

ГИДРИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЦИЛ-1,3-ДИОКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА Pd/C

© 2021 г. Ю. Г. Борисова^{a,*}, А. И. Мусин^b, Н. В. Якупов^a, Г. З. Раскильдина^a,
Р. Р. Даминев^b, С. С. Злотский^a

^a Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450064 Россия

^b Уфимский государственный нефтяной технический университет, Стерлитамак, 453118 Россия

*e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 июня 2021 г.

После доработки 10 июля 2021 г.

Принято к печати 12 июля 2021 г.

Гидрирование замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов в присутствии катализатора Pd/C приводит к образованию замещенных 1,3-диоксановых спиртов в качестве единственных продуктов реакции. Исследовано влияние ряда факторов (температуры, скорости подачи водорода и сырья) на конверсию кетона и селективность образования спирта.

Ключевые слова: 5-ацил-1,3-диоксан, катализатор Pd/C, кетоны, гидрирование

DOI: 10.31857/S0044460X21090031

Гидроксиметил-1,3-диоксациклоалканы – циклические ацетали триолов – находят широкое применение в синтезе растворителей, пластификаторов, химических средств защиты растений и др. [1–4]. Основной метод получения спиртов с циклоацетальным фрагментом – конденсация триолов с карбонильными соединениями [5, 6]. Для получения вторичных 1,3-диоксациклоалкановых спиртов предложено восстанавливать оксогруппы в 5-ацил-1,3-диоксанах гидридами металлов [7], но для препаративного синтеза в промышленных условиях этот метод гидрирования малоприменим.

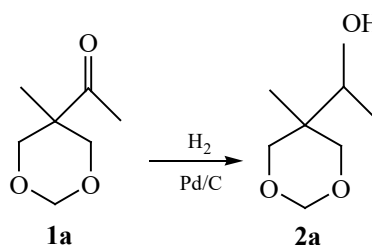
Мы изучили гетерогенно-каталитическое гидрирование 5-ацил-1,3-диоксанов в присутствии широко используемого катализатора Pd/C [8, 9]. Было установлено, что в токе водорода кетон **1a** на катализаторе Pd/C восстанавливается до спирта **2a** (схема 1).

При температурах выше 250°C протекает гидрогенолиз 1,3-диоксанов [10], что ограничивает возможность повышения температуры гидрирования.

В интервале температур 150–250°C конверсия кетона **1a** возрастает с 25 до 95%, тогда как селективность образования спирта **2a** изменяется незначительно (от 98 до 90%) (рис. 1).

При 200°C с увеличением избытка водорода в реакционной смеси от 3- до 6-кратного конверсия соединения **1a** возрастает от 45 до 80% (рис. 2). С дальнейшим увеличением избытка водорода до 12-кратного незначительно изменяется конверсия кетона **1a** (92%) и снижается селективность образования спирта **2a** (90%).

Схема 1.



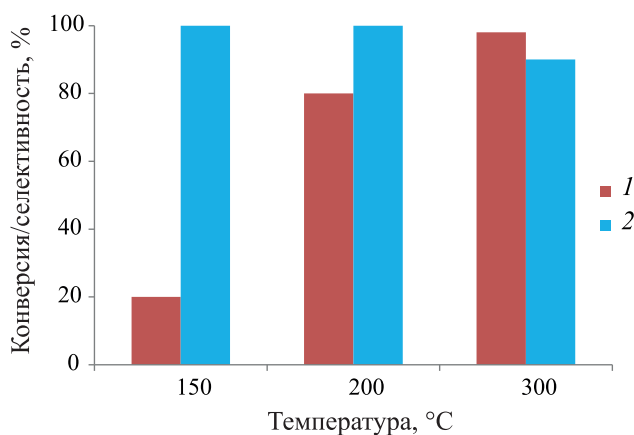


Рис. 1. Влияние температуры реакции на конверсию кетона **1a** (1) и селективность образования спирта **2a** (2). Продолжительность реакции – 1 ч, мольное соотношение кетон **1a**:H₂ = 1:6.

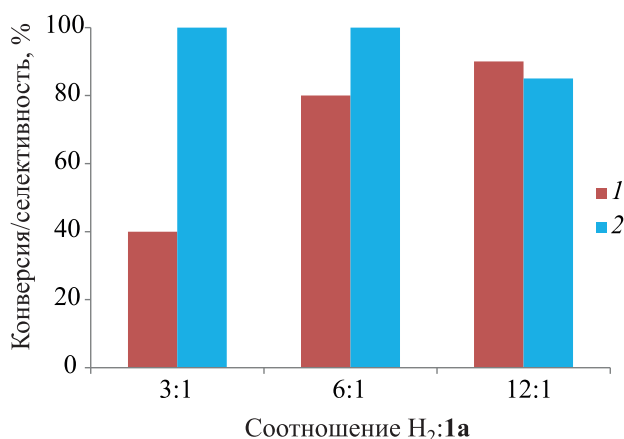
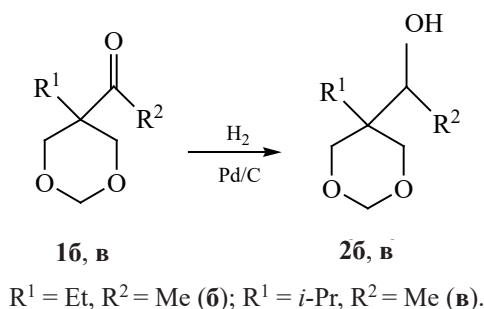


Рис. 2. Влияние мольного соотношения H₂–**1a** на конверсию соединения **1a** (1) и селективность образования спирта **2a** (2) при 200 °C. Продолжительность реакции – 1 ч.

При мольном соотношении H₂:**1a** = 6:1 увеличение продолжительности пребывания кетона **1a** в зоне реакции с 0.5 до 1 ч при 200 °C конверсия возрастает с 35 до 80% (рис. 3). Увеличение продолжительности реакции до 1.5 ч увеличивает конверсию соединения **1** до 95%, а селективность образования спирта **2a** снижается до 80%.

Следовательно, оптимальными условиями гидрирования (конверсия кетона **1a** 80%, селективность образования спирта **2a** 98%) являются: температура 200 °C, мольное соотношение H₂:**1a** = 6:1 и продолжительность реакции 1 ч. В этих условиях было проведено восстановление циклических кетонов **16**, **в** до соответствующих спиртов **26**, **в** (схема 2). Увеличение объема алкильного заместителя при карбонильной группе оказывает незначительное влияние на ход реакции (табл. 1).

Схема 2.



Предложенный метод может быть использован для препаративного получения вторичных гетероциклических спиртов из соответствующих кетонов в условиях гетерогенного катализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения качественного и количественного состава использовали газожидкостную хроматографию на аппаратно-программном комплексе Кристалл 2000 с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий марки А, колонка длиной 2 м и диаметром 5 мм (5% SE-30 на носи-

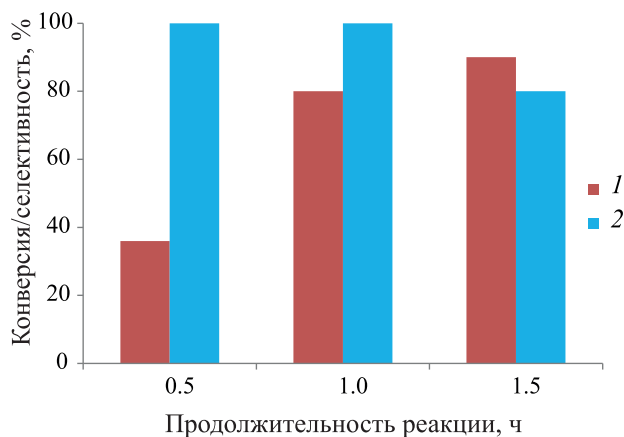


Рис. 3. Влияние продолжительности реакции на конверсию кетона **1a** (1) и селективность образования спирта **2a** (2) при 200 °C. Мольное соотношение **1a**:H₂ = 1:6.

Таблица 1. Гидрирование замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов **1a–в** в присутствии Pd/C^a

Исходное соединение	Продукт реакции	Конверсия, %	Селективность, %
1a	2a	80	98
1б	2б	85	95
1в	2в	85	95

^a Условия синтеза: температура 200°C, продолжительность реакции 1 ч, мольное соотношение кетон **1a**:H₂ = 1:6.

теле Chromaton N-AW; программированный температурный режим: термостатирование колонок при 80–250°C, скорость подъема температуры – 10 град/мин, температура испарителя и детектора – 250°C). Масс-спектры регистрировали на приборе Хроматэк-Кристалл 5000М с базой NIST 2012 (длина колонки – 30 м, внутренний диаметр – 0.25 мм, толщина фазы – 0.25 мкм при потоке через колонку 1.0 мл/мин, газ-носитель – гелий марки А, температура источника ионов – 260°C). Программирование температуры термостата колонки с 80 до 290°C со скоростью 20 град/мин. Для получения масс-спектров использовали метод ионизации электронным ударом. Масс-спектры высокого разрешения для соединений **1б** и **2б** зарегистрированы на приборе Bruker maXis impact (тандемный квадрупольный/времяпролетный масс-анализатор) (Германия), оборудованном источником ионизации электрораспылением. Диапазон сканирования m/z 100–1000. Измерения проводили в режиме регистрации положительных ионов. Данные обрабатывали с использованием программного пакета Bruker Compass DataAnalysis 5.1. Спектры ЯМР получены на приборе Bruker AM-500 с рабочими частотами 500 и 125 МГц, растворитель – CDCl₃.

Исходные кетоны **1a–в** получали по известной методике [11].

1-(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)этанон (1a). Выход 85%, бесцветная жидкость, т. кип. 99–101°C (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.92 с (3H, CH₃C), 2.22 с (3H, CH₃CO), 3.45 д (2H, CCH₂, *J* 11.6), 4.24 д (2H, CCH₂, *J* 11.6), 4.70 д (1H, CH^AO, *J* 6.1), 4.74 д (1H, CH^BO, *J* 6.0). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 18.28 (CH₃C), 26.96 (CH₃CO), 51.15 (C), 71.22 (2CH₂), 94.55 (CH₂O), 208.92 (C=O). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн.}, %): 144 (2) [*M*]⁺, 114 (30), 84 (10), 72 (40), 69 (50), 57 (30), 43 (100).

1-(5-Этил-1,3-диоксан-5-ил)этанон (1б). Выход 80%, бесцветная жидкость, т. кип. 110–112°C

(3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.75 т (3H, CH₃CH₂, *J* 7.6), 1.48 к (2H, CH₃CH₂, *J* 7.6), 2.25 с (3H, CH₃CO), 3.57 д (2H, CCH₂, *J* 11.5), 4.32 д (2H, CCH₂, *J* 11.5), 4.68 д (1H, CH^AO, *J* 6.0), 4.88 д (1H, CH^BO, *J* 5.9). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 7.78 (CH₃CH₂), 25.08 (CH₃CH₂), 26.98 (CH₃CO), 51.10 (C), 71.95 (2CH₂), 94.17 (CH₂O), 208.91 (C=O). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн.}, %): 158 (1) [*M*]⁺, 128 (10), 99 (5), 83 (30), 71 (7), 67 (10), 57 (20), 43 (100). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн.}, %): 158.0831 (1) [*M* + H]⁺.

1-(5-Изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этанон (1в). Выход 80%, бесцветная жидкость, т. кип. 129–131°C (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.9 д (3H, CH₃CH, *J* 7.0), 1.00 д (3H, CH₃CH, *J* 7.0), 1.63 м (2H, CH₃CH), 2.27 с (3H, CH₃CO), 3.48 д (2H, CCH₂, *J* 11.5), 4.34 д (2H, CCH₂, *J* 11.4), 4.62 д (1H, CH^AO, *J* 6.0), 4.98 д (1H, CH^BO, *J* 6.0). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 16.02 (CH₃CH), 26.94 (CH₃CO), 29.29 (CH₃CH), 51.18 (C), 71.76 (2CH₂), 94.12 (CH₂O), 209.93 (C=O). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн.}, %): 158 (2) [*M*]⁺, 12 (50), 110 (20), 99 (30), 86 (70), 83 (80), 71 (20), 57 (40), 43 (100).

Физико-химические константы кетонов **1a**, в соответствии с литературными данными [11].

Общая методика гидрирования кетонов 1a–в. Катализатор Pd/C (CAS 7440-05-3, ТУ 2172-013-94509069-200, количество палладия 5%) перед использованием измельчали в ступке, просеивали и хранили в эксикаторе. Для гидрирования использовали проточную каталитическую установку Катакон, состоящую из металлического реактора с нагревательной рубашкой, бюреткой для подачи сырья, автоматического насоса и блока управления. Рабочие параметры установки: объем реакционной зоны – 15 см³, диапазон температур – 50–600°C, давление до 100 атм.

В проточный реактор загружали активированный катализатор Pd/C. При заданной температуре (150, 200 или 250°C) со скоростью 0.12

или 0.27 либо 0.5 мл/мин подавали 15 мл кетона (0.01 моль), водород со скоростью 0.125 или 0.230 либо 0.460 мл/мин и устанавливали давление на уровне 8 кг/см. Полученный катализат отфильтровывали и упаривали.

1-(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)этанол (2а).

Выход 80%, бесцветная жидкость, т. кип. 105–106°C (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.83 с (3H, CH_3C), 1.14 д (3H, CH_3CH_2 , J 6.5), 2.22 с (3H, CH_3CO), 3.45 д. д (2H, CCH_2 , J 11.4, 11.5), 3.75 д (1H, CHOH , J 11.4), 4.24 д. д (2H, CCH_2 , J 11.6, 11.2), 4.70 д (1H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{O}$, J 6.1), 4.74 д (1H, $\text{CH}^{\text{B}}\text{O}$, J 6.0). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.28 (CH_3C), 18.47 (CH_3C), 26.96 (CH_3CO), 39.66 (C), 69.44 (CH), 71.43 (CCH_2), 71.92 (CCH_2), 94.55 (CH_2O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 146 (2) $[M]^+$, 98 (10), 86 (20), 72 (100), 57 (95), 43 (90).

1-(5-Этил-1,3-диоксан-5-ил)этанол (2б).

Выход 85%, бесцветная жидкость, т. кип. 122–123°C (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.8 т (3H, CH_3CH_2 , J 11.9), 1.15 д (1H, CH_3CH , J 6.5), 1.42–1.55 м (2H, CH_3CH_2), 3.75 д. д (2H, CCH_2 , J 11.7, 11.4), 3.88 д (1H, CHOH , J 11.6), 4.08 д. д (2H, CCH_2 , J 6.8, 10.5), 4.75 д (1H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{O}$, J 6.0), 4.85 д (1H, $\text{CH}^{\text{B}}\text{O}$, J 6.0). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 8.49 (CH_3CH_2), 17.49 (CH_3CH), 26.81 (CH_3CH_2), 37.74 (C), 68.38 (CHOH), 73.46 (CCH_2), 74.13 (CCH_2), 94.05 (CH_2O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 160 (≤ 1) $[M]^+$, 98 (10), 86 (60), 72 (100), 57 (95), 43 (90). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 160.0999 (100) $[M + H]^+$.

1-(5-Изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этанол (2в). Выход 85%, бесцветная жидкость, т. кип. 131–132°C (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.9 д (3H, CH_3CH , J 9.1), 1.00 д (3H, CH_3CH , J 7), 1.27 д (1H, CH_3CH , J 6.5), 1.73–1.81 м (2H, CH_3CH), 3.72 д. д (2H, CCH_2 , J 6.0, 11.0), 4.00 д (1H, CHOH , J 11.6), 4.12 д. д (2H, CCH_2 , J 6.6, 11.5), 4.67 д (1H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{O}$, J 5.8), 4.88 д (1H, $\text{CH}^{\text{B}}\text{O}$, J 5.8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.02 (CH_3CH), 19.27 (CH_3CH), 26.91 (CH_3CO), 39.17 (C), 68.44 (CHOH), 72.41 (CCH_2), 72.66 (CCH_2), 94.14 (CH_2O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 160 (2) $[M]^+$, 72 (60), 57 (50), 45 (30), 43 (70), 39 (20), 32 (100).

Физико-химические константы спиртов **2а**, **в** соответствуют литературным данным [11].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мусин Айрат Ильдарович, ORCID: 0000-0002-8662-9680

Раскильдина Гульнара Зинуровна, ORCID: 0000-0001-9770-5434

Якупов Наиль Владиславович, ORCID: 0000-0002-5055-084X

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Уфимского государственного нефтяного технического университета (конкурс лидерских проектов, номинация «Фонд научных исследований»). Структурные исследования проведены в Региональном центре коллективного пользования Агидель Уфимского федерального исследовательского центра РАН в рамках выполнения государственного задания (тема АААА-А19-119022290004-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковенко Е.А., Раскильдина Г.З., Мрясова Л.М., Злотский С.С. // Хим. и технол. орг. веществ. 2019. Т. 3. № 11. С. 4.
2. Genta M.T., Villa C., Mariani E., Loupy A., Petit A., Rizzetto R., Mascarotti A., Morini F., Ferro M. // Int. J. Pharm. 2002. Vol. 231. P. 11.
3. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 1; Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. // Petroleum Chem. 2015. Vol. 55. N 1. P. 1. doi 10.1134/S0965544115010107
4. Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. // Изв. Уфимск. научн. центра РАН. 2019. № 3. С. 5.
5. Валиев В.Ф., Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. // ЖПХ. 2015. Т. 88. Вып. 10. С. 1414; Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. Vol. 88. N 10. P. 1599. doi 10.1134/S1070427215100079
6. Sultanova R.M., Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Zlotskii S.S. // J. Chin Chem. Soc. 2020. P. 1. doi 10.1002/jccs.201900401
7. Lesnikova E.T., Zlotskii S.S., Rakhmankulov D.L. // Chem. Heterocycl. Compd. 1991. Vol. 27. N 1. P. 30. doi 10.1007/BF00633211
8. Мусин А.И., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С. // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 5. С. 16; Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Rabaev R.U., Daminev R.R., Zlot-

- skii S.S.* // *Fine Chem. Technol.* 2020. Vol. 15. N 5. P. 16. doi 10.32362/2410-6593-2020-15-5-16-25
9. *Акчурун Т.И., Байбулатова Н.З., Докичев В.А.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 2. С. 215; *Akchurin T.I., Baibulatov N.Z., Dokichev V.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 2. P. 195. doi 10.1134/S1070363218020032
10. *Анъок Й., Барток М., Караханов Р.А., Шуйкин Н.И.* // *Усп. хим.* 1969. 38. № 1. С. 72; *Апок I., Bartok M., Karakhanov R.A., Shuikin N.I.* // *Russ. Chem. Rev.* 1969. Vol. 38. N 1. P. 37. doi 10.1070/RC1969v038n01ABEH001723
11. *Zlotskij S.S., Lesnikova E.T., Rachmankulov D.L., Timpe H.-J.* // *Z. Chem.* 1990. 30. N 8. P. 281. doi 10.1002/zfch.19900300804

Pd/C-Catalyzed Hydrogenation of Substituted 5-Acyl-1,3-dioxanes

Yu. G. Borisova^{a,*}, A. I. Musin^b, N. V. Yakupov^a, G. Z. Raskildina^a,
R. R. Daminev^b, and S. S. Zlotskii^a

^a *Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, 450064 Russia*

^b *Ufa State Petroleum Technological University, Sterlitamak, 453118 Russia*

*e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Received June 14, 2021; revised July 10, 2021; accepted July 12, 2021

Hydrogenation of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes in the presence of a Pd/C catalyst leads to the formation of substituted 1,3-dioxane alcohols as the only reaction products. The effect of a number of factors (temperature, rate of hydrogen and substrate supply) on the conversion of the ketone and the selectivity of the formation of alcohol was investigated.

Keywords: 5-acyl-1,3-dioxane, Pd/C catalyst, ketones, hydrogenation