

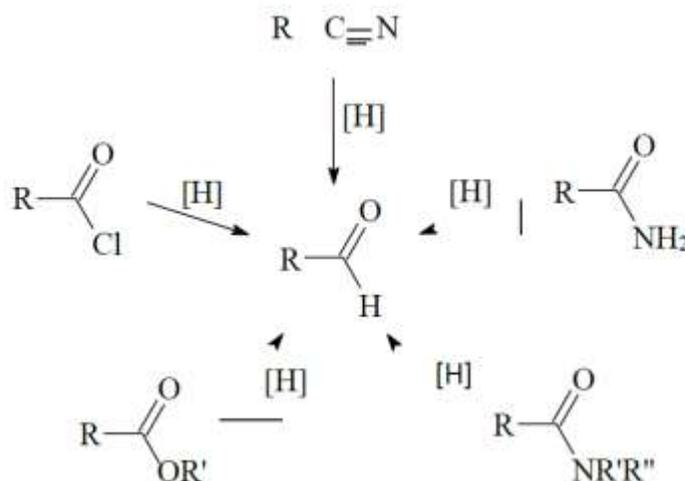
PROMISING CATALYTIC SYSTEMS FOR THE SYNTHESIS OF CYCLIC KETONES

Salikhova Ozoda Abdullaevna
Candidate of technical sciences,
Docent, Tashkent Institute of Chemical Technology
ozodaxon.salihova@gmail.com

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Салихова Озода Абдуллаевна
Кандидат технических наук,
доцент Ташкентского химико-технологического института
ozodaxon.salihova@gmail.com

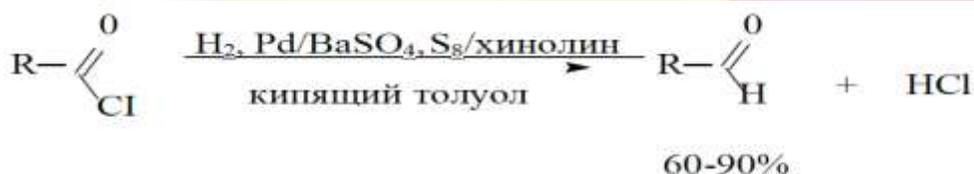
Альдегиды и кетоны очень важны в органическом синтезе, поскольку они способны вступать в многочисленные реакции, в том числе в реакции, приводящие к усложнению углеродного скелета. В то же время карбоновые кислоты гораздо более доступны, чем соответствующие альдегиды. Поэтому на методах получения альдегидов из производных карбоновых кислот следует остановиться отдельно. Речь идет о методах восстановления производных кислот, схематически изображенных ниже.



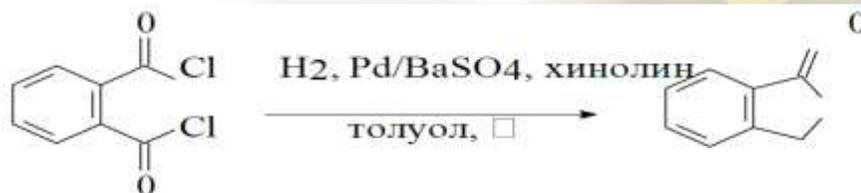
В зависимости от исходного соединения используются различные методы восстановления, начиная с каталитического гидрирования и заканчивая применением различных гидридов алюминия.

Классическим методом превращения хлорангидридов в альдегиды является

восстановление по Розенмунду. Эта реакция представляет собой гидрирование на «отравленном» катализаторе. В качестве такового используют палладий на сульфате бария в присутствии серы и хинолина. Эти добавки снижают каталитическую активность палладия и предотвращают тем самым дальнейшее восстановление альдегида. Реакцию обычно проводят при атмосферном давлении, пропуская водород через перемешиваемый кипящий раствор хлорангидрида в толуоле или ксилоле, содержащем суспендированный катализатор.



Выделяющийся хлороводород поглощают и оттитровывают. Реакцию прекращают, как только выделится рассчитанное количество хлороводорода. Метод применим к хлорангидридам как алифатических, так и ароматических карбоновых кислот. В настоящее время в качестве «регулятора» каталитической активности применяют тетраметилтиомочевину $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{NMe}_2$ (около 2мг/г катализатора). В условиях реакции Розенмунда из хлорангидридов дикарбоновых кислот альдегиды не образуются, а получаются другие соединения, например:

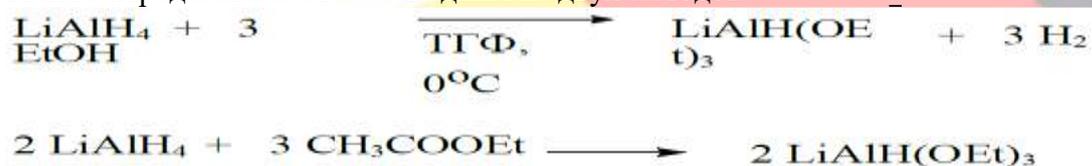


Косвенный метод восстановления хлорангидридов кислот включает получение сложных эфиров тиолов с последующим обессериванием их никелем Ренея.

В настоящее время широкое распространение для превращения хлорангидридов в альдегиды получил метод Г.Брауна, в котором в качестве восстановителя используется алкоксигидрид алюминия, $\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{-Bu})_3$ (ЛТВА). Этот мягкий восстановитель готовят непосредственно перед реакцией, восстановление проводят при низкой температуре.



Получение альдегидов и кетонов из нитрилов. Для этого превращения можно использовать как ДИБАЛ-Н, так и триалкоксиалюмогидриды. Восстановление с помощью ДИБАЛ-Н проводят при низкой температуре. Последующий гидролиз образующегося имина дает желаемый альдегид. Другим восстановителем, используемым для получения альдегидов из нитрилов, является триэтоксиалюмогидрид лития $\text{LiAlH}(\text{OEt})_3$. Этот реагент неустойчив, поэтому его получают непосредственно перед использованием одним из двух методов:



Триэтоксиалюмогидрид лития \square сильный восстановитель, но он достаточно селективен: восстанавливает алифатические и ароматические нитрилы до альдегидов.

Экспериментальная часть: получения низших насыщенных алифатических или циклических кетонов и кислая каталитическая система для их получения

В предпочтительной каталитической системе компонент должен присутствовать в количестве, которое достаточно для обеспечения отношения в интервале 3,5-60 экв H^+ на грамм-атом металла. Если указанная каталитическая система включает также лиганд здесь и далее его будут называть компонентом что любой некоординационный лиганд может понизить общую кислотность каталитической системы. Это можно скомпенсировать добавлением кислоты в количестве достаточном для нейтрализации любого некоординированного лиганда.

Предлагаемый нами способ удобно проводить, осуществляя контактирование сопряженного диолефина, воды и катализатора в подходящем реакторе при 60-220 $^\circ\text{C}$, предпочтительно в интервале 100-170 $^\circ\text{C}$, при давлении реакции.

Следует учитывать, что способ, как было показано ранее, который позволяет использовать многокомпонентные сырьевые смеси, и в котором только один из компонентов сырьевой смеси подвергается реакции и превращению в целевое соединение, например, кетон с высоким выходом, представляет большую ценность, как часть интегральной схемы процесса, в котором возможно взаимодействие различных сырьевых компонентов и выделение различных компонентов потока. В процессе реакции продукт реакции кетон можно с успехом выделить из реакционной смеси известными способами, например, перегонкой и экстракцией.

Лабораторное исследование: Соответствующие количества воды, растворителя и катализатора загружали в 250 мл автоклав из нержавеющей стали (Ha telloy C), снабженный магнитной мешалкой. Затем реактор герметизируют и откачивают, после чего загружают сопряженный диен, и реактор нагревали до нужной температуры под давлением реакции. Через 5 ч содержимое реактора охлаждают до комнатной температуры (20 $^\circ\text{C}$). Затем проводили анализ содержимого с помощью газожидкостной хроматографии (С.Л.С.). Выход кетона рассчитывали, как количество сопряженного диолефина, превращенного в соответствующий кетон.

Ниже следующие соединения вводили в реактор в указанном ранее порядке: 25 мл Диглима; 40 мл воды; 1 ммоль $\text{RU/асас}/3$; 2 ммоль 1,10-фенантролина; 7 ммоль паратолуолсульфоуксидной кислоты. После того, как содержимое реактора нагревали до 155 $^\circ\text{C}$ под давлением реакции, в реактор вводят 1,3-бутадиен со скоростью 2 мл/ч в течение 14 ч. К концу первого часа добавления 1,3-бутадиена температуру

реактора понижают до 130оС. После окончания времени реакции (16 ч) содержимое реактора охлаждают до 20оС. Анализ с помощью газожидкостной хроматографии указывает на наличие 25 г метилэтилкетона, что соответствует 94% превращению 1,3-бутадиена в метилэтилкетон. Анализ с помощью газожидкостной хроматографии дал содержание 5,7% метилэтилкетона (МЕК) в жидкой реакционной смеси, что соответствует более 90% превращения 1,3-бутадиена. Затем, мы использовали С4-поток, содержащий 50% 1,3-бутадиена, который вводили в реактор со скоростью 2 мл/ч в течение 15 ч. Кроме того, реакцию вели без дополнительного растворителя. К концу реакции выделяются 15 мл МЕК из реакционной смеси, что соответствует превращению 84% 1,3-бутадиена.

Литературы

1. Д.Л.Рахманкулов, С.Ю.Шавшукова, Р.Р.Даминов, И. Х. Бикбулатов. Применение микроволнового излучения в нефтехимических процессах. // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LII, № 4. – с. 136-141.
2. R. K. Voeckman Jr., M. d. R. Rico Ferreira, L. H. Mitchell, P. Shao. An Enantioselective Total Synthesis of (+)- and (–)-Saudin. Determination of the Absolute Configuration. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124, № 2. – pp. 190- 191.
3. P. Krasik, M. Bohemier-Bernard, Q. Yu. Cu(OTf)₂-Catalyzed Selective Opening of Aryl and Vinyl Epoxides with Carbonyl Compounds to Give 1,3-Dioxolanes. // Synlett. – 2005. – № 5. – pp. 854-856.
4. Каралин Э.А. Взаимосвязь молекулярной структуры и химической
5. природы растворителя с абсолютной равновесной концентрацией газа в жидкой фазе / Э.А. Каралин, А.В. Опаркин, Н.Ф. Муртазин, А.М. Федосеева // Вестник. Технологического университета. – 2015. – Т.18. – №20. – С. 38-40.
6. Васильев, В.А. Исследование поверхности гетерогенных катализаторов методом конфокальной оптической микроскопии / В.А. Васильев, И.С., Мифтахов, А.В. Опаркин, Э.А. Кар