

Г. О. Торосян (д.х.н., проф., зав. каф.), Н. Р. Оганесян (к.х.н., доц.)

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА К АКРИЛАМИДУ ПО МИХАЭЛЮ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Национальный политехнический университет Армении, кафедра общей химии и химических технологий
0009, г. Ереван, ул. Теряна, 105; e-mail: gagiktorosyan@seua.am

G. O. Torosyan, N. R. Oganessian

MICHAEL ADDITION OF ACETYLACETONE TO ACRYLAMIDE UNDER THE CONDITIONS OF PHASE TRANSFER CATALYSIS

National Polytechnic University of Armenia
105, Teryana Str., 0009, Yerevan, Armenia; e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Исследовано присоединение по Михаэлю ацетилацетона к акриламиду в водно-щелочной среде в условиях межфазного катализа. Изучено влияние на скорость реакции ряда четвертичных аммониевых солей с различной длиной кватернизирующего радикала. Установлено, что увеличение длины кватернизирующего радикала ускоряет реакцию присоединения ацетилацетона к акриламиду. Показано влияние анионо-активного и неионогенного поверхностно-активных веществ на скорость реакции присоединения. При исследовании реакции присоединения по Михаэлю ацетилацетона к акриламиду обнаружен новый пример обращенного межфазного катализа. Предполагается дальнейшее изучение полученного полифункционального соединения в качестве комплексообразователя, что позволит их использование для извлечения из растворов ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: акриламид; анионоактивный эмульгатор Е-30; ацетилацетон; кобальт; комплексообразующие свойства; СН-кислота; межфазный катализ; неионогенный эмульгатор ОС-20; поверхностно-активные вещества; присоединение по Михаэлю; четвертичные аммониевые соли.

The addition of acetylacetone according to Michael to acrylamide in an aqueous alkaline medium under conditions of interfacial catalysis was studied. The effect on the reaction rate of a number of quaternary ammonium salts with different lengths of the quaternizing radical has been studied. It has been established that an increase in the length of the quaternizing radical accelerates the addition of acetylacetone to acrylamide. The effect of anionic and nonionic surfactants on the addition reaction rate is shown. When studying the Michael addition reaction of acetylacetone to acrylamide, a new example of reversed phase transfer catalysis was discovered. Further study of the obtained polyfunctional compounds as complexing agents is expected, which will allow their use for the extraction of heavy metal ions from solutions.

Key words: accession according to Michael; acetylacetone; CH-acid; acrylamide; anionic emulsifier E-30; cobalt surfactants; complexing properties quaternary ammonium salts; interfacial catalysis; nonionic emulsifier OS-20.

Акриламид, являющийся к многотоннажным продуктом органического синтеза, находит применение, в основном, в качестве мономера для получения одного из наиболее распространенных разновидностей полимерных продуктов – полиакриламидов, находящихся широкое применение практически во всех областях человеческой деятельности.

Реакции же двойной связи акриламида рассматривались, большей частью, с позиции эколо-

гической безопасности, что связано с возрастающей распространенностью акриламида в окружающей среде и, как следствие, возрастающей опасностью проникновения его в организм человека. Эти реакции исследовались обычно с целью моделирования *in vitro* процессов взаимодействия акриламида с биогенными субстанциями живого организма.

Однако высокая реакционная способность двойной связи акриламида, в сочетании с широкой доступностью, делает его весьма перспективным продуктом с точки зрения расширения ассорти-

Дата поступления 24.06.23

тимента исходных веществ для органического синтеза, не ограниченного в своих задачах синтезом мономеров для полимеризации.

В связи с этим исследование процессов получения производных акриламида, в частности, замещенных карбамоилпропанов, а также поиск областей применения вновь синтезированных соединений, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является продолжение разработок по методу синтеза полифункциональных молекулярных структур на основе реакции акриламида с органическими СН-кислотами.

Материалы и методы исследования

ИК-спектры получены на спектрофотометре «Nicolet AVATAR 330 FT-IR» производства Thermo Electron Corporation (США) в тонком слое.

Спектры ПМР сняты на приборе «Varian Mercury-300»; растворитель – дейтерированный хлороформ (CDCl_3).

Хроматографические определения концентраций реагентов в реакционной смеси выполнены на газо-жидкостном хроматографе «ЛХМ-80», мод. 6 с использованием наполненных колонок и пламенно-ионизационного детектора.

Оптическая плотность спиртово-эфирных вытяжек при определении ионов кобальта определялась на спектроколориметре «Specol-2» с вставкой для микрокувет (0.2 мл/см); монохроматор – дифракционный, ширина щели – постоянная, 11 нм.

Чистота полученных веществ контролировалась методом ТСХ на пластинах «Silufol UV-254», подвижная фаза – бензол : этанол = 2 : 1 (по объему); проявление хроматограммы парами иода.

Элементный анализ: С и Н – полумикрометодом Прегля, N – по Дюма.

Присоединение ацетилацетона к акриламиду

В реакционной колбе смешивали 12.5 мл (0.075 моль) насыщенного водного раствора поташа и 7.7 мл (0.075 моль) ацетилацетона, добавляли ~0.2 г гидрохинона, 1.6 г (0.005 моль) триметилцетиламмонийхлорида и раствор 5.33 г (0.075 моль) акриламида в 35 мл воды, после чего перемешивали 4 ч при 30 °С.

Реакционную смесь нейтрализовали концентрированной соляной кислотой, трижды экстрагировали порциями по 30 мл бензола, после чего отгоняли растворитель.

Получили 6.15 г 1,1-диацетил-3-карбамоилпропана (0.036 моль); выход 48% от теоретического. Вычислено (% мас.): С – 56.13, Н – 7.65, N – 8.18, O – 28.04 ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$). Найдено (% мас.): С – 55.98, Н – 7.49, N – 8.29. $R_f = 0,62$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3420, 3300 $\{\nu_{\text{ас}}, \nu_{\text{с}} (\text{NH}_2)\}$, 2960, 2870 $\{\nu (\text{CH}_3)\}$, 2895 $\{\nu (\text{CH})\}$, 1740 $\{\nu (\text{CO}) \text{ C}=\text{C}(\text{O})-\text{C}\}$, 1680 $\{\nu (\text{CO})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2\}$, 1640 $\{\delta (\text{NH})\}$, 1470, 1395 $\{\delta (\text{CH}_3)\}$, 725 $\{\delta (\text{CH}_2)\}$. Спектр ЯМР, ^1H , (CDCl_3), δ , м.д.: 2.08 s (6H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.18-2.38 m (4H, $-\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), 3.1 (1H, $\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})$), J 6,2 Гц, 7.02 s (2 H, NH_2).

Образование комплекса 1,1-диацетил-3-карбамоилпропана с кобальтом

В делительную воронку помещали раствор, содержащий в 10 мл 0.001 г-ион кобальта (0.001 моль $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), и 5 мл 1 М раствора KNO_3 . Добавляли 10 мл 0.01 М раствора 1,1-диацетил-3-карбамоилпропана и перемешивали встряхиванием в течение 30 мин, после чего дали отстояться и разделяли слои. К водному слою добавляли 2 мл 1 М раствора роданита аммония, перемешивали и экстрагировали 3 × 1 мл смесью амилового спирта и диэтилового эфира (3 : 1 по объему).

Органический слой отделяли, заполняли им кювету спектроколориметра и фотометрировали² при $\lambda = 620$ нм относительно воды. Концентрацию определяли по калибровочному графику. Линейность графика сохраняется в интервале концентраций 5–50 мкг/мл. Концентрацию исходного раствора соли кобальта определяли после разбавления, для чего пипеткой перенесли 1 мл раствора в мерную колбу (100 мл), довели до метки подкисленной до pH = 1 водой и перемешивали.

Отбирали пипеткой 10 мл полученного раствора, далее произвели анализ так же, как анализ водного слоя после экстракции.

Результаты и их обсуждение

Пентан-2,4-дион (ацетилацетон) взаимодействует с акриламидом, образуя 1,1-диацетил-3-карбамоилпропан (схема 1).

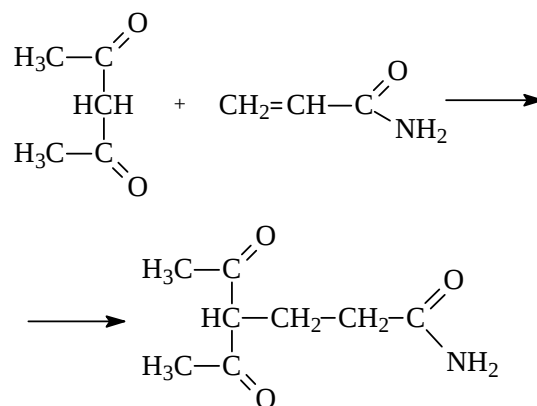


Схема 1

Исследовано влияние на скорость реакции ряда четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с различной длиной кватернизирующего радикала (табл. 1).

Взаимодействие акриламида с ацетилацетоном при 30 °С

№ п/п	Катализатор	X ₀ моль/л	Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$\tau_{0.95}$, ч	Выход, %
1	Без катализатора	1.5	0.168	75.39	1.75**
2	Тетраметиламмоний хлорид	1.5	0.842	15.04	28**
3	Триметилгексиламмоний хлорид	1.5	1.285	9.85	40*
4	Триметилбензиламмоний хлорид	1.5	1.345	9.42	45*
5	Триэтилбензиламмоний хлорид	1.5	2.435	5.20	48
6	Триметилцетиламмоний хлорид	1.5	3.226	3.92	60

* – через 5 ч от начала реакции;

** – на другой день; продолжительность реакции приближительна

Ранее было определено ¹, что скорость реакции в рассматриваемой системе определяется не столько легкостью диссоциации СН-кислоты, сколько сольватацией образующихся карбанионов или их комплексов с катализатором в водной фазе, где и происходит реакция.

Для характеристики реакционной активности ацетилацетона было предложено ¹ использовать параметры Алфрея и Прайса Q и e , ранее использовавшиеся для сравнения активностей мономеров в реакциях полимеризации ². Параметр Q учитывает резонансные и стерические эффекты, а параметр e служит мерой полярности связи С–Н (чем меньше величина Q и больше величина e , тем активнее реагирует мономер с нуклеофилом).

Поскольку присоединение по Михаэлю – это 1,4-присоединение, активность α,β -непредельного соединения в этой реакции может быть также охарактеризована величиной суммарного заряда на β -углеродном атоме ($q_{\beta C}$) и отрицательного заряда на карбонильном кислороде (q_R) – чем больше эти заряды, тем легче происходит нуклеофильная атака в β -положение.

В табл. 2 приведены результаты квантовохимических расчетов молекулы акриламида по полумпирическому методу РМ-3, там же приведены значения параметров Алфрея и Прайса.

Таблица 2
Значения параметров Алфрея и Прайса и зарядов на β -углеродном атоме и кислороде карбонильной группы

Мономер	Q	E	$q_{\beta C}$	q_R
Акриламид	1.18	1.3	0.059	- 0.017

Результаты экспериментов показывают, что скорость михаэлевского присоединения к акриламиду зависит от природы используемого катализатора.

Исходя из наибольшей длины цепи кватернизирующего радикала, наивысшая каталитическая активность, проявляемая триметилцетиламмоний хлоридом, закономерна, как и наименьшая, проявляемая тетраметиламмоний хлоридом (табл. 1). Из табл. 1 также следует, что активности

хлоридов триметилгексиламмония (3) и триметилбензиламмония (4) весьма близки, несмотря на несколько большую длину гексильного радикала, по сравнению с бензильным. Обладая несколько меньшей каталитической активностью, чем у триметилцетиламмоний хлорида (6), триэтилбензиламмоний хлорид (ТЭБАХ) (4), тем не менее, является перспективным катализатором из-за своей доступности, что может иметь решающее значение в случае организации промышленного производства.

Взаимодействие акриламида с ацетилацетоном в отсутствие катализатора происходило весьма медленно, причем, начиная с ~600 об/мин, скорость реакции переставала зависеть от скорости перемешивания (в использованной для синтезов установке).

По-видимому, это объясняется тем, что при перемешивании водной и органической фаз в отсутствие ПАВ – диспергаторов и стабилизаторов эмульсии образуется «грубая эмульсия», где органическая фаза диспергирована в виде микрокапель сравнительно крупного размера. При этом поверхность раздела фаз сравнительно невелика и, соответственно, невелики и возможности для диффузии реагентов через межфазную границу. Следовательно, любое воздействие, приводящее к повышению степени дисперсности эмульсии, должно приводить к повышению скорости взаимодействия реагентов.

Для оценки влияния степени дисперсности на скорость реакции, была поставлена серия экспериментов, в которых катионактивные ЧАС были заменены на анионактивный эмульгатор Е-30 (натрийалкилсульфонаты со средней длиной алкильной цепи C_{15}) или неионогенный эмульгатор ОС-20 (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$, где $n = 14-18$, $m \sim 20$). Эти ПАВ известны как весьма энергичные диспергаторы и стабилизаторы эмульсий типа «масло в воде». Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) этих ПАВ ² составляют, соответственно, ~2 г/л и 0.2 г/л.

ПАВ использовали в концентрациях, в 1.5 раза превышающих их ККМ. Оказалось, что кон-

станта скорости присоединения ацетилацетона к акриламиду в присутствии Е-30 составляет 0.380, при ОС-20 – 0.405, а в отсутствие диспергаторов – 0.168 л·моль⁻¹·ч⁻¹. Скорость реакции несколько увеличилась, но в гораздо меньшей степени, чем при использовании в качестве катализаторов четвертичных аммониевых солей.

Согласно полученным результатам, можно предположить, что ускорение реакции обусловлено только увеличением межфазной поверхности, т.к., в рамках общепринятого механизма межфазного катализа, каталитической активностью анионные и неионогенные ПАВ не обладают.

Увеличение межфазной поверхности за счет возрастания степени дисперсности эмульгированной органической фазы, разумеется, имеет место и при применении ЧАС, обладающих более высокой растворимостью в воде (ККМ использованных ЧАС лежат в пределах $2 \cdot 10^{-2}$ – $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Увеличение скорости взаимодействия ацетилацетона с акриламидом, видимо, частично обусловлено и этой причиной, однако основной вклад в ускорение реакции вносит явление межфазного переноса карбаниона СН-кислоты катионом катализатора.

Если в стеклянном цилиндре быстро смешать водный раствор поташа, акриламид, катализатор (ЧАС) и ацетилацетон, и дать системе расслоиться, то через 10–20 мин появляется постепенно усиливающаяся окраска водного слоя, обусловленная образованием окрашенного в красный цвет 1,1-диацетил-3-карбамоилпропана. Интенсивность окраски быстро возрастает и, начиная с некоторого времени (около 40–50 мин), окраска начинает распространяться вверх от поверхности раздела фаз; через 1–2 ч окрашивается весь объем органической фазы.

Аналогичные явления наблюдаются и в отсутствие ЧАС, однако с гораздо меньшей скоростью. Так, заметное окрашивание органического слоя наблюдается лишь через 3.5–4.5 ч.

Поскольку в обоих случаях поверхность раздела фаз неизменна (равна сечению реакционного сосуда), такое различие в скоростях взаимодействия реагентов может быть объяснено только наличием в первом случае ЧАС, играющего роль катализатора межфазного переноса.

Кроме того, по нашему мнению, описанный характер изменений в реакционной среде свидетельствует о том, что образование продукта присоединения ацетоуксусного эфира к акриламиду происходит в водной фазе, что связано с хорошей растворимостью акриламида в воде. В согласии с классическим механизмом Старкса³, примененным к случаю алкилирования водорастворимого реагента, можно предположить, что липофильный кватернизированный катион аммония вытесняет подвижный протон нуклеофила (в данном случае ацетилацетона), образуя ионную пару Q^+Nu^- с возникающим при этом карбанионом. Образовавшаяся солеподобная ионная пара диффундирует в водную фазу, где карбанион нуклеофила атакует молекулу акриламида по двойной связи. Одновременно протон также мигрирует в водную фазу, связываясь со щелочью с образованием недиссоциированной молекулы воды.

Образующийся продукт присоединения, плохо растворимый в воде, мигрирует в органическую фазу, образуя вначале раствор в непрореагировавшем эфире, затем, после того, как почти весь эфир расходуется, сам образуя органический слой.

Таким образом, роль катализатора в рассматриваемом процессе заключается в переносе реагента из органической фазы в водную, где и происходит реакция, т.е., по терминологии, предложенной Макоши, в процессе осуществляется обратный межфазный катализ.

На примере извлечения катиона кобальта установлена возможность использования полученного полифункционального соединения в качестве комплексобразователя ионов металла.

Литература

1. Симонян Г.С., Бейлерян Н.М. Параметры Альфрей-Прайса как критерии реакционной способности α,β -ненасыщенных соединений в реакции со вторичными аминами // Химический журнал Армении. – 2001. – Т.54, №3-4. – С.130-131.
2. Alfrey T., Price C. Relative reactivities in vinyl copolymerization // J. Polymer Sci. – 1947. – V.2. – P.101.
3. Бабаян А.Т., Торосян Г.О. Этапы развития метода межфазного катализа // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т.31, №2. – С.129-133.

References

1. Simonyan G.S., Beyleryan N.M. *Parametry Al'fрей-Praysa kak kriterii reaksionnoy sposobnosti α,β -nenasyshchennykh soyedineniy v reaktsii so vtorichnymi aminami* [Alfrey-Price parameters as criteria for the reactivity of α,β -unsaturated compounds in reactions with secondary amines]. *Khimicheskiy zhurnal Armenii* [Chemical Journal of Armenia], 2001, vol.54, no.3-4, pp.130-131.
2. Alfrey T., Price C. [Relative reactivities in vinyl copolymerization]. *J. Polymer Sci.*, 1947, vol.2, pp.101.
3. Babayan A.T., Torosyan G.H. *Etapy razvitiya metoda mezhfaznogo kataliza* [Stages of development of the phase transfer catalysis method]. *Zhurnal Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva* [Journal of the All-Union Chemical Society named D.I. Mendeleev], 1986, vol.31, no.2, pp.129-133.