

## Взаємодія молочної кислоти та етиллактату з альдегідами

М.Є. Шаранда, Є.А. Бондаренко

Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 594-02-39

Досліджено взаємодію молочної кислоти та етиллактату з альдегідами – етаналем та бутаналем над іонообмінною смолою за температури 20–100 °С в проточному реакторі. В реакцію вступає як спиртовий гідроксил молочної кислоти, так і гідроксил карбоксильної групи. Продуктами реакції є переважно повні внутрішні циклічні ацеталі – оксоланони. При реакції з альдегідом, як самої молочної кислоти так і її етилового або метилового естеру, утворюються однакові продукти: 5-метил-2-пропіл-1,3-диоксолан-4-он – при взаємодії з бутаналем та 2,5-диметил-1,3-диоксолан-4-он – при взаємодії з етаналем.

Однією з важливих тенденцій сучасної хімії є використання відновленої сировини взамін видобувної [1, 2]. Останнім часом досягнуто значного прогресу в синтезі молочної кислоти та її естерів з глюкози [3–5]. Тому синтези на основі молочної кислоти стають дедалі більш перспективними. Молочна кислота як представник альфа- оксикарбонових кислот поєднує в собі властивості як кислот, так і спиртів. Реакції спиртів з альдегідами, що приводять до утворення ацеталей, добре вивчені [6–8]. Каталізатором реакції виступають, зокрема, тверді кислоти. Водночас можна знайти лише небагато робіт, пов'язаних із взаємодією альдегідів з карбоновими кислотами. Зокрема відомим є утворення етилідендіацетату (ацеталі) взаємодією ацетальдегіду з оцтовою кислотою [9]. Свого часу ця реакція мала промислове значення. Його термічне розкладання дає оцтовий ангідрид, а каталітичне елімінування оцтової кислоти приводить до вінілацетату [10]. Етилідендіацетат є важливою проміжною сполукою, значно більш реакційноздатною у порівнянні з аналогічним ацеталем – діетоксіетаном. Проте існує дуже мало інформації щодо взаємодії альдегідів з оксикислотами, зокрема з молочною кислотою. Наявність двох гідроксильних груп – карбоксильної та спиртової (в альфа-положенні) створює нові можливості протікання реакції. Так неможливо апріорі сказати, по якому з двох гідроксилів протікатиме реакція молочної кислоти з альдегідом. Натомість, якщо в реакцію вступає не сама кислота, а її складний естер, то взаємодія може відбуватись лише за участі спиртового гідроксилу.

**Мета роботи** полягає у вивченні взаємодії молочної кислоти та її естеру з альдегідом на деяких твердих кислотних каталізаторах.

### Експериментальна частина

В роботі було використано молочну кислоту 80 % кваліфікації “ч.д.а”, етиллактат та метиллактат фірми “SAFC”. В якості альдегідів були вибрані ацетальдегід та бутаналь (фірма “Merck”), які необмежено змішу-

ються з молочною кислотою.

Як кислотні каталізатори були застосовані іонообмінні смоли КУ-2.8 (“Азот”, Черкаси) та Amberlite IRC 7481 “Supelco”. Більш сильні кислотні центри ( $H_0 = -5,6$ ) характерні для КУ-2.8, тоді як Amberlite IRC 7481 містить менш сильні кислотні сульфогрупи ( $H_0 = -3,0$ ) [11]. Реакцію проводили в проточному реакторі з нержавіючої сталі з фіксованим шаром каталізатора. Робочу суміш подавали в реактор за допомогою шприц-помпи Orion model 361 з об'ємною швидкістю 0,5–2 год<sup>-1</sup>. Температура в реакторі варіювалась в межах 20–100 °С.

Продукти реакції аналізували за допомогою <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400), та газової хроматографії (Chrom 5 з колонкою 20 м з привитою поліметилфенілсилоксановою фазою та полум'яноіонізаційним детектором).

Для ідентифікації продуктів за ЯМР спектрами користувались даними AIST Spectral Database [12], та розрахунковими спектрами, одержаними за допомогою програми NMR predict [13], а також NMRShiftDB.

Конверсію альдегіду і етиллактату (та молочної кислоти) вираховували за співвідношенням молярних концентрацій цих реагентів у продуктах реакції та в стартовій суміші, визначених з інтенсивності їх сигналів <sup>13</sup>С ЯМР:

$$K_i = 100 \cdot (1 - M_{np}/M_0)$$

де  $M_{np}$  та  $M_0$  – молярність (моль/1000 г) альдегіду або етиллактату відповідно до реакції та після реакції.

Селективність вираховували, як співвідношення мольної концентрації даного продукту до суми мольних концентрацій всіх продуктів, визначених з інтенсивності їх сигналів <sup>13</sup>С ЯМР:

$$S_i = 100 \cdot (C_i / \sum_{1-n} C_i)$$

де  $C_i$  – мольна концентрація  $i$ -го компоненту

### Результати досліджень та їх обговорення

Після пропускання через каталізатор КУ-2.8 сумішей “альдегід – молочна кислота” та “альдегід – етиллактат”

Таблиця 1. Сигнали  $^{13}\text{C}$  ЯМР продуктів взаємодії молочної кислоти та етиллактату з ацетальдегідом і бутаналем

Суміш	Спостережувані сигнали
Молочна кислота / бутаналь 1 : 1, 40 °С	176,2; 171,5; 103,1; 102,9; 99,6; 72,4; 67; 34; 21,4; 20,4; 19; 14; 39; 35; 26; 19
Молочна кислота / бутаналь 2 : 1, 80 °С	176,2; 173,0; 103,1; 102,9; 100,5; 72,0; 34; 21,4; 26,2; 20,4; 19; 193; 159; 141; 66; 39; 35; 26; 14
Молочна кислота / ацетальдегід 1 : 1, 80 °С	176,2; 173,9; 101,8; 71,0; 20,5; 16,0
Етиллактат / ацетальдегід 1 : 1, 60 °С	175,8; 172,0; 171,4 93,6; 98,7; 100,9; 66,9; 71,2; 58,0; 16,3; 20,8; 20,3; 17,7; 16,0; 195; 156; 58,9; 18,0
Етиллактат / ацетальдегід 1 : 1, 80 °С	175,8; 172,0; 102,0; 67,0; 69,8; 71,3; 61,5; 58,9; 20,4; 18,9; 195; 156; 56,2
Етиллактат / бутаналь 1 : 1, 80 °С	172,1; 173,9; 103,1; 101,8; 72,3; 71,0; 58,0; 20,5; 21,4; 26,2; 16,0; 14,0; 193; 159; 39; 35; 26; 19
Етиллактат / бутаналь 1 : 3, 80 °С	172,3; 102,3; 66,9; 58; 31,7; 21,4; 20,4; 19; 14; 193; 159; 39; 35; 26; 19
Метиллактат / бутаналь 1 : 1, 40 °С	172,3; 102,3; 66,9; 51; 31,7; 21,4; 19; 20,4; 19; 14; 193; 159; 39; 35; 26; 19

в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах поряд з сигналами вихідних речовин спостерігалась поява сигналів, котрі відповідають певним продуктам реакції, як подано в табл. 1.

Для з'ясування природи утворених продуктів ми порівняли ці ЯМР спектри з відомими, а також з розрахованими спектрами сполук, котрі можуть утворюватися за схемами перетворень, поданими на рис. 1 та рис. 2. Так, взаємодія молочної кислоти з альдегідами (схема на рис. 1) може здійснюватись як за участі альфа-гідроксилу з утворенням напівацеталю (A1), так і з гідроксилом карбоксильної групи з утворенням напівацеталю (A2).

В обох структурах наявні дві гідроксильні групи, і при їх конденсації може утворюватися внутрішній ацеталь – діоксоланон, п'ятичленна циклічна структура Б. При використанні ацетальдегіду повинен утворюватися 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-он, а у випадку бутаналу – 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он. Відомо, що утворення повних ацеталей протікає на кислих катализаторах за низьких температур [6–8]. За нашими даними [11], у випадку циклічних ацеталей – диметилдіоксоланів оптимальна температура становить 20–40 °С. Подібна циклізація спостерігалась також після

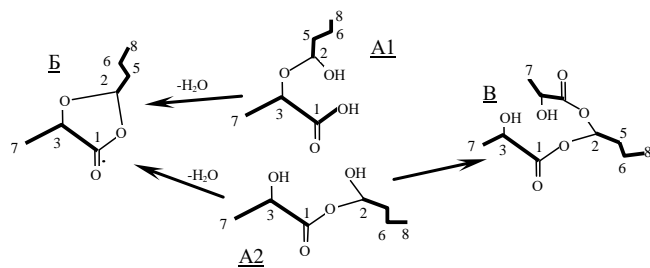


Рис. 1. Схема можливої взаємодії бутаналу з молочною кислотою

першої стадії гідролізу диметилацеталю глюкози [6] за кімнатної температури. Тому формування гетероциклу за наявності в напівацеталі близько розташованих гідроксильних груп видається цілком ймовірним. В табл. 2 подано розрахункові значення хімічних зсувів у спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР для структур A1, A2, B1, B2, одержані за допомогою програм NMR predict і NMRShiftDB, а також дані для вихідних сполук, доступні із бази AIST Spectral Database ([https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)).

Отже, сигнали 173,9; 101,8; 71,0; 20,5; 16,0 м.ч. в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах продуктів взаємодії ацетальдегіду з молочною кислотою, а також ацетальдегіду з етиллактатом слід віднести до 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-ону, а сигнали 171,5; 102,3; 66,9; 20,4 відповідають структурі В.

Утворення структури В – повного нециклічного ацеталю є можливим маршрутом реакції при взаємодії напівацеталі А2 з другою молекулою молочної кислоти.

З наведених в табл. 2 розрахунків видно, що найбільш чутливими до структурних перетворень є атоми 1–5. Так, при утворенні напівацеталі за участі етиллактату (структура А3, рис. 2) сигнал від атома С2 альдегіду зміщується від 200 до 92,8 м.ч., а при утворенні

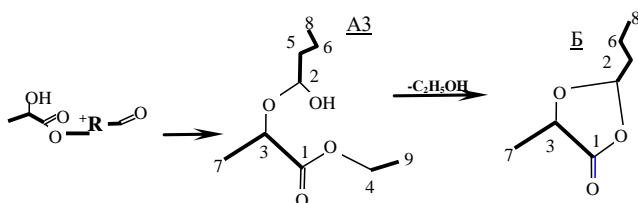


Рис. 2. Схема можливої взаємодії альдегіду з етиллактатом

Таблиця 2. Розраховані хімічні зсуви  $^{13}\text{C}$  ЯМР вихідних сполук та структур за участі ацетальдегіду, бутанолу, етиллактату, молочної кислоти

Речовина / структура	C <sub>1</sub> *	C <sub>2</sub> *	C <sub>3</sub> *	C <sub>4</sub> *	C <sub>5</sub> *	C <sub>6</sub> *	C <sub>7</sub> *	C <sub>8</sub> *	C <sub>9</sub> *
Вихідні речовини (дані з AIST Spectral Database), м.ч.									
Етиллактат	175,8	–	66,9	61,5	–	–	20,4	–	14,2
Молочна кислота	176,2	–	65,7	–	–	–	20,3	–	–
Ацетальдегід		199,9	–	–	30,9	–	–	–	
Бутаналь	–	202,8	–	–	45,8	15,7	–	13,7	–
Структури за участі ацетальдегіду та молочної кислоти									
Структура А1	172,0	101,1	72,4	–	19,9	–	20,4	–	–
Структура А2	172,0	102,0	71,0	–	20,3	–	20,4	–	–
Структура Б1	173,9	101,8	67,0	–	20,5	–	16,0	–	–
Структура В	171,5	102,3	66,9	–	20,5	–	20,4	–	–
Структури за участі бутанолу та молочної кислоти									
Структура А1	176,7	92,8	72,4	–	31,7	24,4	17,6	13,9	–
Структура А2	171,5	92,5	66,9	–	31,7	24,4	20,4	13,9	–
Структура Б2	172,1	103,1	71,0	–	31,7	24,4	17,6	13,9	–
Структура В	171,5	102,0	66,9	–	31,7	24,4	20,4	13,9	–
Структури за участі ацетальдегіду та етиллактату									
Структура А3	171,5	92,8	66,9	61,9	20,3	–	17,6	–	14,1
Структура Б1	173,9	101,8	71,0	–	20,5	–	16,0	–	–
Структури за участі бутанолу та етиллактату									
Структура А3	171,6	92,8	72,4	61,9	31,7**	24,4	17,6	13,9	14,1
Структура Б2	172,1	103,1	71,0	–	31,7**	24,4	17,6	13,9	–

\* – індекси відповідають положенням атомів вуглецю в структурах, зображених на рис. 1 і рис. 2

діоксоланової структури Б – до 101–103 м.ч. При цьому сигнал від атома в  $\alpha$ -положенні альдегіду (C<sub>5</sub>) зміщується від 30 до 20 м.ч. (у випадку ацетальдегіду) та від 45,8 до 30–31 у випадку бутанолу. Сигнал від атома карбоксильної групи (C<sub>1</sub>) зміщується з  $176 \pm 0,5$  м.ч. до  $172 \pm 1$  м.ч. Сигнал від атома C<sub>4</sub> (61,5 м.ч.) етиллактату при утворенні структури А3 (рис. 2) майже не змінюється, а при утворенні структури Б проявляється як сигнал вільного етанолу 58 м.ч.

На відміну від молочної кислоти етиллактат може взаємодіяти з альдегідами лише за участі гідроксилу в альфа-положенні з утворенням напівацеталу (структура А3, рис. 2). За певних умов елімінування спирту із лактату (етанолу або метанолу) може привести до утворення діоксоланового циклу (структура Б), ідентичного тому, що утворюється за участі молочної кислоти.

При взаємодії етиллактату з ацетальдегідом сигнал  $^{13}\text{C}$  ЯМР 93,6 м.ч., характерний для напівацеталу (структура А3), є мало інтенсивним. Найбільш інтенсивними є сигнали 173; 100; 71,2; 20,8; 16,3 м.ч., котрі згідно розрахунків (табл. 2) відповідають структурі Б (2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-он). Також наявні сигнали 58,0 та 18,0 м.ч., котрі відповідають етанолу. Оскільки молекула 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-ону має відносно жорстке оксоланове плоске кільце (рис. 3) та несиметричний атом карбону, в спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР спостерігається розщеплення сигналів від атома карбону

карбоксильної групи (172,87 та 172,81) м.ч. та від оксоланового атома карбону (100,5 та 100,0) м.ч., котрі слід віднести до *цис*- та *транс*- ізомерів. Таке ж розщеплення спостерігали і в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах *цис*- і *транс*-2,5 заміщених діоксоланонів [14], а також в  $^{13}\text{C}$  ЯМР 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану [15].

Переважає утворення структури Б (5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он) спостерігається і при взаємодії етиллактату, а також метилактату з бутаналем. Метанол, що при цьому елімінується, вступає в реакцію з надлишком бутанолу, утворюючи 1,1-диметоксибутан, що сприяє збільшенню конверсії.

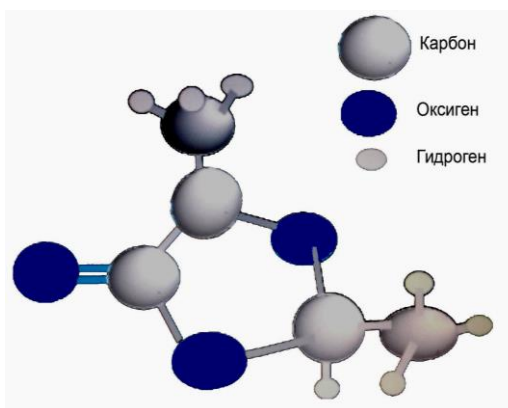


Рис. 3. Модельне зображення 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-ону

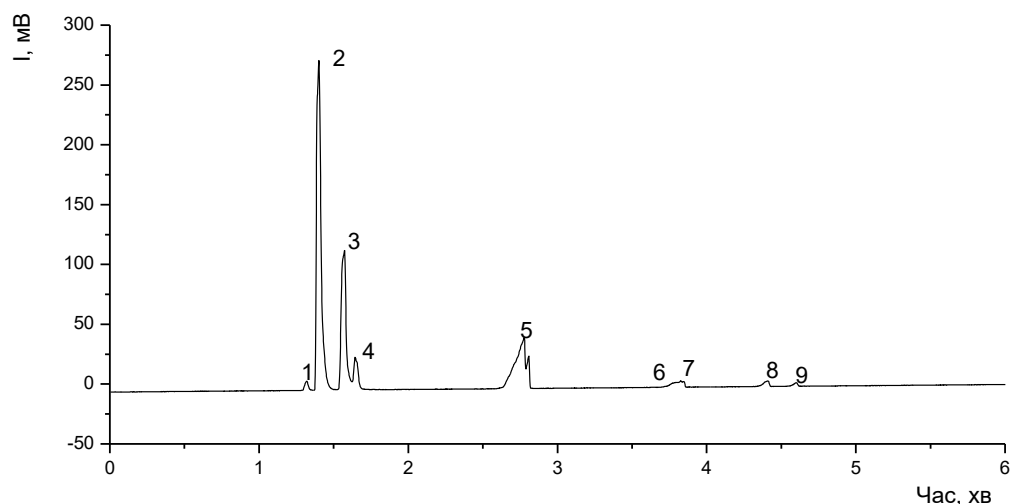


Рис. 4. Хромотограма продукту взаємодії метилаклату та пропаналю (1 : 2 моль) над КУ-2,8, 40 °С, 1 год<sup>1</sup> :

1 – метанол, 2 – бутаналь, 3 – метилаклат, 4 – 1,1-диметоксибутан, 5 – 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он, 6–9 – побічні продукти альдольної конденсації

На хромотограмі рис. 4 спостерігається розщеплення піка 5, що відповідає *цис*- та *транс*- ізомерам 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-ону.

Побічна реакція альдольної конденсації бутаналю приводить до утворення декількох продуктів, вміст яких зростає при підвищенні температури реакції (табл. 3). За температур 60–100 °С в ЯМР спектрах фік-

суються інтенсивні сигнали 193, 159, 141, 129, 34, 26, 19, 14 м.ч., котрі відповідають продуктам альдольної конденсації. Крім того, реакція утворення оксоланонів, а також реакція альдольної конденсації супроводжуються виділенням води. Це приводить до часткового гідролізу вихідного естеру і зміщення рівноваги в сторону вихідних речовин. Також негативним є вплив

Таблиця 3. Конверсія та селективність за продуктами реакції при взаємодії альдегідів з молочною кислотою та етилаклатом

Т, °С	Альд : Лакт <sup>1</sup> , моль : моль	LHSV <sup>2</sup> , год <sup>-1</sup>	Конв <sup>3</sup> . альд, % моль	Конв <sup>4</sup> . лакт, % моль	Селективність, % моль				
					А (напів- ацеталь)	Б (діоксо- ланон)	В (ацеталь)	Діалкіл ацеталь	Інші продукти
Етилаклат – Ацетальдегід									
60	1 : 1	1	85	54	5	35	–	22	38
80	1 : 1	1	87	57	4	32	–	21	43
100	1 : 1	1	91	63	3	28	–	13	56
Етилаклат – Бутаналь									
20	1 : 1	1	43	38	5	80	–	14	1
80	1 : 1	1	84	50	3	32	–	23	33
80	1 : 2	1	74	22	2	25	–	22	44
Метилаклат – Бутаналь									
40	1 : 2	1	50	53	3	68	–	14	15
40	1 : 2	0.5	62	55	3	66	–	14	17
40	1 : 2	2	48	52	8	67	–	12	15
Молочна кислота – Бутаналь									
40	1 : 1	1	64	45	7	53	16	0	24
40	1 : 2	1	60	42	5	50	23	0	22
80	1 : 1	1	80	81	2	36	14	0	48

<sup>1</sup> – мольне співвідношення альдегіду і лактату або молочної кислоти; <sup>2</sup> – об'ємна швидкість подачі розчину;

<sup>3</sup> – конверсія альдегіду; <sup>4</sup> – конверсія лактату або молочної кислоти

температури на утворення 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-ону, тому реакцію доцільно проводити за температури 40 °C та нижче. Так, при 20 °C селективність перетворення етиллактату в 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он сягає 80 % за конверсії в 38 %.

Після вакуумної дистиляції летких компонентів (бутанало, спирту та лактату) при зростаючій температурі від 40 до 80 °C і тиску в 4 кПа одержано основний продукт – 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он. Вихід за витраченим лактатом склав 31 %.

При взаємодії бутанало з молочною кислотою також переважає структура Б – 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он. Крім структури Б утворюється повний ацеталь (бутиліденділактат, структура В). Тобто, взаємодія з альдегідом здійснюється як по спиртовому гідроксилу (переважно), так і по гідроксилу карбоксильної групи (в меншій мірі). Структури проміжних – напівацеталі та напівацеталі наявні лише в малих кількостях.

На виході з реактора суміш розшаровується на дві фази: верхня фаза (близько 40 % по масі) складається переважно з нерозчинного в воді циклічного 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-ону та повного ацеталю (бутиліденділактату). Останній при охолодженні до -12 °C викристалізовується. Нижня фаза (60 % мас всього продукту) містить переважно молочну кислоту (45 %), воду і, в невеликій кількості, напівацеталь, ацеталь і діоксоланон.

Після криофільтрації та вакуумної дистиляції одержано 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он з чистотою 95 %. Вихід за витраченою молочною кислотою при 40 °C складає 24 %, тобто нижчий, ніж при використанні етиллактату.

Цей діоксоланон нерозчинний в воді, кипить за температури в 212 °C. В нейтральному середовищі може переганятись з водяною парою за температури 65–80 °C/4кПа. При нагріванні з 1 % водним розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> протягом 30 хв при 70 °C повністю гідролізується до молочної кислоти і бутанало (1 : 1 моль).

Було здійснено спробу розкриття діоксоланового кільця з метою одержання нового полімеру. Однак, нагрівання з 2 % октоату олова (відомим каталізатором полімеризації лактиду [16]) протягом 30 хв. при 180 °C не привело до змін діоксоланону.

В продукті, одержаному на каталізаторі Amberlist IRC 7381 (40 °C), практично відсутні сигнали від продуктів альдольної конденсації бутанало, що ймовірно пов'язане з меншою силою кислотних центрів. Водночас, і конверсія етиллактату не перевищує 20 %.

#### Висновки

1. В реакцію молочної кислоти з альдегідами вступають обидві гідроксильні групи оксикислоти. Основними продуктами реакції є повні ацеталі.

2. Взаємодія молочної кислоти з ацетальдегідом приводить до утворення 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-ону, а з бутаналем – до 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-ону.

#### Література

1. Bozell J.J., Petersen G.R. *J. Green Chem.*, 2010, (12), 539–554.
2. Zhang X., Wilson K., Lee Heterogeneously A. F. *Chem. Rev.*, 2016. 116 (19), 12328–12368
3. Zhibao Huo, Yan Fang, Dezhang Ren, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 20142122765-2771
4. Wenjie Dong, Zheng Shen, Boyu Peng, *Sci. Rep.* 2016. (6), 26713.
5. Liu C., Zhang C., Liu K., *Biomass and Bioenergy*, 2015. (72), 189–199.
6. Яновская Л.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф. *Химия ацеталей*, Москва, Наука, 1975.
7. Capeletti M. R., Balzano L., Puente G., *Appl. Catal. A: General.* 2000. 198 (1–2), 1–4.
8. Silva V., Rodrigues A. E., *J. Chem. Eng. Science.* 2001. (56), 1255–1263.
9. Гольдштейн Р., *Химическая переработка нефти*, Москва, Изд-во иностранной литературы, 1961.
10. Долгов Б.Н., *Каталіз в органічеській хімії*, Ленинград, Госхимиздат, 1969.
11. Бондаренко Є.А., Шаранда М.Є., Брей В.В., *Фізика, хімія і технологія поверхні*. 2015. (6), 520–526.
12. [https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
13. <https://www.nmrdb.org>.
14. Brettle R., Logan Ian D., *J. Chem. Soc.*, 1973. (2), 687–689.
15. Шаранда М.Є., *Каталіз и нефтехимия*. 2015. (24), 82–86.
16. Nijenhuis A.J., Grijpma D.W., Pennings A.J., *Kinetics and mechanism of the bulk polymerization*. *Macromolecules*. 1992. (25), 6419–6424.

#### References

1. Bozell J.J., Petersen G.R. *J. Green Chem.*, 2010, (12), 539–554.
2. Zhang X., Wilson K., Lee Heterogeneously A. F. *Chem. Rev.*, 2016. 116 (19), 12328–12368.
3. Zhibao Huo, Yan Fang, Dezhang Ren, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 20142122765-2771.
4. Wenjie Dong, Zheng Shen, Boyu Peng, *Sci. Rep.* 2016. (6), 26713.
5. Liu C., Zhang C., Liu K., *Biomass and Bioenergy*, 2015. (72), 189–199.
6. Yanovskaya L.A., Yufit S.S., Kucherov V.F. *Khimiya atsetaley*, Moskva, Nauka, 1975. (In Russian).
7. Capeletti M. R., Balzano L., Puente G., *Appl. Catal. A: General.* 2000. 198 (1–2), 1–4.
8. Silva V., Rodrigues A. E., *J. Chem. Eng. Science.* 2001. (56), 1255–1263.
9. Gol'dshteyn R., *Khimicheskaya pererabotka nefiti*, Moskva, Izd-vo inostr. literatury, 1961. (In Russian).
10. Dolgov B.N., *Kataliz v organicheskoy khimii*, Leningrad, Goskhimizdat, 1969.
11. Bondarenko Ye.A., Sharanda M.Ye., Brey V.V.,

*Fizyka, khimiya i tekhnolohiya poverkhni.* 2015. (6), 520–526.

12. [https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).

13. <https://www.nmrdb.org>.

14. Brettle R., Logan Ian D., *J. Chem. Soc.*, 1973. (2), 687–689.

15. Sharanda M.Ye., *Kataliz i neftekhimiya* 2015.

(24), 82–86.

16. Nijenhuis A.J., Grijpma D.W., Pennings A.J., *Kinetics and mechanism of the bulk polymerization.* *Macromolecules.* 1992. (25), 6419–6424.

Надійшла до редакції 05.09.2019

## Взаимодействие молочной кислоты и этиллактата с альдегидами

*М.Е Шаранда, Е.А. Бондаренко*

*Институт сорбции и проблем эндоекологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 594-02-39*

Исследовано взаимодействие молочной кислоты и этиллактата с альдегидами – этаналь и бутаналь над ионообменной смолой при температуре 20–100 °С в проточном реакторе. В реакцию вступает как спиртовой гидроксил в альфа положении молочной кислоты, так и гидроксил карбоксильной группы. Продуктами реакции являются преимущественно полные внутренние циклические ацетали – оксоланоны. При реакции с альдегидом, как самой молочной кислоты, так и ее этилового или метилового эфира, образуются одинаковые продукты: 5-метил-2-пропил-1,3-диоксолан-4-он – при взаимодействии с бутаналем и 2,5-диметил-1,3-диоксолан-4-он – при взаимодействии с этаналем.

## Interaction of lactic acid and ethyllactate with aldehydes

*M.Ye. Sharanda, Ye.A. Bondarenko*

*Institute for Sorption and Endoecology Problems, the National Academy of Sciences of Ukraine,  
13, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, (044) 594-02-39*

Lactic acid is important representative of alpha-hydroxycarboxylic acids. It combines properties both acids and alcohols. Interaction of alcohols with aldehydes that lead to formation of acetals is well known whereas only a few communication about interaction carbonic acids with aldehydes may be found. It is difficult to predict which hydroxyl group will react with alcohol. However, in case of esters of lactic acid alpha-hydroxyl is only available. We have investigated the interaction of lactic acid and ethyl lactate with aldehydes – ethanal and butanal over ion exchange resin as a strong acidic catalyst at a temperature range of 20–100 °C and 0.1 MPa in a fixed bed flow reactor. Gas chromatography and <sup>13</sup>C NMR have been used for reaction products identification. The reaction enters both an alcohol hydroxyl in the alpha position of lactic acid and hydroxyl of the carboxyl group to form hemiacetals. Subsequent reaction is elimination of water or alcohol and formation of oxolane cycle. The final reaction products are mainly complete internal cyclic acetals – oxolanones. In the reaction with the aldehyde, both lactic acid itself and its ethyl or methyl ester produce the same products. 5-methyl-2-propyl-1,3-dioxolan-4-one was formed in reaction of lactic acid or ethyl lactate or methyl lactate with butanal and 2,5-dimethyl-1,3-dioxolan-4-one – in the reaction with ethanol. High selectivity toward 5-methyl-2-propyl-1,3-dioxolan-4-one (up to 80 %) is observed at low temperature (below 40 °C) and lactate conversion is 38 %. At higher temperature selectivity decreases because of byproducts formation such as aldol condensation products as well as acetal of aldehyde and alcohol to be eliminated. In addition, formation of butyldenlactate was observed in minor quantities.