

УДК 544.478:547.281

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГОМО- И КРОСС-КОНДЕНСАЦИИ ЭТАНАЛЯ И ПРОПАНАЛЯ

© 2018 г. Е. М. Марцинкевич¹, *, Л. Г. Брук¹, Л. В. Дашко¹, А. А. Афаунов¹,
В. Р. Флид¹, И. В. Седов²

¹МИРЭА Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: marcinkevich@mitht.ru

Поступила в редакцию 30.05.2018 г.

Изучены процессы каталитической гомоконденсации пропаналь и его кросс-конденсации с этаналь и метаналь в присутствии анилина и аминокислот. Установлена зависимость конверсии реагентов и селективности процесса гомо/гетероконденсации от природы катализатора и температуры. Показано, что максимальная селективность по акролеину достигается при использовании бензоилзамещенных производных в воде. При этом снижается доля продуктов дальнейшей конденсации. Одновременно снижается селективность по продукту гомо-конденсации этаналь – 2-бутеналь за счет образования олигомеров последовательной конденсации линейного и разветвленного строения

Ключевые слова: альдольная и кротоновая конденсация, пропаналь, этаналь, метаналь, кислотно-основный катализ, анилин, аминокислоты.

DOI: 10.1134/S0028242118060084

Поиск новых синтетических методов формирования углерод-углеродных связей и оптимизация условий таких процессов приобретают все возрастающее значение. Достойное место в этом направлении занимают реакции гомо- и кросс-альдольной конденсации альдегидов и кетонов. Низшие альдегиды и кетоны применяются для получения мономеров и полупродуктов органического синтеза, ценных добавок к топливу. Они являются продуктами хорошо отработанных промышленных процессов (окисление метанола, этанола, этилена, гидроформилирование этилена, совместное производство фенола и ацетона). Их применение может быть расширено за счет разработки новых эффективных и экологичных процессов переработки газового сырья сложного и переменного состава (включая нефтезаводские газы) в ценные продукты органического синтеза и добавки к топливу за счет реакций конденсации и гидрирования. Широкие возможности открывают реакции альдегидов и кетонов между собой (перекрестная конденсация), хотя при этом возникают проблемы с селективностью [1]. Так, жидкофазная кросс-конденсация этаналь и метаналь может быть реальной альтернативой процессу окисления пропилен в акролеин при условии повышения показателей получения этого продукта из указанных альдегидов.

При конденсации альдегидов и кетонов используют различные катализаторы, в основном обладающие кислотными и основными свойствами: неорганические кислоты, и основания в гомогенном и гетерогенном вариантах, катиониты и аниониты, амины, аминокислоты и их производные [1–3]. Одним из перспективных направлений осуществления альдольной конденсации является применение комплексных катализаторов, сочетающих амины с неорганическими компонентами. Гибридные катализаторы сочетают преимущества органических и неорганических материалов и обладают высокой каталитической активностью в реакциях конденсации, перегруппировок и ионного обмена. Описана альдольная конденсация альдегидов, катализируемая иммобилизованными аминами на кремниевой подложке [2, 3]. 2-Метилпентаналь, широко использующийся в фармацевтических и косметических препаратах и являющийся промежуточным звеном в синтезе различных фармакологически активных соединений, может быть получен в результате гомо-конденсации пропаналь, катализируемой NaOH в сочетании с неорганическими носителями [4]. Использование катализаторов данного типа имеет ряд преимуществ перед традиционным гомогенным вариантом катализа: нет необходимости использовать растворы аминов и сильных оснований, легко решается проблема от-

деления и многократного использования катализатора. Однако, имеются и недостатки – низкие значения конверсии пропанала и селективности образования целевого продукта.

Значительное количество работ посвящено изучению альдольной конденсации альдегидов в присутствии аминокислот, которые позволяют достичь высоких значений выходов и селективности в более мягких условиях по сравнению с другими кислотно-основными системами [5, 6]. Поэтому применение аминов и аминокислот представляется весьма перспективным. Ранее были исследованы возможности реакций гомо- и кросс-конденсации формальдегида и ацетальдегида [7, 8]. Целью настоящей работы является получение данных о гомо-конденсации пропанала и его кросс-конденсации с метаналем и этаналем в присутствии бензоилпроизводных аминокислот и гидрохлорида анилина – $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в статических стальных и стеклянных толстостенных автоклавах фирмы “Aldrich” при 25 и 125°C в течение 3 и 24 ч соответственно. В качестве растворителя использовали воду, толуол, N,N' -диметилацетамид (ДМАА). В автоклав помещали навеску растворителя, добавляли необходимое количество альдегида и в полученный раствор вносили катализатор. Процесс сопровождается изменением окраски реакционного раствора от светло-желтого до черного в зависимости от используемой каталитической системы.

Выбор ДМАА обусловлен рядом факторов: это растворитель с высокой температурой кипения, что обеспечивает возможность протекания реакции в жидкой фазе при 125°C; он является хорошим акцептором протона, что может способствовать активации формальдегида путем образования иминиевого катиона.

Идентификацию продуктов и количественный анализ осуществляли:

– газо-жидкостная хроматография – хроматограф “Кристалл 2000М”, капиллярная колонка ZB-5 (Zebtron), длина колонки 30 м, диаметр 0.32 мм, толщина фазы 0.50 мкм, детектор пламенно-ионизационный. Условия детектирования: линейная скорость газа носителя – 25 см/с, температура ПИД – 250°C. Внутренний стандарт – *n*-гептан;

– хромато-масс-спектрометрия – ГХ-МС “Agilent Technologies 6890GC” с масс-селективным детектором 5973 MS, капиллярной колонкой HP-5MS. Температурный режим: 70°C (5 мин), далее нагрев со скоростью 15°C/мин до 250°C и выдерживание при 250°C на протяжении 10 мин. Температура инжектора: 250°C, температура интерфейса – 260°C. Газ-носитель: гелий. Линейная скорость га-

за-носителя: 25 см/с. Результаты обрабатывались с помощью программы “ChemStation G1701DA”, Ver. D00.00.38. Внутренний стандарт – *n*-гептан.

Применявшиеся в качестве растворителей вещества (вода, толуол, N,N' -диметилацетамид, пиридин) квалификации “х. ч.” очищали стандартными методами [9]. Используемые катализаторы – амины, соли аминов и аминокислоты фирмы “РЕАХИМ” сушили над P_2O_5 с использованием “вакуумного пистолета”. Метаналь, этаналь, пропаналь – фирмы “Aldrich”. Продукт тримеризации этанала – паральдегид отделяли путем фракционной перегонки.

Сложноэфирные и бензоилпроизводные аминокислот были получены согласно стандартным методикам и очищены перекристаллизацией из этанола [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы были изучены несколько реакций конденсации: кросс-конденсация пропанала с метаналем и этаналем, а также гомо-конденсация пропанала.

При гомо-конденсации двух молекул пропанала наблюдается образование промежуточного продукта 2-метил-3-гидроксипентанала, который затем подвергается дегидратации с образованием 2-метил-2-пентенала (схема 1, табл. 1).

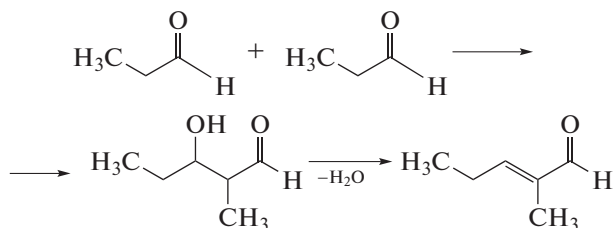


Схема 1. Схема образования 2-метил-2-пентенала.

В реакциях кросс-сочетания пропанала и метанала наблюдали образование 2-метил-2-пропенала (схема 2).

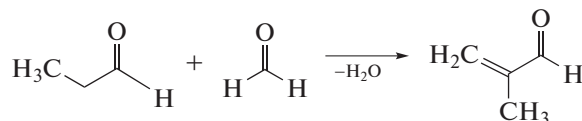


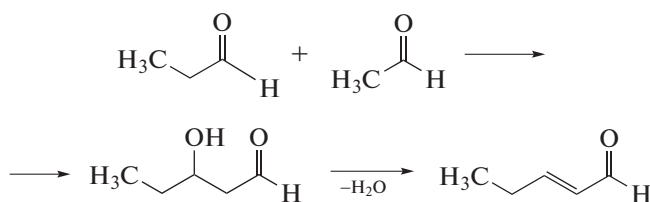
Схема 2. Схема образования 2-метил-2-пропенала.

При взаимодействии пропанала и этанала образуется 2-пентеналь в две стадии (образование 3-гидроксипентанала и его дальнейшая термическая дегидратация) (схема 3).

Таблица 1. Выход продуктов кротоновой конденсации с участием пропаналя

Реагенты	Выход продуктов, %						Полиенали различного строения
	2-метил-2-пентеналь	2-пентеналь	2-метил-пропеналь	C ₄	C ₆	C ₈	
Пропаналь	69	—	—	—	—	—	31
Пропаналь + метаналь	17	—	30	—	—	—	53
Пропаналь + этаналь	12	20	—	19	4	3	42

C₄ – 2-бутеналь; C₆ – 2,4-гексадиеналь, C₈ – 2,4,6-октатриеналь. Условия: C(CH₃CH₂CHO) = 4.02–5.15 моль/л; C(CH₂O) = 4.05 моль/л, C(CH₃CHO) = 4.17 моль/л, катализатор – PhNH₂ · HCl, растворитель – ДМАА; T_p = 125°C, τ = 3 ч.

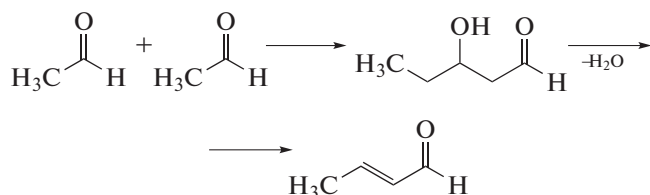
**Схема 3.** Схема образования 2-пентенала.

При гомо-конденсации пропаналя образуются 2-метил-2-пентеналь (69.3%), а также продукты его олигомеризации – трибутилацетилцитрат и полиенали различного строения.

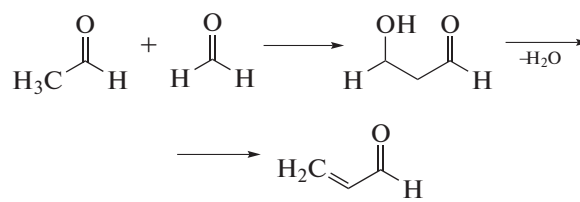
В реакции пропаналя и метанала образуются 2-метил-2-пропаналь (29.4%) и продукт гомо-конденсации пропаналя – 2-метил-2-пентеналь (17.3%). Основное направление связано с образованием полиеналей различного строения (свыше 50%).

При конденсации пропаналя и этанала протекает значительное количество реакций. В соизмеримых количествах образуются продукты кросс-конденсации – 2-пентеналь (19.7%), гомо-конденсации пропаналя – 2-метил-2-пентеналь (1.5%), и гомо-конденсации этанала – 2-бутеналь (19.6%). В незначительных количествах обнаружены продукты последующих превращений этанала – 2,4-гексадиеналь и 2,4,6-октатриеналь (менее 10%).

Сложный набор продуктов обнаружен при альдольно-кротоновой конденсации этанала и метанала. При гомо-конденсации двух молекул этанала наблюдали образование 2-бутенала (кротонового альдегида) (схема 4).

**Схема 4.** Схема реакции альдольной конденсации этанала.

При взаимодействии этанала и метанала в результате кросс-конденсации образуется акролеин (схема 5).

**Схема 5.** Схема взаимодействия этанала и метанала.

Следующая серия экспериментов проведена для выявления зависимости степени превращения этанала и селективности образования акролеина от температуры реакции (табл. 2).

С увеличением температуры до 125°C возрастает степень превращения этанала и селективность по акролеину. Снижение выхода акролеина наблюдается при проведении реакции выше 125°C. Это, вероятно, обусловлено рядом причин: используемый в реакции параформальдегид в кислой среде при нагреве частично превращается в триоксан, а при повышении температуры свыше 125°C начинает разрушаться. Продуктами гидролиза являются гликолевая и муравьиная кислоты, метиловый эфир, оксид углерода(II) и вода.

Исследовано взаимодействие этанала с метаналем в присутствии бензоилзамещенных производных аминокислот. В экспериментах, проводи-

Таблица 2. Зависимость селективности образования акролеина и конверсии этанала от температуры реакции

Температура, °C	Конверсия ацетальдегида, %	Селективность по акролеину, %
25	5	17
50	35	22
75	50	32
100	67	68
125	85	93
150	90	16
200	99.5	—

Условия: растворитель – ДМАА, катализатор – PhNH₂ · HCl, τ = 3 ч.

Таблица 3. Результаты исследований реакции альдольной конденсации метанала и этанала в присутствии бензоилзамещенных производных аминокислот в различных растворителях

Растворитель	Катализатор	Конверсия ацетальдегида, %	Соотношение продуктов, %					
			акролеин	2-бутеналь	C ₆	C ₈	C ₁₀	полиенали разветвл. строения
ДМАА	C ₆ H ₅ C(O)-L-пролин	72	6	22	14	–	7	51
	C ₆ H ₅ C(O)-глицин	83	10	15	17	1	5	52
	C ₆ H ₅ C(O)-6-NH-C ₆ H ₁₂ COOH	61	52	5	5	–	2	36
Толуол	C ₆ H ₅ C(O)-L-пролин	42	30	2	–	–	–	68
	C ₆ H ₅ C(O)-глицин	66	51	4	–	–	–	45
	C ₆ H ₅ C(O)-6-NH-C ₆ H ₁₂ COOH	60	53	3	–	–	–	44
Пиридин	C ₆ H ₅ C(O)-L-пролин	59	17	39	3	–	3	38
	C ₆ H ₅ C(O)-глицин	44	32	12	3	–	–	53
	C ₆ H ₅ C(O)-6-NH-C ₆ H ₁₂ COOH	68	33	8	3.5	–	1.5	54
Вода	C ₆ H ₅ C(O)-L-пролин	82	70	22	0.3	–	–	7.7
	C ₆ H ₅ C(O)-глицин	76	66	16	–	–	–	18
	C ₆ H ₅ C(O)-6-NH-C ₆ H ₁₂ COOH	87	54	27	2	–	–	17

C₆ – 2,4-гексадиеналь, C₈ – 2,4,6-октатриеналь, C₁₀ – 2,4,6,8-декатетраеналь.

мых при 125°C в течение трех часов, варьировали растворитель и состав катализатора (табл. 3). Во всей серии экспериментов реагенты имели постоянные начальные концентрации ($C_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 5.18$ моль/л, $C_{\text{CH}_2\text{O}} = 3.71$ моль/л).

Максимальная селективность по акролеину достигается при использовании бензоилзамещенных производных в воде. При этом снижается доля продуктов дальнейшей конденсации. Одновременно снижается селективность по продукту гомо-конденсации этанала – 2-бутеналу за счет образования олигомеров последовательной конденсации линейного и разветвленного строения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты подтверждают значительные потенциальные синтетические возможности реакций конденсации альдегидов. При этом возникают новые задачи по поиску селективных и технологичных катализаторов, способных эффективно ускорять получение индивидуальных продуктов и не стимулировать протекание олигомеризации. Поиск таких, в частности гетерогенных, катализаторов будет являться предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0171, идентификатор RFMEFI60717X0171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые процессы органического синтеза. Ред. Черных С.П. М.: Химия, 1989. С. 246–256.
2. Evans D.A., Welch D.S., Speed A.W.H., Moniz G.A., Reichelt A., Ho S. // J. Am. Chem. Soc. 2009. № 131. P. 3840.
3. Carreira E.M., Singer R.A., Lee W. // J. Am. Chem. Soc. 1994. № 116. P. 8837.
4. Dias L.C., de Lucca E.C. Jr., Ferreira M.A., Garcia, D.C., Tormena C.F. // J. Org. Chem. 2012. P. 1765.
5. Cui H-F, Wang L., Yang L.-J., Nie J., Zheng Y., Ma J.-A. // Tetrahedron Lett. 2011. V. 67. № 44. P. 8470.
6. Rostami A., Ahmad-Jangi F. // Chinese Chem. Lett. 2011. V. 22, № 9. P. 1029.
7. Дашко Л.В., Дмитриев Д.В., Пестов С.М., Флид В.Р. // ЖОХ, 2014. Т. 50. № 12. С. 1750.
8. Дашко Л.В., Дмитриев Д.В., Флид В.Р. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 49.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.