

НОВЫЕ АСПЕКТЫ КОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ НИЗШИХ АЛЬДЕГИДОВ И ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНЫХ И ОСНОВНЫХ ГРУПП КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.11507790>

Ассистент кафедры биохимии **Шавкат Шайимович Облокулов**

Бухарский государственный медицинский институт

shavkatobkulov5@gmail.com

Annotation

В настоящее время для реакций конденсации и полимеризации предельных и непредельных карбонильных соединений используются кислотные, либо основные каталитические системы, а также катализаторы цеолитного типа. Реакция с участием низших альдегидов, как правило, проводится в газофазном варианте, и имеет достаточно невысокие показатели селективности и конверсии реагентов. Частично данная проблема решается рециркуляцией непрореагировавших реагентов. Наиболее перспективным путем решения проблемы селективности и активности является селективное проведение реакции в условиях гомогенного катализа с варьируемыми кислотно-основными свойствами катализатора и среды реакции.

Keywords

Кротоновый альдегид, ацетальдегид, гомо-конденсация, полимеризация, пропионовый альдегид, поликротоновый альдегид, олигомеры, ИК-спектрометр.

Современный подход позволил бы осуществлять такие превращения селективно.

В связи с этим цели настоящей работы следующие:

1. Разработка новых гомогенно-каталитических систем для осуществления конденсации низших альдегидов.
2. Изучение влияния кислотно-основных свойств каталитических систем на селективность полимеризации кротонового альдегида и альдольной конденсации низших альдегидов. Исследование влияния кислотной и основной составляющих на селективность альдольной конденсации в присутствии бифункциональных систем.
3. Установление оптимальных условий для реализации селективного способа жидкофазного получения поликротонового альдегида.
4. Изучение жидкофазной гомо-конденсации ацетальдегида для

селективного получения кротонового альдегида.

5. Изучение последовательной гомо-конденсации низших альдегидов на примере ацетальдегида. Разработка способа получения определенного набора продуктов. Проверка возможности реализации указанных систем в реакциях с участием кротонового альдегида.

6. Кротоновый альдегид (2-бутеналь) является реакционноспособным соединением. Для получения поликротонового альдегида использовать NaOH и изучать скорость полимеризации.

Непредельные альдегиды являются реакционноспособными соединениями. Полученные на их основе полимеры сохраняют двойные связи и альдегидные группы, по которым возможны различные химические превращения с целью получения новых полимеров.

Видов из таких непредельных альдегидов как акролеин широко применяются в промышленности. А кротоновый альдегид является малоизученным. Кротоновый альдегид является раздражающим веществом, входит в список особо опасных веществ. Широко распространен в природе. Содержится в некоторых продуктах питания, например в соевом масле. Кротоновый альдегид относится к нестойким соединениям, на воздухе постепенно окисляется. Это вещество является сильным лакриматором.

Получение полимеров из кротонового альдегида представляет практический интерес в связи с его доступностью как отхода производства уксусного альдегида. В литературе имеются отдельные исследования в области полимеризации этого мономера. Но изучение проводилось мало. Это обусловлено тем, что в кротонового альдегида двойная связь симметрично замещена, что приводит к затруднениям при его полимеризации.

Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещали заданное количество свежеперегнанного при 100 °С кротоновый альдегида с магнитной мешалкой. Затем в колбу вводили при помощи капельной воронки водный раствор NaOH. Полимеризацию проводили при 30-80 °С.

Полимеризация кротонового альдегида

Кротоновый альдегид (КА) -140 грамм, инициатор NaOH, время полимеризации -3 ч.

Опыт №	NaOH моли	NaOH:КА моли	H ₂ O ml	t °C	Выход %

1	0,25	1:8	200	30	5
2	0,25	1:8	200	50	4
3	0,25	1:8	200	80	3
4	0,1	1:20	40	30	60
5	0,05	1:40	40	30	74
6	0,025	1:80	40	30	82
7	0,005	1:400	40	40	70

В таблице представлены результаты полимеризации кротонового альдегида в зависимости от концентрации инициатора при постоянном количестве мономера. В опытах 1-3 реакционная смесь по окончании процесса расслаивалась на водную и органическую фазы. Из водной фазы полимера осаждали – ацетоном, из органической- водой. Выделившиеся порошки промывали и высушивали до постоянной массы. В остальных опытах реакционная масса по окончании процесса не содержала жидкой фазы.

Карбонильные группы в полученных продуктах определяли по методике [6], карбоксилатные гидроксильные и двойные связи – по методикам [7]. Спектры полученных соединений снимали на спектрометрах SHIMADZU (ИК), Tesla BS-567 А (ЯМР).

Найдено С-65,16-65,73%

Н-8,06-8,08%

Для $(C_4H_6O)_x$ вычислено С-68,6% Н-8,5% (69:9)

Продукты выделенные в опытах 4-6 и из органической фазы 1-3 в отличие от ранее описанных представляют собой светло-оранжевые порошки. Они растворяются в органических растворителях (ацетон, пиридин и т.п) но не растворимы в воде. Температура размягчения этого порошка 120-130°C. Молекулярная масса, определенная методом измерения тепловых эффектов конденсации составляет 580-600. Полученные соединения являются олигомерами с коэффициентом полимеризации 8-9. В ИК-спектрах олигомеров имеются полосы поглощения альдегидных групп (1950 см^{-1}), двойных связей С-С ($1500, 1100\text{ см}^{-1}$) и гидроксильных групп ($1100, 650\text{ см}^{-1}$).

Присутствия альдегидных групп в олигомерах поликротонового альдегида обусловлено полимеризацией мономера по двойной связи с образованием звеньев



Двойные связи в олигомерах являются результатом полимеризации по альдегидной группе образованием звеньев



Гидроксильные группы следует отнести к гидратной форме альдегидных групп в звеньях (А)



Количественное определение альдегидных и гидроксильных групп и двойных связей показало, что структуры А,Б,В находятся в отношении 3:2:1.

Исследования водной фазы показало, что она содержит продукты превращения кротонового альдегида, которые отличаются от выделенных из органической фазы олигомеров как по физико-химическим свойствам так и по составу. Это белые порошки с температурой разложения 130-140 °С, которые растворимы в воде, но нерастворимы в органических растворителях. ИК-спектры растворимых в воде соединений содержат дополнительно полосы поглощения карбоксилатных и не содержат полос поглощений альдегидных групп.

Для выявления общих закономерностей и отличий в реакциях конденсации проведены сравнительные исследования гомо-конденсации ацетальдегида в присутствии ряда каталитических систем используемых при изучении кросс-конденсации.

Основной целью изучения гомо-конденсации ацетальдегида являлось определение влияния основных свойств катализатора на конверсию, состав и выход продуктов гомо-конденсации. Исследования гомо-конденсации ацетальдегида проводились в присутствии аминов в различных растворителях. Выход кротонового альдегида увеличивается при снижении основности амина, а конверсия повышается с увеличением основности растворителя. Также проведены исследования гомо-конденсации ацетальдегида в присутствии солей аминов.

С ростом основности солей аминов в полярном растворителе увеличивается конверсия реагентов при одновременном снижении селективности по 2-бутеналу. При этом повышается выход продуктов поликонденсации с более высокой молекулярной массой. Строение солей аминов и размер заместителей также весьма существенно влияют на протекание процесса. Для монозамещенных солей аминов увеличивалась селективность по 2-бутеналу, однако, конверсия ацетальдегида здесь более низкая, чем при использовании солей с двумя заместителями. Увеличение размера заместителя способствовало образованию 2- бутенала с сохранением достаточно близких значений по конверсии ацетальдегида.

Проведены исследования гомо-конденсации ацетальдегида в присутствии различных аминокислот.

В присутствии аминокислот вне зависимости от природы растворителя, реакция протекает с высокими выходами и селективностью во всем исследованном диапазоне.

Изучено также влияние растворителей на протекание реакции. В основных растворителях образуется значительное количество продуктов последовательной конденсации ацетальдегида. Такая же тенденция прослеживается с ростом основности катализатора. В неполярных растворителях (толуол) селективно образуется кротоновый альдегид (за исключением солей вторичных аминов).

В реакциях гомо-альдольной конденсации ацетальдегида в присутствии аминокислот соотношение продуктов гомо-взаимодействия соответствует экспериментам, проведенным в присутствии формальдегида.

Для реакций в присутствии солей аминов наблюдаются такие же закономерности, однако при наличии формальдегида, основным маршрутом взаимодействия является кросс-конденсация.

Стоит отметить, что при высокой конверсии ацетальдегида, свыше 95 %, количество полиеналей растет по сравнению с выходом 2-бутенала, этот факт указывает на последовательно-параллельный характер реакции гомо-конденсации ацетальдегида. На основании данного факта, можно сделать вывод, что при осуществлении кросс-конденсации ацетальдегида и формальдегида необходимо вести контроль над образованием продуктов реакции и исключить возможность полного расходования формальдегида. При гомо-конденсации наблюдалось образование продукта димеризации пропионового альдегида 2-метил-2-пентенала (69,3 %), а также продукта олигомеризации пропанала - трибутилацетилицитрата и полиеналей различного строения.

В реакции пропионового альдегида и формальдегида образуется 2-метил-2-пропаналь (29,4%) и продукт побочной гомо-конденсации пропионового альдегида 2-метил-2-пентенала (17,3 %). Главным образом наблюдалось образование полиеналей различного строения, свыше 50 %.

В альдольной конденсации пропионового альдегида и ацетальдегида протекает значительное количество реакций, примерно в равных соотношениях образуются продукты кросс-взаимодействия - 2-пентеналь (19,7%), гомо-конденсации пропионового альдегида - 2-метил-2-пентеналь (1,5 %), и гомоконденсации ацетальдегида - 2-бутеналь (19,6 %). Во всех случаях кросс-конденсации пропионового альдегида, наблюдалось образование циклических кетонов, енонов и лактонов. Указанная реакция представляет

исключительный интерес для последующей разработки способа селективного получения альдегидов и спиртов разветвленного строения.

Полученные данные по выходам и селективности реакций в присутствии кислотно-основных систем можно объяснить в рамках механизмов активации субстратов различными типами катализаторов.

При использовании кислотного катализатора начальной стадией является катализируемое кислотой превращение ацетальдегида в енол. Кислота активирует субстрат путём его протонирования, повышая электрофильность карбонильного атома углерода.

В присутствии как кислотного, так и основного катализаторов возможно протекание реакции гомо-конденсации ацетальдегида, приводящей к образованию 2-бутенала.

Скорость реакции определяется электронной плотностью на α -атоме углерода. Активация субстрата также зависит от электронной плотности на α -атоме углерода. Поскольку в 2-бутенале метильный фрагмент и наличие двойной связи значительно повышают электронную плотность, то именно он будет наиболее активным субстратом в данной реакции, однако на начальном этапе, когда его концентрация низкая, протекает преимущественно реакция гомовзаимодействия ацетальдегида, что и отражается на выходе продуктов реакции.

При высоких значениях конверсии ацетальдегида количество 2-бутенала снижается, а количество более тяжелых продуктов последовательной конденсации увеличивается, так при конверсии ацетальдегида приближающейся к 100 % выход 2-бутенала и более тяжелого продукта 2,4,6-октатриенала составляет 4 % и 81,3 % соответственно.

При последовательном взаимодействии помимо конденсации исходных субстратов возможно взаимодействие продуктов реакции с реагентом, так как 2-этил-2-бутенала сопряженного альдегида разветвленного строения. При наличии в системе с формальдегидом ацетальдегида, происходит более предпочтительный механизм активации последнего. Продукт гомо-конденсации формальдегида в такой системе практически не образуется, что было подтверждено анализом состава продуктов реакции методом деривативной хроматографии. Реакция кросс-конденсации ацетальдегида с формальдегидом приводит к образованию акролеина - ценного мономера для химической, фармацевтической, полимерной промышленности. Разработанные в настоящее время подходы к проведению реакции в газовой фазе с использованием основных гетерогенных катализаторов являются,

безусловно, доступными и технологически привлекательными с точки зрения дешевизны катализатора, легкости аппаратурного оформления, но имеют ряд существенных недостатков: невозможность в полной мере регенерировать катализатор и управлять селективностью процесса. Образование побочных продуктов реакции требует значительных энергозатрат на их выделение, что перекрывает выгоду от использования дешевых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Облокулов Ш. Ш. ЦИСТАНХЕ (CISTANCHE) ЎСИМЛИГИНИНГ ДОРИВОР ХУСУСИЯТЛАРИ //O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI. – 2022. – Т. 1. – №. 10. – С. 199-201.
2. Облокулов, Шавкат Шайимович. "ЦИСТАНХЕ (CISTANCHE) ЎСИМЛИГИНИНГ ДОРИВОР ХУСУСИЯТЛАРИ." O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI 1.10 (2022): 199-201.
3. Облокулов, Ш. Ш. (2022). ЦИСТАНХЕ (CISTANCHE) ЎСИМЛИГИНИНГ ДОРИВОР ХУСУСИЯТЛАРИ. O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI, 1(10), 199-201.
4. Shaimovich O. S. Drugs Run In The Body Effects On Biochemical Processes //Texas Journal of Medical Science. – 2022. – Т. 8. – С. 63-65.
5. Shaimovich, OblokulovShavkat. "Drugs Run In The Body Effects On Biochemical Processes." *TexasJournalofMedicalScience* 8 (2022): 63-65.
6. Shaimovich, O. S. (2022). Drugs Run In The Body Effects On Biochemical Processes. *TexasJournalofMedicalScience*, 8, 63-65.
7. Shayimovich O. S. HARM OF SYNTHETIC AND NARCOTIC SUBSTANCES //Galaxy International Interdisciplinary Research Journal. – 2022. – Т. 10. – №. 1. – С. 509-511.
8. Shayimovich, OblokulovShavkat. "HARM OF SYNTHETIC AND NARCOTIC SUBSTANCES." *Galaxy International Interdisciplinary Research Journal* 10.1 (2022): 509-511.
9. Shayimovich, O. S. (2022). HARM OF SYNTHETIC AND NARCOTIC SUBSTANCES. *Galaxy International Interdisciplinary Research Journal*, 10(1), 509-511.
10. Shaimovich O. S. DRUGS RUN IN THE BODY EFFECTS ON BIOCHEMICAL PROCESSES AND HARM OF SYNTHETIC AND NARCOTIC

SUBSTANCES //O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI. – 2022. – T. 1. – №. 12. – C. 888-890.

11. Shaimovich, Oblokulov Shavkat. "DRUGS RUN IN THE BODY EFFECTS ON BIOCHEMICAL PROCESSES AND HARM OF SYNTHETIC AND NARCOTIC SUBSTANCES." *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI* 1.12 (2022): 888-890.

12. Shaimovich, O. S. (2022). DRUGS RUN IN THE BODY EFFECTS ON BIOCHEMICAL PROCESSES AND HARM OF SYNTHETIC AND NARCOTIC SUBSTANCES. *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI*, 1(12), 888-890.

13. Oblokulov, S. S. (2023). THE MAIN TASKS OF TOXICOLOGICAL CHEMISTRY. *Finland International Scientific Journal of Education, Social Science & Humanities*, 11(5), 2062-2065.

14. Облокулов Ш. Ш. ГИЁХВАНДЛИК-ХАВФЛИ ИЛЛАТ //PEDAGOG. – 2023. – Т. 6. – №. 10. – С. 198-213.

15. Облокулов, Ш. Ш. "ГИЁХВАНДЛИК-ХАВФЛИ ИЛЛАТ." *PEDAGOG* 6.10 (2023): 198-213.

16. Oblokulov, S. S. (2023). THE MAIN TASKS OF TOXICOLOGICAL CHEMISTRY. *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI*, 2(15), 624-626.

17. Oblokulov, Sh Sh. "THE MAIN TASKS OF TOXICOLOGICAL CHEMISTRY." *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI* 2.15 (2023): 624-626.

18. Oblokulov, S. S. (2023). THE MAIN TASKS OF TOXICOLOGICAL CHEMISTRY. *Finland International Scientific Journal of Education, Social Science & Humanities*, 11(5), 2062-2065.

19. Sh.Sh.Oblokulov. (2023). O`ZBEKISTONDA KREDIT-MODUL TIZIMINING O`ZIGA XOS JIHATLARI. *IMRAS*, 6(6), 420-425. Retrieved from <https://journal.imras.org/index.php/sps/article/view/394>

20. Oblokulov, S. S. (2023). QUALITATIVE ANALYSIS OF CROTON ALDEHYDE. *JOURNAL OF MEDICINE AND PHARMACY*, 6(4), 13-18.

21. Oblokulov, S. S. (2023). OZBEKISTONDA KREDIT-MODUL TIZIMINING OZIGA XOS JIHATLARI. *IMRAS*, 6(6), 420-425.

22. Oblokulov, S. S. (2023). THE MAIN ASPEKTS OF THE IDENTIFICATION OF TOXIC SUBSTANCES. *JOURNAL OF APPLIED MEDICAL SCIENCES*, 6(4), 26-31.

23. E3S Web Conf. Volume 474, 2024. X International Annual Conference “Industrial Technologies and Engineering” (ICITE 2023) Preparation of polycrotonic aldehyde Shavkat Oblokulov E3S Web Conf. 474 01003 (2024) DOI: 10.1051/e3sconf/202447401003