

УДК 547.233.4

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3,3',3''-НИТРИЛОТРИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. А. В. Лисин^а, *, Р. М. Ахмадуллин^б, А. Г. Ахмадуллина^б, Р. Р. Спиридонова^а

^а ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Россия, 420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68

^б ООО «НТЦ «Ахмадуллины», Россия, 420029 Казань, Сибирский тракт, 34/10
*e-mail: lisin94@live.com

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.
После доработки 15.02.2021 г.
Принята к публикации 19.02.2021 г.

Разработан новый метод синтеза 3,3',3''-нитрилотрипропионовой кислоты (3,3',3''-НТП) реакцией формамида с акриловой кислотой, протекающей в жидкой фазе в растворителе под избыточным давлением при температурах 100–130°C. Строение 3,3',3''-НТП подтверждено методом ИК спектроскопии, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, рентгеноструктурным и элементным анализами.

Ключевые слова: формамид, акриловая кислота, 3,3',3''-нитрилотрипропионовая кислота, комплексон

DOI: 10.31857/S0514749221060124

3,3',3''-Нитрилотрипропионовая кислота (3,3',3''-НТП) относится к классу полиаминокарбоновых кислот (комплексон) – производных иминодиуксусной кислоты. Многие металлы способны замещать атомы водорода карбоксильных групп комплексонов, одновременно связываясь координационно с атомом аминогруппы. Образуются прочные комплексные соединения с несколькими пятичленными кольцами. Благодаря этому комплексоны получили широкое применение в химическом анализе [1].

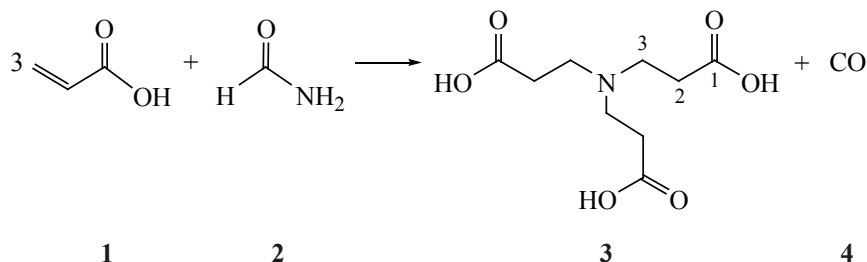
3,3',3''-НТП используется в синтезе нанокристаллических ионных проводников с перовскитовой структурой (MgAl₂O₄, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃) [2, 3], в синтезе наноструктурного оксида ванадия V₂O₅ [4]. Также 3,3',3''-НТП служит «мостиковым» лигандом для получения новых металлоорганических координационных полимеров [5]. Кроме того, 3,3',3''-НТП и ее производные используются в качестве регуляторов роста цепей при полимеризации полиамидов [6].

Метод получения подобных соединений основан на реакции аммонолиза водным раствором аммиака моногалогенкарбоновых и непредельных кислот [7], в то же время взаимодействие формамида с непредельными карбоновыми кислотами с образованием полиаминокарбоновых кислот ранее описано не было.

Настоящая работа является продолжением исследования, посвященного изучению реакций амидов кислот с акриловой кислотой [8].

Соединение 3,3',3''-НТП (**3**) получено взаимодействием формамида (**2**) с акриловой кислотой (**1**) в мольном соотношении 1:3 в среде изопропилового спирта с выделением монооксида углерода (**4**) в соответствии со схемой 1. Можно достоверно предположить, что на первой стадии происходит декарбонилирование формамида с образованием аммиака. Дальнейшее присоединение аммиака к акриловой кислоте проходит по классическому механизму присоединения Михаэля с получением конечного продукта **3**.

Схема 1

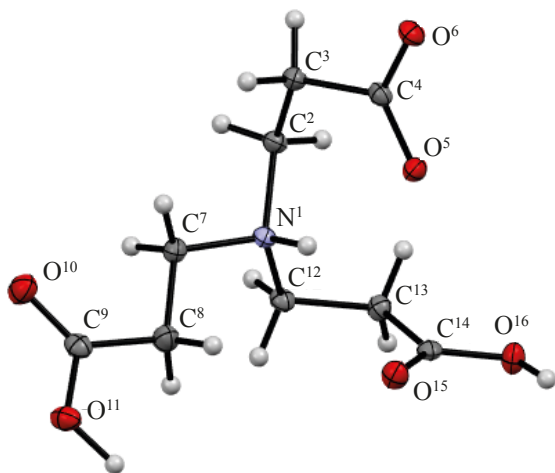


Полученный продукт **3** представляет собой бесцветный кристаллический порошок с температурой плавления 188–189°C, растворимый в горячей воде.

Соединение **3** было идентифицировано с помощью ИК-спектроскопии, интенсивный и широкий пик при 3419 см⁻¹ соответствует колебаниям O–H и N–H групп, интенсивные пики около 1547 и 1423 см⁻¹ соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям карбоксильной группы соответственно.

Образование кислоты **3** также подтверждено данными ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

Окончательное строение продукта доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА проведен с использованием бесцветных кристаллов, выращенных из медленно испаряющейся воды. Анализ показал, что 3,3',3''-НТП находится в форме цвитерр-иона с протонированным атомом



Геометрия молекулы соединения **3** в кристалле с частичной схемой нумерации атомов. Неводородные атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$), атомы водорода – сферами произвольного радиуса

азота и одной депротонированной карбоксильной группой (см. рисунок). Аналогичный результат был получен ранее [3].

Для исключения полимеризации акриловой кислоты, а также с целью выделения из раствора целевого продукта реакцию формамида (**2**) с акриловой кислотой (**1**) проводили в среде растворителя. Наиболее селективным растворителем для этой реакции оказался изопропиловый спирт.

В таблице показана зависимость выхода соединения **3** от температуры реакции. Максимальный выход целевого продукта осуществляется при 120°C. Снижение выхода при дальнейшем повышении температуры связано с полимеризацией акриловой кислоты, что было подтверждено ИК спектрами, соответствующими полиакриловой кислоте.

Кристаллы соединения **3** (CCDC 208196), C₉H₁₅NO₆, являются моноклинными, параметры ячейки при 298.4 К: a 5.68265(8) Å, b 23.2834(3) Å, c 8.10726(7) Å, β 105.3222°, V 1034.55(3) Å³, Z 4, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}}$ 1.497 г/см³, м.м. 233.22; при 99.98 К: a 5.6235(2) Å, b 23.1256(6) Å, c 8.0761(2) Å, β 105.246(3)°, V 1013.31(5) Å³, Z 4, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}}$ 1.529 г/см³, м.м. 233.22. Окончательные значения факторов расходимости R 0.0359, R_w 0.0909 по 2077 отражениям с $F^2 \geq 2\sigma$, и R 0.0394, R_w 0.0935 по всем независимым отражениям. Goodness-of-fit равен 1.036, число уточняемых параметров 157, максимальный и минимальный пики в разностном ряду электронной плотности равны 0.21 и $-0.210 e \cdot \text{Å}^{-3}$, соответственно.

В работе использовали формамид AppliChem (CAS 75-12-7), акриловую кислоту Acros Organics (CAS 79-10-7), изопропиловый спирт, х.ч. (CAS 67-63-0).

Влияние температуры на выход 3,3',3"-НТП

Показатель	Температура реакции, °С			
	100	110	120	130
Выход, % от теоретического ^a	15.1	20.2	42.2	6

^a Время реакции 120 мин, количество акриловой кислоты (**1**) 30 г (0.416 моль), количество формамида (**2**) 6.25 г (0.139 моль), растворитель – изопропиловый спирт

3,3',3"-Нитрилотрипропионовая кислота (3,3',3"-НТП, соединение 3). Реакцию проводили на установке, состоящей из автоклава, представляющего собой металлический цилиндрический сосуд из нержавеющей стали емкостью 250 мл, манометра, термодары, датчика регулирования температуры и магнитной мешалки MR-Hei-Standard фирмы Heildolf с функциями обогрева и регулирования скорости перемешивания реакционной массы. В автоклав загружали 30 г (0.416 моль) акриловой кислоты (**1**) и 6.25 г (0.139 моль) формамида (**2**). К реакционной смеси добавляли 100 г изопропилового спирта в качестве растворителя. Реакцию проводили 8 ч при 120°C. По окончании опыта выключалась магнитная мешалка с обогревом. При достижении 30°C снижали давление в автоклаве до атмосферного, автоклав открывали. Осадок образовавшейся 3,3',3"-НТП отфильтровывали от изопропилового спирта, промывали петролевым эфиром, сушили при комнатной температуре. Выход 22 г (67.9%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3857, 3809, 3744, 3420 (O–H, N–H), 3223, 2382, 2124, 1927, 1842, 1643, 1547 (COO), 1423 (COO), 1360, 1277, 1227, 1121, 1060, 988, 891, 839, 661, 619. Спектр ЯМР ¹H (D₂O, 400 МГц), δ , м.д.: 6.04 (C³), 5.59 (C²). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O, 100.6 МГц), δ , м.д.: 175.40 (C¹), 133.68 (C²), 127.35 (C³). Вычислено, %: C 40.43; H 7.92; N 15.73. C₉H₁₅NO₆. Найдено, %: C 40.30; H 8.02; N 15.32.

ИК спектры записаны в спектре отражения на спектрометре Perkin Elmer Spectrum Two. Спектр ЯМР ¹H записан на спектрометре Bruker Avance 600 (Германия) (400 МГц) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (D₂O). Спектр ЯМР ¹³C записан на спектрометре Bruker Avance 600 (Германия) (100.6 МГц) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (D₂O). Элементный анализ выполнен на приборе Euro EA

3000 (Италия). Изучение температуры плавления проводили на дифференциально-сканирующем калориметре марки DSC 1 STAReSystem фирмы Mettler Toledo (США).

РСА монокристалла соединения **3** проведен в федеральном спектроаналитическом центре коллективного пользования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН на базе Лаборатории дифракционных методов исследования. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy S [λ (CuK α) 1.54184 Å] с рентгеновским излучением Cu K α (λ 1.54184 Å) при температурах 99.98(12) и 298.4(6) К. Используются программы: CrysAlisPro, учет поглощения – ABSPACK, расшифровка структуры SHELXT [9], уточнение структуры методом наименьших квадратов SHELXL [10] в пакете программ Olex2 [11].

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения 3,3',3"-НТП **3** жидкофазной реакцией акриловой кислоты **1** с формамидом **2** в среде изопропилового спирта. Ранее подобный способ получения полиаминокарбонных кислот в литературе не описан.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П. *Аналитическая химия*. М.: Высшая школа, **1989**, 1, 122.
2. Walker E.H., Jr., Owens J.W., Etienne M., Walker D. *Mater. Res. Bull.* **2002**, 37, 1041–1050. doi 10.1016/S0025-5408(02)00740-7
3. Walker E.H. Jr., Apblett A.W., Walker R., Zachary A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5336–5343. doi 10.1021/cm0489385
4. Reddy Channu V.S., Holze R., Rambabu B. *Soft Nanosci. Lett.* **2011**, 1, 66–70. doi 10.4236/snsl.2011.13012

5. Xie Y., Bai F.-Y., Xing Y.-H., Wang Z., Zhao H.-Y., Shi Z. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1585–1590. doi 10.1002/zaac.200900462
6. Jan M., Goetz P. H., Manfred H., Liedloff H.-J. *Pol. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 1589–1599. doi 10.1002/pen.20689
7. Gulyas L., Deak G., Keki S., Horvath R., Zsuga M. *Hung. J. Ind. Chem.* **2001**, *29*, 45–51. doi 10.1515/hjic-2001-09
8. Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Газизов А.С., Губайдуллин А.Т., Лисин А.В. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 1870–1876. [Akhmadullina A.G., Akhmadullin R.M., Gazizov A.S., Gubaidullin A.T., Lisin A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1864–1868.] doi 10.1134/S107042801912008X
9. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053273314026370
10. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2008**, *64*, 112–122. doi 10.1107/S0108767307043930
11. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. doi 10.1107/S0021889808042726

New Synthesis Method For 3,3',3''-Nitrilotripropionic Acid

A. V. Lisin^{a,*}, A. G. Akhmadullina^b, R. M. Akhmadullin^b, and R. R. Spiridonova^a

^a Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marksa, 68, Kazan, 420015 Russia

^b "AkhmadullinS" LLC, Sibirskiy Tract 34/10, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: lisin94@live.com

Received February 3, 2021; revised February 15, 2021; accepted February 19, 2021

This paper aims to investigate the new method for the synthesis of 3,3',3''-nitrilotripropionic acid (3,3',3''-NTP) by the reaction of formamide and acrylic acid proceeding in a liquid phase in a solvent under excessive pressure at temperatures of 100–130°C. The structure of 3,3',3''-NTP was confirmed by IR-spectroscopy, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, X-ray diffraction and elemental analyzes.

Keywords: formamide, acrylic acid, 3,3',3''-nitrilotripropionic acid, complex