

ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА В РЕАКЦИИ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ПРОПАНАЛЯ НА КИСЛОТНОМ ЛИГНОСУЛЬФОНАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2024 г. О. Х. Каримов^a, *, Е. М. Марцинкевич^a, В. Р. Флид^a

^aФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет”, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: karimov.oleg@gmail.com

Поступила в редакцию 26.11.2024 г.

После доработки 9.12.2024 г.

Принята к публикации 10.12.2024 г.

Новый кислотный катализатор на основе лигносульфоната натрия исследован в реакции циклотримеризации пропаналь с получением 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксана. Катализатор представляет собой полифункциональный катионит, синтезированный на основе технических лигносульфонатов методом сернокислотного сульфирования. Установлено влияние температуры на количественные показатели процесса. Так, при 25°C реакция протекает с селективностью свыше 95% и конверсией 72%. Повышение температуры способствует увеличению конверсии пропаналь, однако при этом снижается селективность процесса. Установлено наличие синергетического эффекта различных функциональных групп, содержащихся в катализаторе.

Ключевые слова: пропаналь, циклотримеризация, 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксан, кислотный катализатор, лигносульфонат

DOI: 10.31857/S0453881124050029, EDN: QVZQJN

ВВЕДЕНИЕ

Циклотримеризация альдегидов является одной из базовых реакций в органической химии. Образующиеся 1,3,5-триоксаны находят широкое применение в качестве ароматизаторов, стабилизаторов в цветной фотографии, инсектицидов, дезодорантов и репеллентов, в качестве синтетических предшественников дендримеров, а также как новое сырье для получения мономеров [1–5]. 1,3,5-Триоксаны получают из ацетальдегида, пропаналь (ПА), 2-метилпропаналь, изовалерианового альдегида, 4-трет-бутилбензальдегида [6]. Циклическая тримеризация альдегидов катализируется кислотами Бренстеда или Льюиса, такими как H_3PO_4 [7], гетерополиокислотами типа Кеггина [8], ионными жидкостями [6].

В подавляющем большинстве случаев катализаторы циклотримеризации альдегидов являются гомогенными, что накладывает ряд ограничений для их использования. Прежде всего это

высокая коррозионная активность, трудности выделения катализатора из реакционной смеси, их склонность к быстрой дезактивации. Разработка высокоэффективных, легко выделяемых из реакционной смеси, практически доступных и дешевых гетерогенных катализаторов представляет собой актуальную задачу. Желательно, чтобы получение таких систем осуществлялось на основе возобновляемых ресурсов и продуктов их переработки, например, сульфированных лигнинсодержащих отходов [9–11]. Несмотря на сравнительно низкое содержание сульфокислотных групп, они весьма эффективны в ряде кислотно-катализируемых реакций [12, 13]. Расширение областей применения доступных лигносульфонатных (ЛС) катализаторов является перспективным направлением для решения задач экологического органического синтеза.

Цель работы заключается в исследовании возможности использования новых сульфокатионитных катализаторов, приготовленных на основе технических ЛС, в реакции циклотримеризации ПА – перспективного и коммерче-

Сокращения и обозначения: ЛС – лигносульфонат, ПА – пропаналь.

ски доступного субстрата, который может быть получен при переработке попутного нефтяного или топочных газов при их окислительном крекинге с последующим гидроформилированием [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение катализатора

Катализатор готовили методом серноокислотно-го сульфирования технического ЛС натрия (производства АО “Соликамскбумпром”). Для этого его сульфировали 50%-ным раствором серной кислоты (массовое отношение H_2SO_4 : ЛС = 2 : 1) при 120°C в течение 2 ч. Полученный материал промывали от избытка кислоты и сушили. Катализатор представляет собой полимерный катионит, содержащий различные функциональные группы: SO_3H- , $COOH-$ и $OH-$.

Методы исследования катализаторов

Полифункциональный состав кислотного катализатора был изучен титриметрически согласно методикам, описанным в работе [15].

Элементный анализ проводили на анализаторе EA 1112 модификации CHNS (“Thermo Finnigan Italia S.p.A.”, Италия).

Удельную площадь поверхности определяли с использованием аппаратного комплекса Sorbi MS (ООО “МЕТА”, Россия) с помощью низкотемпературной адсорбции азота.

Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа TESCAN VEGA3 (ООО “ТЕСКАН”, Россия).

ИК-спектроскопия. Структуру образцов изучали на ИК-спектрометре Cary 630 (“Agilent”, США) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 640 см^{-1} .

Условия проведения реакции

Каталитическую циклотримеризацию ПА проводили в жидкой фазе в термостатированном реакторе объемом 10 мл, снабженном магнитной мешалкой и устройством для отбора проб. В качестве реагента использовали ПА (“Sigma-Aldrich”) чистотой 99.998%. В реактор вносили 5 мл ПА и навеску катализатора массой 0.05–0.5 г. Реакцию осуществляли на воздухе при 25, 35 и 45°C в течение 1 ч. В ходе реакции окраска раствора постепенно становится бледно-желтой. По за-

вершении процесса реакционную смесь фильтровали через бумажный фильтр для отделения катализатора от продуктов реакции.

Анализ состава продуктов

Количественный анализ состава продуктов реакции выполняли на хроматографе Кристалл 5000.2 (ЗАО СКБ “Хроматэк”, Россия), пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка BP-10 (“SGE”, Великобритания), длина – 25 м, диаметр – 0.32 мм, толщина пленки – 0.5 мкм. Температурный режим: нагрев до 180°C, скорость потока через колонку – 0.8 мл/мин, длительность анализа – 20 мин. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения Хроматэк-Аналитик, версия 3.1.

Качественный анализ состава продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) на приборе 6890GC (“Agilent Technologies”, США) 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 газа-носителя – 25 см/с. Полученные данные обрабатывали с помощью программы ChemStation G1701DA, Ver. D00.00.38.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализатор, полученный методом дополнительного серноокислотно-го сульфирования ЛС, представляет собой полимерную конденсированную структуру с сохранением фрагментов лигносульфонатной матрицы [13] и имеет состав, приведенный в табл. 1.

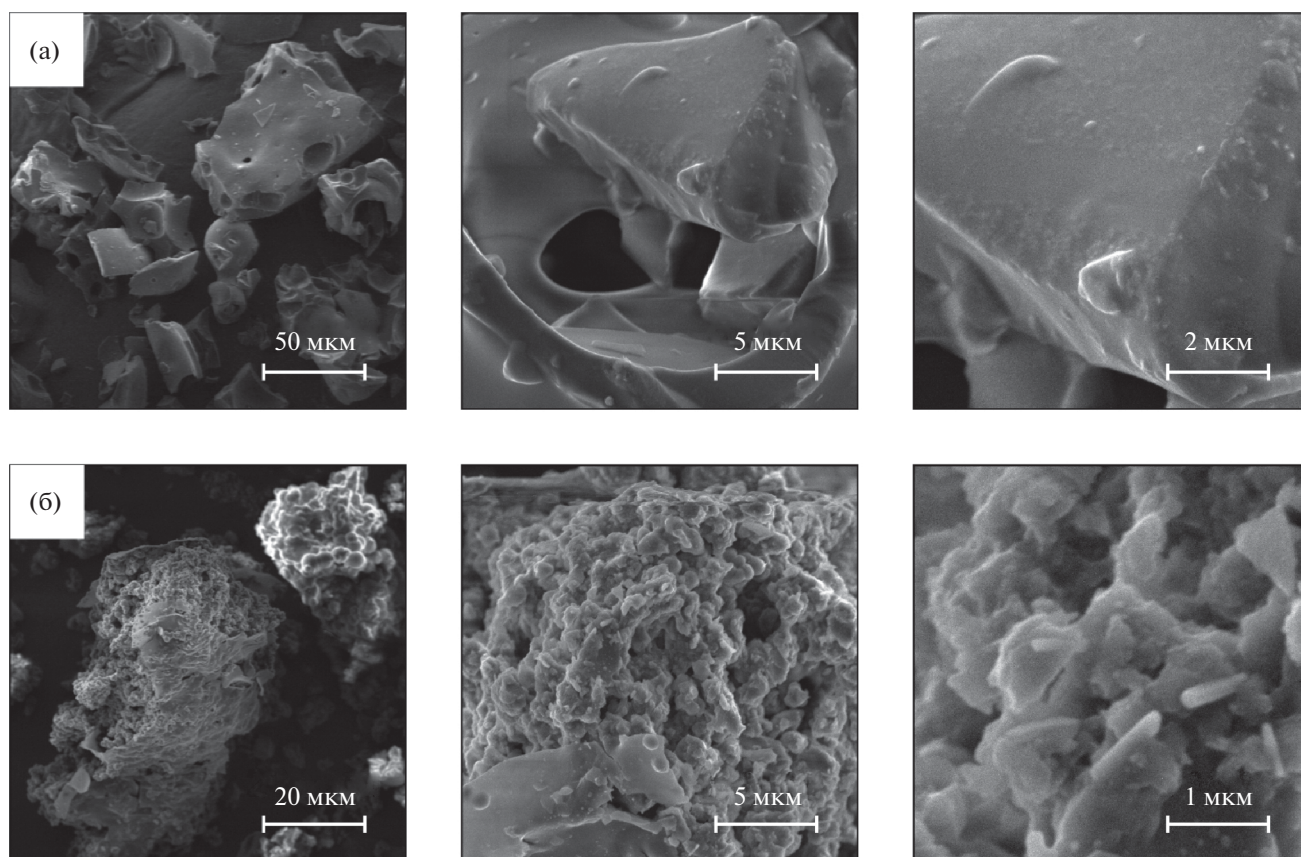
При взаимодействии серной кислоты с ЛС происходит деструкция полимерной матрицы, конденсация фрагментов ЛС и их сульфирование. О существенной роли деструкции ЛС свидетельствует снижение содержания сульфогрупп в твердой фазе по сравнению с исходным сырьем. При этом образуются водорастворимые низкомолекулярные фракции, которые в последующем удаляются из продукта на стадии промывки от избытка кислоты. Реакции H_2SO_4 с углеводными примесями приводят к появлению в реакционной смеси фурановых соединений [16], которые в дальнейшем вступают в реакцию конденсации с ЛС. При недостаточно тщательной промывке фурановые соединения и продукты их

Таблица 1. Состав и физико-химические свойства исходного сырья и катализатора на его основе

Показатель	Лигносulfонат натрия	Катализатор
<i>Элементный состав, мас. %</i>		
C	38.77 ± 0.39	54.96 ± 0.55
H	4.58 ± 0.09	5.35 ± 0.11
N	0.08 ± 0.02	0.10 ± 0.02
S	7.20 ± 0.15	5.16 ± 0.10
O	41.54 ± 0.42	34.23 ± 0.34
Na	7.53 ± 0.15	0.20 ± 0.01
<i>Содержание функциональных групп, ммоль/г</i>		
–SO ₃ H	0.46 ± 0.07	0.62 ± 0.09
–OH	3.26 ± 0.49	1.72 ± 0.25
–COOH	0.37 ± 0.06	0.22 ± 0.03
Общая кислотность	4.09 ± 0.62	2.56 ± 0.37
<i>Физико-химические свойства</i>		
Удельная поверхность, м ² /г	2.0 ± 0.1	2.2 ± 0.1
Размер гранул, мкм	20–110	50–120

конденсации с ЛС могут оставаться в структуре катализатора и вступать в дальнейшие превращения с ПА.

На рис. 1 приведены изображения, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с разной степенью увеличения. Они демонстрируют изменение морфологии поверхности катализатора по сравнению с исходным ЛС. Гранулы последнего имеют выраженные геометрические формы с выступами и углублениями и типичную термодинамически стабильную гладкую поверхность. Поверхность синтезированного катализатора состоит из сферических и сфероидальных агрегатов нерегулярного строения – неупорядоченных сдвинутых друг относительно друга слоев. Считается, что при обработке водным раствором серной кислоты лигнинсодержащих материалов образуются структурные ансамбли, центральным элементом которых являются графитоподобные кристаллиты или микрофибриллы в виде молекулярно-дисперсных беспорядочно переплетенных нитей с *sp*²-гибридизацией атомов углерода [17]. Это означает, что каждый углерод-

**Рис. 1.** СЭМ-изображения поверхности исходного лигносulfоната (а) и синтезированного катализатора (б).

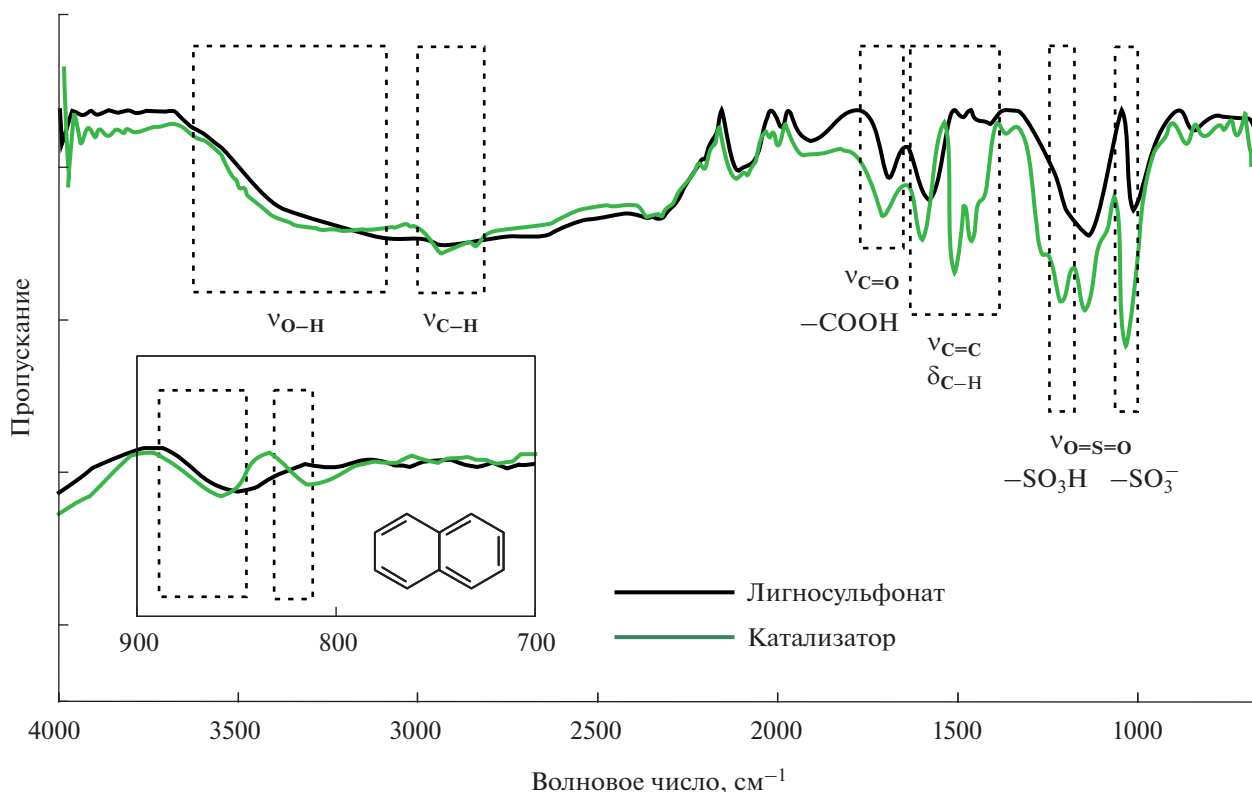


Рис. 2. ИК-спектры исходного ЛС (черная линия) и полученного из него катализатора (зеленая линия).

ный атом в этих структурах формирует три ковалентные связи, что придает им плоскую и устойчивую конфигурацию, характерную для графита. Такие структурные особенности обеспечивают высокую прочность и стабильность микрофибрилл. Их межкристаллическое пространство может быть заполнено продуктами деструкции: углеродными цепочками нерегулярного строения с sp^3 - и sp -гибридизацией или кристаллогидратами. Продукты деструкции могут иметь разветвленную углеродную структуру и состоять из длинных алкильных цепей с функциональными группами.

Катализатор, полученный сернокислотной обработкой ЛС, сохраняет функциональные группы, характерные для лигносульфонатной матрицы (рис. 2). На ИК-спектре наблюдается изменение интенсивностей полос поглощения, относящихся к деформационным колебаниям конденсированных ароматических колец. Появление выраженной полосы поглощения в области 850–890 см^{-1} может характеризовать увеличение количества изолированных ароматических колец. В то же время появляются полосы поглощения, которые можно отнести к деформационным колебаниям конденсированных ароматиче-

ских колец ($n = 2$) при 815–830 см^{-1} . Усиление ароматических сигналов в ИК-спектрах, соответствующих конденсированным кольцам, свидетельствует о том, что при сульфировании протекает интенсивная сшивка и перегруппировка структуры.

Циклотримеризация ПА в присутствии синтезированного катализатора и приводит к образованию 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксана (схема 1).

Процесс характеризуется высокой каталитической активностью. Так, при 25°C она составляет 0.72 $\text{моль}_{\text{ПА}} \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$.

Температура существенно влияет на технологические показатели процесса (рис. 3). Ее повышение с 25 до 45°C приводит к увеличению конверсии ПА с 72.2 до 83.8%. Однако возрастание конверсии сопровождается снижением селек-

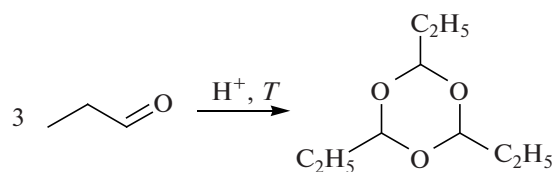


Схема 1. Реакция циклотримеризации ПА.

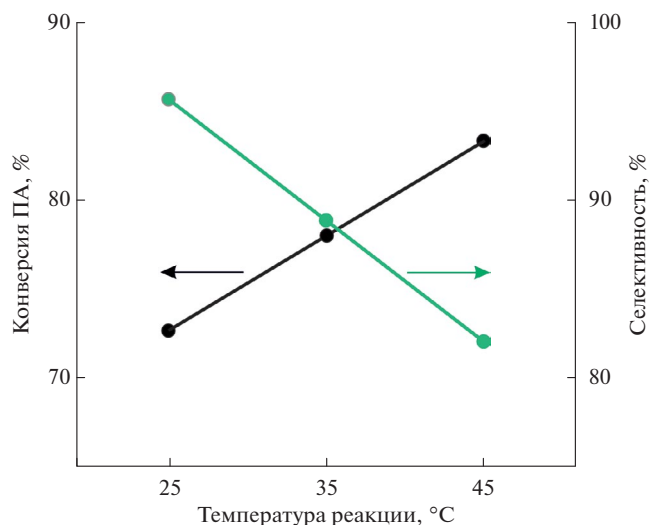


Рис. 3. Зависимость технологических показателей реакции от температуры (загрузка катализатора — 0.5 г, время реакции — 1 ч).

тивности реакции с 95.5 до 81.8%. Побочными продуктами являются 2-метил-2-пентеналь, ацетали и их полимеры.

Полученные результаты могут быть сопоставлены с данными для лучших известных катализаторов циклотримеризации ПА. Разработанный нами гетерогенный катализатор не уступает им по показателям конверсии и селективности (табл. 2). В то же время большинство известных катализаторов проявляют свою эффективность в условиях гомогенного катализа с участием воды как растворителя, например, гетерополи-кислоты.

Высокие показатели для катализаторов, полученных сернокислотной обработкой лигнинсо-

державшего сырья, в ряде реакций, объясняются полифункциональностью и синергией различных групп [12, 13]. Для проверки гипотезы о совместном влиянии SO_3H -, COOH - и OH -групп нами осуществлено направленное модифицирование катализатора путем химической дезактивации (последовательным блокированием) указанных функциональных групп (табл. 3). Для получения катализатора с преобладанием сульфокислотных групп образец подвергали паровому гидролизу с последующим повторным сульфированием, в результате которого их концентрация достигала 1.3 ммоль/г, а концентрация карбоксильных и гидроксильных групп снижалась до 0.2 и 0.3 ммоль/г соответственно (образец 2). Для дезактивации SO_3H -групп катализатор в течение 1.5 ч обрабатывали 0.5 н раствором хлорида натрия (образец 3), для дезактивации сульфокислотных и карбоксильных групп катализатор — 0.5 н раствором гидрокарбоната натрия (образец 4). После такого воздействия образцы тщательно промывали и сушили.

Из полученных результатов следует, что катализаторы, в которых отсутствуют функциональные SO_3H -группы, не активны в реакции циклотримеризации ПА (образцы 3 и 4). Наличие сульфокислотной группы оказывает доминирующее влияние в катализе данной реакции (образец 2). Однако двукратное увеличение их концентрации (до 1.3 ммоль/г), наряду со уменьшением доли карбоксильных и гидроксильных групп, драматически снижает как конверсию, так и селективность процесса. Вероятно, различные стадии реакции требуют присутствия индивидуальных активных центров катализатора. Только совокупность всех трех функциональных групп

Таблица 2. Показатели процесса циклотримеризации ПА для различных катализаторов

Катализатор	Условия реакции	Конверсия пропаналя, %	Селективность, %	Источник
$[\text{BsTmG}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	30°C, 1 ч	80.0	нет данных	[6]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	25°C, 2 ч	84.7	97.5	[18]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	25°C, 2 ч	87.1	97.2	[7]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	25°C, 2 ч	86.3	97.2	
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	25°C, 2 ч	66.2	97.3	
H_3PO_4	25°C, 4 ч	58.2	97.3	
AlCl_3	25°C, 2 ч	91.5	88.6	
ZnCl_2	25°C, 2 ч	69.2	92.5	
FeCl_3	25°C, 2 ч	46.8	80.4	
Катализатор, полученный сернокислотной обработкой ЛС	25°C, 1 ч	72.2	95.5	настоящая работа

Таблица 3. Модифицирование ЛС-каталитической системы путем варьирования функциональных групп

Образец	Содержание функциональных групп, ммоль/г			Общая кислотность, ммоль/г	Конверсия ПА, %	Селективность по 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксану, %
	SO ₃ H	COOH	ОН			
1	0.62	0.22	1.72	2.56	72.2	95.5
2	1.31	0.20	0.31	1.81	33.3	8.4
3	—	0.22	1.72	1.94	9.5	4.1
4	—	—	1.72	1.72	8.6	0

Примечание. Прочерки означают, что соответствующие функциональные группы отсутствуют.

в определенном соотношении может привести к образованию целевого продукта. Это обстоятельство свидетельствует о наличии в данной реакции синергетического эффекта, отмеченного ранее для близких каталитических систем. Поиск оптимального соотношения активных центров различной природы станет предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность осуществления реакции циклотримеризации ПА с образованием 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксан на новом гетерогенном катализаторе, полученном методом сернокислотного сульфирования технических ЛС. Достоинством ЛС-катализатора является простота его синтеза из доступного сырья, а также высокая эффективность в мягких условиях. Установлено наличие синергетического эффекта различных функциональных групп, содержащихся в катализаторе. Показано, что он сохраняет высокую каталитическую активность и селективность на протяжении четырех циклов эксплуатации без заметной деградации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета МИРЭА — Российский технологический университет.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блохин А.Н., Дудкина М.М., Теньковцев А.В. Ионная полимеризация с раскрытием цикла в синтезе звездообразных полимеров // Высокомолекуляр-

- ные соединения. Серия С. 2022. Т. 64. № 2. С. 176. DOI: 10.1134/S1811238222700187
2. Лешина М.Н., Мазлов А.М., Корниенко П.В., Ширшин К.В., Видяева Т.И., Солодухин А.А., Ильин А.И. Особенности процесса стабилизации 1,3,5-триоксана // Клей. Герметики. Технологии. 2022. № 10. С. 19. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-10-19-23
3. Казанцев Д.А., Денисов А.А., Корякова О.В., Ежикова М.А., Кодеес М.И., Пестов А.В. Синтез диаллилацеталей из аллилового спирта и параформа или 1,3,5-триоксанов // Изв. АН. Серия хим. 2023. Т. 72. № 12. С. 2908. DOI: 10.1007/s11172-023-4100-y
4. Van Wyngarden A.L., Perez-Montano S., Bui J.V.H., Li E.S.W., Nelson T.E., Ha K.T., Leong L., Iraci L.T. Complex chemical composition of colored surface films formed from reactions of propanal in sulfuric acid at upper troposphere/lower stratosphere aerosol acidities // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2014. V. 14. P. 28571. DOI: 10.5194/acpd-14-28571-2014
5. Li W., Zhen L., Fang W., Min L., Jing C. Kinetics and quantum chemical study for cyclotrimerization of propanal catalyzed by Brönsted acidic ionic liquids // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. V. 379. P. 86. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.07.021
6. Klopfer V., Chinchole A., Reiser O. Dual iron- and organophotocatalyzed hydroformylation, hydroacylation and hydrocarboxylation of Michael-acceptors utilizing 1,3,5-trioxanes as C1-Synthone // Tetrahedron Chem. 2024. V. 10. Art. 100073. DOI: 10.1016/j.tchem.2024.100073
7. Sato S., Sakurai C., Furuta H., Sodesawa T., Nozaki F. A heteropoly acid catalyst and its convenient, recyclable application to liquid-phase cyclotrimerization of propionaldehyde // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. V. 19. P. 1327. DOI: 10.1039/c39910001327
8. Балашов А.Л., Краснов В.Л., Данов С.М., Сулимов А.В., Чернов А.Ю. Образование циклических олигомеров в концентрированных водных растворах формальдегида // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42. № 3. С. 480. DOI: 10.1023/A:1012408904389

9. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Чесноков Н.В. Кинетическое исследование термического разложения этанолигнинов пихты и осины // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 289. DOI: 10.1134/S0023158419030054
10. Каримов О.Х., Колчина Г.Ю., Тентерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Бадретдинов А.Р. Реакционная способность производных коричной кислоты в качестве предшественников лигнина // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 4. С. 73. DOI: 10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13
11. Заварухин С.Г., Яковлев В.А. Математическое моделирование неізотермического пиролиза биомассы сорго на основе трехкомпонентной кинетической модели // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 647. DOI: 10.1134/S0023158421050128
12. Каримов О.Х., Медведева А.С., Устюгов А.В., Колчина Г.Ю., Каримов Э.Х. Новые подходы к получению сульфокатионообменных катализаторов для органического синтеза // Нефтегазохимия. 2024. № 1. С. 74. DOI: 10.24412/2310-8266-2024-1-74-77
13. Каримов О.Х., Медведева А.С., Каримов Э.Х., Мовсумзаде Э.М., Флид В.Р. Сульфокатионообменные катализаторы на основе лигносульфонатов // Изв. АН. Серия хим. 2023. Т. 72. № 9. С. 1967. DOI: 10.24412/2310-8266-2021-1-2-82-88
14. Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г., Дашко Л.В., Афаунов А.А., Флид В.Р., Седов И.В. Каталитические реакции гомо- и перекрестной конденсации этанала и пропаналя // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 12. С. 1032. DOI: 10.1134/S0965544118120083
15. Каримов О.Х., Медведева А.С., Дураков С.А., Флид В.Р., Мовсумзаде Э.М., Каримов Э.Х. Особенности получения и эксплуатации в водно-спиртовой среде сульфокатионитных катализаторов из технических лигносульфонатов // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 4. С. 66. DOI: 10.53884/27132854-2023-4-66
16. Логинова М.Е., Четвертнева И.А., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Тивас Н.С. Синтез и свойства производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов // Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология. Т. 67. № 3. С. 94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6908
17. Далидович В.В., Григорьева Л.В. Сульфокатиониты на основе побочных продуктов и отходов деревообрабатывающей промышленности и лесопромышленного комплекса // Известия СПбГТИ(ТУ). 2016. № 33. С. 82.
18. Corrochano P., Garcia-Rio L., Poblete F.J. Rodriguez-Dafonte P. Spontaneous cyclo-trimerization of propionaldehyde in aqueous solution // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. P. 1761. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.01.099

The Synergy Effect in the Cyclotrimerization Reaction of Propanal on Acid Lignosulfonate Catalyst

O. Kh. Karimov^{1, *}, E. M. Marcinkevich¹, V. R. Flid¹

¹MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, 86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571 Russia

*e-mail: Karimov.oleg@gmail.com

A new acid catalyst based on sodium lignosulfonate has been investigated in the cyclotrimerization reaction of propanal to obtain 2,4,6-triethyl-1,3,5-trioxane. The catalyst is a polyfunctional cation exchange material synthesized from technical lignosulfonates using sulfuric acid sulfonation. The influence of temperature on the quantitative indicators of the process has been established. At 25°C, the reaction proceeds with a selectivity of over 95% and a conversion of 72%. Increasing the temperature promotes the conversion of propanal; however, it decreases the selectivity of the process. The presence of a synergistic effect from the various functional groups contained in the catalyst has been established.

Keywords: propanal, cyclotrimerization, 2,4,6-triethyl-1,3,5-trioxane, acid catalyst, lignosulfonate

FUNDING

This work was supported by ongoing institutional funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.