

УДК 547.313:547.281:546.97

КАТИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ В ТАНДЕМНОМ ПРОЦЕССЕ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ–АЦЕТАЛИЗАЦИИ

© 2016 г. Д. Н. Горбунов, Т. В. Щукина¹, Ю. С. Кардашева, Н. А. Синикова, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Высшая школа инновационного бизнеса

E-mail: suskab_91@mail.ru

Поступила в редакцию 24.02.2016 г.

Катионнообменные смолы в кислой форме (Amberlyst-16, Wofatit KPS 200, Nafion, КУ-2) использованы в качестве кислотных компонентов каталитической системы тандемного процесса гидроформилирования–ацетализации. Показано, что при гидроформилировании октена-1 в присутствии этиленгликоля и глицерина с использованием каталитической системы, содержащей комплекс родия, фосфиновый лиганд и твердую кислоту, образуются ацетали с выходом до 99%.

Ключевые слова: гидроформилирование, ацетализация, тандемный процесс, катализ, твердые кислоты.

DOI: 10.7868/S0028242116050063

Оксо-синтез – процесс, позволяющий получать альдегиды и спирты из непредельных соединений [1, 2], является одним из самых крупнотоннажных промышленных процессов в мире, использующих гомогенный металлокомплексный катализ. Продукты этой реакции – альдегиды – могут быть подвержены дальнейшему превращению без изменения условий реакции, то есть в условиях тандемного процесса [3–5]. Известны тандемные процессы в присутствии О-нуклеофилов, в результате которых могут быть получены ацетали [6–8].

Ацетали могут быть использованы в качестве добавок для дизельного и биотоплива, улучшающих их смазывающую способность и снижающих температуру замерзания; поверхностно-активных веществ, ароматических добавок в пищевой и парфюмерной промышленности. Они находят применение в фармацевтике и производстве пластика [9–15]. Образование ацеталей требует присутствия кислотного катализатора.

В данной работе изучена возможность образования циклических ацеталей в условиях тандемного (“one-pot”) процесса гидроформилирования–ацетализации с использованием в качестве кислотных катализаторов твердых катионнообменных смол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы октен-1, этиленгликоль, глицерин (“Aldrich”). Синтез Rh(acac)(CO)₂ проводили согласно методике [16]. Спектры ЯМР

¹H регистрировали на приборе “Varian XL-400” с рабочей частотой 400 МГц. Анализ смесей ацеталей методом ГЖХ проводили на хроматографе “Hewlett-Packard” с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 30 м, заполненной фазой SE-30, при программировании температуры от 60 до 230°C; газ-носитель – гелий. Анализ проводили в присутствии внутреннего стандарта – *n*-нонана.

В работе исследованы каталитические свойства следующих твердых кислот различных марок: Nafion (25% SiO₂) [17], Amberlyst-16, Wofatit KPS 200, Hydrolite, КУ-2. Основные характеристики кислот представлены в табл. 1.

Определение количества кислотных центров в твердых кислотах методом кислотно-основного титрования. Навеску образца выдерживали 4 ч при интенсивном перемешивании в 10% водном растворе NaCl, затем твердую фазу отделяли фильтрованием. Раствор оттитровывали 0.00316 моль/л раствором NaOH (индикатор – фенолфталеин).

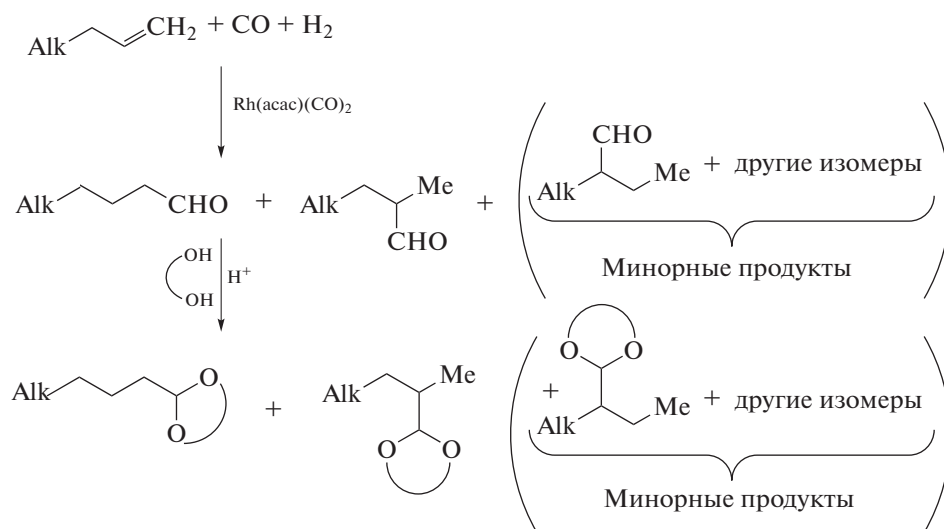
Получение циклических ацеталей в условиях гидроформилирования. Реакцию проводили в стальном автоклаве Parr Intrument емкостью 25 мл, снабженном механической мешалкой и устройством для термостатирования. В автоклав загружали Rh(acac)(CO)₂ (3 мг, 0.01 ммоль), октен-1 (0.6 мл, 3.8 ммоль), полиол (0.01 моль) и рассчитанную массу кислоты (0.12 ммоль экв. H⁺). Автоклав дважды продували аргоном, заполняли синтез-газом (CO/H₂ 1 : 1) до давления 4.0 МПа и нагревали 3 ч при 80°C при постоянном перемешивании.

Таблица 1. Характеристики твердых кислот

Название	Матрица и функциональная группа	H ⁺ , ммоль/г
Amberlyst-16	Стиролдивинилбензольная –SO ₃ H	4.8
Wofatit 200 KPS	Фенолформальдегидная –SO ₃ H	3.3
Hydrolite ZCG 258	Полиакриловая кислота –COOH	0.4
KУ-2	Полистирол –SO ₃ H	3.3
Nafion (25% SiO ₂)	Сульфированный тетрафторполиэтилен –SO ₃ H	0.3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тандемная реакция превращения алкена в ацетали может быть описана реакциями:



В работе исследована каталитическая система, включающая родиевый комплекс, фосфиновый лиганд и твердую кислоту.

Сравнение каталитической активности твердых кислот с активностью гомогенного кислотного катализатора — 65%-ной серной кислоты, показывает, что каталитическая активность твердых кислот Amberlyst-16, Nafion, Wofatit KPS 200 и КУ-2 сопоставима с активностью серной кислоты в условиях тандемной реакции (табл. 2).

Кислоты брались в равном количестве, выраженном в моль/г H⁺. Количественный состав конечной смеси продуктов тандемных реакций

был установлен хроматографически. Для подтверждения образования ацеталей реакционную смесь, содержащую растворитель, непрореагировавший октен-1, продукты его изомеризации и гидрирования (продукты побочных реакций, протекающих на родиевом катализаторе), а также альдегиды упаривали на роторном испарителе, а строение компонентов высококипящего остатка — ацеталей — подтверждали методом ЯМР.

Селективность реакции по линейным ацеталам в случае использования различных кислот изменялась незначительно. Из-за побочной реакции изомеризации на немодифицированном фосфиновы-

Таблица 2. Гидроформилирование–ацетализация в присутствии твердых кислот полиол – этиленгликоль

Кислота	Конверсия	Состав продуктов реакции, %				
		продукты изомеризации	продукты гидрирования	альдегиды	ацетали	<i>n-/изо-</i>
H ₂ SO ₄ (65%)	99	3	–	5	92	1
Amberlyst-16	99	4	1	7	88	1
Nafion 25% SiO ₂	99	1	1	3	95	1
Hydrolite ZCG 258	98	47	21	19	13	1
KY-2	99	17	12	–	71	1.2
Wofatit KPS 200	98	20	24	–	56	1.5

Условия реакции: Rh(acac)(CO)₂ – 0.011 ммоль; октен – 3.8 ммоль; этиленгликоль – 0.01 моль; $n[H^+]$ – 0.12 ммоль; толуол – 1 мл; $p(CO/H_2 1 : 1) = 4.0$ МПа, 3 ч, 80°C.

Таблица 3. Гидроформилирование–ацетализация в присутствии твердых кислот (полиол – этиленгликоль) и трифенилфосфина

Кислота	Конверсия	Состав продуктов реакции, %				
		продукты изомеризации	продукты гидрирования	альдегиды	ацетали	<i>n-/изо-</i>
H ₂ SO ₄ (65%)	99	–	–	1	99	2.3
Amberlyst-16	95	4	4	13	79	2.3
Amberlyst-16*	99	1	1	4	94	2.3
Wofatit KPS 200	99	–	–	10	90	2.2

Условия реакции: Rh(acac)(CO)₂ – 0.011 ммоль; октен – 3.8 ммоль; этиленгликоль – 0.01 моль; $n[H^+]$ – 0.12 ммоль; PPh₃ – 0.033 ммоль; толуол – 1 мл; $p(CO/H_2 1 : 1) = 4.0$ МПа, 3 ч, 80°C. * – 5 ч.

ми лигандами ацетилацетонато(дикарбониле) родия селективность (отношение продуктов реакции с линейным углеводородным радикалом к продуктам с разветвленными радикалами) была равна 1. Добавка трифенилфосфина PPh₃ улучшает селективность реакции, что показано на примерах, в которых в качестве кислотных катализаторов использовались H₂SO₄ (65%), Amberlyst-16 и Wofatit KPS 200. Эти кислоты проявили наибольшую активность в реакции ацетализации (по сравнению с KY-2 и Hydrolite ZCG 258) и механическую устойчивость (по сравнению с Nafion 25% SiO₂). Суммарное отношение линейных продуктов реакции к изомеризованным достигло 2.3, результаты представлены в табл. 3. Для реакций тонкого органического синтеза может быть важна селективность реакции по линейным ацеталам, что в дальнейшем планируется достичь, используя в тандемных реакциях стерически затрудненные фосфиновые лиганды типа Xantphos. В нашем случае желаемым продуктом реакции является смесь ацеталей.

Кинетика накопления продуктов тандемной реакции в системе, содержащей Amberlyst-16, показывает, что реакция ацетализации начинается при содержании в системе около 50% альдегидов (рис. 1). После инициирования реакции альдеги-

ды расходуются пропорционально их образованию в реакции гидроформилирования.

Кроме этиленгликоля для получения различных ацеталей в тандемном процессе могут быть

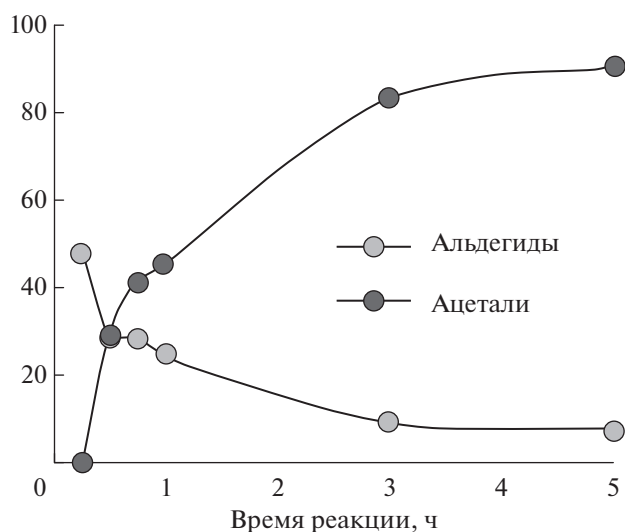
**Рис. 1.** Кинетика накопления продуктов тандемной реакции.

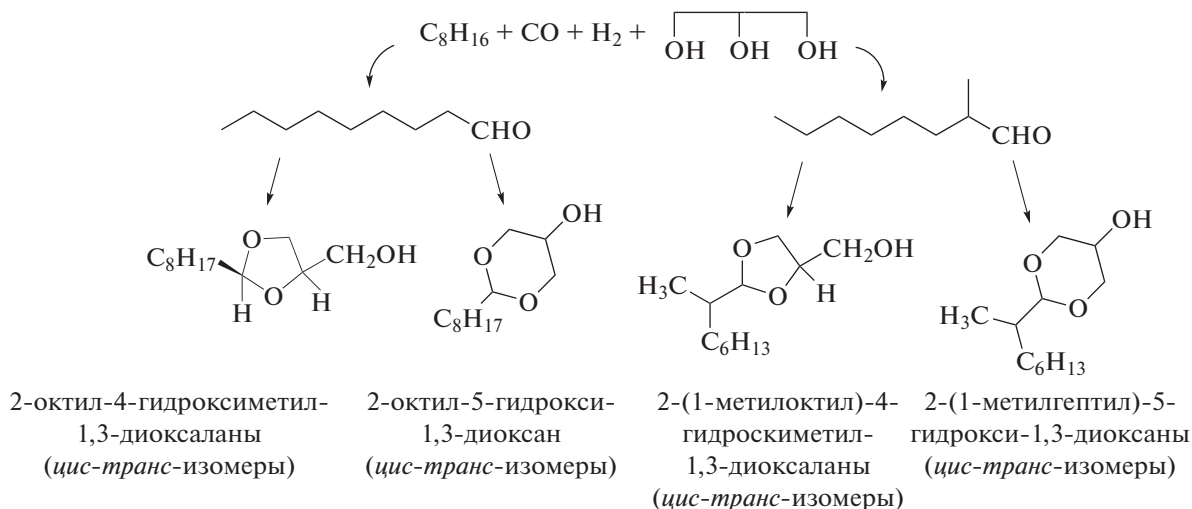
Таблица 4. Гидроформилирование-ацетализация в присутствии твердых кислот и трифенилфосфина (полиол – глицерин)

Кислота	Конверсия	Состав продуктов реакции, %				
		продукты изомеризации	продукты гидрирования	альдегиды	ацетали	<i>H-/изо-</i>
H ₂ SO ₄ (65%)	99	–	–	1	99	2.9
Amberlyst-16	99	–	1	2	97	2.3
Wofatit KPS 200	99	2	1	11	86	2.2

Условия реакции: Rh(acac)(CO)₂ – 0.011 ммоль; октен – 3.8 ммоль; глицерин – 0.01 моль; $n[H^+]$ – 0.12 ммоль; PPh₃ – 0.033 ммоль; толуол – 1 мл; $p(CO/H_2 \text{ 1 : 1}) = 4.0 \text{ МПа}$, 3 ч, 80°C.

использованы более сложные полиолы – глицерин, пентаэритрит, пинакон, ксилит, сорбит и другие [18]. Ацетализация с участием вышеперечисленных полиолов и высших альдегидов в литературе описана недостаточно (за исключением глицерина), поэтому расширение круга исследуемых веществ представляет определенный инте-

рес. Кроме того, глицерин – основной побочный продукт реакций получения биодизеля – интересен как материал для синтеза циклических ацеталей. Тандемная реакция гидроформилирования–ацетилизации глицерина в данной работе проведена в присутствии твердых кислот. Ниже представлена схема:



С точки зрения практического применения, ценной может стать именно смесь восьми ацеталей. В табл. 4 показано, что в тандемных реакциях гидроформилирования-ацетализации октена-1 в присутствии глицерина и твердых кислот образуются смеси ацеталей с высокими выходами. Количественный анализ состава смеси также определялся методом ГХЖ, а строение ацеталей доказано методом ЯМР после упаривания непрореагировавшего

октена-1, побочных продуктов и альдегидов. На рис. 2 приведено соотношение характеристических сигналов протонов области 4.25–5.00 м.д. для каждого образующегося ацетала в тандемном процессе. Селективность реакции в этом случае оценивалась также соотношением компонентов с линейным углеводородным радикалом и компонентов с разветвленным радикалом.

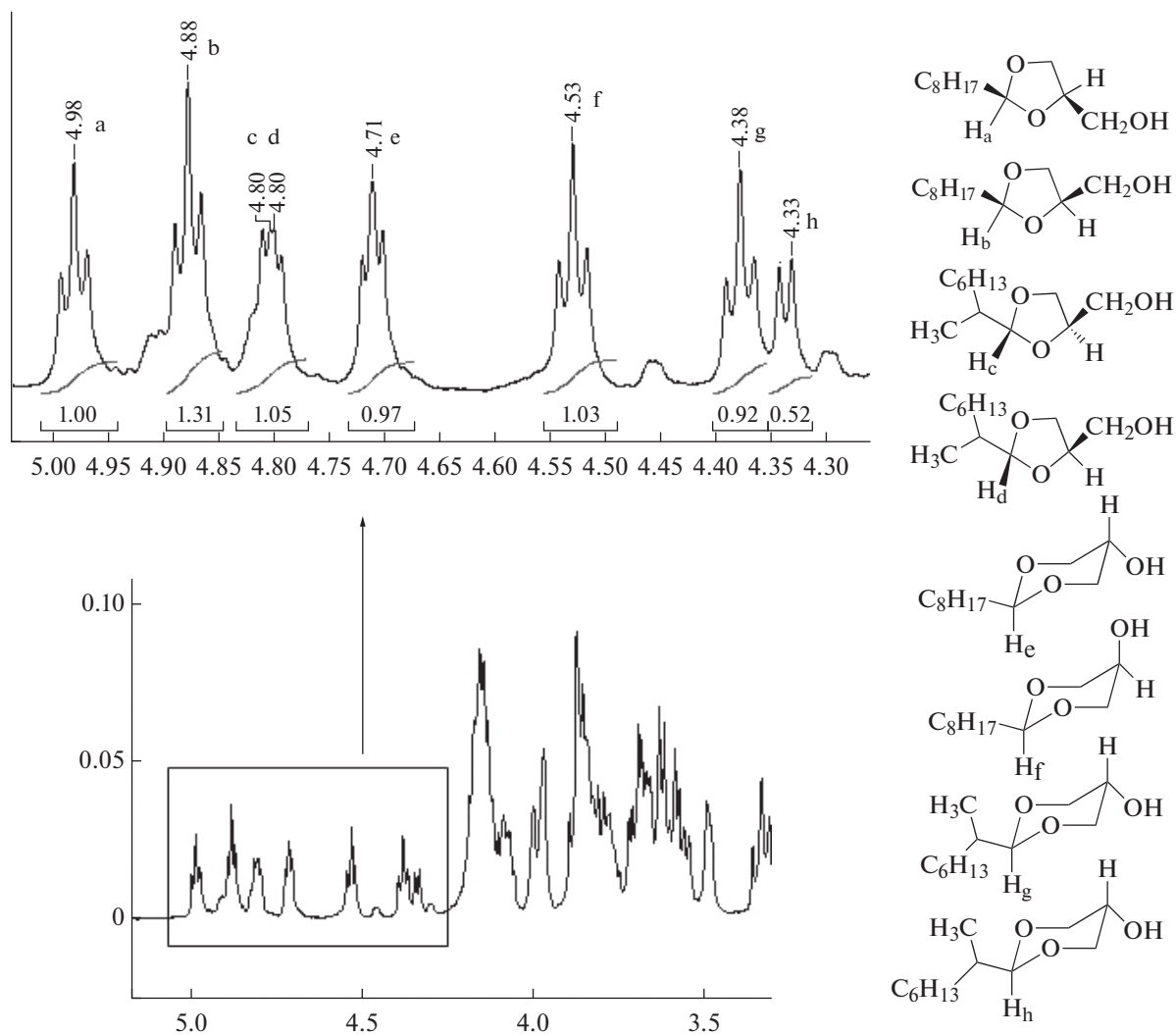


Рис. 2. Характеристическая область спектра ЯМР ^1H смеси глицериновых ацеталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что использование твердых катионообменных материалов в качестве кислотных катализаторов в тандемной реакции гидроформилирования-ацетализации позволяет с высокими выходами получать циклические ацетали на основе высших олефинов и полиолов. Катионообменные смолы в кислотной форме химически инертны, не приводят к понижению активности родиевого катализатора, могут быть легко отделены и регенерированы, имеют невысокую стоимость, не приводят к коррозии оборудования. Перспективной представляется возможность создания бифункциональных гетерогенных катализаторов гидроформилирования-ацетализации на основе соединений родия и твердых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leeuwen P., Claver C.* // Rhodium Catalyzed Hydroformylation. Kluwer Academic Publishers. 2000. P. 286.
2. Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 443 // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 587.
3. *Bondzic B.* // J. Mol. Catal. A. Chem. 2015. V. 408. P. 310.
4. *Fogg D., Santos E.* // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 2365.
5. *Eilbracht P., Barfacker L., Buss C., Hollmann C., Kitzos-Rzychon B., Kranemann C., Rische T., Roggenbuck R., Schmidt A.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 3329.
6. *El Ali B., Tijani J., Fettouhi M.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 230. № 1–2. P. 9.
7. *Khan S.R., Bhanage B. M.* // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. № 45. P. 5998.

8. *Diebolt O., Cruzeil C., Miller C., Vogt D.* // Adv. Synth. Catal. 2012. V. 354. P. 670.
9. *Neubert L., Paetzold E., Fischer C., Kempers P., Schörken U., Schümann U., Sadlowski T., Beller M., Kragl U.* // Chem. Ing. Tech. 2011. V. 83. № 3. P. 322.
10. *Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinska J., Lindner F.* // Green Chem. 2008. V. 10. P. 13.
11. *Oprescu E., Bombos D., Bolocan I., Dragomir R., Rosca P.* // Rev. Chim. (Bucharest). 2014. V. 65. № 10. P. 1226.
12. *Sudarsanam P., Mallesham B., Prasad A.N., Reddy P.S., Reddy B.M.* // Fuel Process. Technol. 2013. V. 106. P. 539.
13. *Crotti C., Farnetti E., Guidolin N.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 2225.
14. *Vicente G., Melero J.A., Morales G., Paniagua M., Martin E.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 899.
15. *Silva P., Gonçalves V., Mota C.* // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 6225.
16. *Варшавский Ю., Черкасова Т.* // Нефтехимия. 1967. № 1. С. 1709.
17. *Колесниченко Н.В., Куликов А.Б., Максимов А.Л., Нехаев А.И., Кулумбегов Р.В., Барабанов В.Г., Корнилов В.В.* // Фторные заметки. 2011. № 1. С. 74. <http://notes.fluorinel.ru>
18. *Горбунов Д.Н., Егазарьянц С.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* // Изв. АН. Серия химическая. 2015. № 4. С. 943.