

КИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ В АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ФУРФУРОЛА С НЕКОТОРЫМИ КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© М. Ю. Таланова, В. А. Ярчак, Э. А. Караханов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
E-mail: marta_tal@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 ноября 2018 г.

После доработки 14 марта 2019 г.

Принята к публикации 20 марта 2019 г.

Исследована альдольная конденсация фурфурола с ацетоном и рядом альдегидов с использованием кислотного катализатора PAF-SO₃H на основе мезопористых ароматических каркасов. Характер протекания реакции изучен на примере конденсации фурфурола с ацетоном в зависимости от ряда параметров: температуры процесса, количества катализатора, соотношения исходных субстратов. Установлено, что катализатор можно использовать повторно несколько циклов без значительной потери активности.

Ключевые слова: альдольная конденсация; фурфурол; ацетон; альдегиды; мезопористые ароматические каркасы

DOI: 10.1134/S0044461819060136

В последние годы большое внимание исследователей уделяется разработке методов использования возобновляемого сырья растительного происхождения для получения ценных химических продуктов. В этом отношении перспективны синтезы на основе фурфурола, который может быть легко получен из такого биосырья, как целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин [1, 2]. Разработка новых каталитических систем для процессов конденсаций с участием производных фурфурола и карбонильных соединений привлекает внимание в связи с возможностью дальнейшего использования конденсированных продуктов в качестве, например, мономеров для синтеза полиэфиров, эпоксидных смол, компонентов дизельных топлив [3, 4].

В настоящее время в качестве эффективных гетерогенных катализаторов для альдольных конденсаций применяются оксиды металлов MgO, CaO, ZnO, смешанные оксиды MgO-ZrO₂, MgO-TiO₂ [5–8].

В ряде работ [9–12] также оценивалась возможность применения слоистых двойных гидроксидов (LDH), также известных как анионные глины, или подобных гидроталькиту материалов (НТС).

Разработка экономичных, экологически безопасных и в то же время высокоактивных гетерогенных катализаторов для альдольных конденсаций по-прежнему остается актуальной.

Относительно новый класс углеродных материалов — пористые ароматические каркасы (англ. PAF) — подкласс пористых органических полимеров. Они полностью состоят из ароматических колец, отличаются высокой удельной площадью поверхности, исключительной стабильностью в воде и кислотно-щелочных средах, термической устойчивостью. Кроме того, возможна модификация их структуры и поверхности, что позволяет успешно использовать их в качестве носителей для получения гетерогенных ка-

тализаторов различных нефтехимических процессов: гидрирования, восстановительного аминирования, кросс-сочетания, алкилирования [13–20]. Однако исследование альдольных конденсаций в присутствии таких катализаторов в литературе не описано.

Целью данной работы являлся синтез мезопористых ароматических каркасов PAF на основе тетрафенилметана, получение катализатора на их основе путем модификации кислотными сульфогруппами SO_3H . Каталитическая активность полученного материала исследовалась в альдольной конденсации фурфурола с ацетоном и различными альдегидами.

Экспериментальная часть

При синтезе катализатора были использованы: тритилхлорид (Aldrich), анилин (Русхим), изоамилнитрит (Aldrich), фосфорноватистая кислота (Aldrich, 50%-ный раствор в воде), бром (Русхим), 1,4-фенилендиборная кислота (Aldrich), трифенилфосфин (Aldrich), ацетат палладия(II) (Aldrich), хлорсульфоновая кислота (Fluka). В качестве субстратов в конденсации использовали: фурфурол, 5-(гидроксиметил)фурфурол, 5-нитрофурфурол (Sigma-Aldrich), ацетон (Sigma-Aldrich), гексаналь, гептаналь, нонаналь, деканаль, ундеканаль (Aldrich). Подготовка растворителей выполнена по стандартным методикам.

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Характеристики пористости образцов определены на анализаторе Gemini VII 2390. Перед измерениями образцы были дегазированы при температуре 120°C в течение 6 ч. Изотермы адсорбции–десорбции азота регистрировали при температуре 77 К. Удельная поверхность была рассчитана по модели БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0.2$. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитаны по модели ВЖН (Баррета–Джойнера–Халенды) при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0.95$.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был выполнен при помощи микроскопа LEO912 AB OMEGA (увеличение от 80 до 500 000, разрешение изображения 0.2–0.34 нм). Потенциал электронного пучка составлял 100 эВ. Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью программы ImageJ.

Анализ методом твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C проводили на приборе Varian NMR Systems при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме при частоте вращения 10 кГц.

Анализ методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями выполнен на приборе Nicolet IR2000.

Анализ методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой RESTEK, MXT-2887, $10 \text{ м} \times 0.53 \text{ мм} \times 2.65 \text{ мкм}$, при программировании температуры от 60 до 230°C , газ-носитель — гелий.

Элементный анализ выполняли с помощью анализатора LECO CHNS-932.

Хроматомасс-спектрометрический анализ выполняли в системе, включающей газовый хроматограф Finnigan Focus и масс-спектрометр Finnigan DSQ, в режиме с делением потока 1:20; температура инжектора 250°C ; газ-носитель — гелий. Колонка DB-5MS $12 \text{ м} \times 0.1 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$. Начальная температура термостата хроматографа 70°C , далее нагрев до 300°C со скоростью $40 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ с выдерживанием при этой температуре в течение 20 мин. Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура инжектора 250°C , сканирование в диапазоне 40–500 а. е. м. Продукты идентифицировали на основании сравнения их масс-спектров со спектрами соединений, представленных в базе данных NIST/EPA/NIH.

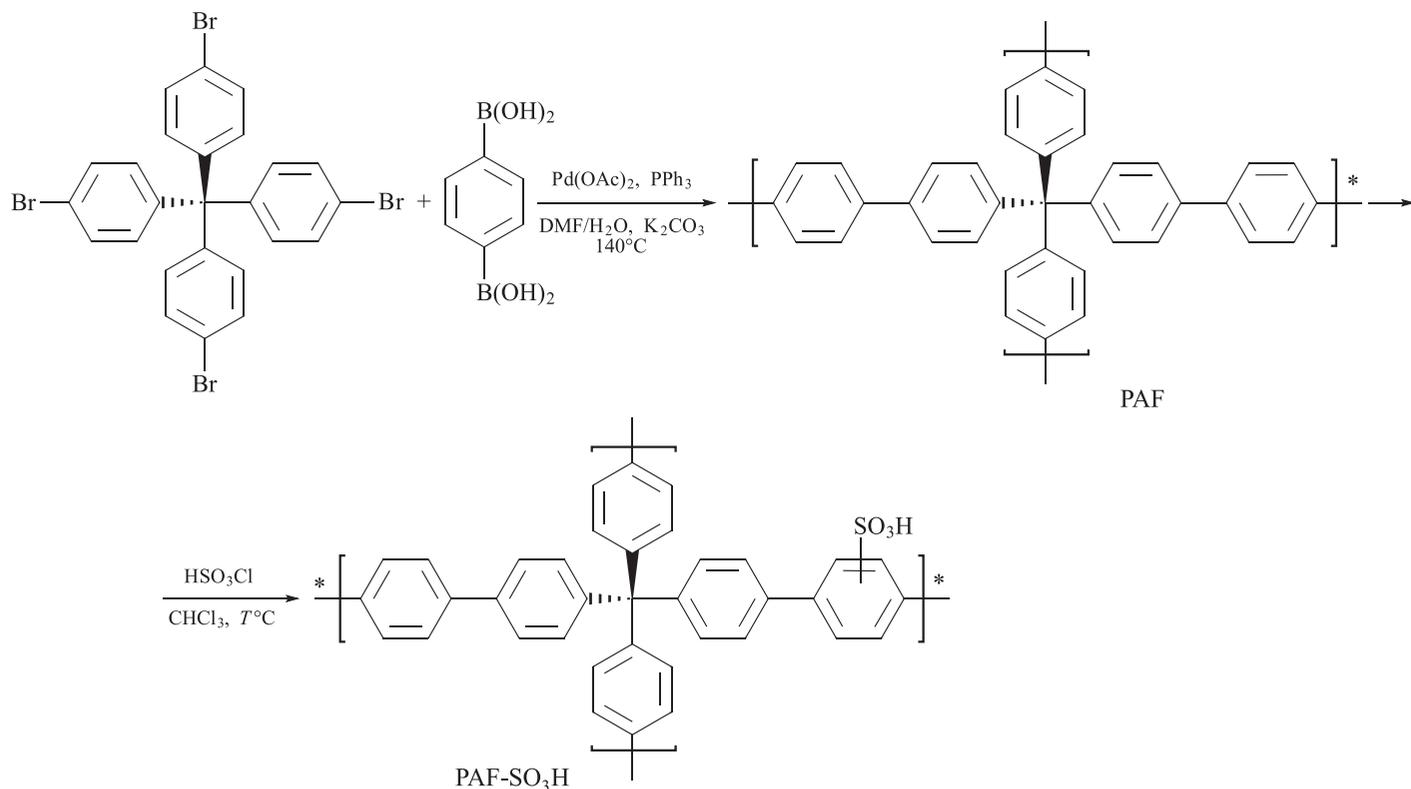
Проведение каталитических экспериментов. В стальной автоклав, снабженный магнитной мешалкой, помещали рассчитанные количества катализатора, фурфурола и карбонильного соединения, добавляли растворитель (при необходимости), ундекан в качестве внутреннего стандарта. Автоклав герметизировали, наполняли аргоном до давления 1 МПа (в случае конденсации с ацетоном) и помещали в термостат. Реакционную смесь перемешивали при определенной температуре в течение заданного времени. Затем реактор охлаждали, катализатор отделяли центрифугированием. Смесь анализировали методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию продуктов подтверждали методом хроматомасс-спектрометрии.

Обсуждение результатов

Пористые органические каркасы PAF были синтезированы кросс-сочетанием по Судзуки из тетракис-(4-бромфенил)метана и бензол-1,4-диборной кислоты согласно методикам, описанным ранее [21, 22]. Функционализацию поверхностей сульфогруппами проводили с использованием хлорсульфоновой кислоты (схема 1) [23].

Полученный материал PAF был охарактеризован методами твердотельной спектроскопии ЯМР ^{13}C ,

Схема 1

Синтез сульфированного ароматического каркаса PAF-SO₃H

низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ).

В спектре ¹³C ЯМР наблюдаются сигналы в области 120–150 м. д., характерные для *sp*²-атомов углерода бензольных колец, в области 65 м. д. — сигналы, соответствующие *sp*³-атомам углерода в узлах тетрафенилметановых фрагментов.

Характеристика пористости PAF представлена в табл. 1. По данным, полученным методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, резкое поглощение азота в области низких давлений (*p/p*₀ = 0–0.05) свидетельствует о присутствии микропор в структуре материала. Наличие петли гистерезиса подтверждает мезопористую природу полученного

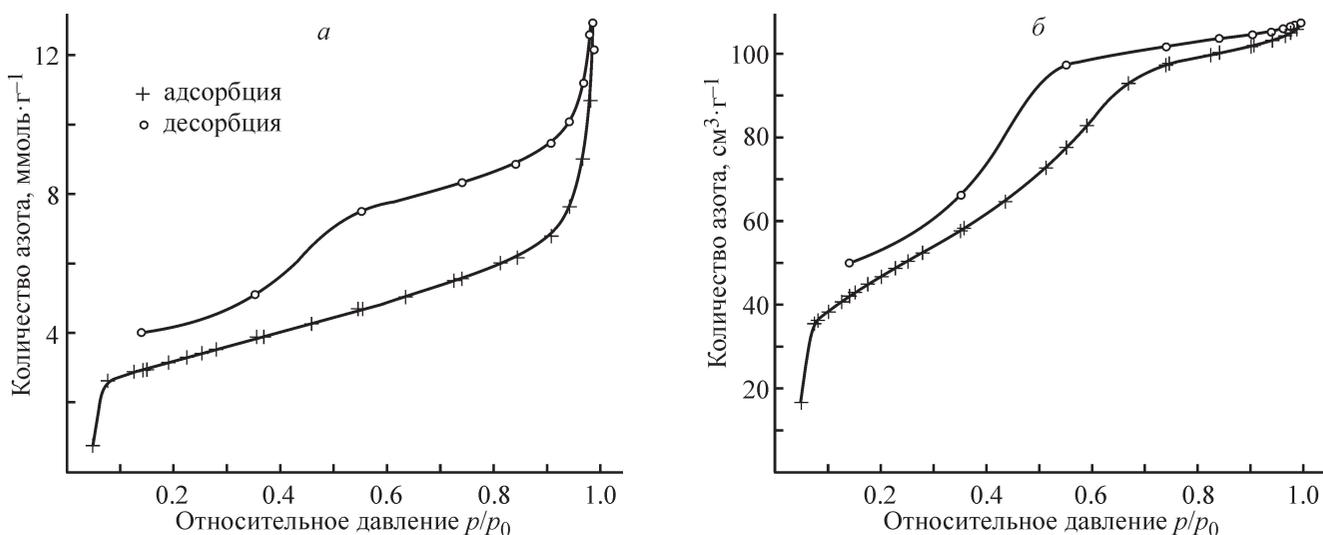


Рис. 1. Изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота образцов PAF (а), PAF-SO₃H (б).

Таблица 1
Физико-химические характеристики мезопористых поверхностей

| Образец | $S_{уд}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ | Объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ | Средний размер пор, нм | Кислотность $[\text{H}^+]$, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ |
|-----------------------|---|--|------------------------|---|
| PAF | 556 | 0.52 | 7.3 | — |
| PAF-SO ₃ H | 192 | 0.18 | 5.5 | 1.45 |

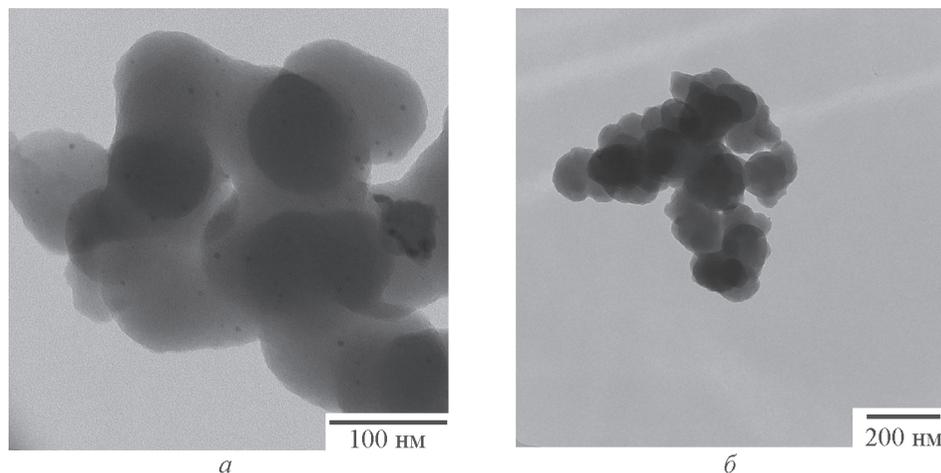


Рис. 2. Микрофотографии материалов PAF (а), PAF-SO₃H (б).

каркаса. Материал PAF имеет высокую удельную площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} = 556 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и средний размер пор 6.9 нм. Полученные данные согласуются с описанными ранее в литературе [24, 25].

Морфология PAF была исследована методом ПЭМ (рис. 2, а). На микрофотографиях образцов видно, что полимерный материал PAF имеет аморфную структуру с глобулами диаметром 150–200 нм с небольшими вкраплениями диаметром 2–5 нм.

Сульфированный материал PAF-SO₃H был охарактеризован методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии.

По данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота сульфированный PAF-SO₃H характеризуется средней удельной площадью поверхности $S_{\text{ВЕТ}} = 192 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и меньшим объемом пор и средним размером пор по сравнению с исходным материалом PAF, что, по-видимому, связано с частичным разрушением структуры материала в процессе сульфирования. Мезопористая структура PAF-SO₃H при этом сохранилась, о чем свидетельствует вид изотермы адсорбции–десорбции азота (табл. 1; рис. 1, б).

По данным ПЭМ (рис. 2, б) сульфированный материал сохранил морфологию исходного каркаса.

Наличие сульфогрупп в структуре PAF-SO₃H подтверждается появлением интенсивных полос в ИК-спектрах образцов, характерных для валентных колебаний SO₃H-групп: 1033–1224 см^{-1} [25].

Содержание серы в образце PAF-SO₃H по данным элементного анализа составляет 4.61%, что соответствует 1.45 $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ (на один фрагмент каркаса приходится 0.8 сульфогруппы).

Каталитическая активность полученного функционализированного материала PAF-SO₃H была исследована на примере альдольно-кетоновой конденсации фурфурола с ацетоном (схема 2). В результате перекрестной конденсации образуются следующие продукты: фурфурилиденацетон (FAc), дифурфурилиденацетон (F₂Ac); в смеси также присутствуют продукты самоконденсации ацетона: оксид мезитила и форон.

Конденсацию проводили в десятикратном избытке ацетона при давлении аргона 1 МПа (для создания жидкофазных условий). Было исследовано влияние температуры на глубину превращения фурфурола. Как видно из рис. 3, а, по мере ее увеличения с 90 до 110°C конверсия фурфурола плавно возрастает, достигая 24%. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к незначительному росту конверсии. Проведение реакции при температуре 140°C и выше

Схема 2

Альдольно-кетоновая конденсация фурфуrolа с ацетоном

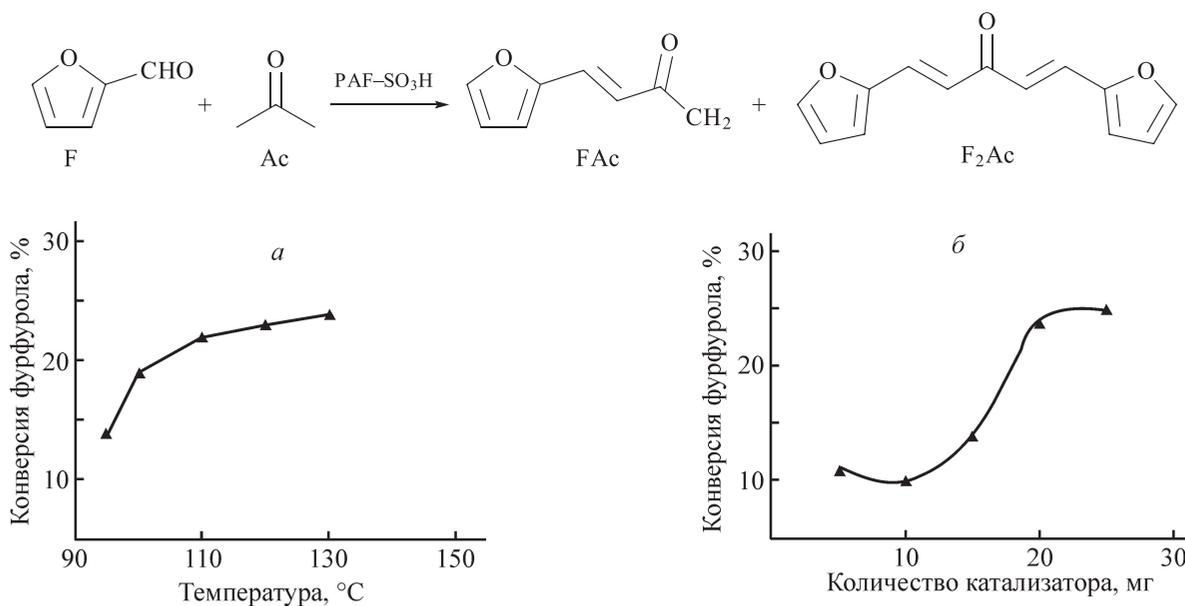


Рис. 3. Конверсия фурфуrolа в конденсации с ацетоном.

Условия реакции: *a* — фурфуrol (1.2 ммоль), фурфуrol:ацетон = 1:10, 20 мг PAF-SO₃H (2.5 мол%), 4 ч, 1 МПа Ar; *б* — фурфуrol (1.2 ммоль), фурфуrol:ацетон = 1:10, 130°C, 4 ч, 1 МПа Ar.

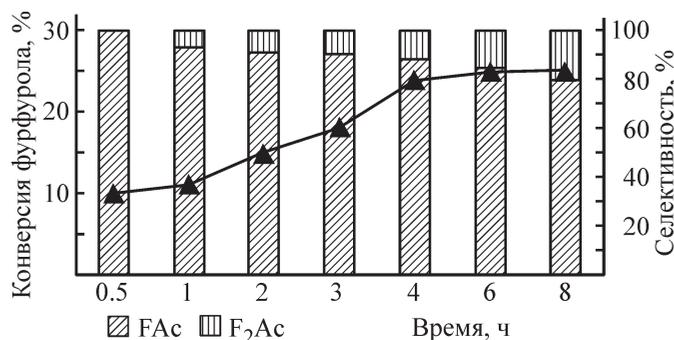
нецелесообразно, так как приводит к образованию полимерных соединений различного строения.

Было исследовано влияние соотношения субстрат (фурфуrol):катализатор при 130°C (рис. 3, б). Установлено, что оптимальное количество катализатора составляет 20 мг, что соответствует количеству сульфогрупп 0.03 ммоль, или 2.5 мол% от количества взятого в реакцию фурфуrolа. Дальнейшее увеличение количества катализатора не приводит к повышению конверсии.

Кинетическая кривая и распределение продуктов представлены на рис. 4. В течение начального

периода реакции происходит быстрое превращение фурфуrolа, и примерно за 4 ч конверсия достигает 24%, дальнейшее увеличение времени конденсации до 8 ч практически не приводит к росту конверсии. Основным продуктом является фурфурилиденацетон FAc, содержание дифурфурилиденацетона со временем растет, за 8 ч селективность по F₂Ac не превышает 20%, т. е. при данных условиях реакции последующая конденсация второй молекулы фурфуrolа с фурфурилиденацетоном практически не происходит.

Проведены исследования при различных начальных соотношениях субстратов. Распределение про-

Рис. 4. Конверсия фурфуrolа и селективность по продуктам реакции в конденсации фурфуrolа с ацетоном с использованием PAF-SO₃H.

Условия реакции: фурфуrol (1.2 ммоль), фурфуrol:ацетон = 1:10, 20 мг PAF-SO₃H (2.5 мол%), 130°C, 1 МПа Ar.

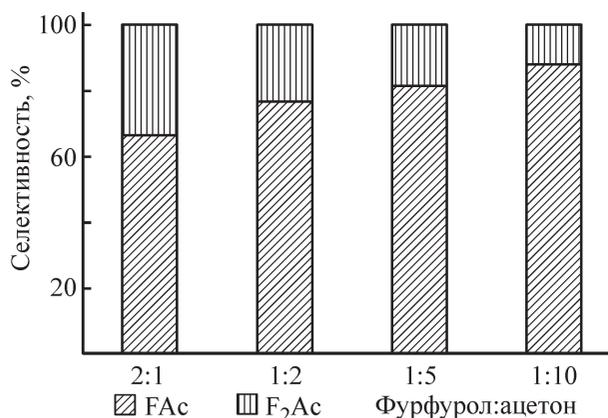


Рис. 5. Распределение продуктов конденсации фурфура с ацетоном с использованием катализатора PAF-SO₃H.

Условия реакции: фурфурол (1.2 ммоль), 20 мг PAF-SO₃H (2.5 мол%), 130°C, 4 ч, 1 МПа Аг.

дуктов конденсации представлено на рис. 5. В случае избытка ацетона образуется в основном моноконденсированный продукт FAc, с увеличением соотношения фурфурол:ацетон незначительно возрастает количество продукта диконденсации F₂Ac. Селективность по дифурфурилиденацетону достигает максимума (34%) при мольном соотношении фурфурол:ацетон = 2:1 (рис. 5).

Катализатор после реакции отделяли от продуктов центрифугированием с последующей декантацией. Повторные циклы проводили без дополнительной загрузки катализатора. Как видно из рис. 6, катализатор не теряет активность на протяжении нескольких циклов.

Была оценена зависимость величины конверсии от структуры исходного субстрата путем варьирования групп в фурфульном кольце (табл. 2). В качестве субстратов выбрали 5-гидроксиметилфурфурол и 5-нитрофурфурол. Как и предполагалось, в случае наличия в кольце сильной электроноакцепторной нитрогруппы карбонильная активность группы C=O возрастает, конверсия увеличивается до 32%. Присутствие донорной гидроксиметильной группы

Таблица 2

Конденсация 5-замещенных фурфурилов с ацетоном
Условия реакции: субстрат — 1.2 ммоль, субстрат:ацетон = 1:10, 20 мг PAF-SO₃H, 130°C, 4 ч, 1 МПа Аг

| Заместитель в 5-положении фурфура | Конверсия фурфура, % |
|-----------------------------------|----------------------|
| H | 24 |
| NO ₂ | 32 |
| CH ₂ OH | 12 |

приводит к уменьшению выхода продуктов конденсации до 12%.

Было интересно в качестве субстратов использовать ряд линейных альдегидов: гексаналь, гептаналь, нонаналь, деканаль, ундеканаль (схема 3). В результате образуются продукты перекрестной конденсации FC_n и самоконденсации n-альдегида

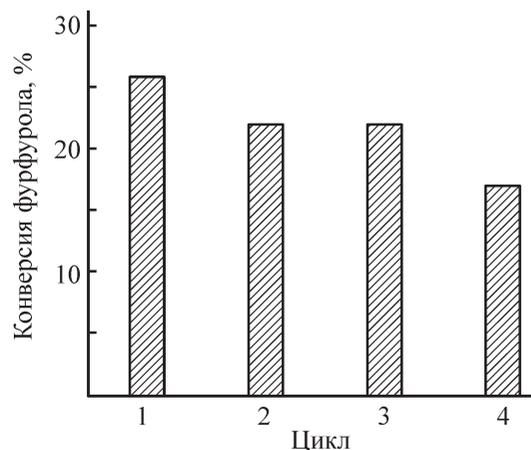
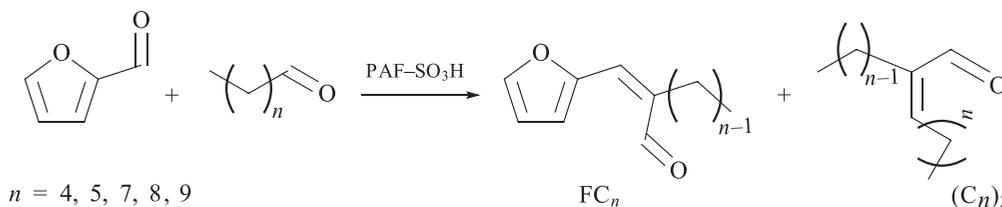


Рис. 6. Повторное использование PAF-SO₃H в конденсации фурфура с ацетоном.

Условия реакции: фурфурол (1.2 ммоль), фурфурол:ацетон = 1:10, 20 мг PAF-SO₃H (2.5 мол%), 130°C, 4 ч, 1 МПа Аг.

Схема 3

Альдольно-кетоновая конденсация фурфура с n-альдегидами



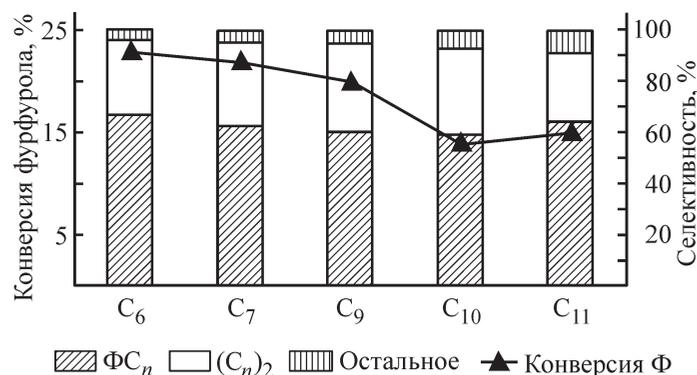


Рис. 7. Конденсация фурфурола с *n*-альдегидами и распределение продуктов реакции с использованием катализатора PAF-SO₃H.

Условия реакции: фурфурол — 1.2 ммоль, *n*-альдегид — 1.2 ммоль, ДМФА — 1 мл, 20 мг PAF-SO₃H (2.5 мол%), 130°C, 4 ч.

(C_{*n*})₂. Образования альделей мы не наблюдали. Кроме того, вследствие окисления исходных субстратов образуются карбоновые кислоты.

Реакцию проводили в толуоле и ДМФА, используя эквимольные соотношения субстратов. Было показано, что максимальные конверсии независимо от растворителя наблюдаются для гексаналя и гептаналя: 23–24%. По мере увеличения длины углеродной цепи альдегида конверсия фурфурола уменьшается, что, возможно, связано с увеличением размеров молекул. Среди продуктов преобладают замещенные α-алкил-β-фуранилакролеины, или FC_{*n*} (рис. 7).

Выводы

Получен катализатор на основе мезопористых ароматических каркасов, модифицированных кислотной сульфогруппой PAF-SO₃H. Его каталитическая активность впервые исследована в альдольной конденсации фурфурола с некоторыми карбонильными соединениями: ацетоном и рядом альдегидов. Установлено, что использование PAF-SO₃H в количестве 2.5 мол% позволяет получать продукты конденсации с общим выходом до 25%. Показано, что катализатор практически сохраняет активность на протяжении нескольких циклов.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Таланова Марта Юрьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1183-7706>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Ярчак Виктория Александровна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4986-0549>

Список литературы

- [1] Climent M. J., Corma A., Iborra S. // *Green Chem.* 2014. V. 16. N 2. P. 516–547.
- [2] Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sádaba I., Granados M. L. // *Energy Environmental Sci.* 2016. V. 9. N 4. P. 1144–1189.
- [3] Chheda J. N., Huber G. W., Dumesic J. A. // *Angewandte Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. N 38. P. 7164–7183.
- [4] Deng Q., Xu J., Han P., Pan L., Wang L., Zhang X., Zou J. J. // *Fuel Processing Technol.* 2016. V. 148. P. 361–366.80.
- [5] Liang G., Wang A., Zhao X., Lei N., Zhang T. // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 11. P. 3430–3438.
- [6] Chheda J. N., Dumesic J. A. // *Catal. Today.* 2007. V. 123. N 1. P. 59–70.
- [7] Faba L., Díaz E., Ordóñez S. // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2012. V. 113. P. 201–211.
- [8] Sádaba I., Ojeda M., Mariscal R., Richards R., López Granados M. // *ChemPhysChem.* 2012. V. 13. N 14. P. 3282–3292.
- [9] Hora L., Kelbichová V., Kikhtyanin O., Bortnovskiy O., Kubička D. // *Catal. Today.* 2014. V. 223. P. 138–147.
- [10] Kikhtyanin O., Tišler Z., Velvarská R., Kubička D. // *Appl. Catal. A: General.* 2017. V. 536. P. 85–96.
- [11] Hájková P., Tišler Z. // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. N 2. P. 374–382.
- [12] Hora L., Kikhtyanin O., Čapek L., Bortnovskiy O., Kubička D. // *Catal. Today.* 2015. V. 241. P. 221–230.
- [13] Tian J., Chen L., Zhang D.-W., Liu Y., Li Z.-T. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 6351–6357.

- [14] Merino E., Verde-Sesto E., Maya E. M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. // *Appl. Catal. A*. 2014. V. 469. P. 206–212.
- [15] Fritsch J., Drache F., Nickerl G., Böhlmann W., Kaschel S. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 172. P. 167–173.
- [16] Goesten M. G., Szecsenyi A., de Lange M. F., Bavykina A., Sai Sankar Gupta K. B., Kapteijn F., Gascon J. // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. P. 961–967.
- [17] Бороноев М. П., Субботина Е. С., Курмаева А. А., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 2. С. 128–139 [Boronoev M. P., Subbotina E. S., Kurmaeva A. A., Kardasheva Yu. S., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 3. P. 109–120].
- [18] Бороноев М. П., Винникова М. А., Игнатъева В. И., Куликов Л. А., Путилин Ф. Н., Максимов А. Л., Караханов Э. А. // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 5. С. 532–535 [Boronoev M. P., Vinnikova M. A., Ignat'eva V. I., Kulikov L. A., Putilin F. N., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 10. P. 855–858].
- [19] Бороноев М. П., Гоцзюн Ма, Таланова М. Ю., Караханов Э. А. // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 3. С. 1–7 [Boronoev M. P., Gotszyun Ma, Talanova M. Yu., Karakhanov E. A. // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 5. P. 412–417].
- [20] Максимов А. Л., Караханов Э. А., Куликов Л. А., Теренина М. В. // *Наногетероген. катализ*. 2018. Т. 2. № 1. С. 3–49 [Maksimov A. L., Karakhanov E. A., Kulikov L. A., Terenina M. V. // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 5. P. 589–594].
- [21] Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. // *Reaction Kinetics. Mechanisms and Catalysis*. 2016. V. 117. N 2. P. 729–743.
- [22] Куликов Л. А., Теренина М. В., Кряжева И. Ю., Караханов Э. А. // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 2. С. 163–171 [Kulikov L. A., Terenina M. V., Kryazheva I. Yu., Karakhanov E. A. // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 3. P. 222–229].
- [23] Merino E., Verde-Sesto E., Maya E. M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 469. P. 206–212.
- [24] Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhao H., Zhu G. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 35. P. 13498–13502.
- [25] Zhang Y., Li B., Ma S. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. N 62. P. 8507–8510.