentration of organic additive in the mobile phase, in contrast with capacity factors of other compounds. Such a behavior of compounds 7 and 8 allows us to assume that at  $\varphi_{\text{CH}_3\text{CN}} > 70\%$  these substances are sorbed equally poorly regard-

less on  $\text{CH}_3\text{CN}$  concentration in the mobile phase, consequently they behave in a different way than usually in conditions of HPLC.

Maleic diamide existing in the form of salt (6) is sorbed more difficultly in the organic (hydrophobic) part of sorbent when acetonitrile is used as organic additive. It seems that a buffer solution could be used for analysis of such maleic diamides.

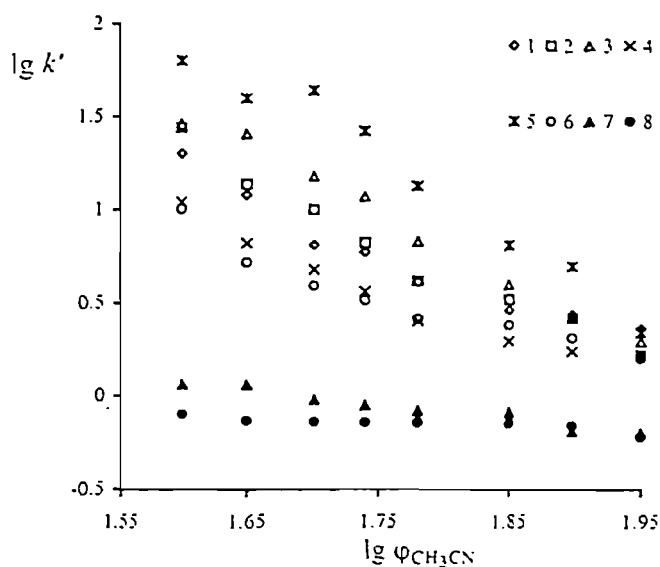


Fig. 1. Dependence of capacity factors ( $\lg k'$ ) on content of acetonitrile ( $\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{CN}}$ ) for investigated derivatives of diamides of maleic acid. Maleic dodecyl diamides: 1 — 2-hydroxyethyl, 2 — 2-(2'-hydroxyethoxy)ethyl, 3 — 2-methoxyethyl, 4 — tris(hydroxymethyl)methyl, 5 — benzyl, 6 — 2-[N,N-dimethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonio]ethyl; maleic 2-hydroxyethyl diamides: 7 — *p*-chlorophenyl, 8 — *sec*-butyl

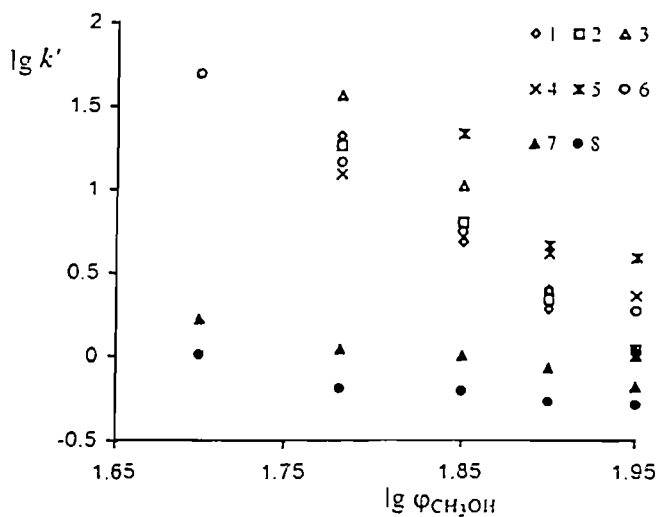


Fig. 2. Dependence of capacity factors ( $\lg k'$ ) on concentration of methanol ( $\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ) in mobile phase for investigated derivatives of maleic acid. Maleic dodecyl diamides: 1 — 2-hydroxyethyl, 2 — 2-(2'-hydroxyethoxy)ethyl, 3 — 2-methoxyethyl, 4 — tris(hydroxymethyl)methyl, 5 — benzyl, 6 — 2-[N,N-dimethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonio]ethyl; maleic 2-hydroxyethyl diamides: 7 — *p*-chlorophenyl, 8 — *sec*-butyl

With Nucleosil 100-5 C18 column and system *methanol-water* as a mobile phase the retention pattern is different, and the capacity factor values are reduced, in the case of diamides 1—4 in particular. Values of  $\lg k'$  decrease most rapidly in the case of diamides 2 and 6, in turn the least slope of the

relation graph is characteristic of compounds 7 and 8 (Fig. 2). The obtained results show that with mobile phases containing acetonitrile as well as methanol, maleic diamides containing longer alkyl chains fit better to relation usually observed in conditions of reverse-phase chromatography. Linear correlation coefficients and coefficients of linear equation  $\lg k' = a \varphi + b$  depending on acetonitrile and methanol content in the mobile phase are arranged in Table 3.

Table 3

Characteristics of linear equation  $\lg k' = a \varphi + b$ , determined on column with Nucleosil 100-5 C18 and solutions of acetonitrile and methanol in water as mobile phases

Sorbate	<i>a</i>		<i>b</i>		<i>r</i> <sup>2</sup>	
	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH
1	-2.601	-7.747	5.335	15.06	0.93	0.990
2	-3.259	-7.342	6.347	14.34	0.97	0.994
3	-3.592	-9.418	7.272	18.36	0.99	0.991
4	-2.354	-3.291	4.701	6.957	0.93	0.491
5	-4.185	-7.400	8.592	14.92	0.96	0.976
6	-1.977	-5.876	4.017	11.64	0.90	0.990
7	-0.788	-1.469	1.332	2.698	0.95	0.960
8	-0.239	-1.131	0.274	1.886	0.76	0.876

When methanol is used as organic additive to the mobile phase, the *k'* values of the analyte are optimal at 60—70% methanol content. In turn, when concentration of methanol in eluent is reduced to 40—50%, *k'* values are considerably increased and this fact makes difficult the analysis of maleic diamides.

Regarding the column efficiency for analyzed compounds, the higher efficiency can be reached replacing methanol by acetonitrile. When acetonitrile is used instead of methanol and flow rate is elevated up to 1 ml/min, the *k'* values are considerably decreased and chromatographic bands are simultaneously narrowed. Methanol content of 60—70% corresponds to 50—60% of acetonitrile content.

Practically the smallest *k'* values are characteristic of diamides 7 and 8 with short substituent chains in all the mobile phases studied. Short alkyl chains enable strong interactions with the polar mobile phase. Besides, these diamides contain less hydrophobic substituents — chlorophenyl or isopropyl groups in contrast to the other analytes.

Dependence of capacity factors of maleic diamides on tetrahydrofuran content in the mobile phase (Table 4) shows that this organic additive to eluent is not convenient for analysis of maleic diamides because poorer separation of the main compound from admixtures was observed with it. When comparing the results obtained for various compounds, a relation can be observed between the capacity factor values and concentration of tetrahydrofuran in the mobile phase bearing evidence of sorption of maleic diamides in the organic (hydrophobic) part of stationary phase. Capacity factor values of diamides 2, 3, 7 decrease along with the increase of content of organic additive in eluent. Such a relation allows to assume that these analytes follow the common sorption regularities characteristic of reverse-phase HPLC also when tetrahydrofuran is used as

organic additive to the mobile phase. Exceptions are compounds 7 and 8. Their capacity factors depend on tetrahydrofuran content in the mobile phase only slightly. Maleic diamides containing hydroxy group in the side chain are sorbed better, and they follow to the reverse-phase chromatographic sorption rule — capacity factor values increase on the decrease of content of organic additive in the eluent.

Table 4

Capacity factors  $k'$ , measured on column with Nucleosil 100-5 C18 and solutions of tetrahydrofuran in water as mobile phase

Sorbate	Content of tetrahydrofuran in mobile phase, $\varphi$ (vol. %)			
	60	70	80	90
2	0.98	0.79	0.69	0.62
3	0.85	0.85	0.72	0.62
7	0.79	0.60	0.60	0.62
8	0.66	0.62	0.62	0.63

Efficiency of the Nucleosil 100-5 C18 column was studied and characterized by the theoretical plate number depending on the amount of organic additives in the mobile phase under equal conditions of chromatographic analysis (content of organic additives in eluent, temperature, flow rate). In general the  $\text{CH}_3\text{CN}$ -containing eluent provides more efficient analysis and higher theoretical plate number  $N$  (Fig. 3). In the case of analysis of diamide 6 the column theoretical plate number increases along with the increase of content of organic additive in the mobile phase. The opposite relations are observed for analyses of compounds 4 and 8: the theoretical plate number of column decreases with elevation of acetonitrile content in the eluent from 40 to 60%; it reaches the minimum value with respect to compounds 2, 4 in the concentration range  $\varphi_{\text{CH}_3\text{CN}} = 60$ —80%. For compound 8 the column efficiency does not depend on the acetonitrile volume fraction in the eluent and amounts to 900—1100 theoretical plates.

If content of organic additive in the eluent is maximal ( $\varphi_{\text{CH}_3\text{CN}} = 80$ —100%) the column efficiency with respect to compound 6 rapidly decreases (Fig. 3). The column theoretical plate number with respect to compound 3 is of minimum value at 70% content of acetonitrile in eluent. The efficiency of column decreases in the case of analysis of diamides 1, 2 with the increase of acetonitrile content in eluent (chromatographic bands are broadened).

Similar regularities are observed with methanol as additive to the eluent (Figure 4). For diamides 7 and 8 the theoretical plate number is increased only slightly with the increase of methanol content in the eluent. For compound 1 at  $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}} = 55$ —60%  $N$  remains unchanged but at  $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60$ —70% it rapidly increases and reaches the maximum value at  $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}} = 65$ —75%. In turn, for diamides 6, 1, 3, 4  $N$  reaches the maximum value at  $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60$ %.

In general the following relationship is observed: the column theoretical plate number decreases with the increase of methanol content in the mobile phase. As the theoretical plate number is characteristic of column efficiency, one can conclude that the column efficiency is maximal in the  $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$  range of 60—70%. The efficiency of the octadecylsilica column is considerably lower with

respect to maleic diamides (1000—2000 theoretical plates) than the corresponding values obtained with the test mixture (toluene, benzanilide, 4-bromoacetanilide) amounting to 10000 theoretical plates.

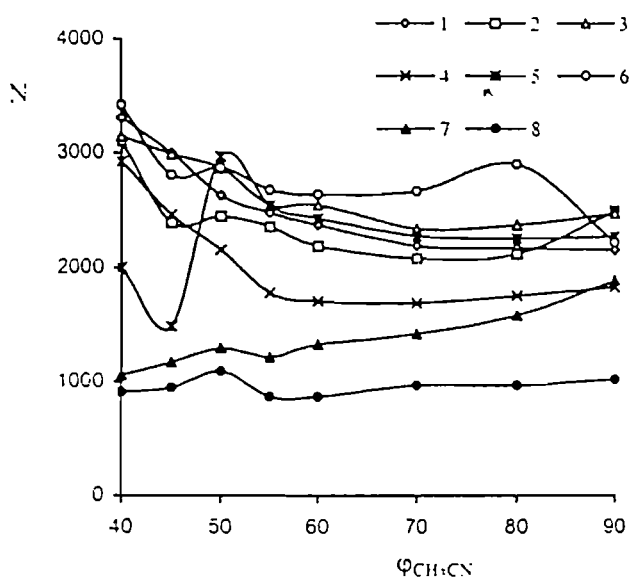


Fig. 3. Dependence of efficiency (number of theoretical plates) of column with Nucleosil 100-5 C18 on content of acetonitrile in mobile phase. Maleic dodecyl diamides: 1 — 2-hydroxyethyl, 2 — 2-(2'-hydroxyethoxy)ethyl, 3 — 2-methoxyethyl, 4 — tris(hydroxymethyl)methyl, 5 — benzyl, 6 — 2-[N,N-dimethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonio]ethyl; maleic 2-hydroxyethyl diamides: 7 — *p*-chlorophenyl, 8 — *sec*-butyl

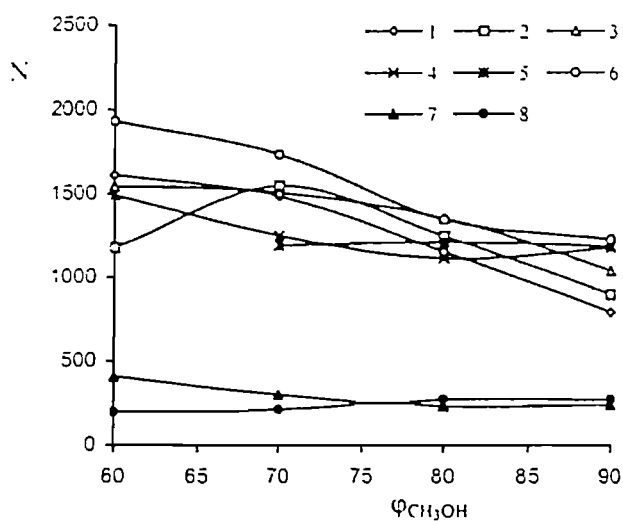


Fig. 4. Dependence of number of theoretical plates on column with Nucleosil 100-5 C18 on content of methanol in mobile phase for investigated diamides of maleic acid. Maleic dodecyl diamides: 1 — 2-hydroxyethyl, 2 — 2-(2'-hydroxyethoxy)ethyl, 3 — 2-methoxyethyl, 4 — tris(hydroxymethyl)methyl, 5 — benzyl, 6 — 2-[N,N-dimethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonio]ethyl; maleic 2-hydroxyethyl diamides: 7 — *p*-chlorophenyl, 8 — *sec*-butyl

Comparison of  $k'$  values obtained with reverse-phase columns for various maleic diamides shows that each of them is characterized by slightly differing sorption properties. This phenomenon is possibly related to the different organic phase content and various concentrations of the free silanol groups in the studied sorbents.

Conclusions. 1. Reverse-phase high-performance liquid chromatography with octadecylsilica as sorbent and water solutions of methanol and acetonitrile as mobile phase can be used for analysis of polymerization-capable surface-active maleic diamides.

2. Large values of  $k'$  are characteristic of sorption of substances under study. Capacity factor values depend on the ratio of polar and hydrophobic groups in the maleic diamide molecules. For successful analysis of the latter high concentrations (>80%) of organic additives are necessary.

3. The efficiency of the studied reverse-phase columns depends on the properties and concentration of organic additive. The system efficiency is considerably lowered with respect to maleic diamides (500—3000 theoretical plates) when compared with that for the test substances (10000 theoretical plates).

4. Various octadecylsilica-containing columns can be of different selectivity with respect to polar maleic diamides containing several —OH groups. The quaternized maleic diamides possess the sorption characteristics like those of neutral ones — their sorption parameters depend on the volume fraction of organic additive in the mobile phase.

#### REFERENCES

1. Abele S., Zicmanis A., Graillat C., Monnet C., Guyot A. *Polym. Adv. Technol.*, 1999, 10, 301.
2. Zicmanis A., Hemaide T., Graillat C., Monnet C., Abele S., Guyot A. *Colloid Polymer Sci.*, 1997, 275, 1.
3. Churaček J., Jandera P. In: *J. Chromatogr. Library. Liquid Column Chromatography* Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam—Oxford—New York, 1975, 3, 543—573.
4. Suarez-Luque S., Mato I., Huidobro J.F., Simal-Lozano J., Sancho M.T. *J. Chromatogr.*, 2002, 955, 202.
5. Heng-Liang J., Yao L., Chong-Xi L., Yuen-Hwa Y., Ai-Hsueh C., Yong-Jun L., Cheng Z., Hua-Zhe J., Chi-Yi H. *Chromatographia*, 1983, 17, 205.
6. Jurcika D., Mekšs P. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2002, 3, 287.
7. Klimenkova I., Zhukovska I., Ūzulina A., Zicmanis A., Guyot A. *C. r. chim.*, 2003, 6, 11/12, 1295.

J. Kviessis, P. Mekšs, A. Zicmanis,  
I. Klīmenkova, J. Leičūnaite, J. Ameļina

#### MALEĪNSKĀBES DIAMĪDU SORBCIJAS PĒTĪJUMI APGRIEZTĀS FĀZES AUGSTEFEKTĪVĀS ŠĶĪDRUMU HROMATOGRĀFIJAS APSTĀKĻOS

#### KOPSAVILKUMS

Darbs veltīts tādu maleīnskābes diamīdu sorbcijas raksturlielumu noteikšanai un to vispārējo likumsakarību izpētei, kuros viens no slāpekļa atomiem ir saistīts ar polāru grupu, bet otrs — ar nepolāru alkilgrupu. Sorbcijas raksturlielumu mērījumi veikti ar oktadecilsilikagelu saturošām kolonnām Nova-Pak C18 un Nucleosil 100-5 C18, par kustīgām fāzēm izmantojot dažāda sastāva metanola, acetonitrila un tetrahidrofurāna ūdens šķīdumus.

И. Квинсис, П. Мекше, А. Зичманис,  
И. Клименковс, Е. Лейчунайте, Ю. Амеллиа

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ДИАМИДОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В  
УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ  
ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

РЕЗЮМЕ

Определены характеристики сорбции и изучены их общие закономерности для диамидов малеиновой кислоты, содержащих полярные группы у одного атома азота и неполярные алкильные группы — у другого. Измерения удерживания проведены на колонках Nova- Pak C18 и Nucleosil 100-5 C 18, содержащих октадецилсиликагель, причем в качестве подвижной фазы использованы водные растворы метанола, ацетонитрила и тетрагидрофурана.

Iesniegts 16.10.2003



## Reactions of Maleisomides with Alcohols

I. Klimenkovs,<sup>1</sup> A. Zicmanis,<sup>1</sup> I. Uzulina,<sup>1</sup> C. Graillat,<sup>2</sup> and A. Guyot<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, University of Latvia, Riga, Latvia  
<sup>2</sup>CNRS-LCPP, CPE-LYON, Villeurbanne, France

### ABSTRACT

New surfactants (surfmers) with various amide and ester groups next to C=C double bonds have been obtained. Maleic acid amidesters (AE) with different hydrophobic groups at the nitrogen atom and hydrophilic substituents at oxygen atoms were synthesized starting with maleic isoimides. <sup>1</sup>H NMR and IR spectra were used for their characterization. Some were further characterized for their critical micellar concentration (CMC). A few cationic and zwitterionic surfmers were also prepared from isoimide precursors and characterized. All these surfmers were applied in batch emulsion polymerization of styrene, and in core-shell seeded copolymerization of styrene and butylacrylate to give latexes with better stability than analogous compounds prepared from hemiesters (HE) of maleic acid.

*Key Words:* Surfmers; Maleic acid; Amidesters; Surfactants; Emulsion polymerization; Styrene; Butylacrylate; Batch, core-shell.

### INTRODUCTION

Polymerizable surfactants (surfmers) have been proposed for improved stabilization of latexes by covalent binding onto the latexes bead surfaces. This binding results in increased resistance against extreme conditions.<sup>[1–4]</sup> Maleic acid diesters and amidesters (AE) have been recently examined for this purpose, because of their preference for entering co-polymerization reactions with monomers instead of homo-polymerization. As the result, better distributions of surfmers in

co-polymer chains and on polymer bead surfaces is achieved.<sup>[1–10]</sup>

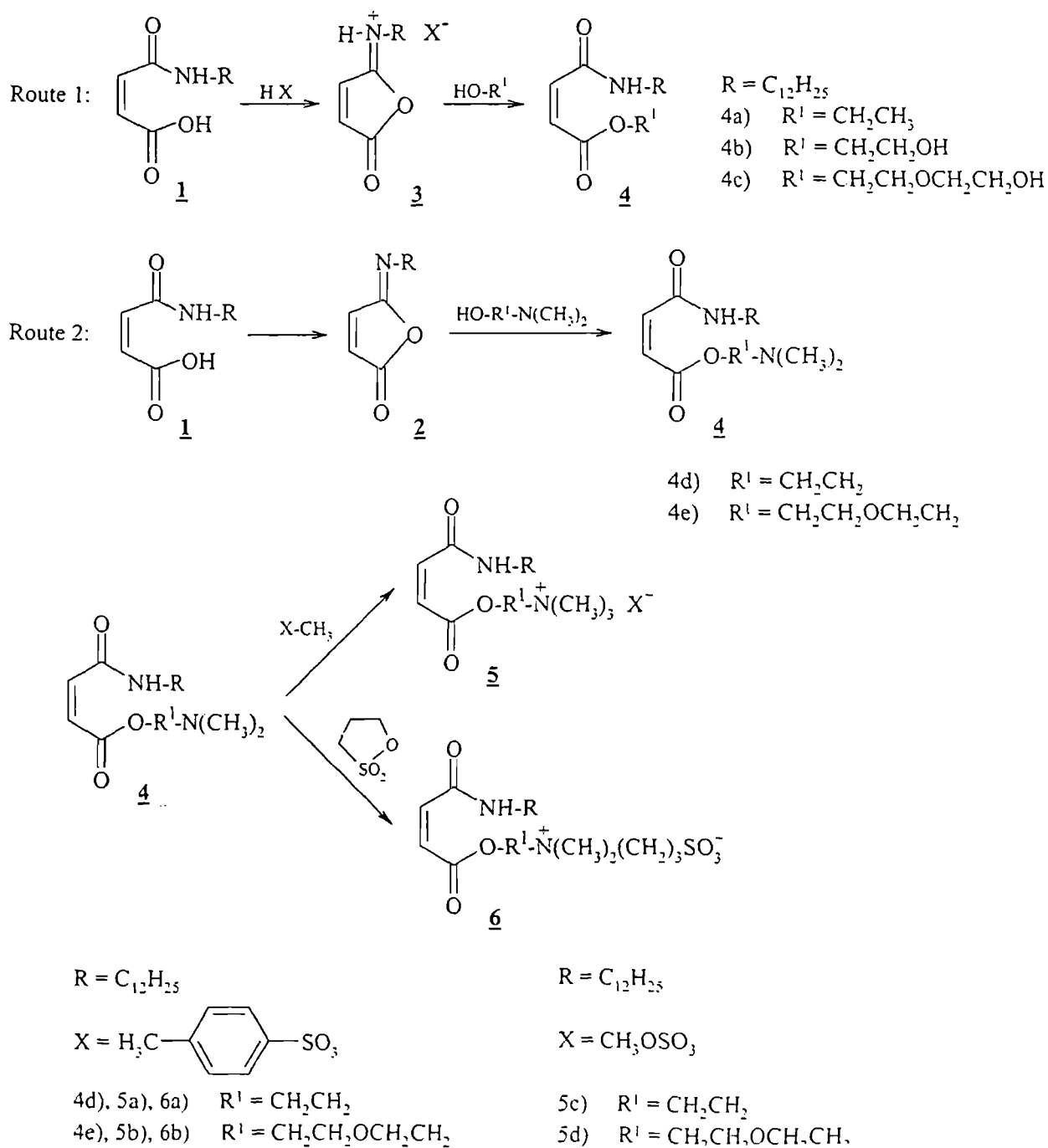
Promising results obtained in the stabilization of latexes have encouraged us to examine new AE candidates wherein the hydrophilic and hydrophobic parts are connected to the maleic moiety oppositely to those described earlier. AE obtained from maleic hemiesters (HE) have a hydrophilic tail at the amide nitrogen atom, while compounds proposed in this paper, contain a hydrophobic tail at the amide nitrogen. Hydrophilicity is imparted via a hydrophilic ester group.

\*Correspondence: A. Guyot, CNRS-LCPP, CPE-LYON, BP 2077, 69616, Villeurbanne, France; E-mail: aguyot@lcpp.cpe.fr.

Conversion of HE into the corresponding AE demands an activation of the carboxylic group before ester bond formation. Activated compounds are very reactive and therefore sensitive towards temperature, moisture, etc. Conversion of maleic acid hemiamides (1) into the corresponding maleisoimides (2, MII) is facilitated by several reagents (see Sch. 1). These MII

(2) are more stable compounds by comparison with corresponding activated esters and, therefore, might be used as an alternative activated form for mixed anhydrides, activated esters, etc.

MII (2) are readily available precursors for syntheses of various maleic acid derivatives. cyclization reactions of maleic acid hemiamides provide preparative yields



Scheme 1.

of MII.<sup>11</sup> Therefore, conversion of MII into new surfers-AE is discussed more closely in this paper, as well as applications of a few of them in emulsion polymerization. Their performance in such applications is compared with similar products obtained after activation of HE by more conventional methods.<sup>12</sup>

## EXPERIMENTAL

### Reagents and Materials

Dicyclohexyl carbodiimide (DCC), ethyl chloroformate, and triethyl amine were obtained from Aldrich. Solvents (from Aldrich) were further purified before use. Dichloromethane and diethyl ether were dried on molecular sieves (4 Å, beads, 8–12 mesh, from Aldrich) and distilled before use.

NMR spectra were obtained on a Mercury 200 (Varian) instrument. IR spectra were recorded on Perkin Elmer 580 B.

#### Ethyl *N*-Dodecyl Maleamate (4a)

##### Method A

Trifluoromethanesulfonic acid (6.6 mL, 7.5 mmol) in dry ether (5 mL) was added dropwise over half an hour to *N*-dodecyl maleisoimide and anhydrous ethanol (4.4 mL, 7.5 mmol) in dry ether (10 mL), and cooled to  $-20^{\circ}\text{C}$ . The mixture was stirred at this temperature for an additional hour and allowed to stand at  $-10^{\circ}\text{C}$  for 24 hr. The solution was filtered off and washed with a 10% solution of potassium hydrogen carbonate, water, and a saturated solution of sodium chloride. The organic phase was dried for half an hour with 4 Å molecular sieves, and the solvent was distilled off in vacuo to yield a white powder of 4a (1.71 g, 74%) with m.p.  $55.5\text{--}57^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -DMSO, 200 MHz,  $\delta$ , ppm): 0.85 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.20 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.24 (m, 18H,  $-(\text{CH}_2)_9-$ ); 1.41 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 3.07 (dt, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2-$ ); 4.10 (q, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2-$ ); 6.18 (d, 1H,  $J = 11.8\text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ); 6.20 (d, 1H,  $J = 11.8\text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ); 8.13 (t, 1H,  $-\text{NH}-$ ).

##### Method B

The only difference from Method A is that trifluoroacetic acid was used in place of trifluoromethane sulfonic acid.

#### *N*-Dodecyl Maleisoimidium Perchlorate (3a)

A solution of 70% perchloric acid (5.6 mL, 65 mmol) in acetic anhydride (9 mL) was added over half an hour with cooling to a slurry of *N*-dodecyl maleic hemiamide (10.1 g, 36 mmol) in acetic anhydride (25 mL). The solution was stirred in an ice-water bath for an additional half an hour. The precipitate was filtered off, washed thoroughly with dry ether and dried in vacuo to yield white powder of 3a (11.0 g, 85%) with m.p.  $92\text{--}93^{\circ}\text{C}$ . It was used immediately for the syntheses of AE without further purification.

#### 2-Hydroxyethyl *N*-Dodecyl Maleamate (4b)

##### Method C

*N*-Dodecyl maleisoimidium perchlorate (8.0 g, 22 mmol) in dry dichloromethane ( $\sim 60\text{ mL}$ , the perchlorate failed to dissolve completely) was added over 1 hr to anhydrous ethylene glycol (13.6 g, 220 mmol) in dry dichloromethane (20 mL). This solution was stirred for 24 hr and washed with 7%  $\text{NaHCO}_3$  water, and saturated NaCl solution. The organic phase was dried with 4 Å molecular sieve for 24 hr, and the solvent was evaporated in vacuo. The residue was recrystallized from acetonitrile to yield a white powder of 4b (4.1 g, 57%), m.p.  $59\text{--}60^{\circ}\text{C}$ .

#### 2-(2'-Hydroxyethoxy)ethyl *N*-Dodecyl Maleamate (4c)

##### Method C

*N*-Dodecyl maleisoimidium perchlorate (8.0 g, 22 mmol) in dry dichloromethane ( $\sim 60\text{ mL}$ , the perchlorate failed to dissolve completely) was added over 1 hr to anhydrous diethylene glycol (15 g, 141 mmol) in dry dichloromethane (20 mL). The reaction was continued as described above for 4b, except that three extractions with water were carried out instead of one. The isolated substance was recrystallized from acetonitrile to yield a white powder of 4c (5.0 g, 61%), m.p.  $46\text{--}50^{\circ}\text{C}$ .

#### 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl *N*-Dodecyl Maleamate (4d)

A solution of 2-(*N,N*-dimethylamino)ethanol (2.18 g, 24 mmol) in acetonitrile (15 mL) was added drop-

wise at  $-15^{\circ}\text{C}$  to  $-10^{\circ}\text{C}$  to a stirred suspension of *N*-dodecylmaleisoimide (6.50 g, 24 mmol) in acetonitrile (50 mL). The reaction mixture was allowed to warm gradually to room temperature, and stirring was continued for 48 hr. The solution was filtered and extracted twice with hexane (10 mL). The acetonitrile solution was evaporated in vacuo to dryness, and the residue was dissolved in dichloromethane (20 mL). The solution was washed four times with water and dried for 24 hr with 4 Å molecular sieves. Dichloromethane was evaporated in vacuo to yield a reddish powder of **4d** (6.60 g, 76%), m.p. 47–48°C.

Reaction of *N*-dodecyl maleisoimide with 2-[2-(*N,N*-dimethyl-amino)ethoxy]ethanol was carried out similarly, and the compound obtained was quaternized without precursor isolation.

**2-(*N,N,N*'-Trimethylammonio)ethyl  
*N*-Dodecyl Maleamate 4-Methylbenzene  
Sulfonate (**5a**)**

Methyl 4-methylbenzene sulfonate (1.05 g, 5.6 mmol) was added to a stirred solution of amidester **4d** (2.00 g, 5.6 mmol) in acetonitrile (10 mL). The reaction mixture was stirred for 24 hr at room temperature, refluxed for 1 hr, and cooled. The precipitate was filtered off and dried in vacuo to yield a white powder of **5a** (2.20 g, 72%), m.p. 122–123°C. Compound **5b** was prepared similarly, except that the acetonitrile solution at the end of reaction was evaporated in vacuo to dryness and the residue was triturated with dry ether.

Compounds **5c** and **5d** were prepared in a similar way to compound **5b**, except that an equimolar amount of dimethylsulfate was used for the quaternization reaction.

**2-[*N,N*'-Dimethyl-*N*'-(3-sulfopropyl)  
Ammonio]ethyl *N*-Dodecyl  
Maleamate (**6a**)**

1,3-Propane sultone (0.69 g, 5.6 mmol) was added to a stirred solution of amidester **4d** (2.00 g, 5.6 mmol) in acetonitrile (10 mL), and stirring was continued for 96 hr. The precipitate was filtered off and dried in vacuo to yield white powder of **6a** (2.20 g, 82%), m.p. 78–81°C, the compound is very hygroscopic. Compound **6b** was prepared similarly.

The other materials are all commercially available from Aldrich, including the anionic maleic surfmer HE12. The other anionic surfactant SDS, and the initiator of emulsion polymerization KPS (potassium persulfate), were used as received. The monomers, styrene and butylacrylate were distilled under vacuum and stored under nitrogen atmosphere, and in a refrigerator before use.

Colloidal Properties of the Surfactants

The CMC were determined from surface tension measurements by the Wilhelmy plate method, using a Kruss k 12 processor tensiometer.

Polymerization Experiments

All the experimental conditions have been reported in Ref.<sup>[2]</sup>. Therefore, we just report the recipes of the two kinds of polymerization in Tables 1 and 2.

**RESULTS AND DISCUSSION**

Recently maleic isoimides (MII, **2**) have proved to be highly reactive intermediates in syntheses of maleic acid diamides.<sup>[12]</sup> At the same time, they are quite stable

**Table 1.** Comparison of nonionic AE in batch emulsion polymerization of styrene.

From	Hydrophilic side	CMC (mg/L)	Conv. (%)	Coag. (%)	Dn (nm)	PDI	Time (min)
Isoamide	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	25.3	99.8	2.2	162	0.09	210
	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	30.6	99.2	0.4	117	0.05	180
	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>a</sup>	30.6	100	1.1	131	0.05	180
Hemiester	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	328	100	1.0	282	0.07	400
	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	371	98.7	0.9	188	0.06	250

Note: Recipe for a reactor of 250 mL: deionized water, 160 g; styrene, 40 g; initiator (KPS), 0.15 g; surfmer, 0.3 g; cosurfactant (SDS), 0.1 g; and temperature, 70°C. SDS, sodium dodecyl sulfate and KPS, potassium persulfate. Dn, particle diameter. PDI, polydispersity index (given by the Light Scattering apparatus).  
<sup>a</sup>HE12 as cosurfactant.

Table 2. Data of semibatch core-shell copolymerization.

From	Hydrophilic side	Conv. (%)	Coag. (%)	Dn (nm)	PDI	$\gamma$ (mN/m)
Isoamide	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	93.3	1.7	150	0.07	62.4
	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	98.7	1.4	184	0.04	60.6
Hemiester	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	99.3	1.25	199	0.06	63.0
	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	93.4	1.4	189	0.04	62.2

Note: Recipe: Swelling step. Deionized water, 75 g; seed, 50 g of polystyrene latex (The seed is a polystyrene latex with 6% solids and a particle size of 98 nm in diameter. It was washed several times on ion-exchange resins, before use), surfmer, 0.5 g; styrene, 1 g; and butylacrylate, 1 g. Feeding step. Stream of 1/1 monomer mixture of styrene and butylacrylate: 2.4 mL/min for 5h. Aqueous solution added at time 0: water, 70 g, KPS, 0.15 g; and surfmer, 1.5 g. Polymerization temperature, 70°C and polymerization duration, 8–20 hr.

and can be handled without special precaution. Reactions of MII (2) with nucleophilic reagents such as alcohols allow for the preparation of a set of maleic AE (maleamates 4) with highly hydrophilic substituents (in the ester group) and hydrophobic moieties attached to the amide group. MII (2) with hydrophobic substituents at the nitrogen atom were used as precursors in order to maintain the hydrophobic part in the surfmers. Alcohols with high hydrophilicity were connected via ester linkages. The chosen AE (4) represent a new group of surfmers with variable hydrophobic/hydrophilic balance.

Reactions of MII (2) with alcohols were studied in order to obtain the chosen AE (4). Alcohols are very much weaker nucleophilic reagents than earlier described amines, and the presence of a catalyst is necessary in this case for conversion of MII into the corresponding AE (4).

Reactions of MII with alcohols usually were carried out in diethyl ether solution with cooling. The absence of proper cooling causes undesirable side reactions with formation of deeply colored products. The presence of strong organic acids (trifluoroacetic acid, trifluoromethane sulfonic acid) or some Lewis acids (boron trifluoride etherate) have been successful in increasing the reactivity of MII towards alcohols, most likely as a result of immonium salt formation in the reaction medium. Yields of AE (4) prepared by this method are variable (30–90%), but the method seems to be general and convenient for large-scale preparation of AE (4). Characteristics of the AE (4) obtained are collected in Table 3. A simple reaction with ethanol was chosen for the elaboration of optimal reaction conditions. No substantial difference was observed between performances of three catalysts examined, and it looks like all sufficiently strong acids might be useful in the reaction, provided that reactions are run in completely dry solvents (Table 3). Therefore, one might assume that equilibrium concentrations of maleisoimidium salts (3) form with catalysts a priori to react further with alcohols.

To prove this hypothesis, a maleisoimidium salt (3) was prepared and isolated using perchloric acid. The mentioned salt (3) forms from maleic hemiamide (1) and HClO<sub>4</sub> in acetic anhydride medium. This salt is a low melting solid but sensitive towards moisture, demanding precaution in handling. The yield of salt (3) is almost quantitative, and it might be used for AE (4) preparations without any purification procedure (Table 3).

Reactions both of MII (2) or maleisoimidium perchlorates (3) with nucleophilic alcohols give rise to the intended AE (4). Reactions with ethylene glycol and diethylene glycol lead to polymerizable surfactants (surfmers)–AE (4). Reactions of MII (2) with alcohols were found to proceed successfully also in basic media—with amino alcohols. Dodecylmaleisoimide (2) reacted smoothly with 2-(*N,N*-dimethylamino)ethanol and with 2-[2-(*N,N*-dimethyl-amino)ethoxy]ethanol to yield the expected AE (4). As in the case with acid catalysts, the reaction had to be run at low temperature (–15°C to –10°C) to avoid tar formation. The AE (4) obtained bearing a tertiary amino group is unstable and decompose gradually on storing, even under refrigerating. Therefore, they were converted to the corresponding quaternary ammonium salts with methyl 4-methylbenzene sulfonate, with dimethyl sulfate or with 1,3-propane sulfone. In contrast to the starting AE (4), the quaternary ammonium salts (5) and zwitterionic surfmers (6), respectively, were perfectly stable solids possessing considerable surface activity.

Structures of AE (4) synthesized and ammonium salts (5 and 6) were confirmed by NMR and IR spectra. Signals of protons at the C=C double bond ( $\delta \sim 6.2$ – $6.5$  ppm), amide NH protons ( $\delta \sim 8.3$ – $9.5$  ppm), and those of CH<sub>2</sub>–O groups ( $\delta \sim 4.1$ – $4.2$  ppm) differ substantially from the starting materials—isoimides (2). Coupling constants of protons at the C=C double bond ( $J = 12$ – $13$  Hz) confirm the fact that isomerization to the corresponding fumaric derivatives has not taken place during

Table 3. Synthesis and characterization of the maleic AE (4–6).

Compound	Yield (%)	M.p. (°C)	Found (%)			Formula	Calc. (%)		
			C	H	N		C	H	N
4a	74 <sup>a</sup> 58 <sup>b</sup>	55.5–57	69.45	10.82	4.68	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>3</sub>	69.41	10.68	4.50
4b	57 <sup>c</sup>	59–60	65.80	10.31	4.14	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>4</sub>	66.02	10.16	4.28
4c	61 <sup>c</sup>	46–50	64.51	10.27	3.49	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>3</sub>	64.66	10.04	3.77
4d	76	47–48	67.67	10.98	7.72	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.76	10.80	7.90
5a	72 <sup>d</sup>	122–123	62.31	9.14	4.96	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	62.19	8.95	5.18
5b	53 <sup>c</sup>	65–67	61.30	9.22	4.53	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S	61.62	8.96	4.79
5c	60 <sup>e</sup>	Semi-solid	54.70	9.47	5.98	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S	54.97	9.23	5.83
5d	62 <sup>e</sup>	129–131	54.66	9.50	5.21	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S	54.94	9.22	5.34
6a	82 <sup>d</sup>	78–81	60.13	9.62	5.55	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	57.95	9.30	5.88
6b	42 <sup>e</sup>	119–121	57.89	9.08	5.12	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S	57.67	9.29	5.38

<sup>a</sup>With catalyst CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H.

<sup>b</sup>With catalyst CF<sub>3</sub>COOH.

<sup>c</sup>Using perchlorate.

<sup>d</sup>Quaternization yield.

<sup>e</sup>Total yield starting from isoimide.

their synthesis, provided that reactions were performed with sufficient cooling. IR spectra of AE (4) and ammonium salts (5 and 6) have characteristic intensive absorption bands at ~1720 (C=O, ester), 1660, 1635 (amide I), and at 1545 (amide II) cm<sup>-1</sup>. These spectral characteristics are summarized in Table 4.

These surfmers were also characterized for their interfacial properties. The critical micellar concentration (CMC) of the nonionic (AE) with hydrophobic chains on the amide side were observed to be very close to the values found for the corresponding products with the hydrophobic chain on the ester side and reported in Ref.<sup>[21]</sup>. New measurements are reported in Table 5 for the cationic and zwitterionic surfmers. Results of similar products having the hydrophobic chain at the ester group are also given from Ref.<sup>[18]</sup>. As shown by the rather low values of the surface tension at the CMC, these charged surfactants are all quite surface active, even if their CMC are rather low.

All examined AE (4) and ammonium salts (5 and 6) have proved to be efficient surfactants, and they contain activated (by ester and amide groups) polymerizable C=C double bonds. Their application of in emulsion polymerization looks quite promising.

### Application in Emulsion Polymerizations

Data comparing the behavior of the two classes of nonionic maleic AE surfmers are reported in Table 1. It is to be observed first that there is a large difference between the two classes of compounds. The CMC of

the products derived from the HE having the hydrophobic group on the amide side are much more hydrophilic, with a CMC more than 10 times higher than those of the other class, derived from the isoimides. However, these surfactants have been engaged in batch emulsion polymerization of styrene with amounts much higher than the CMC (in between 4 and 45 times). Both classes of surfactants need the use of a small amount of anionic surfactant [most often sodium dodecyl sulfate (SDS)] in order to produce a monodisperse population of small polymer particles with high monomer conversion. The anionic surfactant may also be a polymerizable surfactant, such as the HE of maleic acid obtained upon condensation of the maleic anhydride with a long chain alcohol. Using the recipe indicated in Table 5, designed to obtain a latex dispersion of 20% solids, all these nonionic surfactants are efficient in promoting almost complete conversion to rather monodisperse polymer particles in the 100–300 nm range and yielded only limited amounts of floc. It seems clear that the surfmers derived from the isoimide are more efficient, leading to high conversion in shorter times and producing smaller particles.

The same surfmers have also been engaged in core-shell seeded copolymerization of styrene and butylacrylate, and the corresponding data are reported in Table 2, together with results for similar surfactants derived from the HE. Again the results are a little bit better with the compounds from the isoimides than those from the HE. The particle sizes are closer to the targeted size of 150 nm, with comparable polydispersity and amounts

Table 4. Spectroscopic characteristics of the maleic AE (4–6).

Compound	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ , ppm)				$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ , ppm)				IR ( $\text{CHCl}_3$ , $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ )		
	C=O	HC=CH	COO-CH <sub>2</sub>	NH-CH <sub>2</sub>	HN-CH <sub>2</sub>	HC=CH	COO-CH <sub>2</sub>	NH-CH <sub>2</sub>	Amide I	Amide II	$\nu_{\text{C=O}}$ (ester)
4a <sup>a</sup>	165.95 163.56	132.28 127.30	59.83	38.37	8.13	6.27 6.18	4.10	3.07	1660 1635	1,545	1,720
4b	166.43 164.42	134.53 127.34	66.96	39.89	7.37	6.26 6.15	4.32	3.27	1657 1620	1,550	1,724
4c	166.20 164.12	137.61 125.35	68.66	39.83	7.79	6.30 6.12	4.33	3.28	1650 1632	1,552	1,730
4d	166.18 163.74	138.64 124.76	62.81	39.67	8.09	6.32 6.15	4.33	3.30	1652 1635	1,551	1,728

Compound	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , $\delta$ , ppm)				$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , $\delta$ , ppm)			
	C=O	HC=CH	NH-CH <sub>2</sub>	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_n$	HC=CH	COO-CH <sub>2</sub>	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_n$	$(\text{CH}_2)_1\text{CH}_3$
5a	167.52 166.36	132.61 129.44	40.52	28.09	6.32 <sup>b</sup>	4.62	3.19	0.89
5b	167.48 167.08	134.81 128.08	40.49	28.10	6.37 6.18	4.32	3.15	0.89
6a	167.48 166.43	132.92 129.35	40.56	28.11	6.34 <sup>b</sup>	4.62	3.18	0.89
6b	167.51 167.18	134.92 128.14	40.51	28.11	6.38 6.22	4.34	3.15	0.89

<sup>a</sup>NMR in  $d_6$ -DMSO solution and IR in nujol.<sup>b</sup>Observed as a singlet;  $n = 2$  or  $3$ .

Table 5. CMC of cationic and zwitterionic surfactants.

Reference	Counterion	CMC (mg/L)	$\gamma$ at CMC (mN/m)
5a	Cationic, CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	34	41
5b	Cationic, CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	17	38
5c	Cationic, CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub>	43	49
5d	Cationic, CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub>	25	44
6a	Zwiter.	6.8	35
6b	Zwiter.	5.7	39
7A12 <sup>[8]</sup>	Cationic, I	22	32
7B12 <sup>[8]</sup>	Cationic, Br	6	29
12C <sup>[8]</sup>	Zwiter.	26	34

of floc. The surface tensions of the residual sera are also quite comparable.

It can be concluded that the isoamide synthesis route for the maleic amidester surfmers leads to results slightly better, both in the case of batch emulsion styrene polymerization of styrene and for core-shell copolymerization, than obtained using HE. It is suggested that the reason lies in the resistance of the corresponding surfmers to hydrolysis during the polymerization. Indeed, it has been shown,<sup>[1]</sup> that the amide bond is less sensitive to hydrolysis than the ester bond. Then, upon hydrolysis, in the case of the isoimide route, the hydrophobic alkyl group will remain attached to the reactive double bond of the surfmer, and will not be released to the water phase. Further, the product of the hydrolysis of the hydrophilic moiety will be an acid group still attached to the double bond, and this provides the surfactant some further stability. On the other hand, in the HE route, the hydrophilic part will be water-soluble and the hydrophobic part will be a fatty alcohol. Such a fatty alcohol species is expected to be less surface-active, and even if it remains adsorbed onto the latex particle surface, it is expected to have poor stabilizing properties.

In a second step, the cationic (5) and zwitterionic (6) surfmers have been engaged in both styrene emulsion polymerization in batch, and in core shell copolymerization of styrene and butylacrylate in a seeded semi-batch process, with polystyrene seeds. When it was possible, the results have been compared with the data reported by Abele et al.<sup>[9]</sup> from the HE route for similar cationic and zwitterionic surfactants.

The influence of the charges in the zwitterionic surfactants tend to compensate each other, so that the behavior of these surfmers should be rather close to that of the nonionic ones. The polymerization of styrene in batch at a solids contents of 20%, using 6a or 6b lead to stable latexes with particle sizes, respectively, of 165 and 193 nm and conversions reaching 98 and 84%, respectively. These zwitterionic surfactants have also been

engaged in core-shell copolymerization of styrene and butylacrylate (1/1 w/w) with a polystyrene seed of 94 nm in diameter, with an initial particle number of  $12 \times 10^{15}/L$ . The final particle sizes were 136 and 137 nm and the conversions 82% and 86%, respectively. The only noticeable difference was in the particle numbers, which were, respectively,  $9 \times 10^{15}$  and  $13 \times 10^{15}$ . It seems that in the case of 6a, there was slightly limited flocculation for unknown reasons. The particle size distribution remained narrow in both cases. Similar results have been observed with the zwitterionic surfmer having the hydrophobic chain on the ester side.<sup>[9]</sup>

Two sets of cationic surfactants have been prepared in which the counterions are different. In 5a and 5b, the counterion was a tosyl, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, while for 5c and 5d the counter ion was simply CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> with no aromatic character. The styrene polymerizations in batch were carried out in conditions similar to those quoted in Table 1, except that a cationic azo initiator (V50) was used with the surfmers alone without SDS. Similar results have been observed for 5a and 5c, with final particle sizes of 110 and 117 nm, respectively, at 20% solids content. Some retardation effect was observed in the case of 5d as compared with 5b, as shown in Fig. 1(a) and 1(b). The final particle sizes for these experiments were, respectively, 96 nm for 5b (95% conversion) and 220 nm for 5d (conversion 40%).

Core-shell copolymerizations of styrene and butylacrylate were carried out using a cationic seed of polystyrene with a particle size of 72 nm, which was stabilized using CTAB as surfactant. This seed was positively charged, the zeta potential being, after washing by ion-exchange resins, at +17.8 mV. When an aromatic counterion is used (5a, 5b), as soon as the cationic initiator has been added, one observes some destabilization followed by progressively complete flocculation before the end of the feeding period. If more surfmer has been added, the flocculation is more rapid. It has



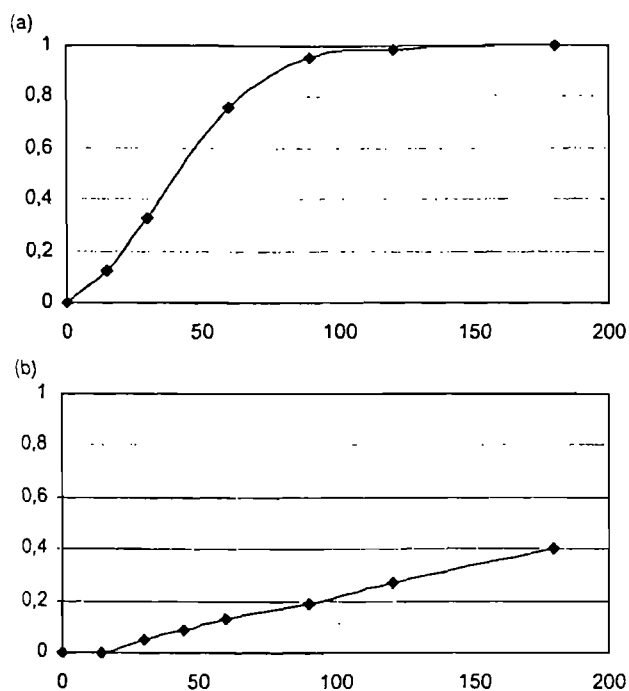


Figure 1. (a) Batch polymerization of styrene with surfmer 5b and (b) batch polymerization of styrene with surfmer 5d.

been observed as well that, upon addition of the surfmer, the zeta potential was decreased from +17.8 to +3 mV. It can be concluded that the surfmer itself is not adsorbed onto the seed; at variance it is the aromatic counterion, which is adsorbed, being more hydrophobic than the surfmer itself. For that reason, another set of surfmers has been prepared in which the counterions have been changed to a more hydrophilic one,  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ . Then, in both cases, the zeta potential remains highly positive, no flocculation is observed, and the particle number remains quite stable during the monomer conversion. However, after 7 hr at 70°C, these conversions were limited to 61 and 59%, with particle sizes of 86 and 87 nm, respectively, for 5c and 5d.

### CONCLUSIONS

Maleic iso-imides in the presence of acids can be regarded as activated forms of maleic hemiamides useful for conversion of the last into maleic AE—polymerizable surfactants (surfmers) upon reaction with alcohols. Application of alcohols with different hydrophility allows one to vary the ratio between hydrophilic and hydrophobic parts of the surfmers, in which the hydrophobic part is linked to the maleic double bond by an amide bond, and the hydrophilic part, on the other side

of the double bond, is linked through an ester bond. These surfmers, when used in emulsion polymerization experiments seem to give results slightly better than similar AE derived from the activated reaction of the carboxylic group of a HE with hydrophilic amines. It is believed that the reason of this better behavior lies in the better resistance to hydrolysis under polymerization conditions (70°C, several hours) of the amide bond as compared to the ester bond.

These maleic iso-imides also provide a good route for the preparation of cationic and zwitterionic reactive surfactants leading, when used in emulsion polymerization, to stable latexes with good control of particle size, either in batch or in semi-batch processes.

### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the European Commission (Contract BRPR CT 97 0525).

### REFERENCES

1. Guyot, A.; Zicmanis, A. Polymerizable surfactants (surfmers) for emulsion polymerization production. In *Surfactants in Polymers, Coatings, Inks and Adhesives*; Karsa, D.R., Ed.; Blackwell Publishing Ltd.: 2003; 71–92.
2. Uzulina, I.; Zicmanis, A.; Graillat, C.; Claverie, J.; Guyot, A. Nonionic maleic surfmers. *J. Disp. Sci. Technol.* **2002**, *23* (6), 799–808.
3. Guyot, A. Novel surfactants. In *Surface Science Series*; Holmberg, K., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1998; Vol. 74, 301–332, Chap. 10.
4. Guyot, A.; Tauer, K. Polymerizable and polymeric surfactants. In *Reactions and Syntheses in Surfactants Systems*; Texter, J., Ed.; Surface Science Series, Marcel Dekker: New York, 2001; Vol. 100, 547–576, Chap. 28.
5. Hamaide, T.; Zicmanis, A.; Monnet, C.; Guyot, A. Synthesis and NMR characterization of new poly(ethoxyalkyl) maleates. *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 133–139.
6. Zicmanis, A.; Hamaide, T.; Graillat, C.; Monnet, C.; Abele, S.; Guyot, A. Synthesis of new alkyl maleates ammonium derivatives and their uses in emulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 1–8.
7. Abele, S.; Sjöberg, M.; Hamaide, T.; Zicmanis, A.; Guyot, A. Reactive surfactants in heterophase polymerization. 10. Characterization of surface

- activity of new polymerizable surfactants derived from maleic anhydride. *Langmuir* **1997**, *13*, 176–181.
8. Abele, S.; Zicmanis, A.; Graillat, C.; Monnet, C.; Guyot, A. Cationic and zwitterionic polymerizable surfactants: quaternary ammonium dialkyl maleates. 1. Synthesis and characterization. *Langmuir* **1999**, *15*, 1033–1044.
  9. Abele, S.; Zicmanis, A.; Graillat, C.; Guyot, A. Cationic and zwitterionic polymerizable surfactants: quaternary ammonium dialkyl maleates. 2. Emulsion polymerization of styrene and butyl acrylate. *Langmuir* **1999**, *15*, 1045–1051.
  10. Abele, S.; Zicmanis, A.; Graillat, C.; Guyot, A. Hemiesters and hemiamides of maleic and succinic acid: synthesis and application of surfactants in emulsion polymerization with styrene and butyl acrylate. *Polym. Adv. Technol.* **1999**, *10*, 1–10.
  11. Zicmanis, A.; Klimenkovs, I.; Mekšs, P.; Guyot, A. Synthesis and characterisation of maleic acid isoimides. *Latvijas Kimijas Zurnals* **2003**, *3*, 263–269.
  12. Klimenkovs, I.; IZhukovska, I.; Uzulina, I.; Zicmanis, A.; Guyot, A. Diamide maleic polymerizable surfactants. Applications in emulsion polymerization. *Comptes Rendus Chemie* **2003**, *143*, 1295–1301.

Received December 10, 2003

Accepted December 29, 2003

I. Klimenkova<sup>1</sup>, M.V. Veidis<sup>1</sup>, A. Zicmanis<sup>1</sup>,  
S. Belyakov<sup>2</sup>, A. Kemme

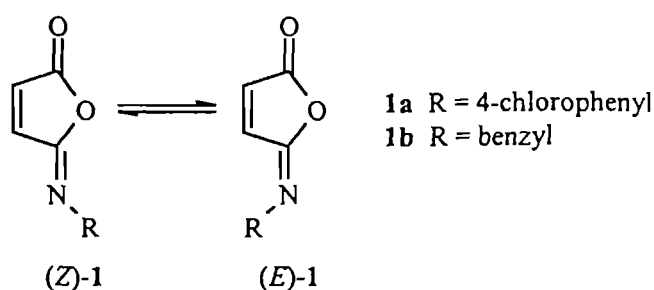
## FINE STRUCTURE OF MALEISOIMIDES

<sup>1</sup>University of Latvia

<sup>2</sup>Latvian Institute of Organic Synthesis

The chemistry of maleisoimides (MII, 1) is an area of rapidly growing interest. Recently typical MII compounds as alternative activated forms of maleic hemiamides have been successfully exploited to synthesize maleic amid-esters [1] and diamides [2]. These maleic acid derivatives were proposed as polymerizable surfactants (surfmers) for copolymerization reactions with styrene, butyl acrylate and similar monomers in preparation of novel polyamides with outstanding characteristics, mainly for formulation of stabilized latexes [3, 4].

Unfortunately, chemical properties and especially structures of MII have received surprisingly little attention. MII have been known for some time and may exist in two isomeric (*E* and *Z*) forms, yet only a tentative assignment of the NMR peaks of each form has been given [5]. Recently we reported prevalence of the *Z*-isomer in solution, though it was less pronounced in polar solvents like dimethyl sulfoxide [6]. No information is available of the crystal structure of MII (1). This problem is tackled more deeply in this paper.



Typically, MII are prepared from the corresponding maleic hemiamides with help of either alkyl chloroformate or dicyclohexylcarbodiimide [7]. Usually they are low-melting, temperature- and moisture-sensitive solids. The most stable representatives of investigated MII are N-(4-chlorophenyl) MII (1a) and N-benzyl MII (1b). The mentioned MII (1a, 1b) are stable crystalline substances. They can be prepared in high yields by procedures described above [6], and they can be stored in dry atmosphere at  $-4^{\circ}\text{C}$  for a long time, which is rarely the case with isoimides.

The crystal and molecular structures of 4-chlorophenyl MII (1a) and benzyl MII (1b) were determined crystallographically. Solutions of compounds 1a and 1b in diethyl ether were evaporated slowly in the stream of dry argon to yield crystals suitable for crystallographic analysis.

A total of 1559 intensities were measured for the yellow monocrystal of isoimide 1a at 298 K. The unit cell parameters for compound 1a are:  $a =$

$a = 3.8600(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.3149(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.180(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 90.00^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ;  $V = 925.05(13) \text{ \AA}^3$ ; the space group is identified as  $P 2_1 2_1 2_1$ . The chemical formula is  $C_{10}H_6ClNO_2$  with a formula weight 207.616, and the calculated density for 4 formula units per unit cell is  $1.491 \text{ g/cm}^3$ . Least-squares refinement on  $F_o^2$  for 1046 reflections with  $I > 3\sigma$  gives  $R = 0.040$ ,  $wR = 0.146$  (for all reflections  $R = 0.063$ ,  $wR = 0.151$ ); goodness of fit 0.979, and the weighting scheme is  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + 0.10000 \times F_o^2]$ .

The colorless monocrystal of isoimide **1b** decomposed slowly on exposure to air, as evidenced by decreasing signal intensity. Hence, the crystal had to be completely coated with shellac before analysis. A total of 3560 intensities were measured for the monocrystal of compound **1b** at 293 K. Its unit cell parameters are:  $a = 5.5917(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.3010(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7894(6) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 86.180(4)^\circ$ ,  $\beta = 80.117(4)^\circ$ ,  $\gamma = 78.944(2)^\circ$ ;  $V = 465.08(4) \text{ \AA}^3$ ; space group  $P_{\bar{1}}$ . The chemical formula is  $C_{11}H_9NO_2$  with a formula weight 187.198, and the calculated density for 2 formula units per unit cell is  $1.337 \text{ g/cm}^3$ . Least squares refinement on  $F_o^2$  for 1104 reflections with  $I > 3\sigma$  gave  $R = 0.046$ ,  $wR = 0.134$  (for all reflections  $R = 0.112$ ,  $wR = 0.143$ ); goodness of fit 0.841, and the weighting scheme is  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + 0.10000 \times F_o^2]$ .

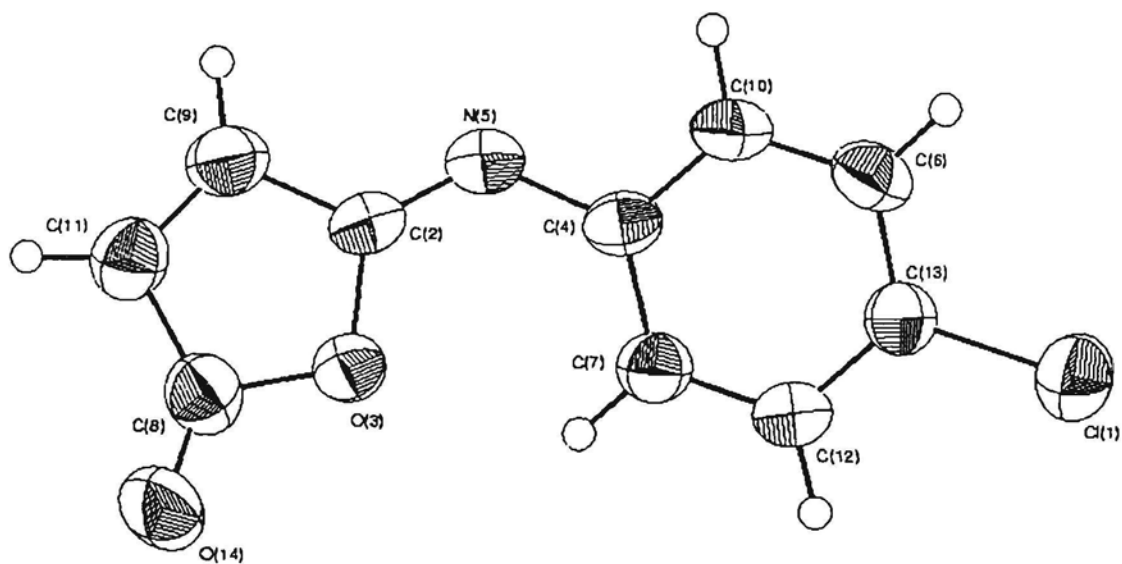


Fig. 1. The molecular structure of N-(4-chlorophenyl)maleisoimide **1a**

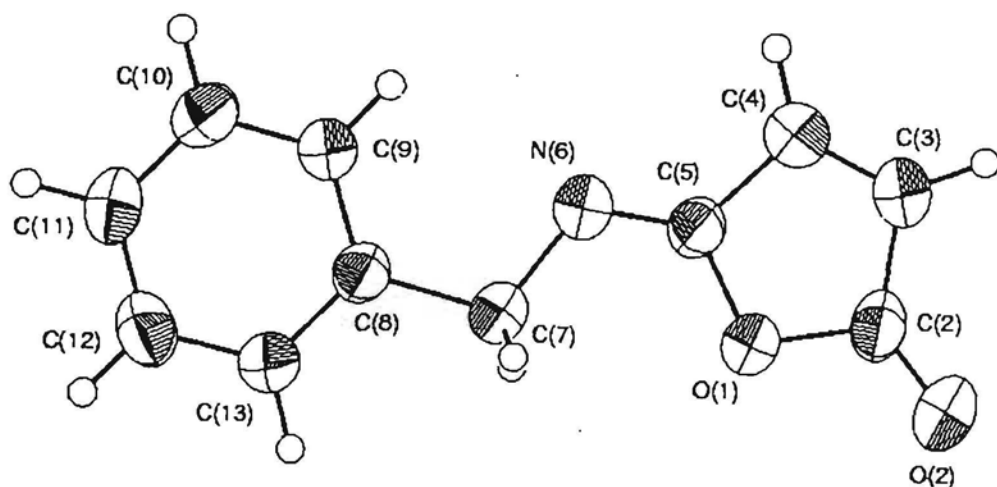


Fig. 2. The molecular structure of N-benzylmaleisoimide **1b**

The structure of the molecules is shown in Fig. 1 and in Fig. 2, respectively. The bond length and bond angle values are as expected. They are presented in Tables 1–4.

Table 1

**Bond lengths in N-(4-chlorophenyl)maleisoimide 1a**

Bond	<i>l</i> , Å	Bond	<i>l</i> , Å	Bond	<i>l</i> , Å
Cl(1)–C(13)	1.741(5)	C(4)–N(5)	1.416(5)	C(7)–C(12)	1.383(6)
C(2)–O(3)	1.401(5)	C(4)–C(7)	1.392(6)	C(8)–C(11)	1.467(7)
C(2)–N(5)	1.249(5)	C(4)–C(10)	1.380(6)	C(8)–O(14)	1.183(6)
C(2)–C(9)	1.457(7)	C(6)–C(10)	1.391(7)	C(9)–C(11)	1.313(7)
O(3)–C(8)	1.402(6)	C(6)–C(13)	1.372(6)	C(12)–C(13)	1.381(6)

Table 2

**Bond angles in N-(4-chlorophenyl)maleisoimide 1a**

Angle	$\omega$ , deg	Angle	$\omega$ , deg
O(3)–C(2)–N(5)	125.7(4)	O(3)–C(8)–C(11)	107.0(4)
O(3)–C(2)–C(9)	107.0(4)	O(3)–C(8)–O(14)	120.1(4)
N(5)–C(2)–C(9)	127.3(4)	C(11)–C(8)–O(14)	132.9(5)
C(2)–O(3)–C(8)	107.9(3)	C(2)–C(9)–C(11)	109.5(4)
N(5)–C(4)–C(7)	125.5(4)	C(4)–C(10)–C(6)	121.0(4)
N(5)–C(4)–C(10)	115.2(4)	C(8)–C(11)–C(9)	108.6(4)
C(7)–C(4)–C(10)	119.2(4)	C(7)–C(12)–C(13)	119.5(4)
C(2)–N(5)–C(4)	126.6(4)	Cl(1)–C(13)–C(6)	119.2(4)
C(10)–C(6)–C(13)	118.8(4)	Cl(1)–C(13)–C(12)	119.5(4)
C(4)–C(7)–C(12)	120.1(4)	C(6)–C(13)–C(12)	121.3(4)

Table 3

**Bond lengths in N-benzylmaleisoimide 1b**

Bond	<i>l</i> , Å	Bond	<i>l</i> , Å	Bond	<i>l</i> , Å
N(6)–C(5)	1.260(3)	C(8)–C(13)	1.389(4)	C(13)–C(12)	1.380(4)
N(6)–C(7)	1.455(4)	C(8)–C(7)	1.513(4)	C(10)–C(11)	1.379(4)
O(1)–C(5)	1.390(3)	C(5)–C(4)	1.458(4)	C(2)–C(3)	1.462(5)
O(1)–C(2)	1.394(3)	O(2)–C(2)	1.200(4)	C(11)–C(12)	1.373(5)
C(8)–C(9)	1.381(4)	C(9)–C(10)	1.391(4)	C(3)–C(4)	1.310(4)

Table 4

**Bond angles in N-benzylmaleisoimide 1b**

Angle	$\omega$ , deg	Angle	$\omega$ , deg
C(5)–N(6)–C(7)	118.9(3)	C(9)–C(10)–C(11)	120.0(3)
C(5)–O(1)–C(2)	107.2(2)	O(1)–C(2)–O(2)	120.3(3)
C(9)–C(8)–C(13)	118.4(2)	O(1)–C(2)–C(3)	107.9(3)
C(9)–C(8)–C(7)	122.1(3)	O(2)–C(2)–C(3)	131.8(3)
C(13)–C(8)–C(7)	119.5(3)	C(10)–C(11)–C(12)	119.8(3)
N(6)–C(5)–O(1)	124.6(3)	N(6)–C(7)–C(8)	112.1(2)
N(6)–C(5)–C(4)	127.6(3)	C(2)–C(3)–C(4)	108.2(3)
O(1)–C(5)–C(4)	107.8(2)	C(5)–C(4)–C(3)	109.0(3)
C(8)–C(9)–C(10)	120.6(3)	C(13)–C(12)–C(11)	120.1(3)
C(8)–C(13)–C(12)	121.1(3)		

The 4-chlorophenyl moiety in isoimide **1a** is *cis* with respect to the isoimide ring oxygen atom, indicating that in the solid form the *Z*-isomer is preferred. The same is true for isoimide **1b** where the benzyl group is *cis* with respect to the isoimide ring oxygen atom. The *E*-isomer is not detected in the crystalline state. This may be explained in terms of unfavorable steric interaction in the *E*-isomer between the isoimide ring hydrogen atom and the group directly attached to nitrogen atom. As we have reported recently, some quantity of *E*-isomer is usually present in solutions of MII in polar solvents [6]. This may be because of solvation of the isoimide ring oxygen atom that creates some crowding also in the *Z*-isomer, making both isomers more similar in energy.

Three planar groups can be discerned in these MII: the isoimide ring (plane  $\alpha$ ), the  $>C=N-R$  group (plane  $\beta$ ), and the benzene ring (plane  $\gamma$ ). Dihedral angles between these fragments in compounds **1a** and **1b** are presented in Table 5. Isoimide **1b** is nearly planar, the angles being close to  $0^\circ$ , while the angles in isoimide **1a** deviate significantly from this value. This may seem somewhat surprising, since in compound **1a** planarity would enhance conjugation, while in **1b** this is not so. Apparently, isoimide **1b** is rendered planar only by crystal packing requirements.

Table 5

Dihedral angles between planar fragments in maleisoimides **1a** and **1b**

<b>1a</b>		<b>1b</b>	
Angle	$\omega$ , deg	Angle	$\omega$ , deg
$\alpha-\beta$	1.23	$\alpha-\beta$	1.69
$\alpha-\gamma$	23.91	$\alpha-\gamma$	6.87
$\beta-\gamma$	22.81	$\beta-\gamma$	6.46

In isoimide **1b** stacking interaction is observed between molecules (see Fig. 3). Electron-donating benzene rings are placed between electron-deficient isoimide rings. The distance of closest approach between molecules is  $3.377 \text{ \AA}$  (distance between C(2) and C(10) atoms). This is slightly less than the sum of two van der Waals radii for carbon atom, about  $3.40 \text{ \AA}$  [8]. Though in isoimide **1a** the molecules are also placed one over other (see Fig. 4), the distance of closest approach between them is  $3.605 \text{ \AA}$  (distance between C(2) and N(5) atoms). This exceeds significantly the sum of corresponding van der Waals radii, about  $3.25 \text{ \AA}$  [8], and indicates little or no stacking interaction. A possible explanation for the observed lack of stacking interaction in compound **1a** may be that the benzene ring in this molecule contains an electron-withdrawing chlorine atom that prevents efficient interaction with the isoimide ring.

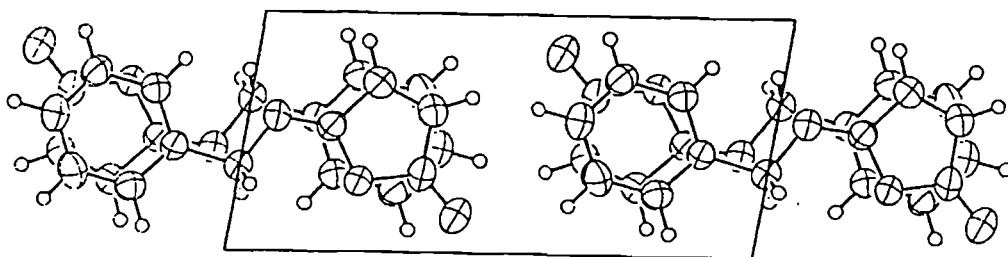


Fig. 3. Stacking interactions in *N*-benzylmaleisoimide **1b** (plane *xz*)

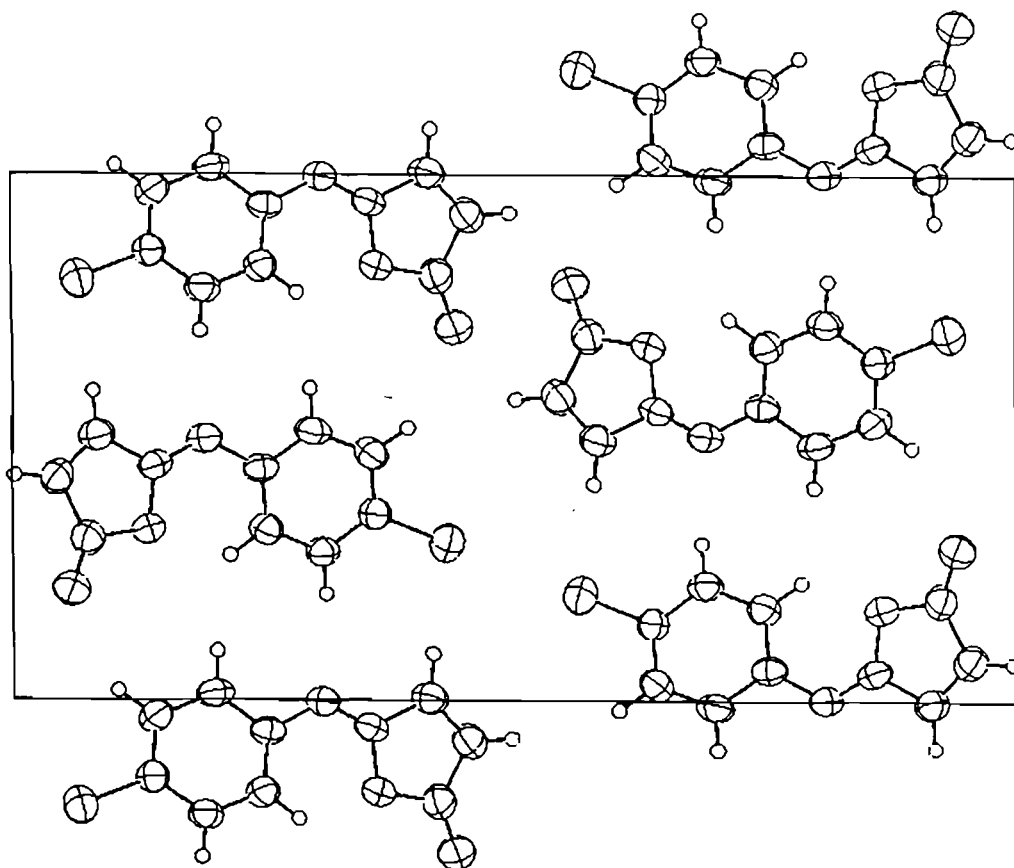


Fig. 4. Arrangement of molecules in the crystal of N-(4-chlorophenyl)maleisoimide 1a (viewed along  $O_x$  axis)

## EXPERIMENTAL

**Reagents and materials.** Maleic anhydride, 4-chloroaniline, benzylamine, dicyclohexylcarbodiimide and 4 Å molecular sieves were purchased from *Aldrich*. Dichloromethane (*Merck*) was dried over 4 Å molecular sieves prior to use. Diethyl ether (*Merck*) was dried over sodium and distilled.

N-(4-Chlorophenyl) maleic hemiamide and N-benzyl maleic hemiamide were prepared using published procedure [6], recrystallized twice from methanol and dried *in vacuo* over 4 Å molecular sieves.

Crystallographic analysis was performed using Nonius Kappa CCD diffractometer and  $MoK_{\alpha}$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The structure was solved using direct methods [9] and the *maXus* programs from *Bruker Nonius, Delft & MacScience, Japan* [10].

**N-(4-Chlorophenyl)maleisoimide (1a).** N-(4-Chlorophenyl) maleic hemiamide (2.00 g, 8.86 mmol) was suspended in dichloromethane (20 ml) and cooled to  $-5^{\circ}\text{C}$ . Solution of dicyclohexylcarbodiimide (1.74 g, 8.42 mmol) in dichloromethane (20 ml) was added to the suspension over 0.5 h with stirring, while keeping the solution at  $-5^{\circ}\text{C}$ . The solution was stirred at  $-5^{\circ}\text{C}$  for 1 h, allowed to warm up to  $+5^{\circ}\text{C}$ , and left at this temperature for 12 h. The solution was filtered and the solvent was removed *in vacuo*. The solid residue was dissolved in diethyl ether (50 ml), the obtained solution was filtered and the solvent was removed by passing a very slow stream of dry argon over it. Yellow crystals of compound 1a were obtained (1.57 g, 90%); m.p.  $96\text{--}97^{\circ}\text{C}$ .

Other MII (1) were prepared in the same way.

**Conclusions.** From the X-ray structures it may be concluded that in the solid state maleisoimides exist solely in the *Z*-form, when the nitrogen atom is bonded to 4-chlorophenyl or benzyl group. Stacking interaction is observed between the molecules of maleisoimides, if they contain an electron-donating aromatic ring capable of interaction with the electron-deficient isoimide ring.

## REFERENCES

1. *Zicmanis A., Mekss P., Klimenkovs I., Guyot A.* Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2002, 4, 439.
2. *Klimenkovs I., Zhukovska I., Uzulina I., Zicmanis A., Guyot A.* C. r. Chimie, 2003, 6, 1295.
3. *Guyot A., Zicmanis A.* In: *Surfactants in Polymers, Coatings, Inks and Adhesives.* Ed. by D.R. Karsa. Blackwell Publishing Ltd., London, 2003, 71—92.
4. *Uzulina I., Zicmanis A., Graillat C., Claverie J., Guyot A.* J. Dispersion Sci. Technol., 2002, 23, 799.
5. *Sauers C.K., Relles H.M.* J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 7731.
6. *Zicmanis A., Klimenkovs I., Mekss P., Guyot A.* Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2003, 3, 263.
7. *Cotter R.J., Sauers C.K., Whelan J.M.* J. Org. Chem., 1961, 26, 10.
8. *Bondi A.* J. Phys. Chem., 1964, 68, 441.
9. *Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Spagna R.* J. Appl. Crystallogr., 1999, 32, 115.
10. *Mackay S., Gilmore C.J., Edwards C., Stewart N., Shankland K.* *maXus* Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. Bruker Nonius, Delft, The Netherlands, MacScience, Japan & The University of Glasgow, 1999.

**I. Klimenkovs, M.V. Veidis, A. Zicmanis,  
S. Beļakovs, A. Kemme**

### MALEIZOIMĪDU SĪKSTRUKTŪRA

#### KOPSAVILKUMS

Maleizoimīdu struktūras īpatnības kristāliskā stāvoklī pētītas ar kristalogrāfijas analīzes palīdzību. Noskaidrots, ka maleizoimīdi kristāliskā stāvoklī pastāv tikai *Z*-formā un ka šo vielu elektrondonorie aromātiskie gredzeni stipri starpmolekulāri sadarbojas ar elektronakceptoriem izoimīda gredzeniem, veidojot telpā sakārtoti orientētas molekulu kaudzītes.

**И. Клименков, М.В. Вейдис, А. Зицманис,  
С. Беляков, А. Кемме**

### ТОНКАЯ СТРУКТУРА МАЛЕИЗОИМИДОВ

#### РЕЗЮМЕ

Тонкая структура малеизоимидов изучена методом кристаллографического анализа. Выяснено, что малеизоимиды существуют исключительно в *Z*-форме и что электронодонорные ароматические кольца этих веществ сильно межмолекулярно взаимодействуют с электроноакцепторными изоимидными кольцами, образуя упорядоченно ориентированные в пространстве стопки молекул.

Iesniegts 16.06.2004



## Maleisoimides in the Synthesis of New Polymerizable Surfactants

Igors Klimenkovs, Alain Guyot, Andris Zicmanis\*

Faculty of Chemistry, University of Latvia

Rainis Blvd. 19, LV-1586 Riga, Latvia

Maleisoimides (2) are versatile precursors in the synthesis of various derivatives of maleic acid, including surface active diamides (3) and amide esters (5), useful as polymerizable surfactants (surfmers). Maleisoimides (2) are easily obtained in preparative yield by cyclodehydration of maleic hemiamides (1) under kinetically controlled reaction conditions. The high reactivity of maleisoimides (2) allows converting them easily into maleic diamides (3) in reactions with amines, or into maleic amide esters (5) in reactions with alcohols. A proper choice of the hydrophobic group incorporated into the maleisoimide and the hydrophilic group of the reacting amine or alcohol provides straightforward control of the surface activity of the desired surfmer. The surface activity of maleic amide esters (5) carrying a terminal tertiary amino group is considerably increased by converting them into quaternary ammonium salts (6,7). A series of non-ionic, cationic, and zwitter-ionic surfmers has been obtained this way and used for emulsion polymerization.

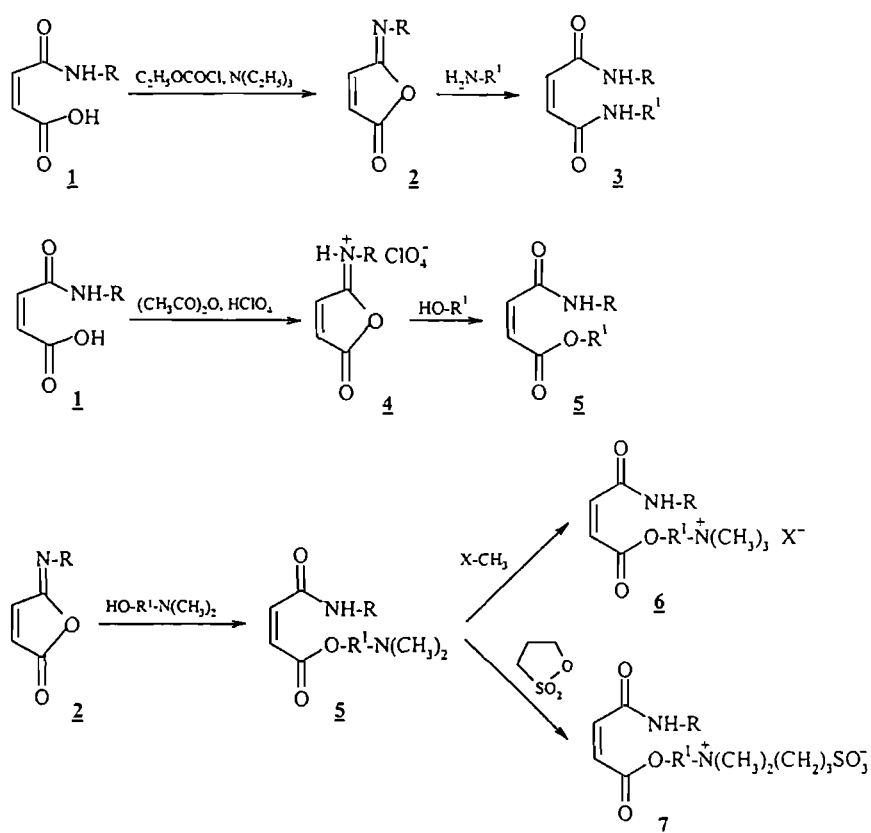


Figure 1: Reactions of maleisoimides with amines and alcohols.

The CMC of maleic diamides (3) and amide esters (5,6,7) is within the range of many usual surfactants. Good results are obtained as well as in batch polymerization of styrene, as in core-shell seeded semi-batch copolymerization of styrene and butyl acrylate. Cationic and

---

zwitter-ionic surfmers allow attaining efficient nucleation, so that there is no need for a co-surfactant. Almost complete conversion is obtained in convenient time (a few hours) with production of rather monodisperse particles of diameter in the range 80-200 nm, and very little, if any, coagulum. In batch polymerization of styrene all the surfmer is either grafted or strongly adsorbed onto the particle surface, as shown by the measurement of the surface tension of the final latex, close to the value of pure water. This adsorption is somewhat more limited in the case of core-shell copolymers, because the very surface of the corresponding particles is believed to include chiefly butyl acrylate units.

All the latexes obtained this way remain stable upon addition of 0.1 N solutions of sodium chloride, but flocculate if higher concentrations of electrolytes are used. They also resist to the addition of ethanol. However, freeze-thaw tests show flocculation.

Latexes stabilized by derivatives of maleic acid are now being tested for use in paints and paper coatings.

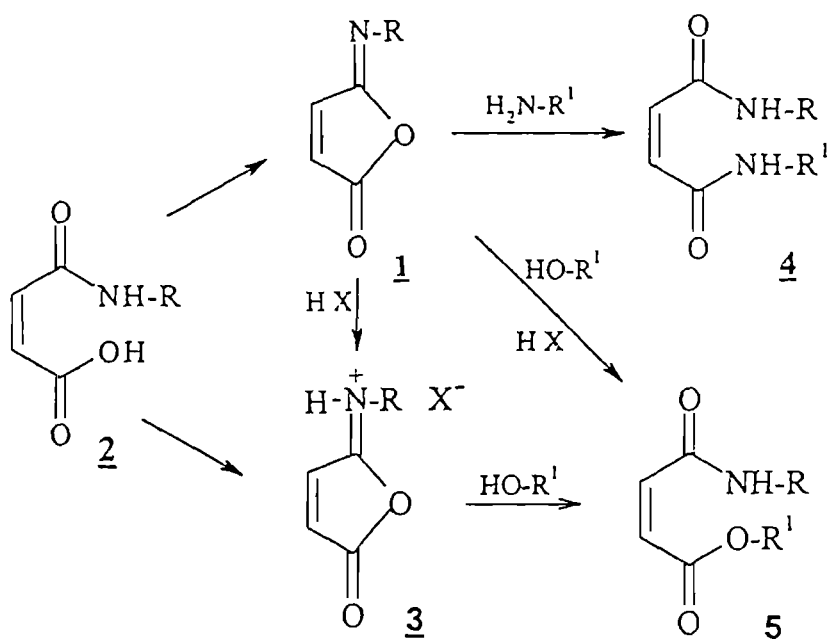
## REACTIONS OF MALEISOIMIDES WITH AMINES AND ALCOHOLS

A.Zicmanis<sup>a</sup>, I.Klimenkovs<sup>a</sup>, P.Mekss<sup>a</sup>, J.Kviesis<sup>a</sup>, A.Guyot<sup>b</sup>

<sup>a</sup> University of Latvia, 19 Rainis Blvd, LV-1586, RIGA, Latvia; e-mail: zicmanis@latnet.lv

<sup>b</sup> CNRS-LCPP, BP 2077, 69616 VILLEURBANNE, France; e-mail: aguyot@lcpp.cpe.fr

Maleisoimides (MII, **1**) are easily available precursors for syntheses of various maleic acid derivatives, cyclisation reactions of maleic acid hemiamides (HA, **2**) in presence of dehydrating reagents and at reduced temperature providing preparative yields of **1**. MII (**1**) are quite stable substances to be handled without special precaution. Their structures confirm NMR, IR and MS data. GC method can be successfully used for MII analyses.



MII form corresponding maleisoimidium salts (**3**) with acids, the salts with strong acids (perchloric acid, trifluoroacetic acid, a.o.) being stable solids. These salts can be obtained also from HA and acids in the presence of dehydrating agents, e.g., with HClO<sub>4</sub> in acetic anhydride medium.

Reactions of MII (**1**) with nucleophilic reagents - amines or alcohols - allow preparing a set of corresponding maleic diamides (MD, **4**) or amidesters (AE, maleamates, **5**). Because of high reactivity, MII (**1**) or their salts (**3**) can be even regarded as activated forms of HA (**2**). Reactions of MII with amines take place without any catalyst, but reactions with alcohols need acid catalysis or exploitation of MII salts (**3**). Yields of **4** and **5** are high, and these maleic acid derivatives are mainly stable solids. They contain hydrophobic substitutes (R) at nitrogen, hydrophilic substitutes (R<sup>1</sup>) at other nitrogen or in the ester group, and easily polymerizable C=C double bond. The last allows exploitation of **4** and **5** in copolymerization reactions with acrylic or vinyl monomers to obtain copolymers modified with surfactants, e.g., styrene or butyl methacrylate latexes with covalently bond surfactants on their surface.

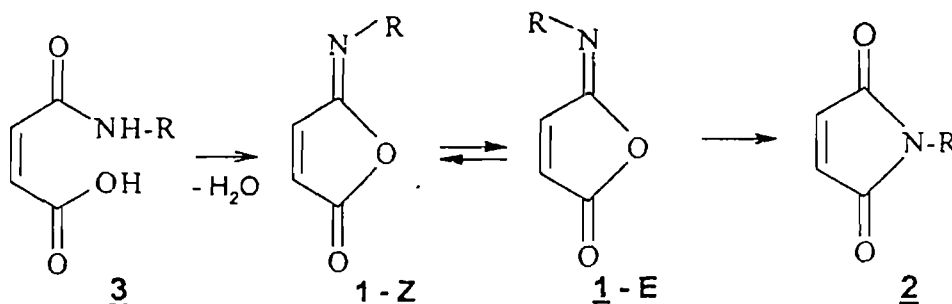
## THE STRUCTURE OF MALEISOIMIDES

Zicmanis A.<sup>1</sup>, Klimenkovs I.<sup>1</sup>, Mekss P.<sup>1</sup>, Veidis M.V.<sup>1</sup>, Guyot A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Latvia, 19 Rainis Blvd, LV-1586, RIGA, Latvia  
e-mail: zicmanis@latnet.lv.

<sup>2</sup> CNRS-LCPP, BP 2077, 69616 VILLEURBANNE, France

Maleisoimides (MII, **1**) are not sufficiently investigated reactive five member heterocyclic compounds. They differ from their well-known isomers – maleimides (**2**) by remarkably greater reactivity. Both **1** and **2** can be prepared from maleic hemiamides (**3**) using diverse reaction conditions, dehydrating reagents and reduced temperature favouring formation of MII (**1**).




MII (**1**) might be regarded as activated forms of HA (**3**), and they may be used for easy conversion of HA (**3**) into maleic diamides or amidesters – monomers for copolymer syntheses. GC using capillary column serves as a rapid method for evaluation of the quality of MII. Obtained Kovats' indexes show that N-substitute in MII (**1**) causes essential changes in their chromatographic behaviour, hydrophobic aliphatic and aromatic substitutes increasing the retention time significantly.


MII (**2**) exist in two rapidly inter-converting Z- and E- forms in solutions, the equilibrium between them being easily calculated from <sup>1</sup>H NMR data. Z- Isomer (**2-Z**) is clearly dominating in all investigated solutions, the dominance being less pronounced in polar solvents (acetonitrile, DMSO). X-ray analysis confirms only presence of Z-isomer form for MII in crystalline state.

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedrā.

Autors:

  
Ivars Klimentovs

Zinātniskie vadītāji:


  
Dr. hab. ķīm., prof. A. Zicmanis

Dr. ķīm., prof. A. Gijo

Darbs iesniegts Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomei

2005. gada 20. janvārī

Pieņēma sekretāre:

  
Dr. ķīm., as. prof. A. Prikšāne

Darbs aizstāvēts Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē

Ķīmijas nozares promocijas padomes sekretāre:

Dr. ķīm., as. prof. A. Prikšāne