

УДК 544.47:547.8

А. Ю. Сидоренко, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., зав. лаб.

Т. В. Халимонюк мл. науч. сотр.,

Агабеков В. Е., д-р хим. наук, зав. отделом
(ИХНМ НАН Беларуси, Минск);

И. В. Ильина, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,

Н. С. Ли-Жуланов, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,

К. П. Волчо, д-р хим. наук, гл. науч. сотр.,

Н. Ф. Салахутдинов, д-р хим. наук, зав. отделом,
(НПОХ СО РАН, Новосибирск, РФ),

Д. Ю. Мурзин, д-р хим. наук, зав. лаб.

(Abo Akademi, Турку, Финляндия)

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФРАГМЕНТОМ 1,8-ЦИНЕОЛА ИЗ А-ПИНЕНА

Недавно нами предложен [1] оригинальный подход к переработке α -пинена в новый терпеноид 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен путем его конденсации с ФА с использованием каталитической системы H_3PO_4 -AcOH (рис. 1).

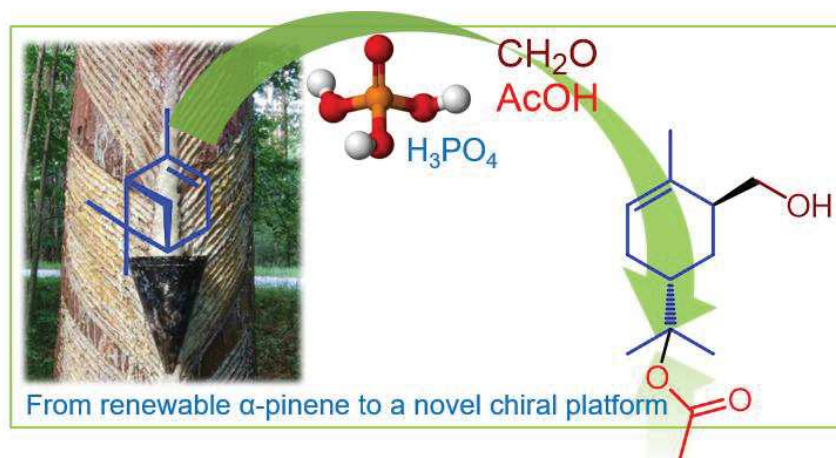


Рисунок 1 – Схема каталитического синтеза 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонена из (-)- α -пинена [1] (CC BY 4.0)

Известно, что соединения, содержащие фрагмент непредельного спирта, способны конденсироваться с альдегидами по реакции Принса с формированием тетрагидропиранового цикла [2]. Таким образом, 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен может быть использован для получения соединений с тетрагидропирановой структурой. С другой стороны, этот терпеноид является гидроксиметильным производным α -терпинеола и в условиях катализа кислотами α -терпинеол подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием смеси

1,4- и 1,8-цинеолов [3].

Цинеол это соединение, которое выделяют из эвкалипта и используют в традиционной медицине, поскольку оно обладает противовоспалительной, антиоксидантной, противомикробной и анальгетической активностью [4]. Исходя из структуры 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонена можно полагать, что он способен (i) вступать в реакцию Принса с образованием тетрагидропиранового цикла, а также (ii) подвергаться внутримолекулярной циклизации, в результате чего могут образовываться соединения со структурой цинеола.

Можно полагать, что замена ацетоксигруппы в 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонена на гидроксил повысит селективность реакции по продуктам со структурой цинеола, поскольку эта группа менее склонна к отщеплению. Поэтому был синтезирован 8-гидрокси-6-гидроксиметиллимонен, который является кристаллическим и более устойчивым, чем исходный 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен.

Настоящая работа посвящена созданию эффективных каталитических систем на основе слоистых алюмосиликатов для синтеза гетероциклических соединений, содержащих фрагменты цинеола, на примере модельной реакции 8-гидрокси-6-гидроксиметиллимонена (диола) с тиофен-2-карбальдегидом.

Галлуазитовые нанотрубки (месторождение Dragon Mine, США) были обработаны (i) соляной кислотой [1] и (ii) раствором пираньи [5] и обозначались как HNT-HCl и HNT-Pir, соответственно. Коммерческие алюмосиликаты марок К-10 и К-30, представляющие собой кислотно-модифицированные природные монтмориллониты (Германия), использовали без дополнительной химической обработки. Все твердые катализаторы перед исследованием измельчали и фракционировали до размеров менее 100 мкм.

Для проведения реакции в трехгорлую колбу вносили аналогичное количество реагентов, 0,1 г тридекана и 10 мл хлористого метилена. После установления температуры 25°C добавляли 0,64 г твердого предварительно высушенного (50 – 350°C, 2,0 ч) катализатора, (1,0 экв. в случае гомогенного) и начинали перемешивание используя магнитную мешалку (300 об/мин). Периодически отбирали пробы реакционной смеси для анализа методом ГЖХ.

Продуктами реакции 8-гидрокси-6-гидроксиметиллимонена (диола) **1**, с тиофен-2-карбальдегидом **2** на монтмориллоните К-10 являются гетероциклические соединения, содержащие фрагменты 1,4- (**3**) и 1,8-цинеола (**4**), а также диол **5** и продукт внутримолекулярной циклизации **6** (рис. 2, табл. 1). В присутствии монтмориллонита К-10, высушенного при 50°C, конверсия диола **1** за 20 ч реакции составляла

только 53,0%, со сравнительно невысокой селективностью по продуктам **3** и **4** (26,3–27,3%), а также **5** (16,8%, табл. 3).

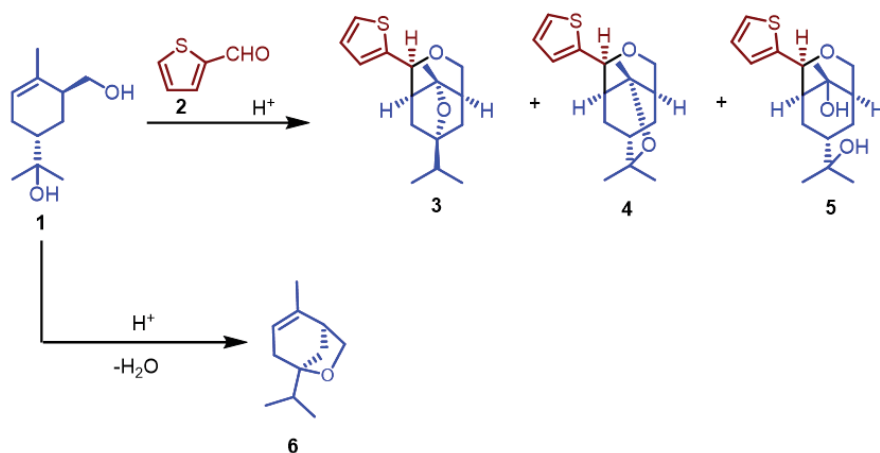


Рисунок 2 – Продукты каталитической реакции диола **1** с тиофен-карбальдегидом

Увеличение температуры обработки катализатора приводило к росту степени превращения сырья, а также селективности по продукту с фрагментом 1,8-цинеола **4** (до 67,2%), а наибольшее ее значения по соединению **3** (42,8%) наблюдалось на катализаторе, высушенном при 105°C (табл. 3).

Таблица 1 – Продукты реакции диола **1** с тиофен-2-карбальдегидом при 25°C без растворителя на монтмориллоните К-10* за 20 ч

Температура сушки К-10, °C	Конверсия диола 1 , мол. %	Селективность, мол. %			
		3	4	5	6
50	53,0	26,3	27,3	16,8	4,3
105	85,0	42,8	37,2	3,7	1,5
150	98,0	23,1	67,2	0,1	2,7
200	96,0	28,0	62,9	0,1	2,2

*Сушка в течение 2,0 ч перед проведением реакции

Отметим, что с ростом степени превращения **1** избирательность по продуктам со структурой 1,4- (**3**) и 1,8-цинеола (**4**) увеличивается, а для диола **5** – уменьшается. Это свидетельствует о том, что продукт **5** является промежуточным в исследуемом процессе. Действительно, при перемешивании **5** в присутствии К-10 и хлористого метилена практически полная конверсия этого соединения наблюдалась в течение 180 мин с селективностью по продуктам **3** и **4** равной 95,0 и 2,0%, соответственно (рис. 3). Исходя из этого можно предположить, что образование соединения со структурой 1,4-цинеола **3** происходит, главным образом, из диола **5** как промежуточного продукта.

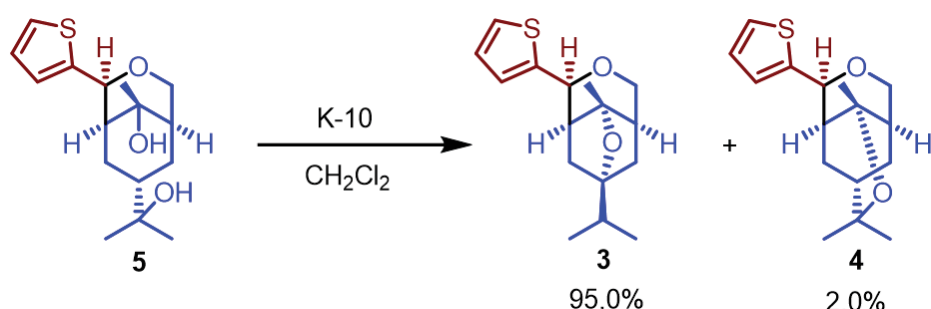


Рисунок 3 – Реакция диола 5 на монтмориллоните K-10 в хлористом метиле

Все исследованные гетерогенные катализаторы за исключением исходного галлуазита проявляли активность в реакции диола **1** с тиофен-2-карбальдегидом **2** в хлористом метиле. При этом наибольшая начальная скорость (W_0) расходования соединения **1** наблюдалась на HNT, обработанных раствором пираны (HNT-Pir, табл. 2). При конверсии **1** равной 50,0% селективность по продукту с фрагментом 1,8-цинеола **4** была значительно выше, чем без растворителя, достигая 77,0% в случае K-10. Соединение **3** с фрагментом 1,4-цинеола, а также терпеноиды **5** и **6**, на модифицированных глинах образовывались в количествах не более 8,0% (табл. 2).

Таблица 2 – Начальная скорость и продукты реакции диола* с тиофен-2-карбальдегидом при 25°C в хлористом метиле на алюмосиликатных катализаторах

Катализатор**	Кислот- ность, мкмоль/г	W ₀ , ммоль/ г·мин	Время, мин	Селективность, мол. %			
				3	4	5	6
HNT	34,0	Взаимодействие не происходит					
HNT-Pir	59,0	0,027	90	3,9	69,5	2,8	4,8
HNT-HCl	45,0	0,009	180	2,3	72,1	8,0	2,5
K-10	104,0	0,011	100	1,4	77,0	4,0	3,2
K-30	100,0	0,011	120	1,4	75,8	5,0	3,0
Amberlyst-15***	-	-	120	18,3	10,4	0	46,3

При конверсии *50,0 и ***100%; **Высушены 2,0 ч при 105°C

Таким образом, кислотно-модифицированные слоистые алюмосиликаты со слабой и умеренной кислотностью (45,0–104,0 мкмоль/г, табл. 4) эффективно катализируют образование продукта **4** со структурой цинеола. При этом наибольшая селективность по **4** (77,0%) наблюдалась на монтмориллоните K-10 с концентрацией к.ц. 104,0 мкмоль/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Catalytic condensation of α -pinene with formaldehyde [A.Yu. Sidorenko et al] // J. Catal., 2024, Vol. 430, 115306.
2. Upgrading biomass to high-added value chemicals: synthesis of

terpenes-based compounds using catalytic green chemical pathways, [J.E. Sánchez-Velandia et al.] // *Catal. Rev.*, 1–126. <https://doi.org/10.1080/01614940.2024.2329553>.

3. Synthesis of 1,8-cineole and 1,4-cineole by isomerization of α -terpineol catalyzed by heteropoly acid [E.J. Leão Lana et al] // *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2006, Vol. 259, P. 99–102.

4. 1,8-Cineole (eucalyptol): A versatile phytochemical with therapeutic applications across multiple diseases [C.C. Hoch et al] // *Biomed. pharmacother.*, 2023, Vol. 167, 115467.

5. Preparation, acid modification and catalytic activity of kaolinite nanotubes in α -pinene oxide isomerization [A.Yu. Sidorenko et al] // *RSC Adv.*, 2024, Vol. 14, P. 25079–25092. <https://doi.org/10.1039/D4RA03777D>.

УДК 676.2.014.2

Е. П. Шишаков, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.,

С. А. Гордейко, канд. техн. наук, доц.,

И. В. Николайчик, канд. техн. наук, ст. препод.

(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВИДЫ ВЛАПРОЧНЫХ ДОБАВОК В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ

Бумага и изделия из бумаги широко вошли в современный мир. По сравнению с полимерными изделиями бумажные изделия имеют ряд преимуществ: они экологически безопасны, имеют малую плотность, могут многократно перерабатываться без значительной потери потребительских свойств. Одной из особенностей бумажных изделий является то, что под действием воды изделия набухают – теряют прочность и распадаются на отдельные фрагменты (фибриллы). Эта особенность имеет безусловное преимущество при переработке использованных изделий. В тоже время это свойство является серьезным недостатком в ряде отраслей промышленности. Этикеточная бумага, бумага для ламинирования, фотобумага, бумага для упаковки пищевых продуктов, табака, чая и ряда других продуктов должна иметь постоянную или временную прочность во влажном состоянии.

В качестве характеристики устойчивости бумаги к воде используют показатель влагопрочность: отношение разрушающего усилия во влажном состоянии к разрушающему усилию в сухом состоянии, выраженное в процентах.

Для повышения прочности бумаги во влажном состоянии используются различные синтетические и модифицированные природ-