

УДК 547-3:547-316

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-3-32-36

**СИНТЕЗ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ ГОМОКОНДЕНСАЦИЕЙ
ФЕНИЛАЦЕТАЛЬДЕГИДА И 3-ФЕНИЛПРОПАНАЛЯ В ПРИСУТСТВИИ TaCl_5**

© А.М. Габдуллин, Р.Н. Кадикова, И.Р. Рамазанов

Впервые исследована альдольно-котоновая конденсация фенилацетальдегида и 3-фенилпропаналя под действием пентахлорида тантала (TaCl_5) в растворе бензола. Показано, что использование 0.5 экв. TaCl_5 позволяет получить соответствующие α,β -ненасыщенные альдегиды с выходами 85–89% и *E*-конфигурацией двойной связи. Метод отличается высокими выходами и стереоселективностью. Установлено, что при использовании 0.2 экв. пентахлорида тантала достижение 60%-ного выхода целевого продукта (на примере 3-фенилпропаналя) требует 8 ч, при этом доля непрореагировавшего исходного альдегида достигает 28%. Конфигурация образующейся двойной связи в полученных α,β -ненасыщенных альдегидах была надежно определена с помощью метода двумерной корреляционной спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (2D NOESY). В спектре α,β -ненасыщенного альдегида, полученного из 3-фенилпропаналя, наблюдаются четкие кросс-пики между синглетным сигналом альдегидного протона и триплетным сигналом винильного протона, что характерно для их пространственной близости в *E*-изомере. Кроме того, зафиксированы корреляции между метиленовыми протонами бензильного и этилфенильного заместителей. Эти наблюдения в совокупности с отсутствием кросс-пигов, характерных для *Z*-конфигурации, позволяют утверждать, что реакция протекает со стереоселективностью, близкой к 100%, в пользу *E*-изомера. Предложенный подход к альдольно-котоновой конденсации открывает новые возможности в органическом синтезе, обеспечивая эффективное наращивание углеродного скелета и формирование полифункциональных структур. Синтезированные арилзамещенные α,β -ненасыщенные альдегиды являются ценными полупродуктами, востребованными при создании биологически активных соединений, компонентов парфюмерных композиций и функциональных полимеров. Благодаря коммерческой доступности TaCl_5 разработанная методика может быть легко воспроизведена в препаративных лабораториях. Реакция не сопровождается осмолением исходных альдегидов: фенилацетальдегида и 3-фенилпропаналя, что является распространенной проблемой при использовании традиционных гетерогенных катализаторов. Это дополнительное преимущество делает TaCl_5 предпочтительным реагентом для селективного синтеза α,β -ненасыщенных альдегидов. Таким образом, настоящее исследование существенно дополняет арсенал реакций, катализируемых пентахлоридом тантала, демонстрируя его эффективность в трансформациях карбонильных соединений.

Ключевые слова: пентахлорид тантала, фенилацетальдегид, 3-фенилпропаналь, бензол.

Введение. Альдольная конденсация является хорошо изученной реакцией, позволяющей селективно сформировать углерод-углеродную связь между двумя молекулами альдегида или кетона. Альдольно-котоновая конденсация представляет собой один из важнейших процессов в синтезе природных соединений [1–3] и промышленных материалов [4]. Этот вид конденсации выступает критически важной стадией в производстве 2-этилгексаналя, изофорона и котонового альдегида [4]. Катализаторы

альдольной конденсации представлены широким спектром кислотных или основных катализаторов, таких как соли различных металлов, цеолиты [5], гидротальциты и материалы на их основе [6], оксиды металлов и нанесенные оксиды металлов [7] а также гидроксипатиты [8]. В отличие от гомогенных катализаторов на основе солей металлов, гетерогенные системы часто требуют более высоких температур и характеризуются дезактивацией катализатора, обусловленной осмолением исходных альдегидов [4].

ГАБДУЛЛИН Азат Мунаврович – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: saogabdullinsao@gmail.com

КАДИКОВА Рита Назифовна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: kadikritan@gmail.com

РАМАЗАНОВ Ильфир Рифович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Следует отметить, что координация комплексов и солей тантала с карбонильным атомом кислорода способствует прохождению высокоселективных превращений карбонилсодержащих соединений в широкий круг различных классов органических соединений. В настоящее время нами разработаны такие TaCl_5 -опосредованные (каталитические и стехиометрические) реакции, как амидирование карбоновых кислот [9, 10], арилирование альдегидов [11], аннелирование донорно-акцепторных циклопропанов [12] а также карбометаллирование алкинов [13, 14] и алкилирование бензола [15]. Важно отметить, что пентахлорид тантала является коммерчески доступным реагентом, что делает его привлекательным для препаративного применения. В данной работе впервые изучена альдольно-кратоновая конденсация фенилацетальдегида и 3-фенилпропаналя под действием кислоты Льюиса – TaCl_5 . Таким образом, данная работа направлена на расширение границ применения пентахлорида тантала для превращения карбонильных соединений.

Экспериментальная часть. Хроматографический анализ проводили на приборе «Shimadzu GC-9A» («Shimadzu», Япония), колонка 2000×2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS ($0.125\text{--}0.160$ мм), газ-носитель – гелий ($30\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$), программированный подъем температуры от 50 до 300°C со скоростью $8\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре «Bruker Avance-500» («Bruker Optik GmbH», Германия) (125 МГц для ^{13}C и 500 МГц для ^1H) в растворах в CDCl_3 . Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана. Хромато-масс-спектрометрический анализ соединений проводили на приборе «Shimadzu GCMS-QP2010 Plus» («Shimadzu», Япония) (стеклянная капиллярная колонка SLB-5ms $60000 \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ м}$ («Supelco», США), температура источника ионов 200°C , 70 эВ). Элементный состав выполнен на анализаторе «Carlo Erba-1106» («Carlo Erba Strumentazione», Италия). Выходы соединений определяли методом ГЖХ (внутренний стандарт – *n*-додекан). Реакции конденсации проводили в токе сухого аргона. Бензол подвергали осушке и перегонке над натриевой проволокой. В работе использовали коммерчески доступные реагенты (Acros, Aldrich): фенилацетальдегид, 3-фенилпропионовый альдегид.

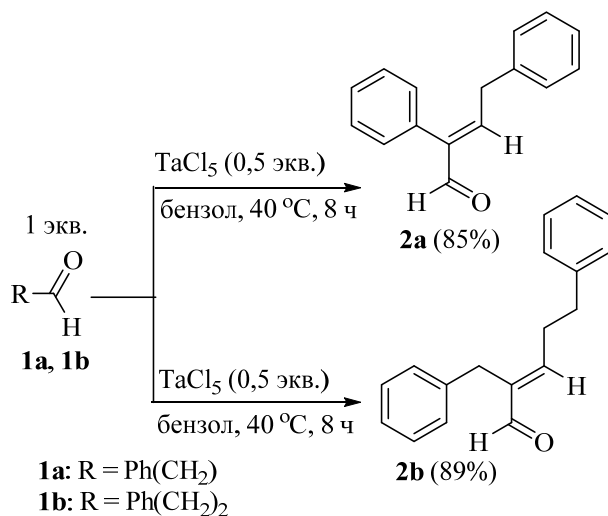
Общая методика. В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона последовательно загружали TaCl_5 (1 ммоль), бензол (20 мл) и соответствующий альдегид (2 ммоль). Смесь перемешивали при 40°C в течение 8 ч. Реакционную смесь охлаждали (0°C), разбавляли этилацетатом (10 мл) и добавляли дистиллированную воду (25 мл). Смесь перемешивали в течение 1 ч, затем водный слой экстрагировали этилацетатом ($3 \times 20\text{ мл}$). Объединенные органические экстракты промывали насыщенным раствором NaCl (30 мл) и сушили над безводным CaCl_2 . После фильтрации растворитель удаляли на ротационном испарителе, а остаток очищали колоночной хроматографией (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 1 : 15), получая соединения **2a** и **2b**.

(E)-2,4-Дифенилбут-2-енал (2a). Выход 0.377 г (85%), маслянистая жидкость светло-желтого цвета, R_f 0.73 (петролейный эфир–этилацетат, 15 : 1). Найдено (%): С, 86.58; Н, 6.44. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено (%): С, 86.45; Н, 6.35. ^1H ЯМР (500 МГц , CDCl_3) δ , м.д.: 3.75 (д, $J = 7.6\text{ Гц}$, 2H), 6.91 (т, $J = 7.6\text{ Гц}$, 1H), 7.58–6.95 (м, 10H), 9.71 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (125 МГц , CDCl_3) δ , м.д.: 35.88, 126.87, 128.26, 128.46 (2C), 128.54 (2C), 128.93 (2C), 129.53 (2C), 132.26, 138.13, 144.19, 153.51, 193.57. $m/z = 222$ (87) $[\text{M}]^+$, 178 (23), 115 (100), 103 (63).

(E)-2-Бензил-5-фенилпент-2-енал (2b). Выход 0.445 г (89%), маслянистая жидкость светло-желтого цвета, R_f 0.71 (петролейный эфир–этилацетат, 15 : 1). Найдено (%): С, 86.48; Н, 7.18. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено (%): С, 86.36; Н, 7.25. ^1H ЯМР (500 МГц , CDCl_3) δ , м.д.: 2.73–2.85 (м, 4H), 3.62 (с, 2H), 6.66 (т, $J = 6.7\text{ Гц}$, 1H), 7.45–6.99 (м, 10H), 9.48 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (125 МГц , CDCl_3) δ , м.д.: 29.65, 31.07, 34.44, 126.12, 126.41, 128.33 (2C), 128.38 (2C), 128.48 (2C), 128.63 (2C), 139.07, 140.46, 142.83, 154.75, 194.58. $m/z = 250$ (4) $[\text{M}]^+$, 159 (18) $[\text{M}]^+ - \text{CH}_2\text{Ph}$, 145 (27), 91 (100).

Результаты и их обсуждение. Установлено, что превращение фенилацетальдегида **1a** и 3-фенилпропаналя **1b** под действием 0.5 экв. пентахлорида тантала в растворе бензола сопровождается высокоселективным образованием продуктов альдольно-кратоновой конденсации – соединений **2a** и **2b** с выходами 85% и 89% соответственно (схема). Для полной конверсии исходных альдегидов необходимо 8 ч. Использование меньшего количества TaCl_5

(0.2 экв.) приводит к замедлению реакции: выход соединения **2b** через 8 ч составил 60%, при этом доля непрореагировавшего исходного альдегида достигла 28% (по данным ГЖХ). Конфигурация двойной связи полученных соединений **2a** и **2b** надежно установлена с помощью метода 2D NOESY. Для соединения **2b** кросс-взаимодействие между синглетным сигналом альдегидного протона и триплетным сигналом винильного протона однозначно указывает на *E*-конфигурацию. Транс-расположение заместителей при двойной связи также подтверждается наличием эффекта Оверхаузера (NOE) между синглетным сигналом метиленовой группы при бензильном заместителе (CH_2Ph) и мультиплетным сигналом метиленовых групп этилфенильного фрагмента ($\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--Ph}$).



С х е м а. Альдольно-кетоновая конденсация фенилацетальдегида (**1a**) и 3-фенилпропаналя (**1b**) под действием TaCl_5

Закключение. Таким образом, нами впервые показано, что превращение фенилацетальдегида и 3-фенилпропаналя под действием пентахлорида тантала в растворе бензола сопровождается стереоселективным образованием продуктов альдольной конденсации – α,β -ненасыщенных альдегидов с *E*-конфигурацией двойной связи. Разработанный метод альдольной конденсации альдегидов представляет несомненный интерес для органического синтеза, так как позволяет удлинить углеродную цепь и получить полифункциональные соединения. Полученные арилзамещенные сопряженные альдегиды могут служить промежуточными продуктами в производстве фармацевтических препаратов, душистых веществ и полимерных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-00302, <https://rscf.ru/project/25-73-00302/>. Структурные исследования проводились в региональном центре коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра.

Литература

- Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза / под ред. В.И. Минкина. М., 2009. С. 750.
- Ахмадиев Н.С., Галимзянова Н.Ф., Галимова Э.М., Максимов Л.С., Хайруллина В.Р. *In-silico* и *in-vitro* оценка фунгицидной активности аминотетрациклированных производных 1,2,4-триазола, 2-нафтола и индола // Известия Уфимского научного центра РАН. 2025. № 2. С. 126–133.
- Ахмадиев Н.С., Ахметова В.Р. Инструментарий эффективных реагентов в химии гетероатомсодержащих соединений // Известия Уфимского научного центра РАН. 2025. № 2. С. 44–51.
- Young Z.D., Hanspal S., Davis R.J. Aldol condensation of acetaldehyde over titania, hydroxyapatite, and magnesia // ACS Catalysis. 2016. Vol. 6. P. 3193–3202.
- Biaglow A.I., Sepa J., Gorte R.J., White D. A ^{13}C NMR study of the condensation chemistry of acetone and acetaldehyde adsorbed at the brønsted acid sites in H-ZSM-5 // Journal of Catalysis. 1995. Vol. 151. P. 373–384.
- Sharma S.K., Parikh P.A., Jasra R. V. Solvent free aldol condensation of propanal to 2-methylpentenal using solid base catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. V. 278. P. 135–144.
- Shen W., Tompsett G.A., Xing R., Conner Jr W.C., Huber G.W. Vapor phase butanal self-condensation over unsupported and supported alkaline earth metal oxides // Journal of Catalysis. 2012. V. 286. P. 248–259.
- Rodrigues E.G., Keller T.C., Mitchell S., Pérez-Ramírez J. Hydroxyapatite, an exceptional catalyst for the gas-phase deoxygenation of bio-oil by aldol condensation // Green Chemistry. 2014. 16. P. 4870–4874.
- Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Yulbarisov A.B., Mozgovoi O.S., Ramazanov I.R. TaCl_5 in the synthesis of amides from saturated monobasic carboxylic acids and functionally substituted primary aromatic amines // Russian Chemical Bulletin. 2023. V. 72. P. 2350–2356.
- Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Mozgovoi O.S., Ramazanov I.R. TaCl_5 -Catalyzed Amidation of Carboxylic Acids with Amines // Chemistry Select. 2023. V. 8. P. e202204298.
- Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Mozgovoi O.S., Yulbarisov A.B., Ramazanov I.R., Arylation of aldehydes under the influence of tantalum (V) chloride

and magnesium // *Inorganica Chimica Acta*. 2025. V. 578. P. 122540–122548.

12. Zosim T.P., Kadikova R.N., Novikov R.A., Korlyukov A.A., Mozgovoy O.S., Ramazanov I.R. The TaCl_5 -Mediated Reaction of Dimethyl 2-Phenylcyclopropane-1, 1-dicarboxylate with Aromatic Aldehydes as a Route to Substituted Tetrahydronaphthalenes // *Molecules*. 2024. V. 29. P. 2715–2727.

13. Kadikova R.N., Amirova A.K., Mozgovoy O.S., Ramazanov I.R. Tantalum pentachloride-catalyzed reactions of alkynes with Et_3Al // *Mendelevov Communications*. 2023. V. 33. P. 693–695.

14. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Amirova A.K., Mozgovoy O.S., Dzhemilev U.M. Tantalum-catalyzed reaction of disubstituted acetylenes with EtAlCl_2 // *Russian Chemical Bulletin*. 2022. V. 71. P. 2149–2155.

15. Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Ramazanov I.R. Reduction of disubstituted acetylenes under conditions of organotantalum and organoniobium synthesis // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. V. 72. P. 1166–1170.

References

1. Smit V.A., Dil'man A.D. Osnovy sovremenno-go organicheskogo sinteza / pod red. V.I. Minkina. M., 2009. S. 750.

2. Axmadiev N.S., Galimzyanova N.F., Galimova E.M., Maksimov L.S., Xajrullina V.R. In-silico i in-vitro ocenka fungicidnoj aktivnosti aminometilirovanny'x proizvodny'x 1,2,4-triazola, 2-naftola i indola // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo centra RAN*. 2025. № 2. S. 126–133.

3. Axmadiev N.S., Axmetova V.R. Instrumentarij e'ffektivny'x reagentov v ximii geteroatomsoderzhashhix soedinenij // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo centra RAN*. 2025. № 2. S. 44–51.

4. Young Z.D., Hanspal S., Davis R.J. Aldol condensation of acetaldehyde over titania, hydroxyapatite, and magnesite // *ACS Catalysis*. 2016. Vol. 6. P. 3193–3202.

5. Biaglow A.I., Sepa J., Gorte R.J., White D. A ^{13}C NMR study of the condensation chemistry of acetone and acetaldehyde adsorbed at the brønsted acid sites in H-ZSM-5 // *Journal of Catalysis*. 1995. Vol. 151. P. 373–384.

6. Sharma S.K., Parikh P.A., Jasra R. V. Solvent free aldol condensation of propanal to 2-methylpentenal

using solid base catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V. 278. P. 135–144.

7. Shen W., Tompsett G.A., Xing R., Conner Jr W.C., Huber G.W. Vapor phase butanal self-condensation over unsupported and supported alkaline earth metal oxides // *Journal of Catalysis*. 2012. V. 286. P. 248–259.

8. Rodrigues E.G., Keller T.C., Mitchell S., Pérez-Ramírez J. Hydroxyapatite, an exceptional catalyst for the gas-phase deoxygenation of bio-oil by aldol condensation // *Green Chemistry*. 2014. 16. P. 4870–4874.

9. Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Yulbarisov A.B., Mozgovoy O.S., Ramazanov I.R. TaCl_5 in the synthesis of amides from saturated monobasic carboxylic acids and functionally substituted primary aromatic amines // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. V. 72. P. 2350–2356.

10. Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Mozgovoy O.S., Ramazanov I.R. TaCl_5 -Catalyzed Amidation of Carboxylic Acids with Amines // *Chemistry Select*. 2023. V. 8. P. e202204298.

11. Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Mozgovoy O.S., Yulbarisov A.B., Ramazanov I.R. Arylation of aldehydes under the influence of tantalum (V) chloride and magnesium // *Inorganica Chimica Acta*. 2025. V. 578. P. 122540–122548.

12. Zosim T.P., Kadikova R.N., Novikov R.A., Korlyukov A.A., Mozgovoy O.S., Ramazanov I.R. The TaCl_5 -Mediated Reaction of Dimethyl 2-Phenylcyclopropane-1, 1-dicarboxylate with Aromatic Aldehydes as a Route to Substituted Tetrahydronaphthalenes // *Molecules*. 2024. V. 29. P. 2715–2727.

13. Kadikova R.N., Amirova A.K., Mozgovoy O.S., Ramazanov I.R. Tantalum pentachloride-catalyzed reactions of alkynes with Et_3Al // *Mendelevov Communications*. 2023. V. 33. P. 693–695.

14. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Amirova A.K., Mozgovoy O.S., Dzhemilev U.M. Tantalum-catalyzed reaction of disubstituted acetylenes with EtAlCl_2 // *Russian Chemical Bulletin*. 2022. V. 71. P. 2149–2155.

15. Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Ramazanov I.R. Reduction of disubstituted acetylenes under conditions of organotantalum and organoniobium synthesis // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. V. 72. P. 1166–1170.

SYNTHESIS OF α,β -UNSATURATED ALDEHYDES BY HOMOCONDENSATION
OF PHENYLACETALDEHYDE AND 3-PHENYLPROPANAL IN THE PRESENCE OF TaCl_5

© A.M. Gabdullin, R.N. Kadikova, I.R. Ramazanov

Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

The aldol-crotonic condensation of phenylacetaldehyde and 3-phenylpropanal in the presence of tantalum pentachloride (TaCl_5) in a benzene solution was studied for the first time. It was shown that the use of 0.5 equivalents of TaCl_5 allows one to obtain the corresponding α,β -unsaturated aldehydes in 85–89% yields and the *E*-configuration of the double bond. The method is characterized by high yields and stereoselectivity. It was found that when using 0.2 equivalents of tantalum pentachloride, achieving a 60% yield of the target product (using 3-phenylpropanal as an example) requires 8 h, while the proportion of unreacted starting aldehyde reaches 28%. The configuration of the resulting double bond in the obtained α,β -unsaturated aldehydes was reliably determined using two-dimensional correlation spectroscopy of the nuclear Overhauser effect (2D NOESY). The spectrum of the α,β -unsaturated aldehyde obtained from 3-phenylpropanal exhibits distinct cross peaks between the singlet signal of the aldehyde proton and the triplet signal of the vinyl proton, characteristic of their spatial proximity in the *E*-isomer. Furthermore, correlations were observed between the methylene protons of the benzyl and ethylphenyl substituents. These observations, combined with the absence of cross peaks characteristic of the *Z*-configuration, suggest that the reaction proceeds with near-100% stereoselectivity in favor of the *E*-isomer. The proposed approach to aldol-crotonic condensation opens up new possibilities in organic synthesis, enabling efficient growth of the carbon skeleton and the formation of polyfunctional structures. The synthesized aryl-substituted α,β -unsaturated aldehydes are valuable intermediates in demand for the creation of biologically active compounds, perfume components, and functional polymers. Thanks to the commercial availability of TaCl_5 , the developed method can be easily reproduced in preparative laboratories. The reaction is not accompanied by resinification of the starting aldehydes (phenylacetaldehyde and 3-phenylpropanal), which is a common problem with traditional heterogeneous catalysts. This additional advantage makes TaCl_5 a preferred reagent for the selective synthesis of α,β -unsaturated aldehydes. Thus, this study significantly expands the arsenal of reactions catalyzed by tantalum pentachloride, demonstrating its effectiveness in the transformation of carbonyl compounds.

Keywords: tantalum pentachloride, phenylacetaldehyde, 3-phenylpropanal, benzene.