

УДК 547:599,451:422.32.36.37

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРОАЦЕТАЛЕЙ, ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАНОНА В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНАМИ ЦИРКОНИЯ

© 2019 г. М. Ф. Аббасов¹, Х. М. Алимарданов¹, Н. С. Аббасзаде¹*,
Ф. А. Гусейнова¹, А. М. Азимли¹

¹Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку, AZ1025 Азербайджан

*E-mail: narmin.yunusova87@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2018 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Разработаны условия конденсации циклопентанона и *n*-валерианового альдегида в 2-пентилиденциклопентанон в присутствии спиртового раствора пиперидина. Изомеризацией последнего в проточной системе над γ -Al₂O₃ получен 2-пентилциклопент-2-ен-1-он. Изучена конденсация синтезированных непредельных кетонов с этан-1,2-дионом в присутствии гетерогенного катализатора – природного алюмосиликата (перлита), модифицированного сульфатом циркония. Установлены оптимальные условия получения соответствующих непредельных спироацеталей. Синтезированные соединения могут быть использованы в качестве синтетических душистых веществ различного назначения.

Ключевые слова: циклопентанон, *n*-валериановый альдегид, 2-пентилиденциклопентанон, природный алюмосиликат, непредельные спироацеталей

DOI: 10.1134/S0028242119070025

Циклические ацетали и кетали (1,3-диоксаланы), являющиеся продуктами конденсации карбонильных соединений с вицинальными ди- и триолами, находят практическое применение в качестве мономеров, полупродуктов и вспомогательных веществ в синтезе резинотехнических изделий и лакокрасочных материалов [1–3], парфюмерных и косметических средств [4–6]. В последнее время эти соединения приобретают особый интерес и в связи с возможностью использования их в составе моторных топлив для улучшения октановых характеристик, увеличения фазовой стабильности спиртосодержащих бензинов, снижения токсичности выхлопных газов. Наиболее подробно в качестве компонентов топливных композиций исследованы кетали, полученные взаимодействием ацетона, бутанона или циклогексанона с этиленгликолем, пропиленгликолем и глицерином [7–10].

Для получения кеталей применяются как гомогенные (серная и фосфорная кислоты, толуолсульфокислота), так и гетерогенные катализаторы (катионообменные смолы, цеолиты, полиоксометаллаты, нанесенные на мезопористый или углеродный материал) [10–12].

Ранее нами сообщалось о получении спироацеталей конденсацией алкил- и циклоалкилциклопентанонов и циклогексанонов с двухатомными спиртами в присутствии различных гомогенных и гетерогенных катализаторов [12–14].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований конденсации непредельных кетонов- 2-пентилиденциклопентанона и 2-пентилциклопент-2-ен-1-она с этиленгликолем в присутствии гетерогенного катализатора – природного алюмосиликата (перлита), модифицированного катионом циркония, а также влияния различных факторов на каждой стадии получения непредельных кетонов и ацеталей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использованы циклопентанон, полученный сухой перегонкой адипиновой кислоты в присутствии гидрата окиси бария [14], *n*-валериановый альдегид и этиленгликоль (реактивный продукт марки “х. ч.”), после их соответствующей очистки.

Методика получения исходных непредельных кетонов. 2-Пентилиденциклопентанон получен

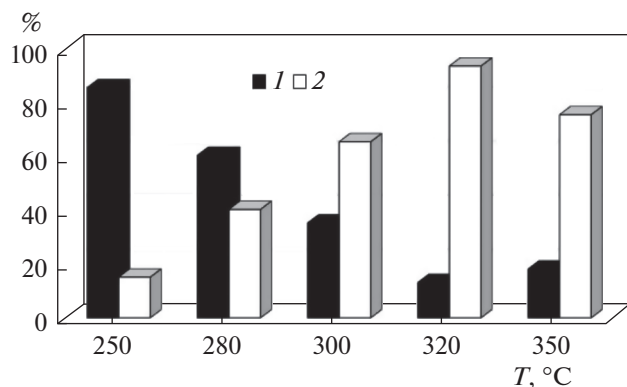


Рис. 1. Результаты изомеризации 2-пентилиденциклопентанона в 2-пентилциклопент-2-ен-1-он над $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах: 1 – 2-пентилиденциклопентанон, 2 – 2-пентилциклопент-2-ен-1-он.

по реакции кротоновой конденсации циклопентанона с *n*-валериановым альдегидом. В колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником одновременно помещали 42 г (0.5 моль) циклопентанона, 50 мл пропан-2-ола (в качестве растворителя) и 21.5 г (0.25 моль) *n*-валерианового альдегида. При 20°C по каплям равномерными порциями в смесь добавляли 15%-ный водный раствор гидроксида натрия или 5%-ный спиртовой раствор пиперидина. Реакционную смесь перемешивали еще 2 ч при 30°C, органический слой отделяли от катализатора, промывали до нейтральной реакции, сушили над Na_2SO_4 и ректификацией под вакуумом выделяли целевой продукт.

Изомеризацию 2-пентилиденциклопентанона в 2-пентилциклопент-2-ен-1-он осуществляли в проточной системе, в стеклянном реакторе с неподвижным слоем оксида алюминия марки “А”, при температуре 300–320°C, объемной скорости подачи сырья 0.5 ч⁻¹.

Катализатор для конденсации непредельных кетонов с этан-1,2-диолами готовили методом пропитки образцов природного перлита месторождения Кемерли (Азербайджан) размером 2–3 мм водно-спиртовым раствором $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ или ZrOCl_2 (марки “х. ч.”) с последующей обработкой их 70%-ной H_2SO_4 , сушкой при 100–120°C и прокаливанием при 400–420°C.

Методика получения спироацеталей приведена в работе [12].

Чистота и изомерный состав синтезированных соединений определены методом ГЖХ на хроматографе “Цвет-500” с детектором по теплопроводности в колонке длиной 2 м, диаметром 2 мм, неподвижной фазой полиэтиленгликольсукцинат (10 мас. %), носителем Chromosorb N-AW. Температура колонки 100–120°C, испарителя

230–250°C, детектора 200–210 °C, ток моста детектора 100–110 мА, скорость подачи газа носителя (гелий) 30–40 мл/мин.

Структура синтезированного продукта подтверждена данными элементного анализа и, ИК- (Alpha в области 400–4000 см⁻¹) и хромато-масс-и ЯМР¹H (Bruker-300,18 мГц)-спектроскопическими методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основными продуктами каталитического превращения циклопентанона с *n*-валериановым альдегидом являются 2-пентилиденциклопентанон, 2-пентилциклопент-2-ен-1-он и 2-(1-оксипентил) циклопентанон, а также продукты димеризации альдегида и кетона – 2-пропилгепт-2-ен-1-аль и 2-циклопентилиденциклопентанон, соответственно. Соотношение этих продуктов зависит от условий реакции: температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения реагирующих компонентов и количества катализатора (табл. 1)

Результаты исследований показали, что выход и состав целевого продукта сильно зависит от количества пиперидина (или NaOH) и температуры проведения реакции. Так, при температуре 3°C основным продуктом конденсации циклопентанона и *n*-валерианового альдегида является кетоспирт С (50.6%). С повышением температуры выход кетоспирта снижается от 54.3 до 32.3 мас. %.

Варьированием других параметров, влияющих на выход и состав целевого продукта (продолжительность, мольное соотношение кетона и альдегида), найдены оптимальные условия конденсации циклопентанона с *n*-валериановым альдегидом в присутствии пиперидина: мольное соотношение кетон : альдегид 3 : 1, температура 3–5°C, продолжительность опыта 3 ч. В этих условиях выход кетоспирта составляет 54.3%, а непредельного кетона – 16.6 мас. %. При вакуумной перегонке кетоспирт С подвергается дегидратации.

По данным ГЖХ-анализа полученный продукт кротоновой конденсации циклопентанона с *n*-валериановым альдегидом состоит из двух изомеров- 2-пентилиденциклопентанона D (85.0%) и 2-пентилциклопент-2-ен-1-она E (15.0%).

Изомеризацией продукта конденсации в проточной системе над $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 300–320°C достигается высокий выход 2-пентилциклопент-2-ен-1-она. Изомеризат состоит из соединений E (94.0%) и D (6.0%). Динамика изомеризации 2-пентилиденциклопентанона в 2-пентилциклопент-2-ен-1-он приведена на рис. 1.

Для определения оптимальных условий реакции конденсации 2-пентилиденциклопентанона и 2-пентилциклопент-2-ен-1-он с этиленгликолем изучено влияние температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения реагентов, количе-

Таблица 1. Условия и результаты опытов по конденсации циклопентанона (а) с *n*-валериановым (б) альдегидом

| Условия реакции | | | | Состав продуктов реакции по ГЖХ, мас. % * | | | | Остаток, мас. % |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|---|------|------|-------|-----------------|
| температура, °С | мольное соотн. а : б | продолжительность, ч | количество кат-ра, мас. % | А | В | С | D + E | |
| В присутствии пиперидина | | | | | | | | |
| 5 | 1 : 1 | 2 | 6 | 16.8 | 3.2 | 26 | — | 27 |
| 5 | 2 : 1 | 2 | 6 | 13.7 | 4.3 | 39 | 3.2 | 23 |
| 5 | 3 : 1 | 2 | 6 | 12.6 | 6.9 | 48 | 3.8 | 22.5 |
| 5 | 4 : 1 | 2 | 6 | 3.8 | 9.8 | 50 | 5.2 | 20.2 |
| 5 | 5 : 1 | 2 | 6 | 1.9 | 11.3 | 50.6 | 7.3 | 18.9 |
| 10 | 3 : 1 | 2 | 6 | 6.3 | 11.4 | 30.3 | 10.7 | 36.3 |
| 5 | 3 : 1 | 3 | 6 | 13.2 | 7.2 | 50.3 | 4.2 | 23.3 |
| 5 | 3 : 1 | 1 | 6 | 7.5 | 1.3 | 19.4 | 1.4 | 11.4 |
| 5 | 3 : 1 | 2 | 4 | 11.2 | 4.4 | 47.8 | 2.3 | 17.6 |
| 5 | 3 : 1 | 2 | 8 | 17.4 | 14.5 | 20.1 | 5.7 | 21.2 |
| 5 | 3 : 1 | 4 | 6 | 18.2 | 8.7 | 43.4 | 4.8 | 24.2 |
| В присутствии щелочи (NaOH) | | | | | | | | |
| 30 | 2 : 1 | 2 | 6 | 15.6 | 4.4 | 4.6 | 37 | 25 |
| 30 | 3 : 1 | 2 | 6 | 6.1 | 8.7 | 3.0 | 58.3 | 22.0 |
| 30 | 4 : 1 | 2 | 6 | 4.6 | 11.8 | 3.7 | 49.7 | 20.4 |
| 30 | 5 : 1 | 2 | 6 | 2.2 | 13.5 | 2.6 | 47.4 | 18.6 |
| 30 | 3 : 1 | 3 | 6 | 10.0 | 9.0 | 2.0 | 58.3 | 20.1 |
| 30 | 3 : 1 | 4 | 6 | 10.3 | 8.4 | 1.8 | 55.5 | 23.6 |
| 30 | 3 : 1 | 1 | 6 | 3.9 | 2.3 | 1.5 | 49.2 | 12.7 |
| 30 | 3 : 1 | 2 | 4 | 5.5 | 6.6 | 1.9 | 42.4 | 11.8 |
| 30 | 3 : 1 | 2 | 8 | 10.8 | 10.7 | 0.8 | 43.3 | 25.5 |
| 25 | 3 : 1 | 2 | 6 | 10.2 | 6.3 | 2.9 | 49.9 | 12.1 |
| 40 | 3 : 1 | 2 | 6 | 20.2 | 14.4 | 2.7 | 36.8 | 26.5 |

* А – 2-пропилгепт-2-ен-1-аль; В – 2-циклопентилденциклопентанон; С – 2-(1-оксипентил) циклопентанон; D – 2-пентилденциклопентанон; E – 2-пентилциклопент-2-ен-1-он.

ства катализатора и природы растворителя на выходы целевых продуктов. Зависимость скорости накопления спироацеталей от вышеуказанных факторов контролировали методом ГЖХ. Установлено, что активность необработанных образцов перлита в реакции конденсации исследуемого кетона с этиленгликолем невысока (8–15 мас. %) (рис. 2).

Однако, при обработке перлита последовательно водно-спиртовым раствором нитрата циркония и серной кислотой в системе образуется сульфат циркония, что приводит к повышению

ее кислотности и активности. Именно эти центры проявляют высокую активность в реакции конденсации непредельных кетонов и этиленгликоля (см. схему 1).

Предполагается, что реакция протекает протонированием основного центра катализатора (O²⁻) гликолем, стабилизацией гидроксиэтоксо-аниона на льюисовском кислотном центре с образованием гликолятного комплекса, с последующим протонированием исходного кетона по карбонильной группе:

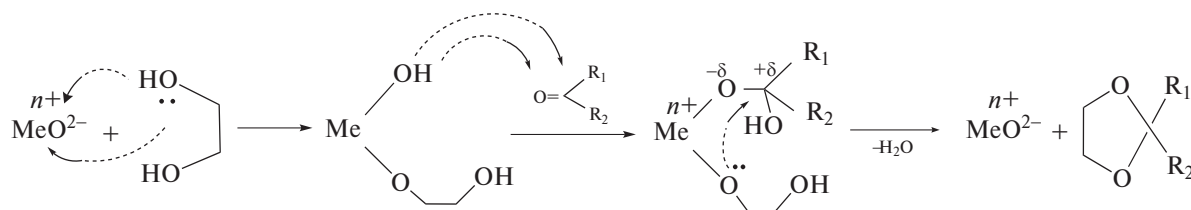


Схема. Схема конденсации.

Известно, что для протекания таких реакций на поверхности катализатора требуется наличие кислотно-основных центров средней силы [15]. В пользу такого механизма каталитизации указывает образование также некоторого количества полуацетала и 1,4-диоксана в качестве побочного продукта реакции.

С увеличением количества $ZrOSO_4$, нанесенного на перлит (от 1 до 5%), активность катализатора в реакции конденсации 2-пентилденциклопентанона или 2-пентилциклопент-2-ен-1-она и этиленгликоля повышается и выходы спироацеталей достигают 69.8% и 71.5 мас. %, соответственно. Дальнейшее увеличение количества соли приводит к повышению скорости побочных реакций и снижению выхода целевого продукта.

Экспериментально установлено, что из азеотропобразующих растворителей, таких как бензол, толуол и изооктан, конденсация алкилиденциклопентанона и этиленгликоля наиболее селективно протекает с участием толуола.

Одним из важных факторов, влияющих на реакцию конденсации, является мольное соотноше-

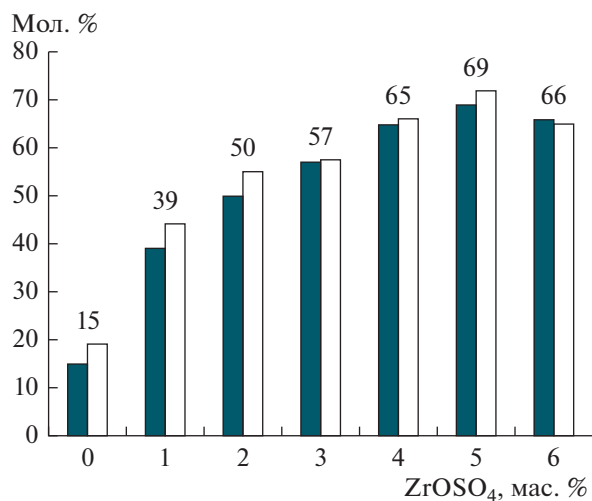


Рис. 2. Зависимость выхода спироацеталей от содержания $ZrOSO_4$ в природном алюмосиликате ($T = 110^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ ч). Темные столбики – 5-пентилден-1,4-диоксаспиро[4.4]нонан, светлые – 5-пентил-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-5-ен.

ние 2-пентилденциклопентанона и этиленгликоля. Установлено, что увеличение соотношения 2-пентилденциклопентанон : этиленгликоль от 1 : 1 до 1 : 3 способствует повышению выхода ненасыщенного спироацетала от 40 до 69.8%.

При варьировании температуры в интервале $80\text{--}110^\circ\text{C}$ (в зависимости от водоотнимающего растворителя) выход ацетала проходит через максимум. Наиболее высокий выход целевых продуктов в присутствии составляет толуола 71.6%. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода ацетала на 12%, что обусловлено увеличением скорости дальнейших превращений образующихся ацеталей в полиоксисоединения, и дегидратации гликоля в диоксан.

Результаты опытов конденсации 2-пентилденциклопентанона с этиленгликолем приведены в табл. 2.

При этих условиях конденсация 2-пентилциклопент-2-ен-1-она с этиленгликолем протекает также с высокой селективностью, и выход целевого продукта достигает 71.5%.

Строение полученных спироацеталей доказано данными ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H и ^{13}C , а также хромато-масс-спектроскопии.

5-Пентилден-1,4-диоксаспиро[4.4]нонан – выход 69.8%, $T_{\text{кип}} 102\text{--}104^\circ\text{C}/0.26$ кПа, $d_{20}^4 0.9685$, $n_D^{20} 1.4654$. ИК-спектр, ν_1 (cm^{-1}): 3040, 2865 ($\nu_1 \text{CH}_2$), 1630 ($\nu_1 \text{C}=\text{C}$), 1265, 1215, 1170, 850 ($\nu_1 \text{C}-\text{O}-\text{C}$) [16, 17]. Спектр ЯМР ^1H , δ (м. д.): 0.92 т (3H, CH_3 , J 8.1 Гц), 1.27–1.30 м (4H, 2CH_2 алк.), 1.35–1.94 м (6H, 3CH_2 , цикл.), 4.0–4.05 д (4H, 2CH_2 , J 7.2 Гц) 5.5 д (1H₁=CH₁, J 6.3 Гц) [18].

5-Пентил-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-5-ен – выход 71.5%, $T_{\text{кип}} 97\text{--}99^\circ\text{C}/0.26$ кПа, $d_{20}^4 0.9998$, $n_D^{20} 1.4863$. ИК-спектр, ν_1 (cm^{-1}) 3045, 3020 ($\nu_1=\text{CH}$), 2860 ($\nu_1=\text{CH}_2$), 1630 ($\nu_1 \text{C}=\text{C}$), 1470 (δ , CH_3), 1260, 1210, 1170, 850 ($\nu_1 \text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ (м. д.): 0.91 т (3H, CH_3 , J 8.1 Гц), 1.29–2.26 м (12H, 6CH_2), 3.90 д (4H, 2OCH_2 , J 7.1 Гц), 5.35 д (1H₁=CH, J 6.3 Гц).

Синтезированные спироацетали обладают запахом жасмина и могут быть использованы в качестве душистых веществ.

Таблица 2. Условия и результаты опытов по конденсации 2-пентилиденциклопентанона (а) с этиленгликолем (б) в присутствии природного перлита, модифицированного 5 мас. % сульфатом цирконила

| Условия реакции | | | Конверсия, % | | Выход ацетала, мас. % | |
|---------------------------------------|----------------------|---------------------------|--------------|------|-----------------------|-----------------|
| мольное соотн. а : б | продолжительность, ч | количество кат-ра, мас. % | а | б | % | остаток, мас. % |
| | | | % | % | | |
| В бензоле, температура реакции 80°C | | | | | | |
| 1 : 2 | 6 | 1 | 66.5 | 73.6 | 35.9 | 1.1 |
| 1 : 2 | 6 | 2 | 74.0 | 76.4 | 47.5 | 1.3 |
| 1 : 2 | 6 | 2 | 79.4 | 80.8 | 58.6 | 1.5 |
| 1 : 2 | 6 | 4 | 80.4 | 84.1 | 63.4 | 1.7 |
| 1 : 2 | 6 | 5 | 84.1 | 86.2 | 69.8 | 1.9 |
| 1 : 2 | 6 | 6 | 85.7 | 87 | 68.7 | 2.2 |
| 1 : 3 | 6 | 5 | 84.4 | 87.3 | 69.9 | 1.4 |
| 1 : 2 | 5 | 5 | 82.0 | 85.7 | 66.3 | 1.3 |
| 1 : 2 | 7 | 5 | 84.6 | 86.5 | 69.4 | 1.5 |
| В толуоле, температура реакции 110 °С | | | | | | |
| 1 : 2 | 6 | 5 | 85.5 | 88.4 | 71.4 | 1.8 |
| 1 : 3 | 6 | 5 | 85.2 | 88.8 | 71.6 | 1.5 |
| 1 : 4 | 6 | 5 | 85.5 | 89.5 | 71.8 | 1.7 |
| 1 : 2 | 6 | 4 | 81.5 | 84.8 | 64.2 | 1.8 |
| 1 : 2 | 6 | 6 | 84.8 | 87.7 | 68.9 | 2.4 |
| 1 : 2 | 5 | 5 | 82.2 | 85.5 | 65.6 | 1.9 |
| 1 : 2 | 7 | 5 | 84.4 | 87.0 | 67.9 | 1.8 |

Таким образом, нами показано, что модифицированные цирконилсульфатом образцы природного алюмосиликата – перлита проявляют высокую активность при конденсации непредельных кетонов – 2-пентилиденциклопентанона и 2-пентилциклопент-2-ен-1-она с этиленгликолем в соответствующие спироацетали.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аббасзаде Нармина Сахиб гызы, с.н.с., <https://orcid.org/0000-0001-5363-0303>

Алимарданов Хафиз Муталим оглы, д.х.н., зав. лабораторией «Алициклические соединения» Института Нефтехимических процессов, <https://orcid.org/0000-0003-1392-5603>

Аббасов Махаддин Фархад оглы, д.т.н., г.н.с., <https://orcid.org/0000-0002-9890-1514>

Гусейнова Фарида Асиф гызы, м.н.с., <https://orcid.org/0000-0001-9429-377X>

Азимли Айтган Мирза-ага гызы, специалист, <https://orcid.org/0000-0001-8367-1771>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шавишуква С.Ю., Вихорева И.Н., Удалова Е.А. // Башкирский хим. журн. 2009. Т. 16. № 2. С. 123.
2. Donescu D. // Mater. Plast. 1977. V. 14. № 1. P. 16.
3. Okaoda O., Mita K., Makromol O. // Chem. 1975. T. 176. № 4. С. 859.
4. Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерной и бытовой химии. М.: Пищевая промышленность, 1997. 592 с.
5. Выглазов О.Г., Чуйко В.А., Изотова Л.В., Винтарская Ж.В., Юденко Р.А. // Журн. прикладн. химии. 2001. Т. 74. № 11. С. 1829.
6. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты парфюмерии. М.: Химия, 1994. 254 с.
7. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 1.
8. Ramazanov D.N., Dzhumbe A., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Egorova E.V. // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 2. P. 140.

9. *Хаджиев С.Н., Максимов А.Л., Рамазанов Д.Н., Нехаев А.И.* // Патент РФ № 2522764С2. 2014.
10. *Maksimov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N., Arinicheva Yu.A., Dzyubenko A.A., Khadzhiiev S.N.* // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 1. P. 61.
11. *Jang Z., Lei C., Zhao C., Liu R., Wei H., Ma J., Meny S., Cao Q., Wei J., Wang X.* // *Chem. Select*. 2017. № 2. P. 9377.
12. *Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Аббасов М.Ф., Сулейманова Э.Т.* // *Журн. орг. химии*. 2011. Т. 47. С. 1136.
13. *Аббасзаде Н.С., Аббасов М.Ф. Алимарданов Х.М.* // Тезисы докладов Республиканской научно-практической конференции, посвященной 100-летию акад. С.Д. Мехтиева. 2014. Т. 1. С. 12.
14. *Садыгов О.А., Аббасзаде Н.С., Аббасова С.М., Алимарданов Х.М.* // *Азерб. хим. журн.* 2013. № 1. С. 18.
15. *Голодец Г.И.* // *Теорет. и эксп. химия*. 1982. Т. 18. № 1. С. 37.
16. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир. 1976. С. 541.
17. *Colthupm N.B., Daiy L.H., Wiberiey S.E.* *Introduction to Infrared and Ruman Spectroscopy*. Boston, San Diego, New York, London, Tokyo, Tornoto: Academic Press, 1990. 547 p.
18. *Дероум Э.* Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. 410 с.