

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
1-АЦЕТИЛ - 1- КАРБЭТОКСИ - 3 - КАРБАМОИЛПРОПАНА**

Г. О. ТОРОСЯН, А. Р. АЛЕКСАНИЯН, Л. А. ИСАКОВА и Г. С. СИМОНЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 2005

Конденсацией ацетоуксусного эфира с акриламидом в условиях межфазного катализа получен 1-ацетил-1-карбэтокс-3-карбамоилпропан. Изучена хелатообразующая способность полученного соединения по отношению к кобальту и железу. Исследована кинетика образования карбамоилпропана УФ спектрофотометрическим методом.

Рис. 6, табл. 1, библи. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что акриламид реагирует с ацетоуксусным эфиром в МФК условиях “твердая фаза-жидкость” [1]. С целью дальнейшего изучения процесса осуществлено взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом в МФК-системе “жидкость-жидкость”. Установлено, что реакция в этих условиях протекает с использованием как четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с высокой поверхностной активностью (катионоактивные ПАВ), так и анионоактивных ПАВ [2,3].

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе “Specord IR-75” в тонком слое. Для хроматографирования в тонком слое использовали пластинки “Silufol UV-254”, бензол-этанол (2:1), проявление – параами йода; Rf 0,82.

Кинетические исследования осуществляли методом УФ спектроскопии на спектрофотометре “Specord-50”, спектры получали с помощью компьютерной программы “ASPECT PLUS”.

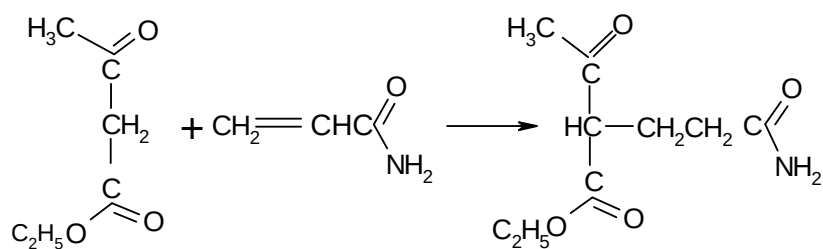
Взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом. Смесь 7,48 г (0,0576 моля) ацетоуксусного эфира, 0,048 моля КОН (4,8 мл 10N водного раствора) и 0,5 г (0,0024 моля) триметилцетиламмоний хлорида перемешивали в течение 20 мин при 25-30°C. После этого в течение 20 мин к смеси равномерно прикапывали раствор 3,4 г (0,048 моля) акриламида в 25 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, экстрагировали бензолом, затем водный слой подкисляли 5,9 мл 30% HCl и вновь экстрагировали бензолом. Бензольные вытяжки объединяли и высушивали над MgSO₄. После отгонки бензола получили 6,4 г (95%) 1-ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана. Найдено, %: С 53,43; Н 7,81; N 7,12. C₉H₁₅NO₃. Вычислено, %: С 53,71; Н 7,46; N 6,96. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200, 3450 (валентные колебания NH₂), 2960, 2945, 2926 (валентные асимметричные колебания CH₃), 1740, 1720, 1700 (валентные колебания COOC₂H₅), 1680, 1640, 1620 (деформационные колебания CONH), 1470, 1460, 1380, 1350 (симметричные деформационные колебания CH₃), 1290, 1260, 1140, 1090, 1030 (валентные колебания C-O-C), 770, 730, 640 (C-C).

Изучение хелатообразования. а. Экстракция иона кобальта. К смеси 10 мл 0,01 М бензольного раствора 1-ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана и 1 мл 0,001 М водного раствора CoCl₂·6H₂O добавляли 4 мл H₂O и 5 мл 1М раствора KNO₃. Смесь перемешивали в течение 30 мин, затем оставляли на 15 мин. При этом имело место изменение цвета водного раствора от темно-розового к светло-розовому. Водный слой отделяли, обрабатывали роданитом аммония и раствором амилового спирта с эфиром, он окрашивался в синий цвет. Интенсивность окраски сравнивали с интенсивностью окраски спирто-эфирной вытяжки, полученной в аналогичных условиях при обработке смеси из 1 мл 0,001 М раствора CoCl₂·6H₂O и 9 мл воды.

б. Экстракция иона железа. К смеси 10 мл 0,01 М бензольного раствора 1-ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана и 1 мл 0,001 М водного раствора FeCl₃ добавляли 5 мл 1 М раствора KNO₃, 4 мл H₂O. Смесь перемешивали в течение 30 мин, оставляли на 15 мин. При этом имело место изменение цвета водного раствора от светло-желтого к светло-сиреневому. Водный слой отделяли, обрабатывали роданитом аммония и смесью амилового спирта с эфиром, он окрашивался в кроваво-красный цвет. Полученный цвет сравнивали с цветом спирто-эфирной вытяжки, полученной при обработке начального раствора (1 мл 0,001 М FeCl₃ и 9 мл H₂O) в аналогичных условиях.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие ацетоуксусного эфира (АУЭ) с акриламидом (АА) осуществлено при комнатной температуре (25-30°C).



Было изучено влияние природы ЧАС на ход реакции, а также исследована хелатообразующая способность полученного соединения. Установлено, что в присутствии катионного ПАВ-триметилцетиламмоний хлорида (ТМЦАХ) выход продукта реакции 1-ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана наибольший (табл.). По всей вероятности, увеличение поверхностной активности ЧАС способствует повышению выхода продукта присоединения [2].

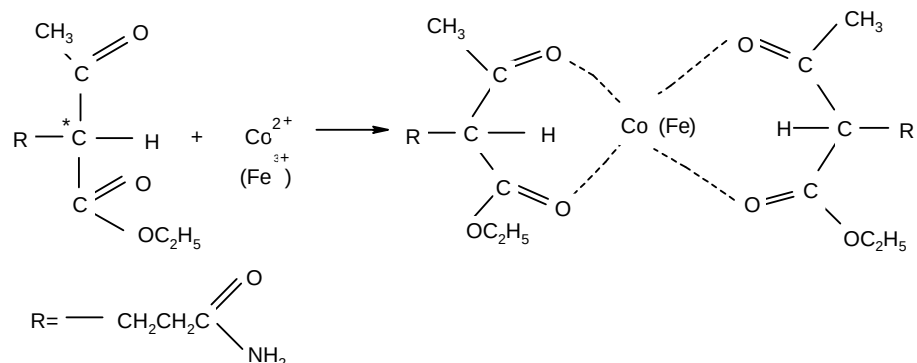
Таблица

Взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом в присутствии катализаторов межфазного переноса

Катализатор	1-Ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропан, выход, %
—	3,75
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ (ТМАХ)	75
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}^-$ (ТМБАХ)	80
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}^-$ (ТМГАХ)	80
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}^-$ (ТЭБАХ)	85
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}^-$ (ТМЦАХ)	95

Легкость присоединения органических С-Н кислот к акриламиду открывает возможности синтеза множества полифункциональных соединений с первичной амидной группой.

Далее была исследована хелатообразующая способность полученного соединения. Изучено взаимодействие с хлоридами кобальта и железа.



Полученные соединения отличаются интенсивной окраской, насыщенность которой изменяется в зависимости от концентрации органического раствора производного АУЭ.

Были получены электронные спектры поглощений как для исходного акриламида (АА), так и реакционной смеси на различных стадиях реакции.

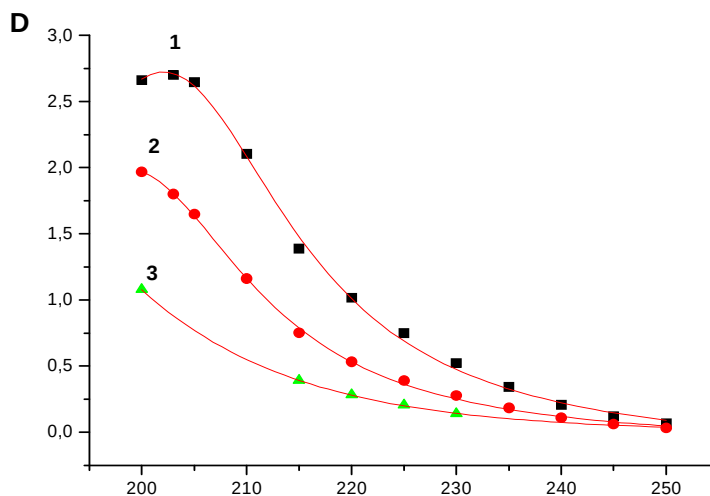


Рис. 1. УФ спектры поглощения акриламида при [АА]: 3,2 · 10⁻⁴ (1); 1,6 · 10⁻⁴ (2); 0,8 · 10⁻⁴ моль/л (3)

Как видно из рис. 1, максимум поглощения АА лежит при $\lambda_{\text{max}}=220 \text{ нм}$.

Далее были получены спектры поглощений ацетоуксусного эфира в водном растворе едкого кали (рис. 2).

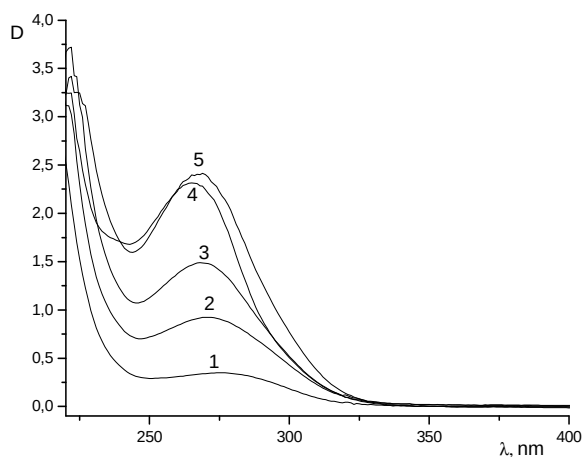


Рис. 2. УФ спектр поглощения системы АУЭ+ КОН в воде при $t=30^{\circ}\text{C}$ [АУЭ](моль/л): $5 \cdot 10^{-3}$ (1); 10^{-2} (2); $1,5 \cdot 10^{-2}$ (3); $2 \cdot 10^{-2}$ (5); $2 \cdot 10^{-2}$ (4).

Максимум поглощения АУЭ в воде в присутствии КОН наблюдается при ($\lambda_{\text{max}}=250 \text{ нм}$, а после 20-минутного перемешивания при 30°C – при 270 нм (рис.1). Это можно объяснить взаимодействием АУЭ с КОН, вследствие чего получаются продукты, в спектре поглощения которых максимум соответствует данной области.

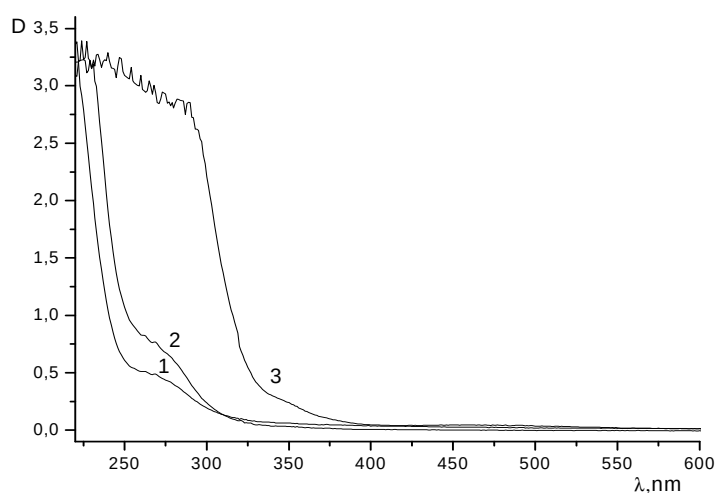


Рис. 3. УФ спектр поглощения системы АУЭ+ КОН+АА в воде $t=20^{\circ}\text{C}$ [АУЭ](моль/л) $=0,752 \cdot 10^{-3}$ (1), $1,52 \cdot 10^{-3}$ (2), $1,55 \cdot 10^{-2}$ (3).

За скоростью реакции следили с помощью измерения оптической плотности системы АУЭ+КОН+АА при $\lambda=270 \text{ нм}$. Образцы, взятые в течение реакции, разбавляли до 10^{-3} моль/л , в расчете на концентрацию АУЭ, и измеряли оптическую плотность. Для перехода с оптической плотности на

концентрацию измерялась оптическая плотность при различных концентрациях (рис.3), затем выводилась калибровочная кривая D-[АУЭ] (рис. 4).

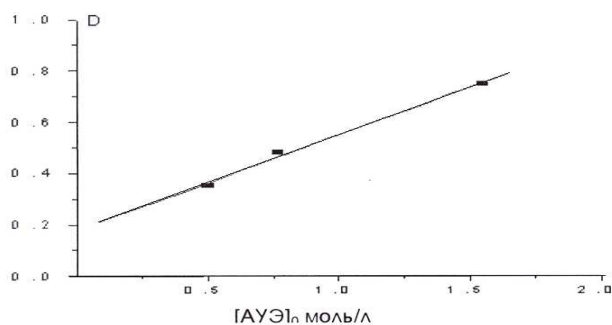


Рис. 4. D-[АУЭ] калибровочная кривая.

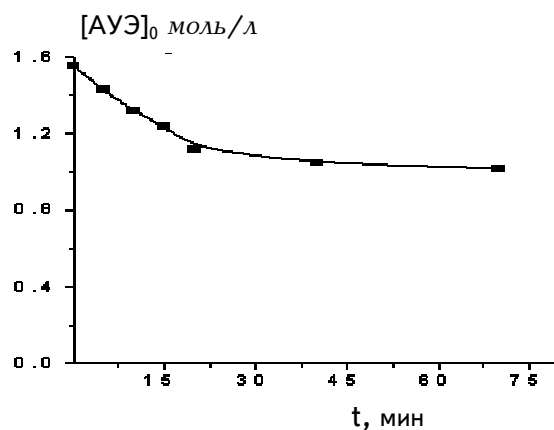


Рис. 5. Кинетическая кривая реакции АУЭ+КОН.

На рис.5 приведена кинетическая кривая зависимости оптической плотности системы от времени, из которой видно, что АУЭ превращается на ~30%. Скорость реакции определяется как $\text{ctg } \alpha$, где α – угол наклона касательной, проведенной к кинетической кривой.

$$W = \text{ctg } \alpha = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с.}$$

Так как $W = k [\text{АУЭ}][\text{АА}]$, то $k = W / [\text{АУЭ}][\text{АА}]$, отсюда $k = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с.}$

Когда $[\text{АУЭ}] \approx [\text{АА}]$, константа скорости реакции может быть определена из зависимости $1/[\text{АУЭ}] - 1/[\text{АУЭ}]_0 = kt$ (рис.6). При таком способе расчета значение константы скорости также равно $k = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с.}$

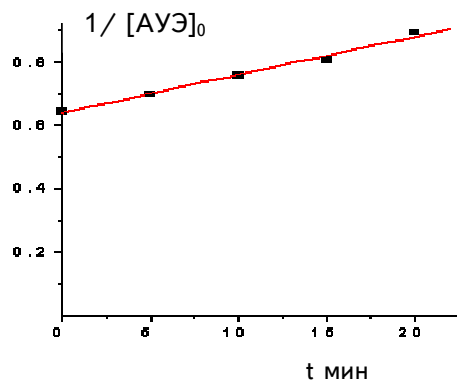


Рис. 6. Зависимость $1/[AУЭ]_0$ – t в реакции АУЭ+АА.

Проведенные исследования показали, что скорость реакции при использовании в качестве катализатора межфазного переноса триметилцетиламмоний хлорида повышается в два-три раза.

Таким образом, нами осуществлено взаимодействие акриламида с СН-кислотой в межфазнокаталитической системе “жидкость-жидкость”. Побочные реакции – полимеризация акриламида или другие превращения ацетоуксусного эфира, имеют место в незначительной степени и нами не рассматриваются.

ԱՑԵՏԱՔՍԱԽԱԹԹՎԱԿԱՆ ԵԹԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ԽԵԼԱՏԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ռ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ԻՍԱԿՈՎԱ և Գ. Ս. ՄԻՄՈՆՅԱՆ

Միջֆազային կատալիզի «հեղուկ-հեղուկ» երկֆազ համակարգում իրականացվել է ացետոքացախաթթվական եթերի և ակրիլամիդի կոնդենսացման ռեակցիան (Միխայելի ռեակցիա) 25-30°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Ուսումնասիրվել է չորրորդային ամոնիումային աղերի ազդեցությունը ռեակցիայի ընթացքի վրա, ինչպես նաև կատարվել են հետազոտություններ ստացված վերջնանյութի խելատագոյացնող հատկությունների վերաբերյալ: Կատարվել են փոխազդեցության կինետիկական չափումներ:

Հաստատվել է, որ ացետոքացախաթթվական եթերի և ակրիլամիդի փոխազդեցության արդյունքում գոյանում է ացետոքացախաթթվական եթերի սկզբունքային նոր ածանցյալ՝ 2 պրոպիոն ամիդային խմբով:

SYNTHESIS AND CHELATION OF ACETOACETIC ESTER DERIVATIVE

G. H. TOROSYAN, A. R. ALEKSANYAN, L. A. ISAKOVA and G. S. SIMONYAN

By condensation of acetoacetic ester with acrylamide in the interphase catalysis conditions 1-acetyl-1-carbethoxy-3-carbamoylpropane was obtained. Chelation ability of

obtained compound in relation to cobalt and iron ions was investigated. Kinetics of carbamoylpropane formation by UV spectrometry method was studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Акопян А.А., Торосян Г.О.* //Информационные технологии и управление, 2000, вып.1, с. 128.
- [2] Hand Book of Phase Transfer Catalyses / Edited by Y.Sasson and R. Neumann, Blackie academic and Professional, 1997, p. 564.
- [3] *Старкс Ч.М.* Межфазный катализ. Химия, катализаторы и применение. М., Химия, 1991, с.158.