

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 спироацетали

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

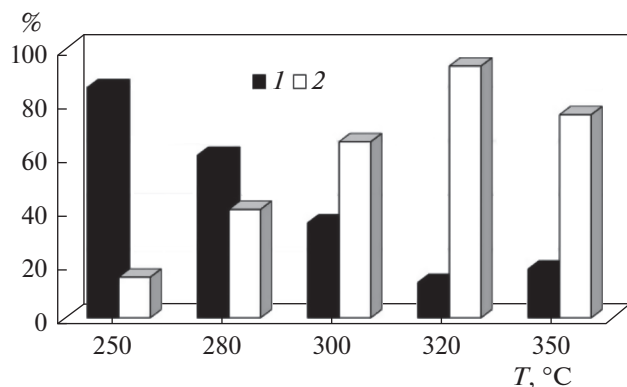


Рис. 1. Результаты изомеризации 2-пентилиденциклопентанона в 2-пентилциклопент-2-ен-1-он над $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах: 1 – 2-пентилиденциклопентанон, 2 – 2-пентилциклопент-2-ен-1-он.

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:

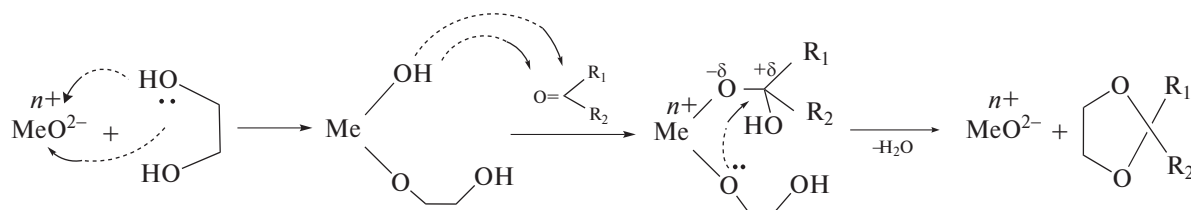


Схема. Схема конденсации.

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-

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 80–110°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%, $T_{кип}$ 102–104°C/0.26 кПа, d_{20}^4 0.9685, n_D^{20} 1.4654. ИК-спектр, ν_1 (см $^{-1}$): 3040, 2865 (ν_1 CH $_2$), 1630 (ν_1 C=C), 1265, 1215, 1170, 850 (ν_1 C–O–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 (1H $_1$ =CH $_1$ J 6.3 Гц) [18].

5-Пентил-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-5-ен – выход 71.5%, $T_{кип}$ 97–99°C/0.26 кПа, d_{20}^4 0.9998, n_D^{20} 1.4863 ИК-спектр, ν_1 (см $^{-1}$) 3045, 3020 (ν_1 =CH), 2860 (ν_1 =CH $_2$), 1630 (ν_1 C=C), 1470 (δ , CH $_3$), 1260, 1210, 1170, 850 (ν_1 C–O–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 (1H $_1$ =CH, J 6.3 Гц).

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

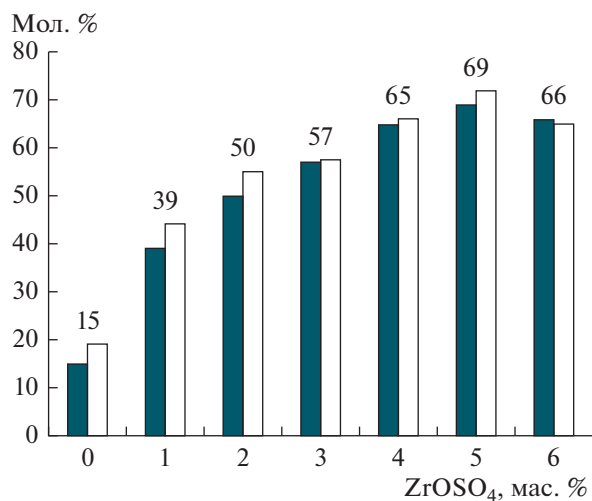


Рис. 2. Зависимость выхода спироацеталей от содержания $ZrOSO_4$ в природном алюмосиликате ($T = 110^\circ C$, $\tau = 5$ ч). Темные столбики – 5-пентилден-1,4-диоксаспиро[4.4]нонан, светлые – 5-пентил-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-5-ен.

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.