

HYDROGENAČNÍ DEOXYGENACE AROMATICKÝCH KETONŮ A ALDEHYDŮ

MARTINA BEJBLOVÁ a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-
technologická,
Technická 5, 166 28 Praha 6
martina.bejblova@vscht.cz, libor.cerveny@vscht.cz

Došlo 17.10.03, přepracováno 1.4.04, přijato 13.5.04.

Klíčová slova: hydrogenace, hydrogenolýza, heterogenní katalýza, karbonylové sloučeniny, Pd katalyzátory

Obsah

1. Úvod
2. Přeměna C=O skupiny na CH₂, resp. CH₃ skupinu
 - 2.1. Katalyzátory hydrogenační deoxygenace
3. Mechanismus přeměny karbonylové skupiny na methylenovou resp. methylenovou
 - 3.1. Mechanismus hydrogenačně-dehydratační
 - 3.2. Mechanismus hydrogenačně-hydrogenolytický
 - 3.3. Přímá hydrogenolýza vazby C=O
4. Závěr

1. Úvod

Redukce karbonylové skupiny aldehydů a ketonů vede ve většině případů ke vzniku hydroxyskupiny nebo methylové, resp. methylenové skupiny. V literatuře chybí komplexní zpracování možných způsobů redukce karbonylových sloučenin na odpovídající uhlovodíky.

Mezi dva nejstarší postupy redukce C=O skupiny aldehydů a ketonů na CH₃ resp. CH₂ skupinu, dodnes však používané, patří Clemmensenova redukce a Wolffova-Kižněrova redukce. Clemmensenova redukce probíhá při zahřátí aldehydu nebo ketonu s amalgámem zinku v prostředí kyseliny chlorovodíkové^{1,2}. Při Wolffově-Kižněrově redukcí se karbonylové sloučeniny zahřívají s hydrazinem v přítomnosti báze (nejčastěji hydroxid sodný nebo draselný)^{3–5}.

Pro redukcí karbonylové skupiny na methylenovou je používána řada dalších činidel. Mezi ně patří triisopropylfosfit P(O-i-Pr)₃ (cit.⁶), LiAlH₄-AlCl₃ (cit.^{7,8}), LiAlH₄-CpTiCl₃ (cit.^{9,10}) (Cp = cyklopentadienyl), LiAlH₄-P₂I₄ (cit.¹¹), NaBH₄-AlCl₃ (cit.^{12,13}), Et₃SiH-CF₃SO₃H (cit.¹⁴), Et₃SiH-CF₃COOH (cit.¹⁵), Et₃SiH-AlCl₃ (cit.¹⁶) aj.

V neposlední řadě k těmto redukcím vedou katalytické hydrogenace. Katalytické hydrogenace karbonylových sloučenin bývají nejčastěji využívány k přípravě odpovídajících alkoholů, přičemž hydrogenace aldehydů na primární alkoholy probíhají obvykle snadněji než hydrogenace ketonů, u kterých svou roli hraje sterické stínění reagující

skupiny. Další redukce alkoholu vodíkem na uhlovodík je závislá na jeho struktuře, reakčních podmínkách, katalyzátoru a reakčním prostředí.

K deoxygenaci může ovšem také vést přímá hydrogenolýza vazby C=O. Hydrogenolýza vazby C=O obvykle neprobíhá u alifatických karbonylových sloučenin^{17,18}.

2. Přeměna skupiny C=O na CH₂ nebo CH₃ skupinu

Katalytické hydrogenace karbonylových sloučenin spolehlivě vedou ke vzniku hydroxysloučenin. Někdy je však žádoucí převést skupinu C=O až na CH₂ nebo CH₃ skupinu, tedy provést deoxygenaci výchozí látky.

Snadnost této přeměny je ovlivněna strukturou látky (tento typ přeměn je popsán především pro aromatické a cyklické aldehydy a ketony) a reakčním prostředím. Většina těchto hydrogenací je katalyzována tuhým katalyzátorem a provádí se v rozpouštědle, k němuž bývá velmi často přidávána silná kyselina, která napomáhá požadované přeměně a omezuje vznik alkoholu jako konečného produktu. Používají se jak anorganické kyseliny (HCl, H₂SO₄, HClO₄)^{19–22}, tak i kyseliny organické (kyselina octová – nejširší použití v těchto reakcích)^{19,21,23–26}. Použití kyselin sebou samozřejmě přináší vyšší korozivní působení, a proto dnes bývají nahrazovány anorganickými heterogenními kyselými katalyzátory, především na bázi zeolitů. Použity byly například zeolity ZSM-5 (cit.^{27–29}), mordenit (cit.²⁷), beta (cit.^{27,30}), Y (cit.²⁷), faujasit (cit.^{30,31}), MCM-41 (cit.³⁰), K-10 montmorillonit³².

Lansink-Rotgerink a spol.²⁷ porovnávali aktivitu a selektivitu hydrogenace skupiny C=O na skupinu CH₂ s katalyzátory se zeolitovými nosiči oproti běžným postupům s katalyzátorem naneseným na aktivní uhlí a přidávkem H₂SO₄ k reakční směsi. Katalyzátory se zeolitovými nosiči se ukázaly při těchto přeměnách aktivnější a selektivnější. Provedeno bylo i srovnání různých kyselých nosičů (zeolity oproti SiO₂). Katalyzátory s méně kyselými nosiči vykazovaly menší aktivitu.

Většina reakcí bývá prováděna v rozpouštědlech. Jde buď o alkoholická rozpouštědla (nejčastěji methanol^{19,22,23,33,34}, ethanol^{20,27}, 2-methyl-2-propanol^{34–36}, 2-propanol^{23,34,37}) nebo jiná rozpouštědla obsahující kyslík (např. ethylacetát^{34,38}, dioxan³⁴, kyselina octová^{26,39}). Druhým typem používaných rozpouštědel jsou alkyly (hexan⁴⁰, pentadekan³⁷, apod.).

Závislostí rychlosti hydrogenace některých karbonylových sloučenin (acetofenon, benzaldehyd) na použitím rozpouštědle se zabýval Baltzly²³. Použil methanol neutrální, okyselený HCl, HClO₄ nebo se zbytkovou kyselostí z přípravy katalyzátoru, s různě velkým přidávkem destilované vody. Při použití 3% Pd/C jako katalyzátoru klesala

reakční rychlost s rostoucím obsahem vody a v okyselených rozpouštědlech byla vyšší než v neutrálních²³.

2.1. Katalyzátory hydrogenační deoxygenace

Redukce karbonylové skupiny aldehydů a ketonů vodíkem na methylovou, resp. methylenovou skupinu bývají nejčastěji katalyzovány katalyzátorem Pd/C (cit.^{19,20,24–26,37,41}). Palladium je neaktivnějším kovem pro tyto hydrogenolytické reakce a pro hydrogenaci dvojných vazeb konjugovaných s aromatickým kruhem (látky typu: Ar-C=C, Ar-C=O, Ar-C=NR). Při nízké teplotě je neaktivní pro hydrogenace aromatických kruhů a vykazuje nízkou aktivitu pro hydrogenace alifatických aldehydů a ketonů⁴².

Reakce obvykle probíhají za mírných podmínek (teploty do 80 °C, tlaky do 0,5 MPa), v alkoholických rozpouštědlech okyselených kyselinou octovou nebo anorganickou kyselinou nebo bývá kyselina octová použita přímo jako rozpouštědlo.

Sajiki, Hattori a Hirota^{43,44} hydrogenovali nejrůznější aromatické ketony a aldehydy s použitím katalyzátoru 10% Pd/C a dále komplexu 10% Pd-ethylendiamin/C. Hydrogenace na komerčním katalyzátoru Pd/C vedla u testovaných aromatických ketonů a aldehydů ke vzniku odpovídajícího alkylaromátu, kdežto reakce katalyzované komplexem 10% Pd-ethylendiamin/C poskytovaly ve vysokých výtěžcích (více než 90 %) odpovídající alkohol. Autoři rovněž zjistili^{43,44}, že komplex Pd-ethylendiamin/C má menší katalytickou aktivitu, neboť koordinovaný ethylendiamin působí jako slabý katalytický jed.

Aktivní uhlí však není jediným nosičem palladia, které se pro tyto přeměny používá. Dalšími materiály jsou např. Al₂O₃, SiO₂ – Al₂O₃, SiO₂ (cit.^{27,45,46}), zeolity^{27,30,31} apod.

Abu-Reziq a spol.⁴⁰ použili pro redukci aromatických ketonů na odpovídající alkany komplex Pd-[RhCl(cod)]₂, kde cod značí cyklooktadienyl. Reakce byly vedeny v autoklávu při tlaku 3 MPa a teplotě 80 °C v heptanu. Po dlouhé reakční době (24–72 h, podle druhu ketonu) byly získány produkty s karbonylovou skupinou přeměněnou na skupinu CH₂, ale i s hydrogenovaným aromatickým kruhem. Například hydrogenací acetofenonu za uvedených podmínek byl získán ethylcyklohexan ve výtěžku 79 %.

Redukcí aromatických ketonů a aldehydů na odpovídající nasycené uhlovodíky se zabývali i Kogan a spol.⁴⁷, kteří využili katalytické vlastnosti polyoxometalátů obsahujících Pd. Polyoxometaláty se jako katalyzátory začínají uplatňovat teprve v posledních dvaceti letech. Hydrogenací zkoumaných karbonylových sloučenin s 10 % sloučeniny K₅PPdW₁₁O₃₉ zakotvené na aktivním uhlí při 0,3 MPa

a 200 °C v pentadekanu se zredukovala skupina C=O na CH₂, ale došlo i k nasycení aromatického kruhu.

Kromě palladia byly ke katalytickým redukcím karbonylových skupin aldehydů a ketonů na odpovídající uhlovodíky použity i další kovy a jejich sloučeniny, například CuCr (cit.³³), Fe (cit.⁴⁸), Ni/Al₂O₃ (cit.⁴⁹) nebo sulfidy^{50–52} W, Mo, CoMo, NiMo. Použití těchto pro hydrogenace a hydrogenolýzy karbonylových sloučenin méně aktivních kovů s sebou nese nutnost pracovat za tvrdších reakčních podmínek, za teploty 200–300 °C a tlaku až 15 MPa. Platina byla pro tento druh reakcí použita nanesená na zeolitech^{28,29,32} nebo ve formě platinové černi^{35,36}. Katalytický efekt může být modifikován přidávkem promotorů (prvky z IV. A skupiny – Sn, Ge, Pb, In)⁵³.

3. Mechanismus přeměny karbonylové skupiny na methylenovou

Katalytická redukce karbonylové skupiny vodíkem na methylenovou skupinu může probíhat třemi mechanismy:

- hydrogenačně-dehydratačním mechanismem
- hydrogenačně-hydrogenolytickým mechanismem
- přímou hydrogenolýzou vazby C=O

3.1. Mechanismus hydrogenačně-dehydratační

Přeměny skupiny C=O na skupinu CH₂ mechanismem hydrogenačně-dehydratačním vyžadují přítomnost kyselého prostředí nebo bifunkčního katalyzátoru^{31,32}. Bifunkční katalyzátor se skládá z kovové hydrogenační složky a kyselého nosiče, přičemž obě součásti katalyzátoru se podílejí na reakci.

Při redukci karbonylové skupiny na methylenovou v přítomnosti bifunkčního katalyzátoru nejprve hydrogenační složka (Pd, Pt) katalyzuje redukci skupiny C=O na hydroxyskupinu, poté následuje odštěpení vody vlivem kyselosti nosiče za vzniku vazby C=C, která je v posledním stupni hydrogenována (viz schéma 1).

Příkladem katalyzátorů podporující tento mechanismus jsou Pt/K-10 montmorillonit³², Pd nanesené na β-zeolitech, faujasitu, MCM 41 (cit.^{30,31}) nebo Pt/ZSM-5 (cit.^{28,29}).

Kyselá složka může ovšem při redukci karbonylové skupiny působit i v řadě vedlejších kyselé katalyzovaných katalyzovaných reakcí – aldolizaci, dimerizaci^{28,29,31}.

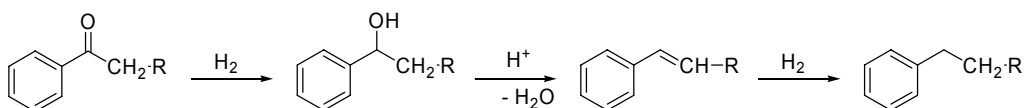


Schéma 1. Přeměna aromatických ketonů na alkylaromáty s použitím bifunkčních katalyzátorů

3.2. Mechanismus hydrogenačně-hydrogenolytický

Druhým možným mechanismem vzniku uhlovodíků z karbonylových sloučenin je mechanismus hydrogenačně-hydrogenolytický, který vyžaduje katalyzátory a prostředí podporující hydrogenolytické štěpení. Palladium je nejaktivnější kov pro hydrogenolytické reakce, hydrogenolýze napomáhá rovněž kyselé prostředí nebo kyselý nosič.

Tento mechanismus byl popsán pro aromatické ketony typu ArCOR (cit.^{26,27}) a pro cyklohexandiony^{35,36}. Skládá se ze dvou stupňů – nejprve je karbonylová skupina ketonů hydrogenována na odpovídající alkohol, poté následuje hydrogenolýza vazby C–OH za vzniku příslušného uhlovodíku (viz schéma 2).

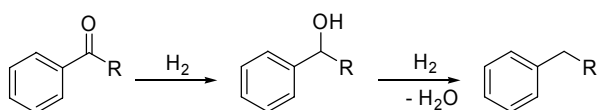


Schéma 2. Přeměna aromatických ketonů hydrogenačně-hydrogenolytickým mechanismem

3.3. Přímá hydrogenolýza vazby C=O

Třetím teoreticky možným mechanismem přeměny skupiny C=O na skupinu CH₂ je přímé štěpení vazby C=O vodíkem (viz schéma 3).

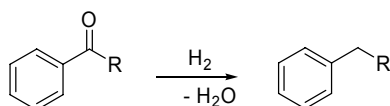


Schéma 3. Hydrogenolytické štěpení karbonylových sloučenin

Mechanismus přímé hydrogenolýzy karbonylových sloučenin na odpovídající uhlovodíky je nejméně pravděpodobný. Reziq a spol.⁴⁰ se zabývali hydrogenolýzou celé řady karbonylových sloučenin a tento mechanismus prokázali pouze u přeměny benzofenonu na dicyklohexylmethan za použití katalyzátoru Pd-[RhCl(cod)]₂ při teplotě 80 °C a tlaku 3 MPa v heptanu, kde v prvním stupni prokázali hydrogenolytické štěpení vazby C=O benzofenonu za vzniku difenylmethanu.

4. Závěr

Katalytické hydrogenace karbonylových sloučenin vedou ke vzniku alkoholů. Při vhodně zvolených reakčních podmínkách může hydrogenace vést až ke vzniku methylové či methylenové skupiny.

Existují tři možné mechanismy katalytické redukce karbonylové skupiny vodíkem na methylenovou skupinu.

Hydrogenačně-dehydratační, při kterém se po hydrogenaci karbonylu na alkohol odštěpuje voda za vzniku vazby C=C, která se v posledním stupni hydrogenuje. Druhým možným mechanismem vzniku skupiny CH₂ ze skupiny C=O je hydrogenolýza, při které se vazba C–OH štěpí vodíkem. Při redukci hydrogenolytickým mechanismem se nejprve karbonylová skupina aldehydů nebo ketonů hydrogenuje na odpovídající alkohol a poté následuje hydrogenolytické štěpení vazby C–OH. Teoreticky možné je i přímé hydrogenolytické štěpení vazby C=O karbonylových sloučenin.

Redukci karbonylové skupiny lze ovlivnit volbou katalyzátoru, nosiče i rozpouštědla, přičemž přeměnu karbonylových sloučenin na odpovídající uhlovodíky podporují kyselý nosiče a rozpouštědla s přidavkem kyseliny. Nejaktivnějším kovem pro hydrogenolytické reakce je palladium.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu tohoto projektu (No.203/03/0804).

LITERATURA

- Risinger G. E., Mach E. E., Barnett K. W.: Chem. Ind. (London) 16, 679 (1965).
- Reeves W. P., Murry J. A., Willoughby D. W., Friedrich W. J.: Synth. Commun. 18, 1961 (1988).
- March J.: *Advanced Organic Chemistry*, 4. vydání. Wiley, New York 1992.
- Gadhwal S., Baruah M., Sandhu J. S.: Synlett 10, 1573 (1999).
- Schmidt A. W., Hopp G., Schoeller V.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72B, 1893 (1939).
- Olah G. A., Wu A.: Synlett 1, 54 (1990).
- Conover L. H., Tarbell D. S.: J. Am. Chem. Soc. 72, 3586 (1950).
- Austin R. P., Ridd J. H.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 6, 1972 (1993).
- Zhang Y., Wu S., Wang X.: Huaxue Shiji 14, 365 (1992), Chem. Abstr. 119, 72309 (1993).
- Zhang Y., Wu S., Wang X.: Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban: 27, 188 (1991), Chem. Abstr. 118, 168773 (1993).
- Suzuki H., Masuda R., Kubota H., Osuka A.: Chem. Lett. 6, 909 (1983).
- Ono A., Maruyama T., Suzuki N.: Synth. Commun. 17, 1001 (1987).
- Ono A., Suzuki N., Kamimura J.: Synthesis 1987, 736.
- Olah G. A., Arvanaghi M., Ohannesian L.: Synthesis 1986, 770.
- West Ch. T., Donnelly S. J., Kooistra D. A., Doyle M. P.: J. Org. Chem. 38, 2675 (1973).
- Kursanov D. N., Bolestova G. I., Ibatullin U. G., Kuramšina E. A., Parnes Z. N.: Ž. Org. Chim. 21, 2274 (1985).
- Augustine R. L.: *Catalytic Hydrogenation*. Marcel Dekker, New York 1965.

18. Rase H. F.: *Handbook of Commercial Catalysts, Heterogeneous Catalysts*. CRC Press, New York 2000.
19. Cromwell N. H., Cook K. E.: *J. Org. Chem.* **23**, 1327 (1958).
20. Wilt J. W., Scheider Ch. A.: *J. Org. Chem.* **26**, 4196 (1961).
21. Breitner E., Roginski E., Rylander P. N.: *J. Org. Chem.* **24**, 1855 (1959).
22. Kindler K., Scharfe E., Henrich P.: *Justus Liebigs Ann. Chem.* **565**, 51 (1949).
23. Baltzly R.: *J. Org. Chem.* **41**, 920 (1976).
24. Horning E. C., Reisner D. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1036 (1949).
25. Hartung W. H., Crossley F. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 158 (1934).
26. Ofosu-Asante K., Stock L. M.: *J. Org. Chem.* **52**, 2938 (1987).
27. Lansink-Rotgering, DE 19,535,395, *Chem. Abstr.* **126**, 263926 (1997).
28. Alvarez F., Magnoux P., Ribeiro F. R., Guisnet M.: *J. Mol. Catal.* **92**, 67 (1994).
29. Melo L., Magnoux P., Giannetto G., Alvarez F., Guisnet M.: *J. Mol. Catal., A* **124**, 155 (1997).
30. Magnoux P., Lavaud N., Guisnet M.: *Top. Catal.* **13**, 291 (2000).
31. Lavaud N., Magnoux P., Alvarez F., Melo L., Giannetto G., Guisnet M.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **142**, 223 (1999).
32. Torok B., London G., Bartók M.: *Synlett* **5**, 631 (2000).
33. Nightingale D., Radford H. D.: *J. Org. Chem.* **14**, 1089 (1949).
34. Rylander P. N., Hasbrouck L.: *Engelhard Ind., Tech. Bull.* **8**, 148 (1968).
35. Chihara T., Teratani S., Hasegawa-Ohotoma M., Amemiya T., Taya K.: *J. Catal.* **90**, 221 (1984).
36. Chihara T., Shinzawa M., Yokoyama Y., Taya K., Ogawa H.: *React. Kinet. Catal. Lett.* **39**, 181 (1989).
37. Levine M., Temin S. C.: *J. Org. Chem.* **22**, 85 (1957).
38. Simon H., Berngruber O.: *Tetrahedron Lett.* **45**, 4711 (1968).
39. Mosby W. L.: *J. Org. Chem.* **18**, 485 (1953).
40. Abu-Reziq R., Avnir D., Blum J.: *J. Mol. Catal., A* **187**, 277 (2002).
41. Freifelder M.: *Practical Catalytic Hydrogenation: Techniques Application*. Wiley, New York 1971.
42. Blaser H. U., Indolese A., Schnyder A., Steiner H., Studer M.: *J. Mol. Catal., A* **173**, 3 (2001).
43. Sajiki H., Hattori K., Hirota K.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 4043.
44. Hattori K., Sajiki H., Hirota K.: *Tetrahedron* **57**, 4817 (2001).
45. Simons K., Griffin K., v knize: *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis* (Sheldon R. A., van Bekkum H., ed.), kap. 8.2. Wiley-VCH, Weinheim 2001.
46. Chen H. W., Chen Ch. S.: *Catal. Lett.* **39**, 39 (1996).
47. Kogan V., Aizenshtat Z., Neumann R.: *New J. Chem.* **26**, 272 (2002).
48. Glebov L. S., Mikaya A. I., Yatsenko A. E., Zaikin V. G., Kliger G. A., Loktev S. M.: *Tetrahedron Lett.* **26**, 3337 (1985).
49. Maier W. F., Bergmann K., Bleicher W., Schleyer P. V. R.: *Tetrahedron Lett.* **22**, 4227 (1981).
50. Landa S., Weisser O.: *Chem. Listy* **50**, 569 (1956).
51. Landa S., Mostecký J.: *Chem. Listy* **49**, 67 (1955).
52. Laurent E., Delmon B.: *Appl. Catal., A* **109**, 77 (1994).
53. Ponc V.: *Appl. Catal. A: General* **149**, 27 (1997).

M. Bejblová and L. Červený (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Hydrodeoxygenation of Aromatic Ketones and Aldehydes**

A review on catalytic hydrogenation and hydrogenolysis of aromatic ketones and aldehydes is presented. Possible mechanisms of the transformation of the carbonyl to methylene group, catalysts, supports and reaction conditions are given.