

## ТАНДЕМНЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ АЦЕТОН—ИЗОПРОПАНОЛ НА КАТАЛИЗАТОРЕ $MgSnO_3$ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**А.Р. Саварец** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1166-8036. Эл. почта: alekesander.savaretz@yandex.ru (*для переписки*)

**Т.В. Богдан** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1078-1141. Эл. почта: chemist2014@yandex.ru

**А.Е. Коклин** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1304-2408. Эл. почта: koklin@ioc.ac.ru

**Н.В. Машенко** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. Эл. почта: mnv2405@yandex.ru

**В.И. Богдан** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-9716-1748. Эл. почта: bogdan@ioc.ac.ru

© 2022 г. Поступила в редакцию 27.09.2022 г. Прошла рецензирование 13.10.2022 г.  
Принята к публикации 13.10.2022 г.

Представлены результаты исследования тандемных реакций — альдольно-кетоновой конденсации и гидрирования по механизму гидридного переноса в смеси ацетон—изопропанол на катализаторе  $MgSnO_3$  при 300—400 °С и 12,0 МПа. При этих условиях смесь субстратов и продуктов реакции находится в сверхкритическом состоянии. Рассмотрены зависимости от температуры степени превращения реагентов (ацетона и изопропанола) и селективности по продуктам конденсации и гидрирования. Установлено, что гидрирование продуктов альдольно-кетоновой конденсации ацетона протекает путем присоединения водорода от молекул изопропанола по С=О-связям изомерных оксидов мезитила и форонов и сопровождается реакциями дегидратации спиртов и изомеризации двойной С=С-связи. Оптимальные условия образования продуктов гидрирования карбонильной группы — 350 °С и соотношение ацетон : изопропанол = 7 : 3. При соотношении ацетон : изопропанол = 1 : 1 в продуктах превращения оксида мезитила преобладают метилпентадиены. Реакция гидрирования протекает также с участием изофоронов — продуктов конденсации трех молекул ацетона.

**Ключевые слова:** тандемные реакции, альдольно-кетоновая конденсация, гидрирование, гидридный перенос, ацетон, изопропанол, сверхкритические условия, катализатор станнат магния, оксид мезитила, оксид изомезитила.

### ВВЕДЕНИЕ

Ацетон широко используется в промышленности в качестве растворителя, а также как сырье для получения диацетонового спирта, оксида мезитила, метилизобутилкетона, изофорона и других продуктов, многие из которых сами

являются исходными в синтезе других веществ [1]. Получение этих соединений протекает через стадию альдольно-кетоновой конденсации ацетона в присутствии различных классов катализаторов. Основные продукты реакции — продукты конденсации двух (оксид мезитила и оксид изомезитила) и трех (форон, изофороны, мезитилен) молекул ацетона. Гидроксиды щелочных (ЩМ) или щелочноземельных металлов (ЩЗМ), а также оксиды ЩЗМ катализируют образование диацетонового спирта [1, 2]. В работе [2] показано, что дегидратация диацетонового спирта происходит в присутствии кислотного катализатора или в случае наличия у катализатора, наряду с основными, кислотных центров.

Реакция альдольно-кетоновой конденсации ацетона считается основно-катализируемой [3], однако некоторые твердокислотные катализаторы также катализируют конденсацию ацетона [4]. Проводя исследования конденсации ацетона ограничиваются, в основном, использованием в качестве катализаторов простых и двойных оксидов *s*- и *d*-металлов, неорганических солей и редко используют смешанные оксиды *s*- и *p*-элементов [1, 5, 6]. Были исследованы также смешанные гидроксиды Mg—Al, Mg—Ga и Ni—Al [7]. Наиболее изучены магнийсодержащие катализаторы.

В большинстве работ реакцию конденсации ацетона проводят в газовой фазе при 250—450 °С. Практическое использование гетерогенных катализаторов сдерживается их быстрой дезактивацией. Основной ее причиной является зауглероживание поверхности и блокирование активных центров [8].

Ранее нами изучена альдольно-кетоновая конденсация ацетона на станнатах магния [9], кальция [10—11], стронция [12] и бария [13], которые являются твердыми смешанными кислотно-основными катализаторами. Основными продуктами конденсации были оксид мезитила, а также изомерный оксид изомезитила, форон,  $\alpha$ - и  $\beta$ -изофороны, мезитилен. Показано, что в сверхкритических условиях (при 300—400 °С и давлении 7,5 МПа и выше) стабильность работы катализаторов существенно выше, по сравнению с газовой фазой [10, 12]. При конденсации ацетона в сверхкритических условиях в реакторе автоклавного типа при 300—500 °С без катализатора основными продуктами были оксиды мезитила, форон, изофороны и мезитилен [14]. С увеличением температуры и давления конверсия ацетона увеличивалась с 27,4 до 80,1 %; при этом выход мезитилена также возрастал с 4,5 до 60 %.

В настоящее время большой интерес в органическом синтезе привлекает возможность региоселективного гидрирования карбонильной группы в присутствии других функциональных групп. Промышленное получение ненасыщенных спиртов при гидрировании водородом соответствующих карбонильных соединений затруднительно, так как преимущественно происходит гидрирование двойной С=C-связи, и лишь затем — карбонильной группы [15]. Альтернативный подход заключается в гидрировании альдегидов или кетонов с использованием переноса водорода от соединения-донора водорода (спирта). В мягких условиях реакция переноса водорода протекает по механизму реакции Меервейна—Понндорфа—Верлея (гидридного переноса) через промежуточный шестичленный цикл как с участием катализатора (оксидов ЩМ и ЩЗМ), так и в его отсутствие [8]. Авторы [14] исследовали газофазное региоселективное гидрирование оксида мезитила (продукта конденсации ацетона) на катализаторе MgO с использованием изопропанола в качестве донора водорода. Основными продуктами были два изомера ненасыщенных

спиртов — 4-метил-3-пентен-2-ол и 4-метил-4-пентен-2-ол, а также метилизобутилкетон. При этом ненасыщенные спирты образуются с необычно высокими выходами для газофазной реакции (40 % при 250 °С).

Представляет интерес проведение реакции переноса водорода на оксид мезитила — продукт конденсации ацетона с целью получения продуктов его гидрирования *in situ* по карбонильной группе. Такой подход по совмещению реакций альдольно-кетоновой конденсации и переноса водорода использован в работе [16], в которой в качестве источника водорода выбран изопропанол. В работах [17, 18] показано, что вторичные спирты в некоторых каталитических процессах значительно более эффективны в качестве доноров водорода по сравнению с первичными.

В настоящей работе исследованы тандемные реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона и гидрирования изопропанолом продуктов его конденсации. В качестве катализатора использован станнат магния. Проведение реакций в сверхкритических условиях при 300—400 °С и 12,0 МПа обеспечило отсутствие дезактивации катализатора продуктами глубокой конденсации ацетона в ходе всех экспериментов. Изучено влияние температуры и соотношения ацетон:изопропанол на степень превращения ацетона и селективность по продуктам реакции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор — станнат магния  $MgSnO_3$  — был приготовлен в две стадии в соответствии со следующими уравнениями реакций:



На первой стадии к эквимольному раствору солей  $Mg(NO_3)_2$  и  $SnCl_4$  добавляли по каплям раствор  $NaOH$ . Полученный осадок  $MgSn(OH)_6$  выдерживали 24 ч, несколько раз промывали ресуспендированием в воде, сушили на воздухе при 120 °С и прокаливали при 750 °С. Подробно методика получения катализатора станната магния и его характеристики методами РФА, ТГ, БЭТ, СЭМ и ПЭМ приведены в работе [9].

Реакцию проводили при 300, 350 и 400 °С и 12,0 МПа в трубчатом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 4 мм) из нержавеющей стали. Объем зоны катализа составляет 5 мл. Катализатор в количестве 0,20 г (размер частиц 0,14—0,25 мм) помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Весовое соотношение катализатор: кварц составляло примерно 1:40. Скорость подачи ацетона или смеси ацетон (Химмед, Россия)—изопропанол (Компонент-Реактив, Россия) — реактивы марки х.ч., с массовым соотношением 7:3 или 1:1 составляла 0,25 мл/мин, что соответствует массовой скорости  $60 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ . Нагрев реактора проводили в токе субстрата. Подачу реагентов осуществляли жидкостным насосом высокого давления; давление регулировали мембранным клапаном, расположенным после реактора. Продукты реакции для анализа собирали при комнатной температуре после клапана обратного давления в колбе-ловушке (объем 50 мл) с узким отводом в верхней части для выхода газообразных продуктов, поток которых не превышал 1 мл/мин. Газовую фазу не анализировали. Каждые 30 мин жидкие продукты из ловушки сливали с помощью крана, расположенного в

ее нижней части. В каждом эксперименте проводили отбор четырех проб. Масса собираемых продуктов составляла не менее 98 % от массы подаваемых субстратов. Общее время каталитического эксперимента от времени выхода на требуемую температуру составляло 150 мин.

Анализ жидких проб осуществляли на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (100 м). Условия анализа: температура испарителя и детектора — 200 °С; температура колонки — 40 °С (10 мин), нагрев 10 град/мин до 200 °С. Продукты идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Thermo Focus GC-DSQ II с капиллярной Zebron ZB-1 (100 м). Количество воды в пробе для составления материального баланса определяли расчетом по стехиометрии образования углеродсодержащих продуктов.

Массовую степень превращения (конверсию) ацетона и изопропанола  $K$  и селективность  $S$  по продуктам превращения рассчитывали по формулам:

$$K = \frac{(\omega_n - \omega_k)}{\omega_n} \cdot 100 \%,$$

$$S_i = \frac{\omega_i}{\sum \omega_j} \cdot 100 \%,$$

где  $\omega_n$  и  $\omega_k$  — исходная и конечная массовые доли ацетона (или изопропанола);  $\omega_i$  — массовая доля  $i$ -го продукта;  $\omega_j$  — массовая доля  $j$ -го продукта (сумма по всем продуктам).

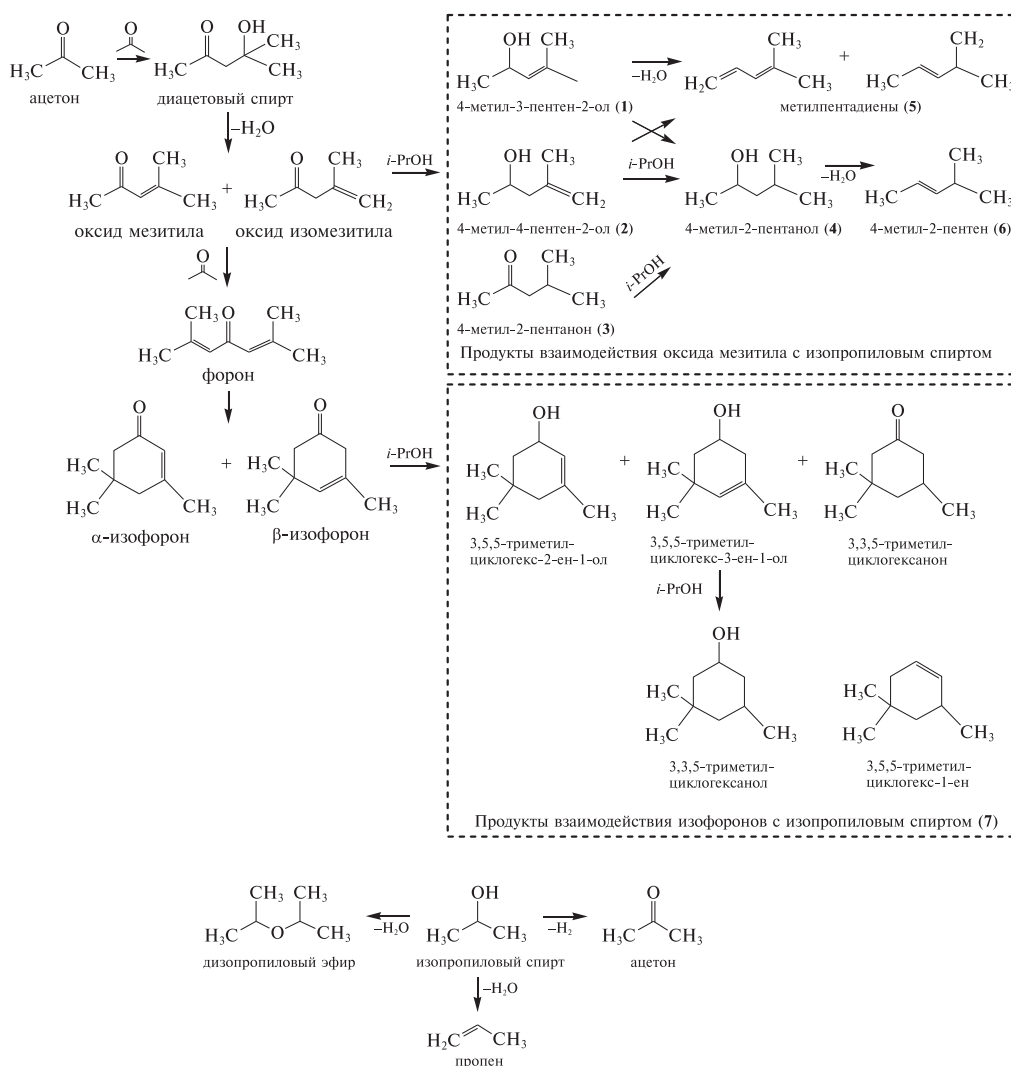
Критические параметры ацетона ( $T_{кр} = 235,5$  °С,  $P_{кр} = 4,7$  МПа) и изопропанола ( $T_{кр} = 236$  °С,  $P_{кр} = 4,76$  МПа) практически идентичны. Расчет псевдокритических параметров смесей ацетона, изопропанола и основных продуктов альдольно-кетоновой конденсации — оксида мезитила ( $T_{кр} = 332$  °С,  $P_{кр} = 4,0$  МПа) и воды ( $T_{кр} = 374$  °С,  $P_{кр} = 21,8$  МПа) — по правилу аддитивности [19] в широком диапазоне соотношений реагентов и степеней их превращения показывает соответствие состояния смесей сверхкритическому в условиях эксперимента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные продукты альдольно-кетоновой конденсации ацетона — продукты его димеризации — оксид мезитила (ОМ) и оксид изомезитила (ОИМ), тримеризации — форон,  $\alpha$ - и  $\beta$ -изофороны (см. рис. 1). Предшественником продуктов димеризации является диацетоновый спирт, дегидратация которого приводит к образованию изомерных оксидов мезитила. Продукты тримеризации образуются аналогично за счет альдольно-кетоновой конденсации ацетона и продуктов димеризации. Распадом диацетонового спирта до уксусной кислоты и 2-метил-пропена-1 объясняется значительное количество последнего в продуктах реакции (селективность до 4 %). Уксусная кислота в данных условиях реакции мало устойчива и может разлагаться до метана и углекислого газа. В присутствии изопропанола происходит гидрирование продуктов альдольно-кетоновой конденсации ацетона как по карбонильной связи (продукты **1–2**), так и по двойной связи (продукт **3**). Подробно механизм протекающих реакций обсуждается в работе [15].

В каталитическом процессе также активно протекают реакции дегидратации продуктов **1, 2, 4** с образованием изомерных метилпентадиенов (**5**) и 4-метил-

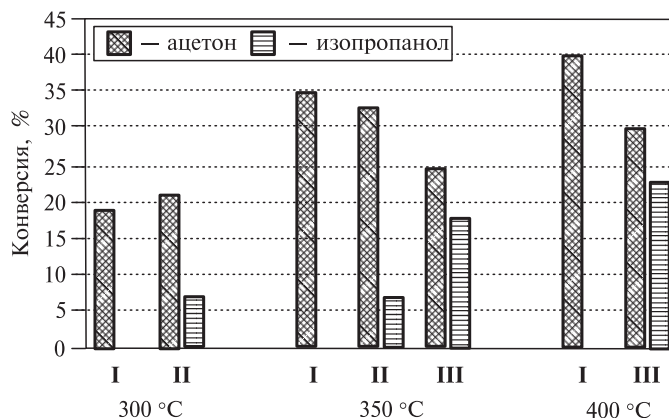
**Тандемные реакции в системе  
ацетон—изопропанол на катализаторе  $MgSnO_3$  в сверхкритических условиях**



**Рис. 1.** Схема превращений при конденсации ацетона в присутствии изопропанола

2-пентена (6). Продукты тримеризации также активно подвергаются как дальнейшей конденсации, так и гидрированию изопропанолом по связям  $C=C$  и  $C=O$ . В продуктах реакции в малых количествах обнаружен ацетальдегид (селективность менее 1%), который может образовываться за счет гидрирования изопропанолом кетена, образующегося при пиролизе ацетона. В реакционной смеси также можно обнаружить продукты высокотемпературного крекинга. Из всего прореагировавшего изопропанола около 35% идет на перенос водорода на гидрируемые связи, остальная часть — дегидрируется до ацетона и дегидратируется до пропена и диизопропилового эфира (рис. 1, нижняя схема).

Для выяснения роли катализатора был проведен «холостой» эксперимент. При  $400^\circ C$  в отсутствие катализатора конверсия ацетона составляет не более 2%. При этом конверсия изопропанола составляет около 3%, и основной реакцией является дегидрирование. Продуктов переноса водорода на продукты



**Рис. 2.** Конверсия ацетона и изопропанола на катализаторе  $MgSnO_3$ . Состав исходной смеси: I — ацетон; II — ацетон : изопропанол = 7 : 3; III — ацетон : изопропанол = 1 : 1

конденсации ацетона практически не обнаружено. В следовых количествах присутствуют метилпентадиены (5) и 4-метил-2-пентанон (3); продукты конденсации трех и более молекул ацетона не обнаружены. Таким образом, приведенные ниже результаты относятся к процессам, катализируемым станнатом магния.

На рис. 2 представлены величины конверсии ацетона и изопропанола при разных температурах и при различном соотношении реагентов на катализаторе  $MgSnO_3$ . В смеси ацетон—изопропанол с соотношением 1 : 1 с ростом температуры конверсия изопропанола увеличивается, а при соотношении 7 : 3 — незначительно уменьшается. При увеличении содержания изопропанола в реакционной смеси, большее его количество расходуется на образование ацетона (посредством дегидрирования), а не на перенос водорода на продукты гидрирования. Некоторое снижение конверсии ацетона, наблюдаемое с увеличением содержания изопропанола в смеси (при одной температуре переход от чистого ацетона к соотношению ацетон : изопропанол = 7 : 3 и далее — к 1 : 1, см. рис. 2), объясняется дополнительным образованием ацетона в смеси ацетон—изопропанол. С ростом температуры конверсия ацетона возрастает. Так, для соотношения ацетон : изопропанол = 7 : 3 с ростом температуры с 300 до 350 °C конверсия ацетона увеличивается в 1,5 раза; при этом конверсия изопропанола не меняется.

В табл. 1 и на рис. 3 представлены данные по выходу ОМ и ОИМ и продуктов их гидрирования. Для реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона

Таблица 1

**Выход оксидов мезитила и изомезитила и продуктов их гидрирования при разных температурах в реакционных смесях различного состава, % по массе**

Состав	Ацетон (система I)			Ацетон : изопропанол = 7 : 3 (система II)		Ацетон : изопропанол = 1 : 1 (система III)	
	300	350	400	300	350	350	400
Температура, °C	300	350	400	300	350	350	400
ОМ и ОИМ	16	17	27	17	17	9	7
Продукты гидрирования ОМ и ОИМ	—	—	—	1	5	4	5

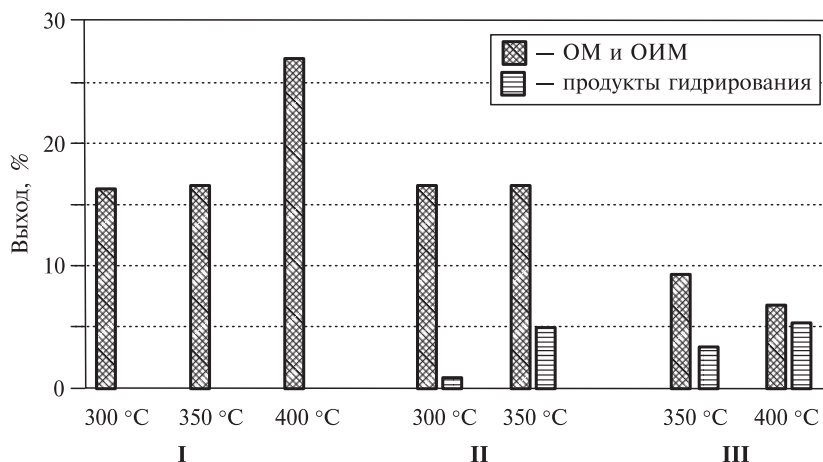


Рис. 3. Выходы оксидов мезитила и изо мезитила и продуктов их гидрирования в температурном интервале 300—400 °С:

I — ацетон; II — ацетон : изопропанол = 7 : 3; III — ацетон : изопропанол = 1 : 1

с ростом температуры от 350 до 400 °С выход оксидов мезитила увеличивается. В смеси ацетон—изопропанол соотношения 7:3 при 300 и 350 °С выход ОМ такой же, как и в чистом ацетоне, но при переходе к 350 °С выход продуктов гидрирования увеличивается в 5 раз по сравнению с 300 °С. В смеси ацетон—изопропанол с соотношением 1:1 выход ОМ ниже, по сравнению с системами I и II, но выход продуктов гидрирования относительно выхода ОМ и ОИМ выше.

Селективность по ОМ и ОИМ и продуктам их гидрирования изопропанолом в температурном интервале 300—400 °С и при разном соотношении ацетон—изопропанол представлены на рис. 4. С ростом температуры повышается селективность по реакции продуктам гидрирования ОМ и достигает 18 % для системы ацетон : изопропанол = 1 : 1 при 400 °С. Отметим, что увеличение содержания изопропанола в реакционной смеси при 350 °С не увеличивает

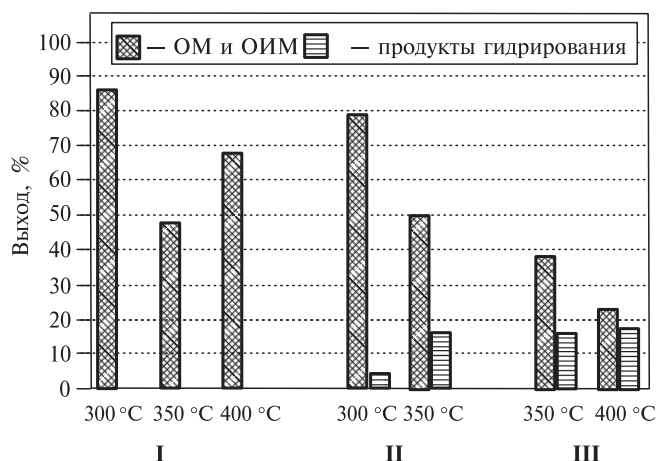


Рис. 4. Селективности по оксиду мезитила и оксиду изо мезитила и продуктам их гидрирования в температурном интервале 300—400 °С:

I — ацетон; II — ацетон : изопропанол = 7 : 3; III — ацетон : изопропанол = 1 : 1

Таблица 2

**Конверсия и селективность по продуктам для реакционной смеси  
ацетон : изопропанол = 1 : 1 при 350 и 400 °С**

Показатель	Температура	
	350 °С	400 °С
Конверсия, %		
ацетон	24	30
изопропанол	18	23
Селективность, %		
оксиды мезитилов	38	23
продукты гидрирования ОМ	15	18
форон и изофороны	10	8
продукты гидрирования изофорона	4	9
продукты конденсации 3-х и 4-х молекул ацетона	6	13
другие продукты	8	6

селективность по продуктам гидрирования ОМ и ОИМ, а ведет к дегидрированию изопропанола и снижению наблюдаемой конверсии ацетона. Аналогичное явление наблюдается и по выходам продуктов (см. табл. 1 и рис. 3). Понижение селективности по ОМ и ОИМ с ростом температуры в tandemной реакции может быть связано с их расходом в ходе реакции гидрирования, а также дальнейшей конденсации до форонов, изофоронов и других продуктов. Также наблюдается более сильное понижение селективности по ОМ по сравнению с ОИМ. Это связано с тем, что именно из ОМ образуются форон и изофорон, тогда как из ОИМ образуется лишь мезитилен, представленный в продуктах в незначительном количестве.

Для системы ацетон : изопропанол = 1 : 1 проведен детальный анализ селективности по продуктам конденсации ацетона с изопропанолом при 350 и 400 °С (табл. 2 и рис. 5). Повышение температуры с 350 до 400 °С положительно сказывается на увеличении доли продуктов гидрирования ОМ (1–6) и изофоронов (7). При 350 °С селективность по продуктам гидрирования изофоронов (7) составила 4 %, по продуктам гидрирования ОМ (1–6) — 15 %. С повышением температуры до 400 °С селективность по продуктам гидрирования изофоронов увеличивается до 9 %, а гидрирования ОМ (1–6) — до 18 %, что говорит об увеличении доли продуктов гидрирования с повышением температуры. Селективность по форону в данных условиях не превышает 2 % и значительно меньше селективности по изофорону. Селективность по ОМ с ростом температуры падает с 38 % при 350 °С до 23 % при 400 °С, однако селективность по продуктам конденсации трех и четырех молекул ацетона растет с 6 % при 350 °С до 13 % при 400 °С.

Детальный анализ состава продуктов гидрирования ОМ и ОИМ для смесей разного состава представлен на рис. 6. Основные продукты гидрирования — 4-метил-3-пентен-2-ол (1), 4-метил-4-пентен-2-ол (2) и метилпентадиены (5). С повышением температуры и доли изопропанола в смеси увеличивается содержание продуктов гидрирования по двойной связи (3) и дегидратации (5 и 6), а также снижается содержание продуктов гидрирования по карбонильной

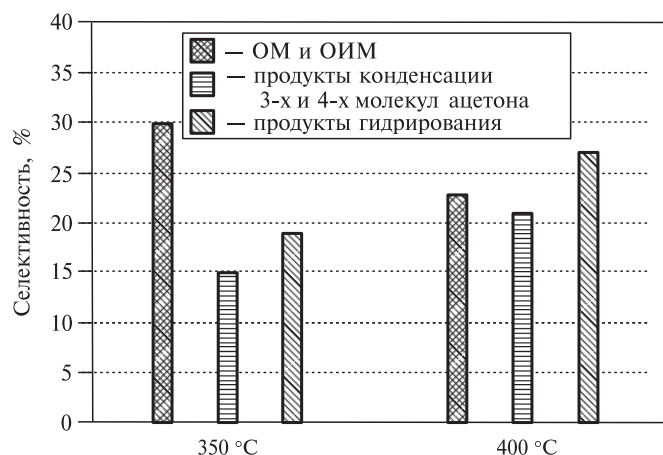


Рис. 5. Селективность по продуктам конденсации и гидрирования для реакционной смеси ацетон : изопропанол = 1 : 1 при 350 и 400 °C

связи при наличии в молекуле еще и двойной связи (продукты **1** и **2**). Продукт **4** является результатом гидрирования как карбонильной, так и двойной связей. Как было отмечено ранее, увеличение температуры ведет к общему повышению селективности по продуктам гидрирования ОМ (**1—6**). Таким образом, для гидрирования ОМ по карбонильной связи (продукты **1**, **2**, **4**) оптимальными являются температура 350 °C и соотношение ацетон : изопропанол = 7 : 3. Снижение селективности по метилпентенолам (**1—2**) с ростом температуры может быть связано со снижением селективности по ОМ, из которых они образуются (см. рис. 3). Изменение селективности по продуктам (**3**, **4**) при варьировании температуры и доли изопропанола незначительно, однако с ростом температуры заметна тенденция к увеличению доли продуктов гидрирования ОМ по двойной связи.

Продукты гидрирования ОМ и ОИМ по карбонильной связи (продукты **1** и **2**) являются предшественниками метилпентадиенов, которые, наряду с продуктами **1** и **2**, доминируют среди продуктов реакции гидрирования по механизму гидридного переноса на ОМ, что доказывает ее региоселективность по карбонильной связи. Наиболее высокая доля метилпентадиенов (до 73 %) наблюдается для смеси ацетон—изопропанол соотношения 1 : 1 при 400 °C (см. рис. 6).

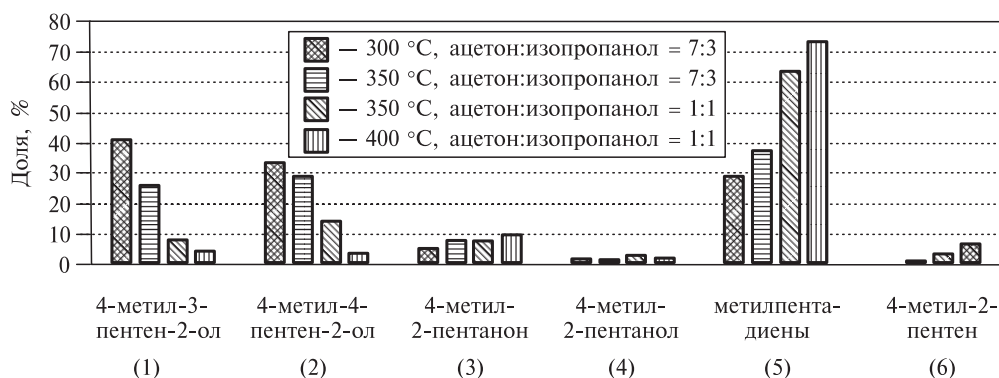


Рис. 6. Распределение продуктов гидрирования (**1—6**) оксидов мезитилов в смесях с разным соотношением ацетон : изопропанол и при различных температурах

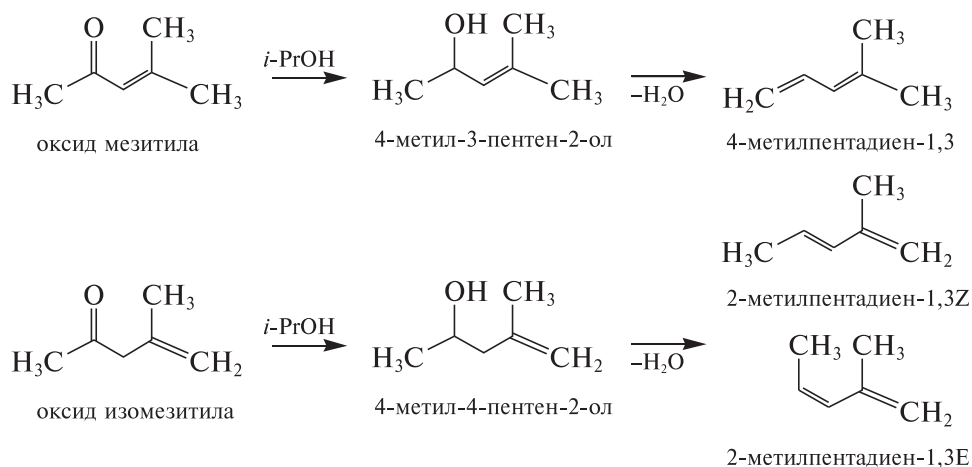


Рис. 7. Схема образования диенов из оксидов мезитила и изомезитила

В реакции конденсации ацетона в смеси ацетон—изопропанол образуются три изомера метилпентадиена. На рис. 7 представлена схема образования метилпентадиенов из ОМ, а на рис. 8 показаны их относительное содержание. Рост температуры практически не влияет на распределение изомерных метилпентадиенов, однако значительно увеличивает их содержание среди продуктов гидрирования ОМ и ОИМ. В продуктах преобладает 2-метилпентадиен-1,3Е (см. рис. 8).

Как отмечалась выше, селективность по форонам не превышает 2%, по изофоронам — 10% (см. табл. 2). Было замечено, что с ростом температуры в превращении изофорона снижается селективность гидрирования по карбонильной связи в присутствии двойной. Аналогичный вывод был сделан ранее на основании данных по продуктам гидрирования ОМ. Следует отметить, что в отсутствие изопропанола при конденсации ацетона образуются как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -изофороны. В продуктах тандемной реакции  $\beta$ -изофорон удастся обнаружить лишь в следовых количествах, в отличие от  $\alpha$ -изомера; однако доля продуктов гидрирования  $\beta$ -изофорона существенно выше по сравнению с

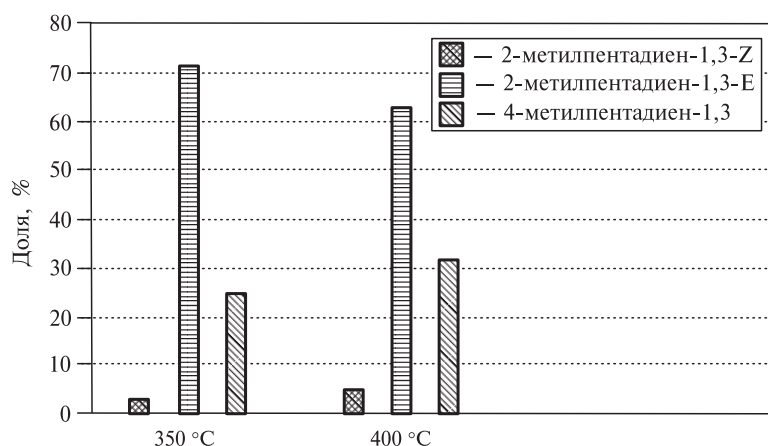


Рис. 8. Соотношение изомерных диенов, образующихся в ходе превращения смеси ацетон : изопропанол = 1 : 1 при 350 и 400 °C

продуктами гидрирования  $\alpha$ -изофорона. Это свидетельствует о том, что реакция гидрирования по механизму гидридного переноса протекает преимущественно с участием  $\beta$ -изофорона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы гетерогенно-каталитические тандемные реакции — альдольно-кетоновая конденсация ацетона и гидрирование продуктов конденсации при 300—400 °С и 12,0 МПа, при которых смесь субстратов и продуктов реакции находится в сверхкритическом состоянии. В качестве катализатора был использован станнат магния, а в качестве восстанавливающего агента — изопропанол. Тандемными реакциями в данной системе являются альдольно-кетоновая конденсация ацетона и гидрирование С=О-, С=C-связей оксида мезитила и форона по механизму гидридного переноса от изопропанола. Основные продукты реакции конденсации ацетона — оксид мезитила, оксид изомезитила, форон и  $\alpha$ -изофорон. По механизму гидридного переноса данные продукты гидрируются как по карбонильной, так и по двойной С=C-связи. Показана возможность региоселективного гидрирования карбонильной связи в присутствии двойной связи с получением ненасыщенных спиртов.

При конденсации ацетона в отсутствие изопропанола конверсия увеличивается с ростом температуры. При конденсации смеси ацетон—изопропанол конверсия изопропанола увеличивается с ростом температуры и его содержания в смеси. Повышение температуры значительно снижает селективность по оксидам мезитила и повышает селективность по всем продуктам гидрирования. Снижение селективности с ростом температуры по оксидам мезитила связано с тем, что они сильнее вовлекаются в дальнейшие реакции конденсации и гидрирования. Увеличение доли изопропанола не влияет на селективность по продуктам гидрирования. Рост температуры и снижение доли изопропанола в исходной смеси увеличивает долю продуктов дегидратации и гидрирования по двойной связи и снижает долю продуктов гидрирования по карбонильной связи при наличии в молекуле двойной связи.

Установлено, что оптимальными условиями для получения продуктов гидрирования по карбонильной связи являются 350 °С и соотношение ацетон : изопропанол = 7 : 3. В системе также активно проходят реакции дегидратации продуктов гидрирования оксида мезитила до диенов. Для смеси состава ацетон : изопропанол = 1 : 1 в продуктах превращения оксида мезитила доминируют метилпентадиены, среди которых преобладает 2-метилпентадиен-1,3Е. Показано, что образующиеся в ходе альдольно-кетоновой конденсации изофороны взаимодействуют с изопропанолом. Анализ продуктов реакции показывает, что в реакцию гидрирования по механизму гидридного переноса  $\beta$ -изофорон вступает более активно по сравнению с  $\alpha$ -изофороном.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salvapati G.S., Ramanamurty K.V., Janardanarao M.* // J. Mol. Catal. 1989. Vol. 54. No 1. P. 9.
2. *Hattori H.* // Appl. Catal. A: Gen. 2001. Vol. 222. No 1—2. P. 247.
3. *Hattori H.* // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. No 3. P. 537.
4. *Al-Hazmi M.H., Choi Y., Apblett A.W.* // Catal. Lett. 2013. Vol. 143. No 2. P. 705.
5. *Zhang G., Hattori H., Tanabe K.* // Appl. Catal. 1988. Vol. 36. P. 189.

6. Ono Y. // J. Catal. 2003. Vol. 216. No 1—2. P. 406.
7. Prinetto F., Tichit D., Teissier R., Coq B. // Catal. Today. 2000. Vol. 55. No 1—2. P. 103.
8. Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Кононевич Ю.Н., Лажко А.Э., Лукин В.В., Любимов С.Е., Мартынов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусаева Я.А., Рогова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шальгин А.С. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337.
9. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1569.
10. Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 3. С. 488.
11. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 9. С. 1930.
12. Вещицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 57.
13. Богдан Т.В., Красников П.А., Смирнов А.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 507. № 2. С. 67.
14. Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Богданов М.В. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2018. Т. 13. № 4. С. 14.
15. Di Cosimo J.I., Acosta A., Apesteguia C.R. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. Vol. 222. No 1—2. P. 87.
16. Biradar N.S., Hengne A.M., Sakate S.S., Swami R.K., Rode C.V. // Catal. Lett. 2016. Vol. 146. No 8. P. 1611.
17. Буслеева Е.Ю. // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные Технологии. 2012. Т. 4. № 2. С. 38.
18. Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Martyanov O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2019. Vol. 145. P. 162.
19. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The properties of gases and liquids. 4th ed. New-York, Chicago: McGraw-Hill Company, 1987. 753 p.

## TANDEM REACTIONS IN THE ACETONE—ISOPROPANOL SYSTEM ON THE MgSnO<sub>3</sub> CATALYST UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

**A.R. Savarets** — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; Department of Chemistry of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1166-8036. E-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru (for correspondence)

**T.V. Bogdan** — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; Department of Chemistry of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1078-1141. E-mail: chemist2014@yandex.ru

**A.E. Koklin** — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1304-2408. E-mail: koklin@ioc.ac.ru

**N.V. Mashchenko** — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: mnv2405@yandex.ru

**V.I. Bogdan** — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia., ORCID: 0000-0001-9716-1748. E-mail: bogdan@ioc.ac.ru

The results of a study of tandem reactions — aldol-crotonic condensation and hydrogenation by the mechanism of hydride transfer in acetone—*isopropanol* mixtures on a MgSnO<sub>3</sub> catalyst at 300—400 °C and 12.0 MPa are presented. In these conditions the mixture of

reactants (acetone and isopropanol) and reaction products is in the supercritical state. The temperature dependences of the reactants conversion and the selectivity for condensation and hydrogenation products are considered. It has been established that the hydrogenation of the acetone aldol-crotonic condensation products proceeds by the addition of hydrogen from isopropanol molecule to the C=O-bonds of isomeric mesityl and phorone oxides and is accompanied by the dehydration of alcohols and the isomerization of double C=C-bonds. The optimal conditions for the formation of the carbonyl group hydrogenation products are 350 °C and the ratio acetone : isopropanol = 7 : 3. At the acetone to isopropanol ratio 1 : 1, methylpentadienes dominate in the products of mesityl oxide conversion. The hydrogenation reaction also proceeds with the participation of isophorones, the condensation products of three acetone molecules.

**Key words:** tandem reactions, aldol-crotonic condensation, hydrogenation, hydride transfer, acetone, isopropanol, supercritical conditions, magnesium stannate catalyst, mesityl oxide, isomesityl oxide.

---

## REFERENCES

1. Salvapati G.S., Ramanamurty K.V., Janardanarao M. // J. Mol. Catal. 1989. Vol. 54. No 1. P. 9.
  2. Hattori H. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. Vol. 222. No 1–2. P. 247.
  3. Zhang G., Hattori H., Tanabe K. // Appl. Catal. 1988. Vol. 36. P. 189.
  4. Al-Hazmi M.H., Choi Y., Applett A.W. // Catal. Lett. 2013. Vol. 143. No 2. P. 705.
  5. Hattori H. // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. No 3. P. 537.
  6. Ono Y. // J. Catal. 2003. Vol. 216. No 1–2. P. 406.
  7. Prinetto F., Tichit D., Teissier R., Coq B. // Catal. Today. 2000. Vol. 55. No 1–2. P. 103.
  8. Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S. // Russ. Chem. Rev. 2020. Vol. 89. No. 12. P. 1337.
  9. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. Vol. 96. No 11. P. 2344.
  10. Koklin A.E., Hasyanova G.M., Glukhov L.M., Bogdan V.I. // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. No 3. P. 488.
  11. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mishin I.V., Mashchenko N.V., Smirnov A.V., Savarets A.R., Bogdan V.I. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. No 9. P. 1930.
  12. Veshchitsky G.A., Smirnov A.V., Mashchenko N.V., Koklin A.E., Bogdan V.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1299.
  13. Bogdan T.V., Krasnikov P.A., Smirnov A.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. // Doklady Physical Chemistry. 2022. Vol. 507. No 2. P. 67.
  14. Ivakhnov A.D., Skrebets T.E., Bogdanov M.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1125.
  15. Di Cosimo J.I., Acosta A., Apesteguia C.R. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. Vol. 222. No 1–2. P. 87.
  16. Biradar N.S., Hengne A.M., Sakate S.S., Swami R.K., Rode C.V. // Catal. Lett. 2016. Vol. 146. No 8. P. 1611.
  17. Buslaeva E.Yu. // Radioelektronika. Nanosistemy. Informacionnye Tekhnologii. 2012. Vol. 4. No 2. P. 38 (in Rus.).
  18. Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Martyanov O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2019. Vol. 145. P. 162.
  19. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The properties of gases and liquids. 4th ed. New-York, Chicago: McGraw-Hill Company. 1987. 753 p.
-