

КОНДЕНСАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА С 1,3-ДИКЕТОНАМИ ПО РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Г.О. Торосян, Н.Р. Оганесян

Национальный политехнический университет Армении

Исследовано присоединение ацетоуксусного и малоновых эфиров к бутиловому эфиру акриловой кислоты в условиях межфазного катализа (МФК) с краун-эфирами с одновременным применением неионогенного эмульгатора ОС-20. Последний является энергичным диспергатором и стабилизатором эмульсий типа "масло в воде". Установлено, что при взаимодействии 1,3-дикетонных с бутилакрилатом в условиях МФК реакция катализируется с краун-эфирами, и, в отличие от реакции с обычными межфазными катализаторами – четвертичными аммониевыми солями, целевой продукт присоединения образуется с очень низким выходом. Для увеличения выхода продукта конденсации предлагается одновременное применение неионогенного эмульгатора, так как, повышая степень дисперсности эмульсии, эмульгатор тем самым способствует повышению выхода продуктов реакции.

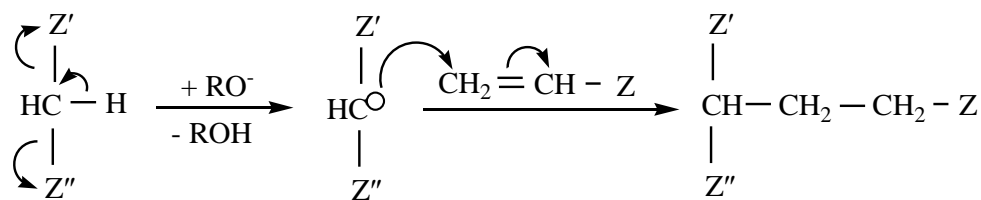
Ключевые слова: реакция Михаэля, бутилакрилат, ацетоуксусный эфир, малоновый эфир, межфазный катализ, краун-эфиры, неионогенный эмульгатор.

Введение. Реакция Михаэля всегда вызывала интерес у химиков с перспективной точки зрения, так как позволяет, варьируя как видом α,β -ненасыщенного соединения (акцепторные группы), так и видом соединения с донорной группой (СН-кислоты), получать новые соединения с самыми различными группами [1,2]. Некоторые из этих соединений представляют определенный интерес и с прикладной точки зрения (в качестве комплексонов, красителей и др.). Организация производства таких соединений, даже в условиях так называемой "малой химии", требует предварительного изучения кинетических закономерностей процесса.

Известно, что в реакции Михаэля в качестве нуклеофила участвуют соединения, содержащие подвижный ("кислый") атом водорода, активированный соседством с одной или двумя электроноакцепторными группами (Z). Согласно утвержденному механизму, реакция имеет место в присутствии основания, под влиянием которого "кислый" протон отрывается от молекулы, образуя карбанион. Образовавшийся карбанион атакует несущий частичный положительный заряд атома углерода в молекуле олефина типа - $C=C-Z$ (включая сложные эфиры, кетоны, альдегиды, нитрилы, нитросоединения, сульфоны, а также

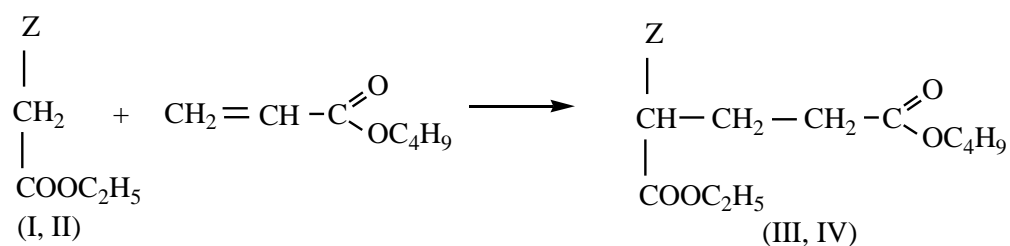
другие соединения, содержащие относительно кислые атомы водорода, например, индены и флуорены).

Общая схема реакции:



Ранее нами было установлено, что конденсация бутилового эфира акриловой кислоты с ацетоуксусным эфиром (АУЭ) имеет место в условиях МФК [3]. Реакция имеет место по С=C двойной связи кислоты как в случае обычной реакции Михаэля, так и в вышеприведенных случаях в щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в условиях МФК. Было также установлено, что на выход продукта присоединения положительно влияет увеличение поверхностной активности катализатора – ЧАС.

В настоящей работе приведены результаты исследований по конденсации бутилового эфира акриловой кислоты с АУЭ (I) и малоновым эфиром (MЭ) (II) в условиях МФК с краун-эфирами. Установлено, что краун-эфиры не проявляют высокой каталитической активности в данном процессе.



Экспериментальная часть

Взаимодействие этилового эфира ацетоуксусной кислоты (I) с бутилакрилатом. В колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, на водяной бане (20...30⁰C) в течение 20 мин перемешивали смесь 7,48 г (0,0576 моль) АУЭ, 4,8 мл (0,048 моль) 10 N водного раствора гидроксида калия, 1,8 г (0,005 моль) дибензо-18-краун-6-эфира и 3,0 г эмульгатора ОС-20 (см. табл.). В течение 20 мин равномерно прикапывали 6,14 г (0,048 моль) водного раствора бутилакрилата (25 мл воды). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч. Полученную смесь экстрагировали бензолом. К бензольному раствору добавляли бензольный экстракт, полученный после подкисления реакционной смеси (5,9 мл 30% раствора HCl) и дальнейшей экстракции водной фазы. Бензольный раствор высушивали над MgSO₄. Бензол отгоняли при нормальных условиях.

Таблица

Выход продукта конденсации бутилового эфира акриловой кислоты с АУЭ в условиях межфазного катализа с краун-эфирами*

N	Катализатор	Выходы, %	
		путем перегонки	путем высокоэффективной жидкостной хроматографии
1	без катализатора	2	4
2	дибензо-18-краун-6	14	17
3	дициклогексано-18-краун-6	21	24
4	дибензо-18-краун-6**	54	57
5	дициклогексано-18-краун-6**	62	65

*) в 10 N водном растворе КОН

**) добавлено 3,0 г (при среднем мол.весе 1200) неионогенного эмульгатора ОС- 20

Получено вязкое светло-серое вещество - 1-ацетил-1-карбэтоксипутиловый эфир масляной кислоты (III) 8,23 г (0,0319 моль), выход 66%. Инфракрасный (ИК) спектр (ν , см⁻¹): 2960, 2945, 2926 (валентные асимметричные колебания алкильных групп); 1740, 1720, 1700 (валентные колебания COOC₂H₅ и COOC₄H₉); 1680, 1640, 1620 (деформационные колебания COOR); 1470, 1460, 1380, 1350 (симметричные деформационные колебания алкильных групп); 1290, 1260, 1140, 1090, 1030 (валентные колебания С-О-С); 770, 730, 640 (С-С).

Аналогично проводится реакция с МЭ.

Взаимодействие диэтилового эфира малоновой кислоты (II) с бутилакрилатом. Образуется также вязкое вещество – 1-дикарбэтоксипутиловый эфир масляной кислоты (IV) примерно с такими выходами, как в таблице с АУЭ. ИК

спектр (ν , см^{-1}): 1750, 1730, 1710 (валентные колебания COOC_2H_5 и COOC_4H_9); 1690, 1650, 1630 (деформационные колебания COOR); 1300, 1270, 1150, 1090, 1050 (валентные колебания С-О-С).

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20". Тонкослойная хроматография (ТСХ) проведена на пластинах "Silufol UV-254" в системах бутанол-этанол-уксусная кислота-вода (8:2:1:3), проявитель - пары йода.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Реакция проводится при комнатной температуре (20°C) в присутствии антиоксидантов для подавления полимеризации амидов [2,3]. Некоторые продукты реакции представляют определенный интерес и с прикладной точки зрения (в качестве комплексонов, красителей и др.) [4,5].

Известно, что конденсация по Михаэлю происходит согласно механизму присоединения 1,4- с последующей перегруппировкой. Активность $\text{C}=\text{C}$ связи молекулы акцептора тем выше, чем больше положительный заряд на β -углеродном атоме ($q_{\beta\text{C}}$) и отрицательный заряд на кислороде карбонильной группы (q_{O}).

В таблице приведены результаты изученного присоединения с АУЭ. Как видно из данных таблицы, краун-эфиры катализируют данную реакцию. Однако, по сравнению с ЧАС [3], краун-эфиры являются малоэффективными катализаторами. Как было установлено ранее, присоединение должно проходить согласно механизму МФК [3]. Тогда внешнее воздействие, вызывающее повышение степени дисперсности эмульсии (образованной в реакционной среде благодаря краун-эфиру), должно привести к повышению скорости взаимодействия реагентов.

И действительно, как видно из данных таблицы, внесение эмульгатора способствует увеличению выхода продукта конденсации Михаэля.

Заключение. Установлено, что при взаимодействии 1,3-дикетонов с бутиловым эфиром акриловой кислоты в условиях МФК реакция катализируется краун-эфирами и, в отличие от реакции с обычными межфазными катализаторами – ЧАС, с очень низким выходом целевого продукта. Поэтому для увеличения выхода продукта конденсации предлагается одновременное применение неионогенного эмульгатора.

Согласно полученным данным, реакция протекает по механизму МФК, что приводит к повышению степени дисперсности эмульсии (образованной в реакционной среде благодаря краун-эфиру), тем самым способствуя повышению выхода продуктов реакции.

Լիտերատուրա

1. **Մարչ Ժ.** Օրգանիչեսկայա քիմիա. - Մ.: Միր, 1987. -Տ.3. – 459 ս.
2. Reaction of AAEE with acrylic and methacrylic acrylamides in conditions of inverse PTC. Effect of surfactant`s type / **G. Torosyan, A. Harutyunyan, L. Isakova, et al** // Oxidation communication. - 2007. – N 10. - P. 548-552.
3. **Տորոսյան Գ.Օ., Խաչատրյան Մ.Վ.** Կոնդենսցիոնային քիմիա // Վեստնիկ ԳԻՍԱ (Ստրուկտուրալ քիմիա): Տոմար, 2014. - Գ.2. - Ս. 594-600.
4. **Տորոսյան Գ.Օ., Արուտչյան Ա.Լ.** Վзаимодействие акрил- и метакриламинов с цистеином – один из методов определения их токсичности // Вестник МАНЭБ. - СПб., 2007. - Т.12, N 4. - С. 81-83.
5. **Տորոսյան Գ.Օ., Ալեքսանյան Ա.Ր., Իսակովա Լ.Ա., Տիմոնյան Գ.Ս.** Синтез и изучение хелатообразующей способности производного ацетоуксусного эфира // Арм. хим. ж. - 2006. - 59, N 3. - С. 117-124.

*Ստացել է լուրջ քննարկում 18.02.2016.
Ստացել է լուրջ քննարկում 20.09.2016.*

ՄԻՋՏԱՋԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻՉԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԲՈՒԹԻԼԱԿՐԻԼԱՏԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻՆԱԿԱՆ 1,3-ԴԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ՝ ԸՍՏ ՄԻՍԱԵԼԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ

Գ.Հ. Թորոսյան, Ն.Ռ. Հովհաննիսյան

Ուսումնասիրվել է ագետաքաղցրաբանական եթերի և մալոնաբանական եթերի միացումն ակրիլաթթվի բուրձի եթերին կրաուն եթերներով միջֆազային կատալիզի պայմաններում՝ միաժամանակ կիրառելով ոչ իոնազենային էմուլսարար ՕՑ-20: Վերջինս հանդիսանում է «յուղը ջրում» տեսակի էմուլսիաների դիսպերսարար և կայունարար: Հաստատվել է, որ միջֆազային կատալիզի պայմաններում բուրձիակրիլատի հետ 1,3-դիկետոնների փոխազդեցության ժամանակ ռեակցիան կատալիզվում է կրաուն եթերներով և, ի տարբերություն սովորական միջֆազային կատալիզատորներով՝ չորրորդային ամոնիումային աղերով ռեակցիայի, նպատակային արգասիքն առաջանում է շատ ցածր ելքով: Կոնդենսման արգասիքի ելքը բարձրացնելու համար առաջարկվում է ոչ իոնազենային էմուլսարարի միաժամանակյա կիրառում, քանի որ բարձրացնելով էմուլսիայի դիսպերսման աստիճանը՝ էմուլսարարը նպաստում է ռեակցիայի արգասիքների ելքի բարձրացմանը:

Առանցքային բաներ. Միխաելի ռեակցիա, բուրձիակրիլատ, ագետաքաղցրաբանական եթեր, մալոնաբանական եթեր, միջֆազային կատալիզ, կրաուն եթեր, ոչ իոնազենային էմուլսարար:

**CONDENSATION OF BUTYLACRYLATE WITH 1,3-DIKETONES
AT PHASE TRANSFER CATALYSIS CONDITION**

G.H. Torosyan, N.R. Hovhannisyan

The combination of acetoacetic ester (ATE) and the malonic ester (ME) to the acrylic butyl ester at phase transfer catalysis with crown ethers with simultaneous application of non-ionic emulsifier - OS-20 is studied. The latter is an energetic dispersant and an emulsion stabilizer of the type "oil in water". It is determined that the reaction of 1,3-diketones with butyl ester of acrylic acid at the phase transfer catalysis, the reaction is catalyzed with crown ethers, however, adduct is formed with a very low yield of the desired product as soon as a conventional phase transfer catalyst – QAUT is used. For increasing the yield of the condensation product, it is offered to use a non-ionic emulsifier. The use of an emulsifier results in an increase of the dispersion degree of the emulsion, thereby increasing the yield of the reaction products.

Keywords: Michael reaction, butylacrylate, acetoacetic ether, malonic ether, phase transfer catalysis, crown ether, nonionic emulsifier.