

И.А. Лукоянов¹, С.А. Приходько², Н.Ю. Адонин²,
В.Н. Панченко^{1,2}, М.Н. Тимофеева^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

Влияние кислотности ионных жидкостей бренстедовского типа на скорость реакции ацетализации глицерина с ацетоном

Представлены результаты исследования кислотных и каталитических свойств ионных жидкостей бренстедовского типа имидазольного ряда $A[HSO_4]$, $A[CF_3SO_3]$, $A[CH_3SO_3]$ и $A[CH_3COO]$ в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном. С использованием кондуктометрического метода рассчитаны термодинамические показатели кислотности (pK_a). Показано, что скорость реакции коррелирует с показателем кислотности ионной жидкости. Продемонстрирована возможность многократного использования $A[HSO_4]$ в качестве катализатора.

Ключевые слова: ионные жидкости бренстедовского типа; константы кислотной диссоциации; ацетализация; глицерин; ацетон.

В последние годы в связи с широкой доступностью глицерина (I), являющегося побочным продуктом производства биодизеля (10% от его общего производства), и его низкой стоимостью значительное внимание уделяется развитию процессов с его использованием в качестве строительного блока. Одним из таких перспективных направлений является синтез пяти- (II) и шестичленных ацеталей (III) на основе глицерина (рис. 1). Эти соединения широко востребованы в производстве полимеров, фармацевтической и косметической промышленности и других отраслях.

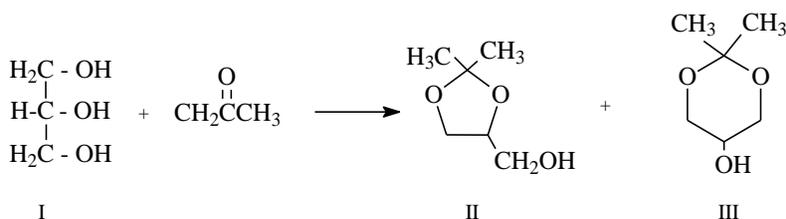


Рис. 1. Реакция конденсации глицерина с ацетоном

В литературе в качестве катализаторов предложено использовать *p*-толуолсульфокислоту, катиониты КУ-2-8 и Амберлист-15 [1]. Однако эти системы имеют недостатки, связанные с регенерацией и низкой ста-

бильностью катализаторов, поэтому поиск новых каталитических систем является важной задачей.

Решением данной проблемы может быть применение систем на основе ионных жидкостей (ИЖ). Легкость отделения, обусловленная их низкой растворимостью во многих органических средах, обеспечивает возможность их многократного использования. В последние 15 лет значительное внимание уделяется синтезу и исследованию кислотно-каталитических свойств ИЖ бренстедовского типа, которые в своем составе имеют ион водорода (H^+), чаще всего в кислых функциональных группах, например $[HSO_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CH_3SO_3]^-$ [2, 3]. Изменяя природу катиона или аниона, можно варьировать в широких пределах их кислотные свойства и таким образом управлять как скоростью, так и селективностью процесса [Там же]. Для оценки силы кислотного центра в этих соединениях чаще всего используют индикаторный метод, основанный на измерении спектрофотометрически протонированных и непротонированных форм индикаторов в растворе [2–4]. Однако применение результатов этого метода для объяснения каталитических свойств ИЖ требует наличия данных для большого количества концентраций растворов. Кроме того, необходимо учитывать специфическое взаимодействие между катионом или анионом и индикатором, используемым для анализа кислотности раствора. В данной работе для оценки силы кислотного центра ИЖ бренстедовского типа имидазольного ряда $A[HSO_4]$, $A[CF_3SO_3]$, $A[CH_3SO_3]$ и $A[CH_3COO]$ и его влияния на каталитические свойства в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном (см. рис. 1) нами предложено использовать термодинамические показатели кислотности (pK_a).

Экспериментальная часть

В работе использовали глицерин (99,5%, Sigma-Aldrich), ацетон (99,5%, Sigma-Aldrich), ацетонитрил ч.д.а, окись пропилена (Sigma-Aldrich), метанол (Acros Organics), H_2SO_4 (98%, о.с.ч.).

ИЖ бренстедовского типа были получены по адаптированной методике, описанной в работе [5]. ИЖ синтезирована добавлением к цвиттер-иону, полученному из 1-метилимидазола и 1,4-бутансультона при 80–90°C, эквимолярного количества соответствующей кислоты. Структуры и обозначения ИЖ приведены в табл. 1.

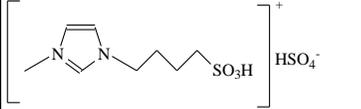
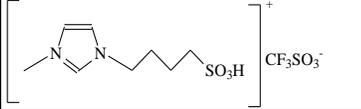
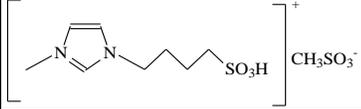
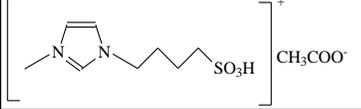
Электропроводность ацетоновых растворов ИЖ была измерена при 25°C в области концентраций $7,5 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Измерения проводились в стеклянной ячейке с платиновыми электродами, размер которых ($1 \times 0,1$) см². Константа электрохимической ячейки ($k = 0,5636$) была определена с использованием стандартных растворов KCl по методике, описанной в работе [6].

Реакция конденсации глицерина с ацетоном проводилась в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником, при 55°C. В реактор загружалось 0,52 ммоль катализатора,

21,7 ммоль глицерина, 43,6 ммоль ацетона и 0,16 ммоль октадекана. Для анализа состава реакционной смеси через определенные интервалы времени отбирался 1 мл реакционной массы, продукты реакции экстрагировались смесью, состоящей из 5 мл этилацетата, 0,5 мл воды и 0,1 г гидрокарбоната натрия. Эфирный слой отделялся, и растворенная вода удалялась при добавлении сульфата натрия.

Таблица 1

Структуры ИЖ брэнстедовского типа, значения их предельной молярной электропроводности (λ_0), и констант диссоциации (pK_a) в растворе ацетона

	Обозначение	λ_0	pK_a	PA_{HA}^* (кДж/моль)
	A[HSO ₄]	67,4	5,12	1307 ± 21
	A[CF ₃ SO ₃]	109,3	5,07	1278 ± 9
	A[CH ₃ SO ₃]	48,2	5,77	1393 ± 9
	A[CH ₃ COO]	41,1	6,40	1459 ± 8
HCl	–	–	4,0 [7]	1395 ± 1
HNO ₃	–	–	3,6 [Там же]	1358 ± 1
CF ₃ SO ₃ H	–	–	2,7 [Там же]	1278 ± 9

* PA_{HA} – протонное сродство аниона сопряженной кислоты [8].

Полученный раствор анализировался методом ГЖХ. Хроматографический анализ проводился на хроматографе Agilent 7820 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка HP-5 25 м).

Результаты и их обсуждение

Исследование кислотных свойств ИЖ брэнстедовского типа

Кондуктометрические измерения проводились в растворе ацетона с содержанием воды < 0,01 мас. %. Молярная электропроводность разбавленных растворов (λ) рассчитывалась по формуле:

$$\lambda = \frac{1000(\chi - \chi_0)}{C} \quad (1)$$

где λ – эквивалентная электропроводность раствора 1-1 электролита (Ом⁻¹·см²·г-экв⁻¹), χ – удельная электропроводность раствора 1-1 электро-

лита ($\text{Ом}\cdot\text{см}^{-1}$), χ_0 – удельная электропроводность растворителя (для ацетона $1\cdot 10^{-7}$ $\text{Ом}\cdot\text{см}^{-1}$), C – молярная концентрация вещества (моль/л).

Значения λ (рис. 2) были получены с помощью уравнения Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}, \quad (2)$$

где λ_0 – предельная молярная электрическая проводимость, т.е. электрическая проводимость при бесконечном разведении ($\lambda \rightarrow \lambda_0$ при $C \rightarrow 0$), A – эмпирическая константа, зависящая от природы растворителя. Рассчитанные значения λ_0 приведены в табл. 1.

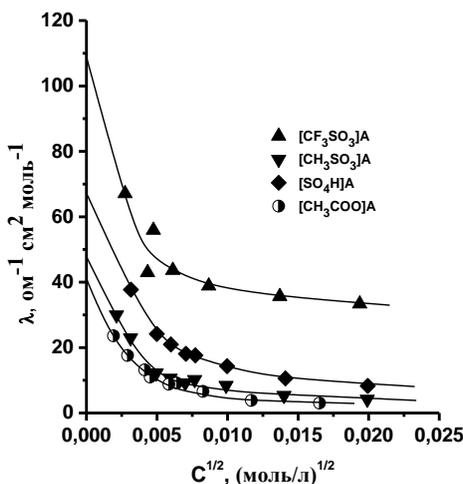


Рис. 2. Корреляция $C^{1/2}-\lambda$ для растворов ИЖ бренстедовского типа в ацетоне при 25°C

Для расчета константы диссоциации был использован графический метод. Уравнение

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - C}, \quad (3)$$

где $\alpha = \lambda/\lambda_0$, преобразовано в уравнение

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{\lambda \cdot C}{\lambda_0^2 \cdot K_d}. \quad (4)$$

Прямая линия, полученная в координатах $1/\lambda-\lambda C$, отсекает отрезок на оси ординат, равный $1/\lambda_0$, а тангенс угла наклона прямой равен $\frac{1}{\lambda_0^2 \cdot K_d}$. Корреляции в координатах $1/\lambda-\lambda C$ приведены на рис. 3.

Определенные данным методом значения показателей кислотности (pK_a) приведены в табл. 1. Для сравнения показаны значения pK_a для минеральных кислот, таких как HCl , HNO_3 и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Представленные данные указывают на то, что кислые ИЖ слабее этих кислот, что, вероятно, можно объяснить влиянием имидазольного фрагмента на подвижность протона.

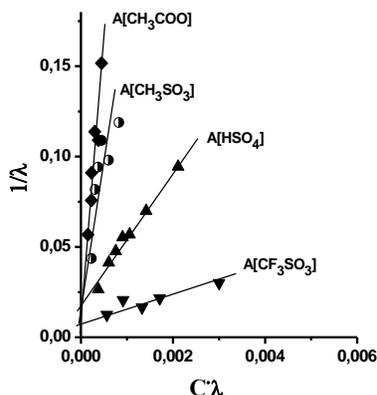


Рис. 3. Корреляция $1/\lambda - \lambda C$ для растворов ИЖ брэнстедовского типа в ацетоне при 25°C

Согласно полученным данным, сила кислоты ИЖ зависит от типа аниона и снижается в ряду:



В целом этот ряд согласуется с изменением величины протонного сродства сопряженной кислоты (РА), то есть с силой аниона. Данную корреляцию можно объяснить в рамках электростатической теории. Рассматривая анион как сферу, имеющую отрицательный заряд, равный основности аниона, нетрудно заметить, что уменьшение количества атомов кислорода в анионе приводит к увеличению плотности заряда на атоме кислорода и, соответственно, к уменьшению значения константы диссоциации кислоты.

Исследование каталитических свойств ИЖ брэнстедовского типа

Каталитические свойства ИЖ брэнстедовского типа были исследованы в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном (см. рис. 1) при 55°C и мольном соотношении ацетон/глицерин, равном 2:0. Основные результаты показаны в табл. 2.

Таблица 2

Каталитические свойства ИЖ в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном*

Время, мин	Конверсия (I)** , %	Селективность, %	
		(II)**	(III)**
60	38,3	97,9	2,1
180	88,6	98,7	1,3
240	100	98,2	1,8
60	30,7	98,0	2,0
180	70,6	97,9	2,1
60	23,7	97,8	2,2
180	52,1	98,7	1,3
60	20,3	97,7	2,3
180	43,5	98,2	1,8

* Условия эксперимента: 21,7 ммоль глицерина, 43,6 ммоль ацетона, 0,52 ммоль катализатора, 0,16 ммоль октадекана, 55 °С.

** Обозначение см. на рис. 1.

Согласно полученным данным, основным продуктом реакции является пятичленный золькеталь (4-гидроксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксолан) (II, см. рис. 1) с селективностью 97,7–98,7%. Селективность по шестичленному ацеталю (2,2-диметил-1,3-диоксанол-5) (III, см. рис. 1) не превышает 2,3%, что характерно для бренстедовских кислот.

Как видно из представленных результатов (см. табл. 2), скорость реакции и, соответственно, выход (II) зависят от типа аниона, входящего в состав ИЖ, и снижаются в ряду:



Этот ряд объясняется изменением величин pK_a , рассчитанных по данным кондуктометрических измерений (рис. 4). Выход (II) возрастает с увеличением силы кислотного центра ИЖ бренстедовского типа. Наблюдаемая корреляция согласуется с механизмом реакции в присутствии бренстедовских кислот, согласно которому в присутствии бренстедовских кислот продукты (II) и (III) образуются в результате трансформации короткоживущего карбокатиона, возникающего благодаря активации карбонильной группы на бренстедовском кислотном центре.

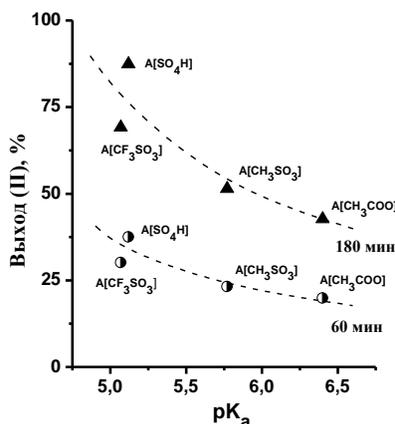


Рис. 4. Влияние силы ИЖ (pK_a) на выход (II) в реакции циклоконденсации глицерина (I) с ацетоном

На примере наиболее активной системы $A[HSO_4]$ изучена возможность многократного использования ИЖ. Циклические испытания проводили при мольном соотношении ацетон/глицерин = 4,1/0,8 мол. % в присутствии катализатора и 0,25 мол. % октадекана, в течение 240 мин при 55°C. После каждого каталитического цикла продукты реакции выделяли экстракцией этилацетатом, а $A[HSO_4]$ сушили под вакуумом при 110°C в течение 2 ч и использовали в следующем цикле. Экспериментальные данные указывают на то, что каталитические свойства $A[HSO_4]$ не изменяются существенно в течение 3 циклов (рис. 5). Выход (II) в 1-м, 2-м, 3-м циклах был 98,2, 97,9 и 97,5% соответственно.

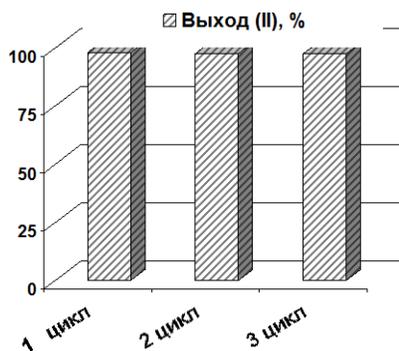


Рис. 5. Изменение выхода (II) в циклических испытаниях каталитических свойств $A[HSO_4]$ в реакции циклоконденсации глицерина (I) с ацетоном

Заключение

В работе представлены результаты измерения электропроводности кислот ИЖ имидазолиевого ряда состава $A[HSO_4]$, $A[CF_3SO_3]$, $A[CH_3SO_3]$ и $A[CH_3COO]$, термодинамические показатели кислотности (pK_a), рассчитанные по кондуктометрическим данным. Установлено, что величина pK_a зависит от типа аниона и снижается в ряду $A[HSO_4] \sim A[CF_3SO_3] > A[CH_3SO_3] > A[CH_3COO]$.

Каталитические свойства ИЖ исследованы в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном. Согласно полученным данным, основным продуктом реакции является пятичленный золькеталь (II) с селективностью 97,7–98,7%, скорость реакции и выход (II) коррелируют с порядком изменения силы кислоты (pK_a). Показана возможность многократного использования $A[HSO_4]$ в качестве катализатора. В течение трех циклов в присутствии $A[HSO_4]$ выход (II) существенно не изменялся и составлял 97,5–98,2%.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710082-8).

Литература

1. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 1, № 55. С. 3–24.
2. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: Properties and applications // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 206–237.
3. Amarasekara A.S. Acidic ionic liquids // Chem. Rev. 2016. V. 116, № 10. P. 6133–6183.
4. Xing H.; Wang T.; Zhou Z.; Dai Y. The sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations: acidities and their acidity–catalytic activity relationships // J. Mol. Catal., A: Chem. 2007. V. 264, № 1. P. 53–59.
5. Gui J., Cong X., Liu D., Zhang X., Hu Z. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification // Catal. Commun. 2004. V. 5, № 9. P. 473–477.

6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.И. Пономаревой. Л. : Химия, 1963. 231 с.
7. Timofeeva M.N. Acid catalysis by heteropoly acids // Appl. Catal., A: Gen. 2003. V. 256, № 1. P. 19–35.
8. Johnson K.E., Pagni R.M., Bartmess J. Brønsted acids in ionic liquids: fundamentals, organic reactions, and comparisons // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. 2007. V. 138, № 11. P. 1077–1101.

Информация об авторах:

Лукоянов Иван Андреевич, студент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: ivan_lukoyanov95@mail.ru

Приходько Сергей Александрович, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Института катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: spri@catalysis.ru

Панченко Валентина Николаевна, канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа СО РАН; доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: panchenko@catalysis.ru

Адонин Николай Юрьевич, д-р хим. наук, заведующий лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: adonin@catalysis.ru

Тимофеева Мария Николаевна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института катализа СО РАН; профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 10, 27-35. DOI: 10.17223/24135542/10/2

**A. Lukoyanon¹, S.A. Prikhodko², N.Y. Adonin²,
V.N. Panchenko^{1, 2}, M.N. Timofeeva^{1, 2}**

¹ *Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)*

² *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)*

**Effect of acidity of Bronsted acidic ionic liquids
on reaction between glycerol and acetone**

Bronsted acidic ionic liquids (BAILs) with an imidazole cation (A), such as A[HSO₄], A[CF₃SO₃], A[CH₃SO₃], and A[CH₃COO], were synthesized. The acid properties of BAILs in acetone were studied by the conductometric method. The dissociation constants (pK_a) were calculated from electrical conductivity data. It was found that the acidic strength of BAILs in acetone decreases in the following order: A[HSO₄] ~ A[CF₃SO₃] > A[CH₃SO₃] > A[CH₃COO]. This trend is in agreement with the proton affinity of conjugate acid and electrostatic theory.

Catalytic properties of BAILs were investigated in the reaction between glycerol and acetone. This reaction can be of interest because of glycerol transformation to biodiesel additives, for example, five-membered solketal (2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4-methanol, (II)), which improves the cold properties and lowers viscosity in biodiesel formulation. The catalytic properties of BAILs were investigated at 55°C at an acetone/glycerol molar ratio of 2.0 and an amount of BAIL of 0.8 mol.%. It was found that in the presence of BAILs, the main product was (II) with 97.7–98.7% selectivity. Selectivity towards six-membered acetal (2,2-dimethyl-dioxane-5-ol) was insignificant, which is typical for Bronsted acids.

Analysis of acidic and catalytic properties of BAILs indicates that Bronsted acidity is a key factor for the adjustment of the reaction rate. The reaction rate and yield of (II) decrease with decreasing pK_a. The high reaction rate and yield of (II) are

achieved in the presence of $A[HSO_4]$ with high Bronsted acidity (pK_a). This trend is in agreement with the reaction mechanism, which is based on the transformation of a short-lived cation formed by the activation of the oxygen atom of the carbonyl group of acetone on Bronsted active site of catalyst.

Stability of $A[HSO_4]$ catalyst in the reaction mixture was investigated by a recycling test at an acetone/glycerol molar ratio of 4.1 and an $A[HSO_4]$ amount of 0.8 mol.%, at 55 °C for 240 min. After each catalytic cycle, $A[HSO_4]$ was separated from the reaction mixture by extraction of products by ethyl acetate. $A[HSO_4]$ was desiccated under vacuum at 110 °C for 2 h. It was demonstrated that $A[HSO_4]$ can be used repeatedly without significant loss in catalytic activity during at least three catalytic cycles. The yields of (II) in cycles after 240 min of reaction were 98.2, 97.9, and 97.5%, respectively.

Keywords: Bronsted acidic ionic liquids; dissociation constants; acetylation; glycerol; acetone.

References:

1. Maksimov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and Acetals, Promising Petrochemicals from Renewable Sources. *J. Petroleum Chemistry*. 2015;55(1):3–24. (In Russian)
2. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chem. Rev.* 2008;108:206–237.
3. Amarasekara A.S. Acidic ionic liquids. *Chem. Rev.* 2016;116(10):6133–6183.
4. Xing H., Wang T., Zhou Z., Dai Y. The sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations: acidities and their acidity-catalytic activity relationships. *J. Mol. Catal., A: Chem.* 2007;264(1):53–59.
5. Gui J., Cong X., Liu D., Zhang X., Hu Z. Novel Bronsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification. *Catal. Commun.* 2004;5(9):473–477.
6. Handbook of physicochemical values / ed. A.A. Ravdelya, A.I. Ponomareva. L.: Chemistry, 1963. 231 p. (In Russian)
7. Timofeeva M.N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Appl. Catal., A: Gen.* 2003;256(1):19–35.
8. Johnson K.E., Pagni R.M., Bartmess J. Bronsted acids in ionic liquids: fundamentals, organic reactions, and comparisons. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*. 2007;138(11):1077–1101.

Information about the authors:

Lukoyanov Ivan A., Student, Department of Ecological Problems of Technosphere Safety, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: ivan1lukoyanov95@mail.ru

Timofeeva Maria N., Doctor of Chemical Sciences, Leading Research Fellow, Borekov Institute of Catalysis SB RAS; Professor, Department of Ecological Problems of Technosphere Safety, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

Panchenko Valentina N., Associate Professor, Department of Ecological Problems of Technosphere Safety, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: panchenko@catalysis.ru

Adonin Nikolay Yu., Doctor of Chemical Sciences, Head, Laboratory of Catalytic Processes for Elementoorganic Synthesis, Borekov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: adonin@catalysis.ru

Prikhodko Sergey A., Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Borekov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: spri@catalysis.ru