

## НОВЫЕ АСПЕКТЫ КОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ НИЗШИХ АЛЬДЕГИДОВ И ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНЫХ И ОСНОВНЫХ ГРУПП КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ

**Ш.Ш.Облокулов**

*Ассистент кафедры общих наук Азиатского международного университета  
Бухара, Узбекистан shavkatoblokulov5@gmail.com*

**Аннотация:** *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.*

**Ключевые слова:** *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.

б. 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 °C кротонового альдегида с магнитной мешалкой. Затем в колбу вводили при помощи капельной воронки водный раствор NaOH. Полимеризацию проводили при 30-80 °C.

#### Полимеризация кротонового альдегида

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

Опыт №	NaOH моли	NaOH:КА моли	H <sub>2</sub> 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 A (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 ( $1950\text{ см}^{-1}$ ), двойных связей С-С ( $1500, 1100\text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильных групп ( $1100, 650\text{ см}^{-1}$ ).

Присутствия альдегидных групп в олигомерах поликротонового альдегида условлено полимеризацией мономера по двойной связи с образованием звеньев  
-C(CH<sub>3</sub>)–CH(CHO) - (А)

Двойные связи в олигомерах являются результатом полимеризации по альдегидной группе образованием звеньев  
-CH(CH=CH-CH<sub>3</sub>)-O- (Б)

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

-C(CH<sub>3</sub>)–CH(CH(OH)<sub>2</sub>) - (В)

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 - трибутилацетилцитрата 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  $\alpha$ -атоме углерода. Активация субстрата также зависит от электронной плотности на  $\alpha$ -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 аппаратного 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.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Полимеризация виниловых мономеров. Под ред. Хэма Д.М. Химия, 1972. С 179.
2. Ушаков С.Н., Кропачев В.А., Трухманов Л.Б., Маркелова Г.М., Высокомолекулярные соединения. А.1972. Т.14 №10. С 2023.
3. Мирзаев У.М., Миркамилов Т.М., Тураев Э.Т., Миркамилова М., Узбекский химический журнал. 1990. №6. С 55.
4. Комекбаева Б.А., Сатаев И.К., Иванов В.З., А.С.1685949. Б.И.1991. №39, С 55.

5. Андрианов К.А., Кардашев Д.А., Практические работы по искусственным смолам. М. ОНТИ. Главная редакция химической литературы.1936. С 252.
6. Schulz R.C. *Macromol.Chem.* 1956 B.20 №2/S 161.
7. Лосев И.П., Федотова О.Я., Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.Госхимиздат, 1962, С 82.
8. Иванов В.С., Смирнова В.К., Шагов В.С., Руководство к практическим работам по химии полимеров. Л.ЛБУ.1982, С128.
9. Андреева И.В., Турбина А.И., Котон М.М. Доклады АН СССР.1967. Т 177. №6. С 1363.
10. В.М.Анненкова, Н.Р.Шиляева, В.З.Анненкова. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 1995, Том 37, №6, С 1051-1053.
11. Shaimovich O. S. *Drugs Run In The Body Effects On Biochemical Processes* //Texas Journal of Medical Science. – 2022. – Т. 8. – С. 63-65.
12. Shaimovich, O. S. (2022). *Drugs Run In The Body Effects On Biochemical Processes*. *Texas Journal of Medical Science*, 8, 63-65.
13. Shayimovich, Oblokulov Shavkat. "HARM OF SYNTHETIC AND NARCOTIC SUBSTANCES." *Galaxy International Interdisciplinary Research Journal* 10.1 (2022): 509-511.
14. Shayimovich, O. S. (2022). HARM OF SYNTHETIC AND NARCOTIC SUBSTANCES. *Galaxy International Interdisciplinary Research Journal*, 10(1), 509-511.
15. 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. – Т. 1. – №. 12. – С. 888-890.
16. 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.
17. 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.
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. Облокулов Ш. Ш. ГИЁХВАНДЛИК-ХАВФЛИ ИЛЛАТ //PEDAGOG. – 2023. – Т. 6. – №. 10. – С. 198-213.
20. Облокулов, Ш. Ш. "ГИЁХВАНДЛИК-ХАВФЛИ ИЛЛАТ." *PEDAGOG* 6.10 (2023): 198-213.

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

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

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

24. 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>

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

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

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

28. 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

29. Дашко Леонид Васильевич «РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ НИЗШИХ АЛЬДЕГИДОВ» Москва, 2014