

УДК 547.381.5

Я.П. Ковальський, Г.О. Маршалок, Н.М. Карп'як, Й.Й. Ятчишин
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра аналітичної хімії

МЕХАНІЗМ ОДЕРЖАННЯ α -ЕТИЛАКРОЛЕЇНУ ЗА РЕАКЦІЄЮ МАННІХА

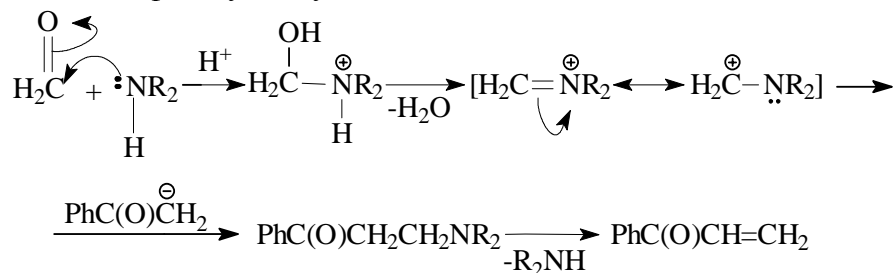
© Ковальський Я.П., Маршалок Г.О., Карп'як Н.М., Ятчишин Й.Й., 2003

За допомогою програми WinMOPAC 3.0 Trial було проведено квантово-хімічне обґрунтування синтезу α -етилакролеїну з бутиральдегіду, формальдегіду та діетаноламіну за реакцією Манніха. Для розрахунків геометрії, теплоти утворення та розподілу зарядів на атомах реагентів, залежності енергії реакції від координати було вибрано напівемпіричний метод AM1 необмеженого наближення Хартрі—Фокка (UHF) із коефіцієнтом нормування GNORM = 0,1 і моделюванням впливу середовища (вода) на реакційну систему (EPS = 78,4). Запропоновано детальний механізм реакції синтезу α -етилакролеїну з енольної форми бутиральдегіду (бутен-1-ол-1) через енол основи Манніха.

With usage of the program WinMOPAC 3.0 Trial the quantum-chemical simulation of process of α -ethylacroleine synthesis on Mannich reaction from butyraldehyde, formic aldehyde and diethanol amine was conducted. For calculations of geometry, heat of formation and sharing the charges on atoms of reagents, dependency of energy to reactions from the coordinate the semiempirical method AM1 of a unrestricted approaching of a Hartree—Fock (UHF) with allowance for environmental effects (water) at a reactionary system (EPS = 78,4) was selected. Offered the detailed mechanism to reactions a syntheses of α -ethylacroleine with using a enol form of butyraldehyde (buten-1-ol-1) through the enol of Mannich basis.

Постановка проблеми. Ненасичені альдегіди ряду акролеїну є вихідними речовинами для одержання поліфункціональних мономерів та (спів)полімерів. Тому вивчення механізму реакції синтезу α -алкілакролеїнів за Манніхом є важливим науковим і практичним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сумарний механізм введення метенової групи за реакцією Манніха з використанням відповідних кетонів або альдегідів, формальдегіду і як каталізатора — вторинного аміну (рідше, аміаку чи первинного аміну), описаний в роботах [1—4] на прикладі ацетофенону, відбувається за схемою:



В цій реакції за початковою атакою вуглецевого атома карбонільної групи формальдегіду неподіленою парою електронів атома азоту діаміну відбувається протонування карбонільної групи та відщеплення води з утворенням імоній-карбеніювального катіону. Атака позитивно зарядженого атома вуглецю катіона карбаніоном, що утворюється з кетону чи альдегіду з

активним воднем у α -положенні, веде до утворення основи Манніха, яка легко розкладається на метенпохідне карбонільної сполуки і вихідний діамін.

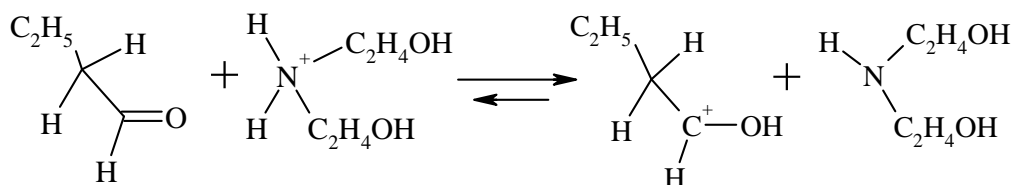
Мета роботи. Квантово-хімічне дослідження механізму процесу синтезу α -етилакролеїну з бутиральдегіду і формальдегіду в присутності діетаноламіну за реакцією Манніха.

Експеримент. За допомогою програми WinMOPAC 3.0 Trial* було проведено квантово-хімічне дослідження механізму синтезу α -етилакролеїну з бутиральдегіду, формальдегіду й каталізатора — діетаноламіну — за реакцією Манніха. Для розрахунків геометрії, теплоти утворення та розподілу зарядів на атомах реагентів, залежності енергії реакції від координати вибрано напівемпіричний метод AM1 необмеженого наближення Хартрі—Фокка (UHF) із коефіцієнтом нормування GNORM = 0,1 і моделюванням впливу середовища (вода) на реакційну систему (EPS = 78,4).

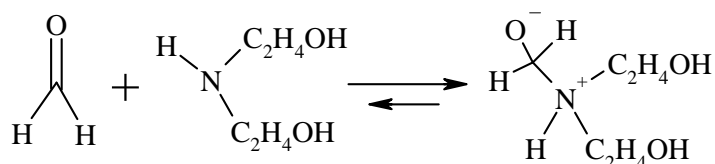
Результати та обговорення. Аналіз літературних даних з механізму реакції Манніха [3, 4] та попередні хімічні досліди вказують на те, що один із співреагентів (бутиральдегід) знаходиться в енольній формі, а інший — діетаноламін — в катіонній формі (гідроксид або сіль).

Враховуючи проведені розрахунки залежностей теплот реакцій ($\Delta_r H^\circ_{298}$, кДж) від координати (**I**, Å) (рис. 1), запропоновано розбити процес синтезу α -етилакролеїну з бутиральдегіду, формальдегіду й діетаноламіну на вісім послідовних стадій, які наведені на рис. 2. Нумерація атомів відповідає номерів атома в Z-матриці структури реакційної системи, яку використовували в MOPAC-розрахунках. Шлях між реакційними центрами складає координату реакції з кроком 0,02 Å.

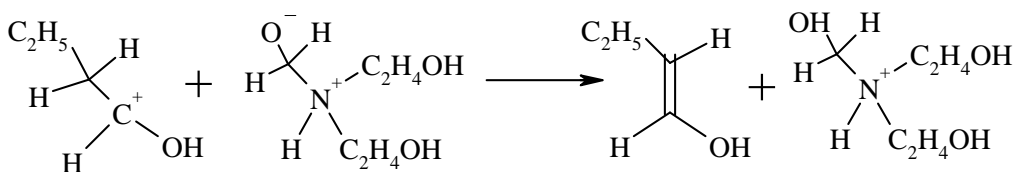
Стадія I: протонування кисневого атома **O26** бутиральдегіду атомом **N12** діетаноламінонiю з утворенням катіона бутанолу-1 та діетаноламіну:



Стадія II: взаємодія вуглецевого атома **C1** карбонільної групи формальдегіду із неподільною електронною парою атома азоту **N5** діетаноламіну, що веде до утворення метоксодіетаноламінонiю:



Стадія III: міжмолекулярне протонування атома кисню **O2** метоксодіетаноламінонiю активним атомом водню **H29**, що знаходиться в α -положенні (**C24**) катіона бутанолу-1, з утворенням метилолдіетаноламінонiю і бутен-1-олу-1:



* <http://software.fujitsu.com/jp/winmopac/>

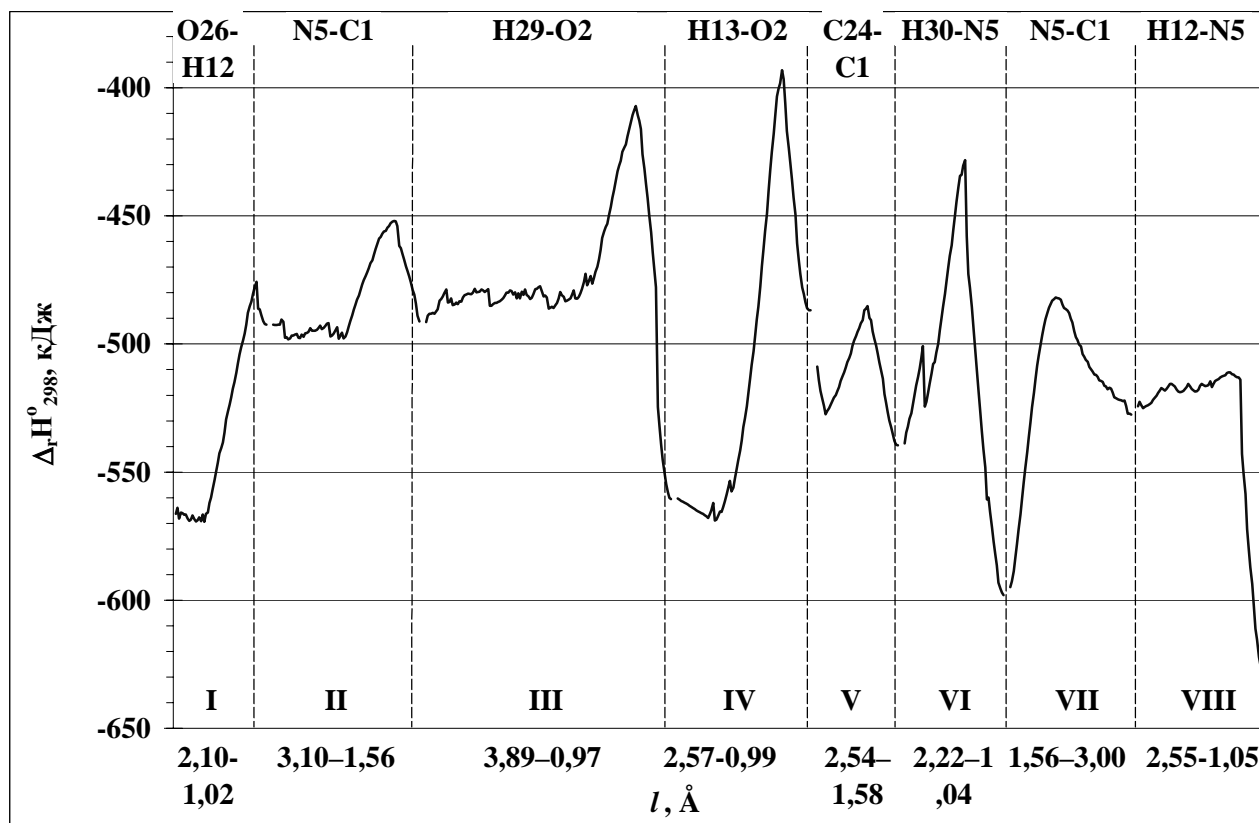
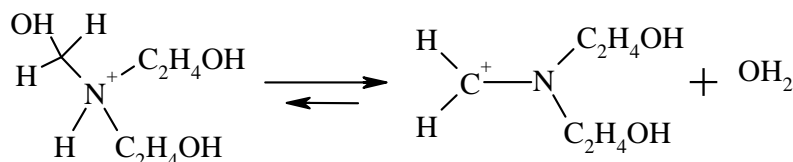
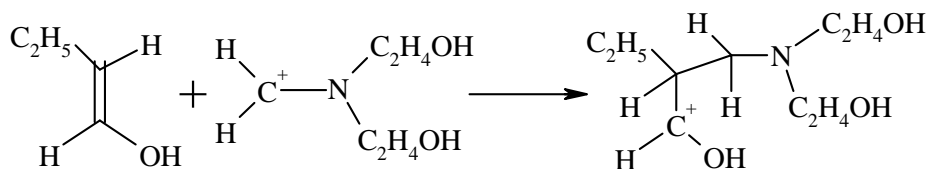


Рис. 1. Залежність теплот реакцій ($\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж) від координати (l , Å) для стадій I—VIII процесу синтезу α -етилакролеїну за Манніхом

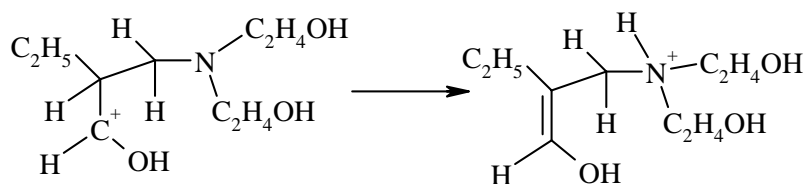
Стадія IV: внутрішньомолекулярна атака атома кисню **O2** гідроксигрупи метилдіетаноламонію атомом водню **H13**, що закінчується відщепленням води й утворенням карбкатиона метендіетаноламіну:



Стадія V: взаємодія атома **C1** карбкатиона метендіетаноламіну і атома **C24** бутен-1-олу-1 з утворенням протонованого енолу основи Манніха:



Стадія VI: внутрішньомолекулярне протонування атома азоту **N5** катиона енолу основи Манніха атомом водню **H30**, який знаходиться біля атома **C24**:



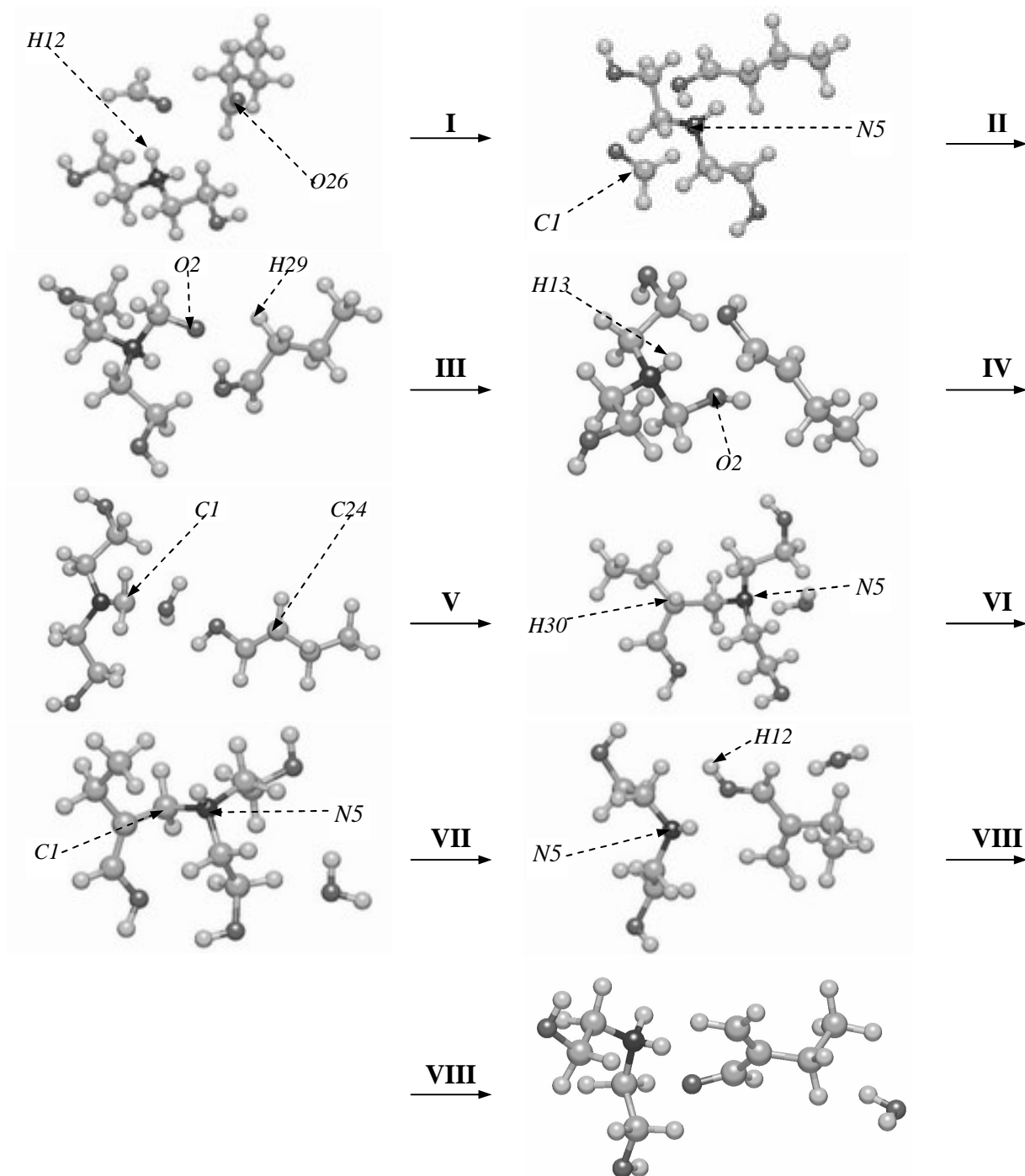
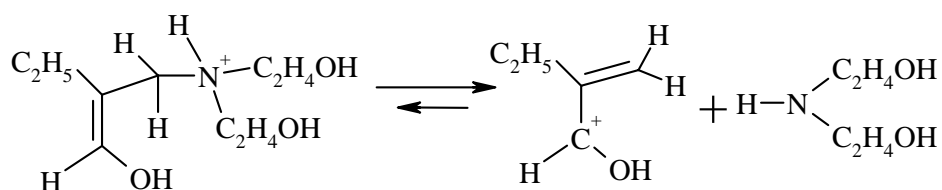
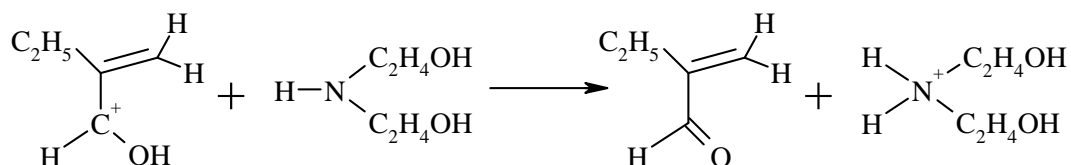


Рис. 2. Просторова схема механізму синтезу α -етилакролеїну з бутиральдегіду, формальдегіду і діетаноламонію за реакцією Манніха

Стадія VII: розрив зв'язку між атомами вуглецю **C1** і азоту **N5** перепротанованого продукту з утворенням карбкаціона α -етилакролеїну та діетаноламіну:



Стадія VIII: перехід атома водню **H12** від атома кисню **O26** карбкатиона α -етилакролеїну до атома азоту **N5** діетаноламіну, що дає кінцевий α -етилакролеїн та вихідний діетаноламоній:



З наведених даних видно, що процес синтезу α -етилакролеїну з бутиральдегіду, формальдегіду й діетаноламонію проходить через енольні форми відповідних реагентів і складається з чотирьох рівноважних (стадії I, II, IV і VII) та чотирьох прямих реакцій (стадії III, V, VI і VIII), з яких найбільш енергомісткою є реакція відщеплення води (стадія IV).

Висновки. За допомогою квантово-хімічних методів програми WinMOPAC 3.0 Trial розраховано енергетику елементарних реакцій синтезу α -етилакролеїну з бутиральдегіду, формальдегіду й каталізатора — діетаноламіну, та запропоновано детальний механізм, що складається з восьми стадій і відповідає сумарному механізмові процесу одержання α -алкілакролеїнів за реакцією Манніха з використанням відповідних насичених альдегідів і формальдегіду в присутності вторинних амінів.

1. Сайкс П. Механізми реакцій в органічеськой химии: Пер. с англ. под ред. Я.М. Варшавского. — М.: Химия, 1977. — 320 с. 2. Блик Ф.Ф. // Сб. Орг. реакции. — Т. 1: Пер. с англ. — М.: Издательство, 1948. — С. 399—454. 3. Общая органическая химия. — Т. 2. — М.: Химия, 1982. — С. 524. 4. Маки Р., Смит Д. Путеводитель по оргсинтезу. — М.: Мир, 1985. — С. 120—121.