

Тандемный процесс гидроформилирования-ацетализации в присутствии твердых кислот и фосфиновых лигандов.

Шукина Татьяна Владимировна

Студент (магистр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Высшая школа инновационного бизнеса (факультет), Москва, Россия

E-mail: vladimirovna991@mail.ru

Гидроформилирование непредельных углеводородов (оксо-синтез) широко используется в промышленности для получения различных классов органических соединений: в первую очередь, альдегидов и спиртов [1]. Альдегиды используют для получения производных карбоновых кислот, продуктов альдольной конденсации, аминов. Суммарный объем продукции превышает 11 млн. тонн в год [2].

Продукты гидроформилирования - альдегиды - могут быть подвержены дальнейшему превращению без изменения условий реакции, то есть в условиях тандемного процесса. Такой процесс может стать легким путем к получению из непредельных соединений ацеталей при гидроформилировании олефинов в присутствии O-нуклеофилов [3].

Ацетали находят применение в качестве поверхностно-активных веществ, ароматических добавок в пищевой и парфюмерной промышленности [4], и являются потенциальными кислородсодержащими добавками для дизельных топлив [5]. Длинноцепочечные ацетали, полученные из глицерина и высших альдегидов, снижают выброс вредных веществ и увеличивают цетановое число В настоящее время ацетали могут быть использованы для уменьшения выбросов твердых частиц, для улучшения свойств биодизеля (вязкости, стойкости к окислению, смазывающей способности, температуры вспышки и т.д.) или как антифризы биодизеля [6].

Для осуществления тандемного процесса гидроформилирования-ацетализации необходимо наличие сразу двух катализаторов - катализатора гидроформилирования и кислотного катализатора ацетализации. В качестве катализаторов ацетализации обычно используются соединения различных классов, обладающих кислотностью - сильные минеральные кислоты, такие как H_2SO_4 , HF, HCl, H_3PO_4 [7], а также пара-толуолсульфокислота, ионообменные смолы, монтмориллониты, цеолиты, соли металлов [8]. Мы предположили, что катионообменные смолы в кислотной форме представляют большой интерес в качестве кислотного компонента каталитической системы тандемного процесса - они химически инертны, не приводят к понижению активности родиевого катализатора, могут быть легко отделены и регенерированы, имеют невысокую стоимость, не приводят к коррозии оборудования. В данной работе мы исследовали возможность применения в тандемном процессе гидроформилирования-ацетализации каталитической системы, состоящей из родиевого комплекса с фосфиновым лигандом и ионообменных смол в кислотной форме.

В результате показано, что при использовании каталитической системы, состоящей из ацетилацетоната (дикарбонила) родия, трифенилфосфина и одной из ионообменных смол (Wofatit, КУ-2, Amberlyst-16, Nafion) конверсия модельного непредельного соединения (октена-1) была количественной, с селективностью по целевым продуктам -ацеталам - достигла 97%.

Источники и литература

- 1) Roelen O. Process for the preparation of oxygen-containing compounds // German Patent - 1938. P. - 849,548.

- 2) Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.. Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов // Нефтехимия - 2015. Т. - 5. № 6, с. 443-460
- 3) Bassam El Ali, Jimoh Tijani, Mohammed Fettouhi Selective hydroformylation-acetalization of aryl alkenes in methanol catalyzed by $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ system // Original Research Article Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2005. V. - 230, P.- 9-16.
- 4) C. Crotti, E. Farnetti, N. Guidolin, Alternative intermediates for glycerol valorization: iridium [U+2010] catalyzed formation of acetals and ketals // Green Chemistry – 2010 V. - 12. P. 2225–2231
- 5) Paulo H.R. Silva, Valter L.C. Gonçalves, Claudio J.A. Mota Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel // Bioresource Technology – 2010. V.- 101. P.- 6225–6229.
- 6) Arno Behr, Jens Eilting, Ken Irawadi, Julia Leschinskia and Falk Lindnera Green Chem., Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol - 2008. V. – 10. P. - 13-30.
- 7) F. Frusteri, L. Spadaro, C. Beatrice, C. Guido, Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement // Chem. Eng. Sci. – 2007. V. – 134. P. - 239– 245.
- 8) M. Belen Güemez , Jesus Requies, Ion Agirre, Pedro L. Arias, V. Laura Barrio, Jose F. Cambra Acetalization reaction between glycerol and n-butyraldehyde using an acidic ion exchange resin. Kinetic modeling // Chemical Engineering Journal – 2013. V. – 228. P. – 300 – 307.