

## Изомеризация эпоксида $\alpha$ -пинена в присутствии кислотного-модифицированных глин

А. Ю. Сидоренко<sup>1</sup>, А. В. Кравцова<sup>1</sup>, А. Ахо<sup>2</sup>, Д. Ю. Мурзин<sup>2</sup>, В. Е. Агабеков<sup>1</sup>

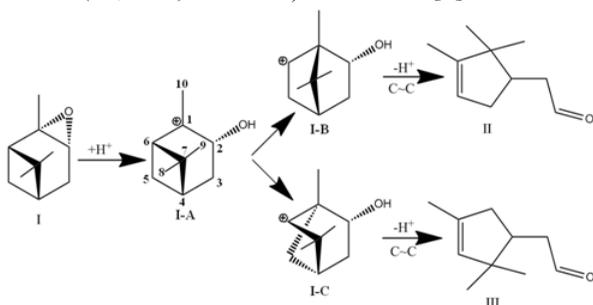
<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
e-mail: camphene@gmail.com

<sup>2</sup>Университет Abo Akademi, Турку, Финляндия

Одним из продуктов глубокой химической переработки скипидара является эпоксид  $\alpha$ -пинена (эпоксипинан). В процессе его изомеризации в присутствии галогенидов цинка образуется камфоленовый альдегид, широко используемый в синтезе соединений с запахом сандалового дерева. В присутствии других катализаторов из эпоксипинана можно получить другие ценные продукты (карвеол, пинокарвеол, пинол и др) [1].

Нами впервые было проведено систематическое исследование изомеризации эпоксида  $\alpha$ -пинена на кислотном-модифицированных глинах [2]. Реакцию проводили при температурах 30 и 50 °С в присутствии коммерческих монтмориллонитов К-10 и К-30 (Германия), кислотном-модифицированной иллитовой глины L-1 (месторождение «Лукомль-1», Беларусь) и синтетического алюмосиликата AS-36 (Россия), используя циклогексан как растворитель [2].

Основными продуктами реакции при 99,9 % конверсии эпоксида  $\alpha$ -пинена I в присутствии предварительно высушенных при 150 °С катализаторов являются камфоленовый II (40,1–50,2 масс. %) и *изо*-камфоленовый III (12,7–28,0 масс. %) альдегиды [2].



Выход соединения II (около 40,0 масс. %) практически не зависит от концентрации кислотных центров на поверхности глин, увеличиваясь до 50,2 масс. % в присутствии наиболее кислотного AS-36. При этом содержание изомера III линейно уменьшается с ростом концентрации кислотных центров в катализаторе (рис. 1, а). Суммарное количество альдегидов в реакционной смеси увеличивается от 62,7 до 68,1 масс. % при росте отношения количества кислотных центров Льюиса (L) и Бренстеда (B) от 0,9 до 2,9 (рис. 1, б).

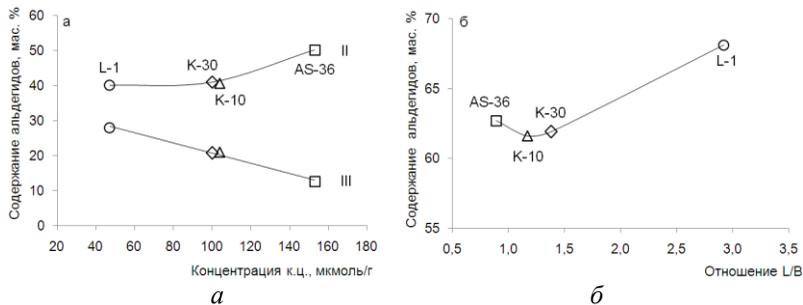


Рис. 1. Зависимость содержания альдегидов от концентрации кислотных центров на поверхности катализатора (*a*) и отношения L/B (*б*)

Селективность изомеризации эпоксида  $\alpha$ -пинена (при конверсии 99,9 %) зависит от температуры сушки ( $T_d$ ) катализатора [2]. Так, при увеличении  $T_d$  от 50 до 350 °С содержание *изо*-камфоленового альдегида уменьшается от 33,4 до 22,0 масс. %, акамфоленового альдегида – увеличивается от 34,3 до 44,0 масс. %.

Наибольшее количество *изо*-камфоленового альдегида (33,4 масс. %) образуется на иллитовой глине L-1, которая обладает наименьшей кислотностью (47,0 мкмоль/г) и отношением L/B равным 2,9. На поверхности глины, высушенной при 50 °С находятся молекулы воды, которые при взаимодействии с поверхностью подвергаются поляризации и проявляют свойства слабых кислотных центров Бренстеда. Такие центры обуславливают превращение эпоксида  $\alpha$ -пинена в соединение III [2]. При этом выход II увеличивается с ростом кислотности катализатора (рис. 1, *a*).

Отметим, что образование относительно высокого количества *изо*-камфоленового альдегида III не характерно для других типов исследованных ранее катализаторов [2]. Камфоленовый альдегид широко используется в синтезе душистых веществ, тогда как возможность синтеза производных на основе III практически не изучена. Поэтому иллитовая глина представляет практический интерес для синтеза *изо*-камфоленового альдегида.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «ХТиМ», подпрограмма «Лесохимия», проект 4.1.2.

### Список литературы

1. M. Golets, S. Ajaikumar, J. P. Mikkola. Chem. Rev. Vol. (2015) 115 : 3141.
2. A. Yu. Sidorenko, A. V. Kravtsova, A. Aho [et al.]. Mol. Cat. (2018). Accepted Manuscript.