

ВОПРОСЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ АЛЬДОЛЬНОЙ ГОМО- И КРОСС-КОНДЕНСАЦИИ НИЗШИХ АЛЬДЕГИДОВ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ АМИНОВ

Л.В. Дашко, аспирант, В.В. Медведев, студент,
Д.В. Дмитриев, ст. науч. сотр., В.Р. Флид, профессор
кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Исследованы реакции альдольной гомо- и кросс-конденсации ацетальдегида и формальдегида в присутствии первичных, вторичных и третичных солей аминов линейного строения в среде N,N-диметилацетамида, воды и толуола. Установлено, что во всех растворителях с ростом основности амина увеличивается конверсия реагентов, но при этом снижается селективность кросс-конденсации за счет образования продуктов гомо-конденсации ацетальдегида. Обнаружено, что с ростом полярности растворителя увеличивается конверсия ацетальдегида.

Ключевые слова: кросс-конденсация, гомо-конденсация, ацетальдегид, формальдегид, соли аминов, амины.

Альдольная конденсация альдегидов является одним из наиболее известных и эффективных методов наращивания углеродного скелета молекулы.

Совместная конденсация формальдегида и ацетальдегида – возможный альтернативный метод получения акролеина и продуктов его последующего превращения – 1,3-пропандиола и полимеров на его основе. В зависимости от природы и реакционной способности каталитически активных центров, ацетальдегид может конденсироваться с формальдегидом с образованием акролеина (реакция

1), либо со второй молекулой ацетальдегида, давая кротоновый альдегид (реакция 2).

В присутствии оснований возможна гомо-конденсация формальдегида, приводящая к образованию гликолевого альдегида с последующим образованием сахаров (реакция формозы).

Под влиянием оснований, кислот, оксидов и солей различных металлов возможно протекание реакции Канниццаро-Тищенко – диспропорционирования формальдегида с образованием муравьиной кислоты и метанола (реакция 3).

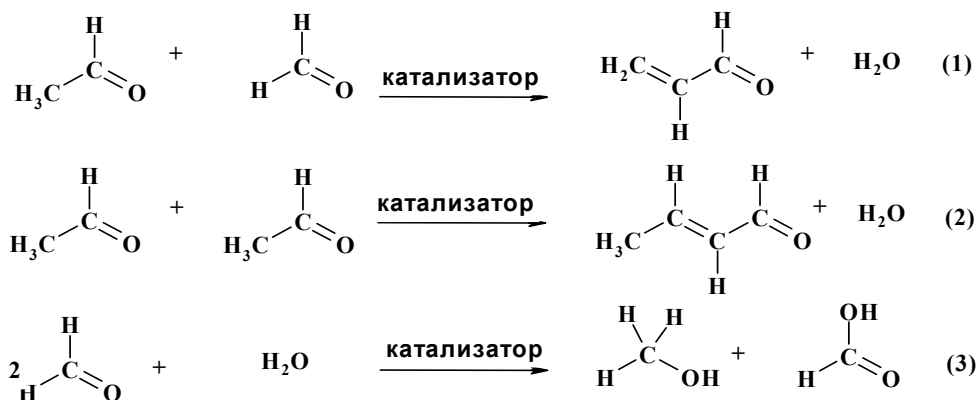


Рис. 1.

Катализаторами альдольной конденсации могут быть как кислоты, так и основания. Эта реакция протекает в две стадии. На первой из них образуется альдол, а на второй происходит его дегидратация. Продуктом реакции является α,β -ненасыщенный альдегид [1].

При использовании кислотного катализатора начальной стадией является

катализируемое кислотой превращение ацетальдегида в енол. Схема механизма представлена на рис. 2. Кислота активирует субстрат (1) путём его протонирования, повышая электрофильность карбонильного атома углерода. Далее енол (3) атакует протонированный субстрат (6) своим нуклеофильным центром на α -атоме углерода, приводя к образованию альдоля (8) после

стадии депротонирования. Высокая температура способствует протеканию дегидратации и формированию в качестве продукта ненасыщенного альдегида (9).

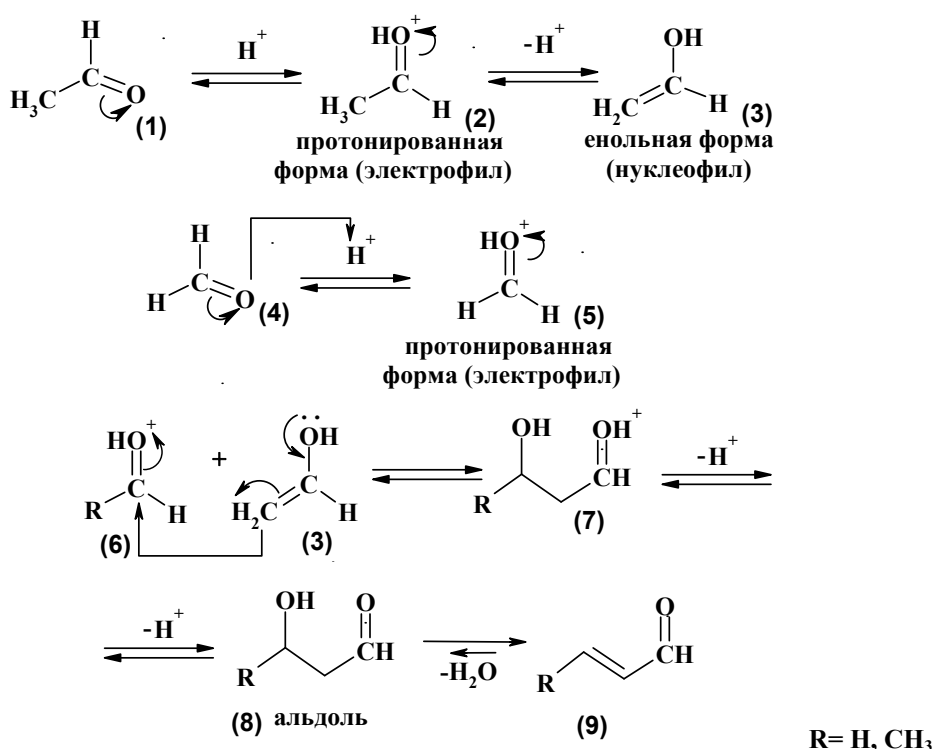


Рис. 2. Схема механизма кислотного катализа альдольной конденсации.

Таким образом, в ходе реакции только ацетальдегид находится в енольной форме (3) и реагирует с субстратом (6) (формальдегидом или ацетальдегидом). Соотношение продуктов должно определяться реакционной способностью протонированной формы (2), реализующейся при взаимодействии с электрофильным атомом углерода карбонильной группы [2].

Если в роли катализатора выступает основание, альдольная реакция протекает

через нуклеофильную атаку резонансно-стабилизированного енолята (11) на карбонильный атом углерода субстрата (12). Схема данного механизма представлена на рис. 3. Енолят (13) образуется путём отрыва основаниям протона у α -атома углерода. Продуктом реакции является альдоль (8). Затем при повышении температуры происходит его дегидратация с образованием ненасыщенного альдегида (9).

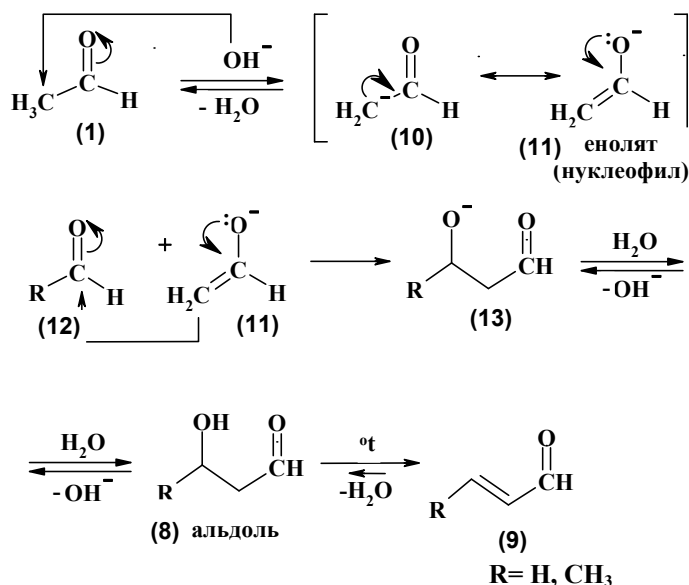


Рис. 3. Схема механизма основного катализа альдольной конденсации.

В присутствии как кислотного, так и основного катализаторов возможно протекание реакции гомо-конденсации ацетальдегида, приводящей к образованию 2-бутенала.

Формальдегид и ацетальдегид незначительно различаются по своей химической активности. В формальдегиде в результате



$$\delta_1^+ > \delta_2^+$$

Рис. 4.

Из-за того, что ацетальдегид и формальдегид обладают близкой активностью, в реакции кросс-конденсации не удаётся достичь высокой селективности [3].

Таким образом, в зависимости от кислотно-основных свойств и строения катализатора, взаимодействие альдегидов может происходить различными путями.

При кислотном катализе именно из молекул ацетальдегида в дальнейшем формируется карбонильные и метиленовые частицы, так как электронная плотность на атоме кислорода в молекуле ацетальдегида выше, чем в молекуле формальдегида. Поэтому ацетальдегид и его енольная форма выступают в роли конкурирующих субстратов, способствуя образованию продуктов как кросс-, так и гомо-конденсации [4].

При использовании основных катализаторов большая часть молекул ацетальдегида превращается в карбанионные частицы (еноляты), а формальдегид, в свою очередь, выступает в качестве основного субстрата. В связи с этим селективность процесса образования акролеина будет снижаться, так как часть неактивированных молекул ацетальдегида будет реагировать с карбанионными частицами, выступая в качестве конкурирующего субстрата [5].

В ряде работ, посвященных исследованию кросс-альдольной конденсации различных альдегидов, в качестве катализаторов применялись разнообразные органические и неорганические соединения, в частности, амины и их соли. Тем не менее, литературные источники не позволяют однозначно выявить факторы, способствующие повышению выхода и селективности продуктов кросс-сочетания.

Механизм кросс-альдольной конденсации ацетальдегида с формальдегидом в присутствии аминов и солей аминов (рис. 5) предполагает протекание реакции по аналогии с реакцией Манниха – реакцией амина-

большей поляризации карбонильной группы имеется значительный положительный заряд на атоме углерода. В ацетальдегиде положительный заряд на карбонильном атоме углерода частично снижается смещением электронной плотности за счёт –I-эффекта от метильной группы (см. рис. 4).

метилования. Превращение происходит через образование иминиевой соли (15) – продукта взаимодействия карбонильного компонента (4) (формальдегида) и аминного компонента (14) (различных аминов). Полученный иминиевый катион (19) затем реагирует с енольной формой (17) второй молекулы ацетальдегида, формированию которой способствует кислая среда. Необходимым условием для протекания реакции по предложенному механизму является наличие в субстрате атома водорода в α -положении по отношению к активирующей функциональной группе. Реакционная способность иминиевого катиона повышается в стабилизирующих его полярных растворителях [6].

Каталитическая реакция по представленному механизму протекает только в кислой среде, необходимой для протонирования атома кислорода. Поэтому в качестве катализаторов необходимо использовать соли аминов, например, гидрохлориды [7].

При использовании третичных аминов данная реакция, вероятно, протекает по механизму основного катализа, в этом случае амин выступает в роли основания. В реакции происходит образование депротонированной формы ацетальдегида с отрицательно заряженным атомом углерода в α -положении, которая образуется в результате отрыва протона под действием основания. Затем к депротонированной молекуле ацетальдегида присоединяется молекула формальдегида. В последующей стадии термической дегидратации из 3-гидроксибутанала получается акролеин [8].

Исходя из вышеизложенного, нельзя однозначно установить, какие катализаторы позволят наиболее селективно провести реакцию кросс-альдольной конденсации. Как

кислотные, так и основные катализаторы способствуют селективному протеканию кросс-альдольной конденсации. Можно предполагать, что катализаторы альдольных процессов с участием формальдегида должны обладать как кислотными, так и основными свойствами [9].

Целью настоящей работы является исследование влияния строения различных солей аминов и растворителей на кросс-селективность жидкофазной конденсации альдегида с формальдегидом и на реакцию гомо-конденсации ацетальдегида.

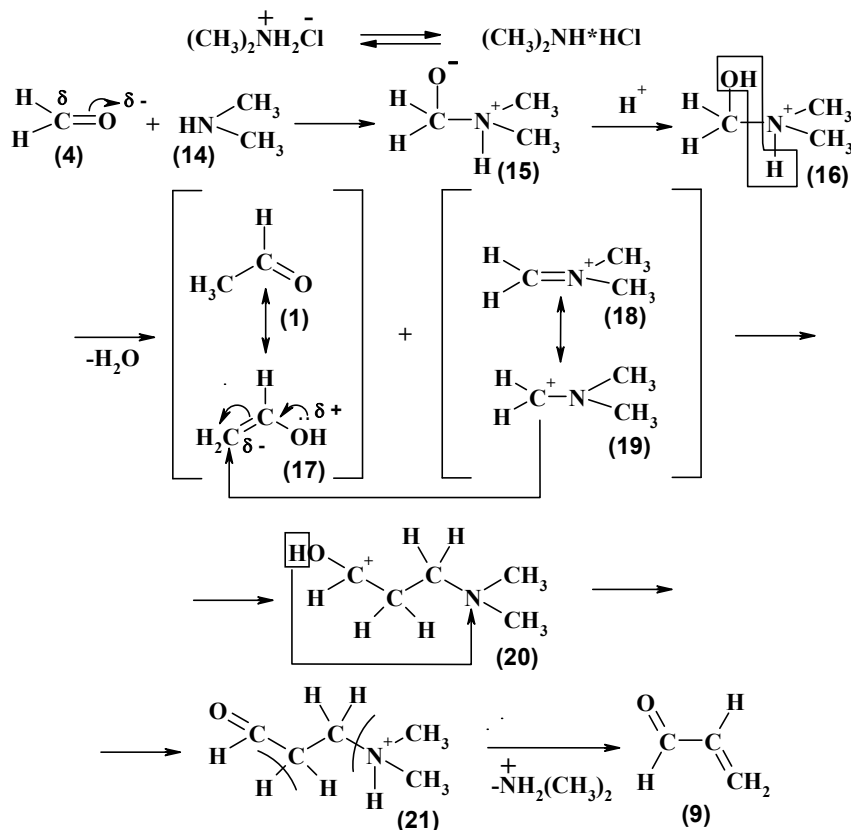


Рис. 5. Схема механизма альдольной конденсации, катализируемой солями аминов.

Экспериментальная часть

Реакцию альдольной конденсации проводили в толстостенных стеклянных автоклавах Aldrich в интервале температур 110–120 °С в различных растворителях (вода, толуол, N,N-диметилацетамид (ДМАА), пиридин). Использованные растворители очищали по стандартным методикам. Все соли аминов были высушены над P₂O₅ с использованием «вакуумного пистолета». Формальдегид использовался в форме параформальдегида, который легко деполимеризуется в условиях реакции. Состав реакционных смесей определяли методом газовой хроматографии на приборе Кристалл 2000М с капиллярной колонкой DB-5 и ПИД, а также методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Agilent 6890GC с

детектором 5973 MS и колонкой HP-5MS. В качестве внутреннего стандарта использовали n-гептан.

Результаты и их обсуждение

При анализе реакционных смесей методом ГХ-МС обнаружены продукты кросс-альдольной конденсации ацетальдегида с формальдегидом – акролеин и продукты гомо-конденсации ацетальдегида: 2-бутеналь, 2,4-гексациеналь, 2,4,6-октатриеналь, 2,4,6,8-декатетраеналь.

В ходе реакции гомо-конденсации ацетальдегида наблюдается образование продуктов реакции последовательной конденсации ацетальдегида – полиеналей, главным образом линейного строения (рис. 6), которые практически не образовывались в кросс-альдольной конденсации.

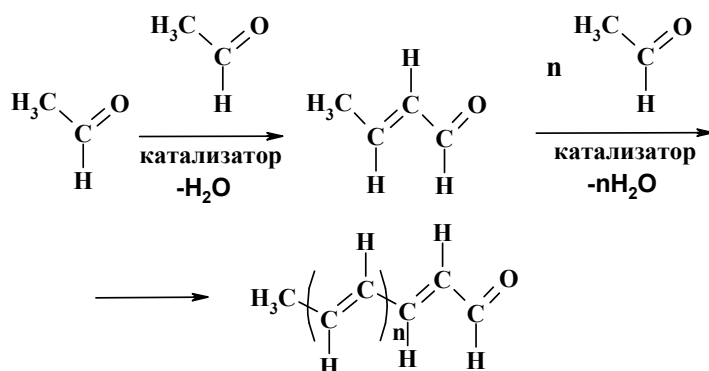


Рис. 6. Схема последовательной конденсации ацетальдегида.

В незначительных количествах были также обнаружены продукты побочных реакций: этилацетат – продукт диспропорционирования ацетальдегида по реакции Канниццаро-Тищенко [5], метилацетат – продукт димеризации ацетальдегида и формальдегида, бутаналь, вероятно полученный гидрированием 2-бутенала водородом, который мог бы образоваться при разложении формальдегида. В реакционной смеси в ряде случаев образовались продукты с высокой молекулярной мас-

сой, идентифицировать которые посредством ГХ-МС не удалось. Предположительно они представляют собой продукты поликонденсации альдегидов разветвленного строения.

В силу того, что реакционная способность формальдегида и ацетальдегида достаточно близка и протекание кросс- и гомоконденсации осуществляется по схожим механизмам, то можно ожидать весьма близкие значения выходов основных продуктов [6].

Таблица 1а. Взаимодействие ацетальдегида с формальдегидом в присутствии солей аминов в различных растворителях. $C(\text{CH}_3\text{CHO}) = 5.27$ моль/л, $C(\text{CH}_2\text{O}) = 3.69$ моль/л, $C(\text{CH}_3\text{CHO}) : C(\text{кат.}) = 10 : 1$, 120°C , 3 ч.

растворитель	катализатор	конверсия ацетальдегида, %	соотношение продуктов, %					
			акролеин	2-бутеналь	2,4-гекса- диеналь	2,4,6-окта- триеналь	2,4,6,8- декатетра- еналь	неидентифи- цированные продукты
толуол	MeNH ₂ ·HCl	39	59.6	1.5	-	-	-	38.9
	Me ₂ NH·HCl	28	78.3	-	-	-	-	21.7
	Me ₃ N·HCl	7	44.5	-	-	-	-	55.5
	EtNH ₂ ·HCl	43	66.7	-	-	-	-	33.3
	Et ₂ NH·HCl	59	61.9	2.4	-	-	-	35.7
	PhNH ₂ ·HCl	37	19.3	20.3	3.7	-	-	56.7
вода	MeNH ₂ ·HCl	50	74.4	25.6	-	-	-	-
	Me ₂ NH·HCl	46	31.9	68.1	-	-	-	-
	Me ₃ N·HCl	6	83.8	-	-	-	-	16.2
	EtNH ₂ ·HCl	51	72.9	27.1	-	-	-	-
	Et ₂ NH·HCl	50	85.0	15.0	-	-	-	-
	PhNH ₂ ·HCl	50	23.9	76.1	-	-	-	-
ДМАА	MeNH ₂ ·HCl	74	72.8	24.5	1.7	-	-	-
	Me ₂ NH·HCl	76	31.9	49.2	10.3	6.1	2.3	2.3
	Me ₃ N·HCl	23	20.3	1.4	-	-	-	78.3
	EtNH ₂ ·HCl	67	58.6	38.4	3.0	-	-	-
	Et ₂ NH·HCl	94	-	49.5	32.8	14.7	-	3.0
	PhNH ₂ ·HCl	85	92.4	4.8	2.0	-	-	0.8

На основании приведенных данных, полученных для реакций кросс-конденсации (см. табл. 1 а, где в качестве катализаторов использовали соли аминов, и табл. 1 б, где катализаторами выступали амины и соляная кислота) и гомо-конденсации (см. табл. 2), был выявлен ряд закономерностей влияния растворителей и строения солей аминов на состав и соотношение полученных продуктов.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для выявления влияния основности солей аминов на кросс-альдольную конденсацию, были выбраны соли аминов различного строения: первичные, вторичные и третичные соли, содержащие различные заместители

линейного строения, а также гидрохлорид анилина (табл. 1 а). Было установлено, что с ростом основности соли амина увеличивается конверсия реагентов, но при этом снижается селективность кросс-конденсации за счет образования продуктов гомо-конденсации ацетальдегида. Например, при использовании в качестве катализаторов более основных солей диметиламина и диэтиламина конверсия ацетальдегида достигает наибольшего значения. Однако в реакциях, проводимых в присутствии более основных солей аминов, селективность по основному продукту, акролеину, достаточно низкая, так как при этом протекает преимущественно гомо-конденсация ацетальдегида.

Таблица 1б. Взаимодействие ацетальдегида с формальдегидом в присутствии аминов или соляной кислоты в различных растворителях. $C(CH_3CHO) = 5.27$ моль/л, $C(CH_2O) = 3.69$ моль/л, $C(CH_3CHO) : C(кат.) = 10 : 1$, 120 °С, 3 ч.

растворитель	катализатор	конверсия ацетальдегида, %	соотношение продуктов, %					
			акролеин	2-бутеналь	2,4-гекса- диеналь	2,4,6-окта- триеналь	2,4,6,8- декатетра- еналь	нейденгифи- цированные продукты
толуол	MeNH ₂	14.9	1.4	6.6	-	-	-	92.0
	Me ₂ NH	7.5	14.3	1.6	3.5	-	-	80.6
	Me ₃ N	79.2	1.6	72.4	9.2	2.6	-	14.2
	BuNH ₂	87.0	3.9	42.6	32.4	-	-	21.1
	Bu ₂ NH	96.3	1.4	10.9	53.6	4.2	-	29.9
	Bu ₃ N	77.4	0.7	24.5	13.8	1.2	2.6	57.2
	tert-BuNH ₂	81.4	28.2	71.8	-	-	-	-
	HCl	88.1	1.6	73.6	2.7	2.1	0.8	19.2
вода	MeNH ₂	91.7	20.4	13.1	-	-	-	66.5
	Me ₃ N	98.3	5.7	10.2	58.6	25.5	-	-
	BuNH ₂	87.4	-	29.7	11.0	-	-	59.3
	HCl	89.4	3.5	23.5	40.8	19.8	-	12.4
ДМАА	MeNH ₂	21.3	32.4	31.5	-	-	-	36.1
	Me ₂ NH	15.3	10.3	-	-	-	-	89.7
	Me ₃ N	82.5	2.8	85.2	-	-	-	12.0
	BuNH ₂	85.1	4.0	40.1	1.9	3.1	1.7	49.2
	Bu ₂ NH	90.1	5.6	61.3	4.1	4.1	1.0	23.9
	Bu ₃ N	23.9	17.3	9.8	11.0	5.8	1.4	48.9
	tert-BuNH ₂	78.8	30.3	51.4	9.1	-	-	9.1
	HCl	84.8	2.7	69.3	9.6	0.8	0.5	17.1
	MeNH ₂	8.8	24.1	-	-	-	-	75.9
	Me ₂ NH	6.6	31.7	-	-	-	-	68.3
пиридин	Me ₃ N	74.3	1.9	22.6	-	-	-	75.5
	BuNH ₂	84.6	3.1	11.0	26.3	6.4	11.5	41.7
	Bu ₂ NH	99.0	3.3	11.8	72.4	6.8	5.7	-
	Bu ₃ N	92.2	1.9	4.2	7.7	0.5	3.4	82.3
	tert-BuNH ₂	74.6	30.3	3.8	26.0	26.0	13.9	-
	HCl	93.9	3.6	2.1	2.6	-	-	91.7

С увеличением объема заместителей у солей первичных аминов выход продукта кросс-конденсации, акролеина, снижается. Например, селективность образования акролеина в реакционных средах, где в качестве катализатора используют соли аминов, содержащие метильную группу, значительно выше, чем в тех случаях, где вместо метильного заместителя присутствуют этильные или фенильные группы. Увеличение объема заместителя в катализаторе способствует повышению выхода продуктов гомо-конденсации ацетальдегида, в частности, 2-бутенала [10]. Вероятно, это обусловлено тем, что при увеличении объема и числа заместителей в солях аминов появляются стерические затруднения, препятствующие сольватации, впоследствии приводящие к снижению нуклеофильных свойств.

Были проведены сравнительные эксперименты с использованием в качестве катализаторов различных аминов, а также соляной кислоты (табл. 1б). Исследованы следующие амины: метиламин, диметиламин, триметиламин, *n*-бутиламин, ди-*n*-бутиламин, три-*n*-бутиламин и *трет*-бутиламин. Реакции

проводились в толуоле, пиридине, ДМАА и воде.

При использовании аминов с метильными заместителями, конверсия ацетальдегида увеличивается в следующем ряду растворителей: пиридин < толуол < ДМАА < вода. Конверсия уменьшается с ростом основности амина, а селективность по акролеину, напротив, возрастает.

Использование в качестве катализатора монозамещённых аминов с объёмными заместителями (*трет*-бутиламин и *n*-бутиламин) приводит к увеличению конверсии ацетальдегида в ряду: пиридин < ДМАА < толуол < вода. С ростом основности амина конверсия ацетальдегида увеличивается, а селективность по акролеину значительно уменьшается.

Для полизамещённых бутиламинов ряд растворителей (в порядке увеличения конверсии ацетальдегида, соответственно) был таким: ДМАА < толуол < пиридин. Более основный ди-*n*-бутиламин приводил к большей конверсии ацетальдегида, однако выходы акролеина при этом были незначительны.

Таблица 2. Гомо-конденсация ацетальдегида в присутствии солей аминов в различных растворителях. $C(CH_3CHO) = 5.17$ моль/л, $C(CH_3CHO) : C(кат.) = 10 : 1$, 120°C, 3 ч.

растворитель	катализатор	конверсия ацетальдегида	соотношение продуктов				
			2-бутеналь	2,4-гекса- диеналь	2,4,6-окта- триеналь	2,4,6,8- декатетраеналь	неидентифици- рованные продукты
толуол	MeNH ₂ ·HCl	28	83.6	-	-	-	16.4
	Me ₂ NH·HCl	97	66.6	23.3	5.4	4.7	-
	Me ₃ N·HCl	68	84.4	-	-	-	15.6
	EtNH ₂ ·HCl	37	90.1	-	-	-	9.0
	Et ₂ NH·HCl	84	59.5	28.5	6.0	5.0	1.0
вода	MeNH ₂ ·HCl	75	100	-	-	-	-
	Me ₂ NH·HCl	99	55.4	36.6	-	-	8.0
	Me ₃ N·HCl	19	63.9	-	-	-	36.0
	EtNH ₂ ·HCl	65	100	-	-	-	-
	Et ₂ NH·HCl	84	100	-	-	-	-
ДМАА	MeNH ₂ ·HCl	97	51.2	38.5	4.6	5.7	-
	Me ₂ NH·HCl	100	-	10.8	82.2	5.9	-
	Me ₃ N·HCl	53	78.6	17.4	2.5	1.5	-
	EtNH ₂ ·HCl	96	55.1	35.9	4.0	5.0	-
	Et ₂ NH·HCl	99	17.2	37.1	35.8	9.9	-

Использование в качестве катализатора соляной кислоты в любом из растворителей приводит к высокой конверсии, но крайне низкой селективности и большому количеству тяжелых побочных продуктов.

Основность возрастает в ряду: триметиламин (рКа 9.8) < *трет*-бутиламин (рКа 10.45) < *н*-бутиламин (рКа 10.60) < метиламин (рКа 10.62) < диметиламин (рКа 10.77) < три-*н*-бутиламин (рКа 10.89) < ди-*н*-бутиламин (рКа 11.25).

Схожие закономерности были получены и для гомо-конденсации ацетальдегида (табл. 2). С ростом основности солей аминов происходит увеличение конверсии реагентов, однако при этом селективность по основному продукту, 2-бутеналу, снижается, увеличиваются выходы продуктов поликонденсации с более высокой молекулярной массой. Строение аминов и объем заместителей также весьма существенно влияют на протекание процесса. При использовании в качестве катализаторов солей монозамещенных аминов наблюдается увеличение селективности образования 2-бутенала, однако, конверсия ацетальдегида здесь более низкая, чем при использовании солей дизамещенных аминов. В то же время значения селективности по 2-бутеналу в последнем случае значительно ниже. Следовательно, увеличение объема заместителя способствует увеличению селективности образования 2-бутенала с сохранением достаточно близких значений конверсии ацетальдегида.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Реакции проводились в различных растворителях: воде, толуоле, N,N-диметилацетамиде (ДМАА), метаноле и этаноле, и пиридине. При использовании в качестве растворителей спиртов наблюдалась ацетализация альдегидов, что значительно снижало выход основных продуктов реакции. Поэтому спирты оказались неэффективными в качестве растворителей для данной реакции. В остальных растворителях протекание конденсации происходило с приемлемыми выходами. Максимальная конверсия ацетальдегида была получена в ДМАА, являющимся высококипящим растворителем, что обеспечивает жидкофазность реакции. ДМАА также является хорошим акцептором протона, что способствует образованию иминиевого катиона и активации формальдегида. ДМАА благоприятствует увеличению электрофильности карбонильного атома углерода, что способствует образованию карбокатионов. Но

при высокой конверсии ацетальдегида в ДМАА наблюдается достаточно низкая селективность по продуктам кросс-конденсации.

В реакциях с толуолом в качестве растворителя конверсия реагентов значительно ниже по сравнению с ДМАА, но селективность по акролеину – выше. Это можно объяснить тем, что толуол – неполярный растворитель, и в нем затруднена диссоциация катализатора и реагентов по сравнению с ДМАА или водой. Еще одной причиной невысокой конверсии реагентов может служить то, что толуол не является акцептором протона, тем самым не способствует повышению электрофильности карбонильного атома углерода.

Выбор воды в качестве растворителя также обусловлен рядом преимуществ: она является сравнительно дешёвым, нетоксичным, доступным и полярным растворителем. При использовании в качестве растворителя воды конверсия реагентов выше, чем в толуоле, но ниже, чем при использовании ДМАА. Показатели селективности по основным продуктам в воде наоборот выше, чем в ДМАА, но ниже, чем в толуоле. Пиридин использовался в качестве растворителей в реакциях, катализируемых соляной кислотой и аминами. Полученные значения по конверсии ацетальдегида и селективности акролеина весьма схожи со значениями, полученными в реакциях, проводимых в ДМАА.

Из вышеприведённых данных следует, что селективность реакций кросс- и гомо-конденсации увеличивается в ряду ДМАА < вода < толуол. В этом же ряду происходит увеличение основности использованных растворителей. Поэтому можно сделать вывод об увеличении селективности протекающих реакций при увеличении основных свойств растворителя.

Аналогичные закономерности были исследованы для гомо-конденсации ацетальдегида. С ростом полярности растворителя наблюдается увеличение конверсии ацетальдегида, но при этом снижается селективность продукта гомо-конденсации, 2-бутенала. Наибольшей селективностью в образовании 2-бутенала удалось достигнуть при использовании в качестве растворителя воды и толуола. Более полная конверсия реагентов достигается при использовании в качестве растворителя N,N-диметилацетамида.

Таким образом, кросс-альдольная конденсация идет по механизму кислотного катализа в присутствии соляной кислоты и по

механизму основного катализа в присутствии аминов. Протекание же кросс-альдольной конденсации в присутствии солей аминов может осуществляться как по механизму кислотного, так и по механизму основного катализа, что подтверждено полученными данными.

Выводы

Таким образом, нами установлено, что соли аминов катализируют процесс альдольной кросс- и гомо-конденсации лучше, чем амины и соляная кислота. При их правильном подборе появляется возможность управлять кислотно-основными свойствами за счет

варьирования строения катализатора. Наибольшее влияние на селективность кросс-альдольной конденсации ацетальдегида с формальдегидом оказывают нуклеофильность солей аминов. Однако для подбора оптимальных условий требуется проведение исследований кинетических закономерностей, необходимых для формирования более полной картины влияния катализаторов и растворителей на протекание альдольной кросс- и гомо-конденсации. Очевидно, стоит также использовать катализаторы с комбинированными кислотно-основными свойствами, например, аминокислоты и их соли.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 5254743 США Solid bases as catalysts in aldol condensation/ J.S. Holmgren, B.J. Arena; заявлено; 19.12.1992, опубл. 19.10.1993.
2. Пат. 5434313. США. Aldolisation-dehydration process / G.E. Harrison, A.J. Reason, A.J. Dennis, M. Sharif; заявлено; 07.04.1993, опубл. 18.06.1995.
3. Пат. 7141702. США. Process for synthesis of α -substituted acroleins / R.M. Deshpande, M.M. Diwakar, R.V. Chaudhari; заявлено; 26.03.2004, опубл. 28.11.2006.
4. Mestres, R. A green look at the aldol reaction / R. Mestres // Green Chem. – 2004. – Vol. 6. – P. 583–603.
5. Matsumoto, T. Selective formation of triose from formaldehyde catalyzed by thiazolium salt / T. Matsumoto, H. Yamamoto, S. Inoue // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106. – P. 4829–4832.
6. Vapor phase aldol condensation over fully ion-exchanged montmorillonite-rich catalysts / A. Azzouz, D. Messad, D. Nistor, C. Catrinescu, A. Zvolinschi, S. Asaftei // Appl. Catalysis. A. – 2003. – Vol. 241. – P. 1–13.
7. Erkkilä, A. Rapid organocatalytic aldehyde-aldehyde condensation reaction / A. Erkkilä, P. M. Pihko // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – P. 4205–4216.
8. Smith, M. B. March's advanced organic chemistry. Reaction, mechanisms, and structure. 5th ed. / M. B. Smith, J. March. – John Wiley & Sons, 2001. – 2083 p.
9. The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts / D. Tichit, D. Lutic, B. Coq, R. Durant, R. Teissier // J. Catalysis. – 2003. – Vol. 219. – P. 167–175.
10. Electrophilicity parameters for 2-benzylidene-indan-1,3-diones – a systematic extension of the benzhydrylium based electrophilicity scale / S. T. A. Berger, F. H. Seeliger, F. Hofbauer, H. Mayr // J. Org. Biomol. Chem. – 2007. – Vol. 72, № 10. – P. 3020–3026.