

SELECTIVE ACETOXYLATION OF CYCLODODECENE BY DIOXIGEN CATALYZED BY PALLADIUM(II) ACETATE, HYDROQUINONE AND IRON(II) PHTALOCYANINE

A. Kolev¹, E. Balbolov²

*¹Atmospheric Vacuum Distillation-1, LUKOIL Neftochim Burgas
E-mail address: asekolev@yahoo.com*

*²Department of Organic Chemical Technology,
University „Prof. Assen Zlatarov“, 1 Prof. Yakimov str.,
8010 Burgas, Bulgaria
E-mail address: balbolov@btu.bg*

ABSTRACT

Selective palladium-catalyzed aerobic oxidation of cyclododecene with the aid of a metal macrocycle-quinone system was conducted. This involves a multistep electron transfer with three catalysts (Palladium(II) acetate, hydroquinone and iron(II) phthalocyanine). The triple catalytic system was applied to acetoxylation of cyclododecene to cyclododec-2-en-1-yl acetates in high selectivity (93.4%) and a conversion of cyclododecene up to 93–98%.

Key words: *acetoxylation, cyclododec-2-en-1-yl acetate*

ВЪВЕДЕНИЕ

Алиловите ацетати са основни междинни съединения в органичния синтез, особено след като беше установено, че метални соли и комплекси катализират лесно и с висока избираемост заместването на ацетоксигрупата с разнообразни нуклеофили. По този начин на основа циклододец-2-ен-1-ил ацетат могат да се получат циклододец-2-ен-1-ол, циклододец-2-ен-1-он, 1-алкоксицикло-додец-2-ен. Всички те, както и самите ацетати се използват в парфюмерийната промишленост [1 – 6].

В работите на някои автори беше показано [7], че циклододецен могат да се ацетоксилират селективно до алилови моноацетати. Реакцията е проведена в разтвор на ледена оцетна киселина в присъствие на 5% Pd(OAc)₂ като катализатор, в комбинация с окислителна система II, състояща се от 20% бензохинон и 110–200% манганов диоксид по отношение на субстрата. Добивът на циклододец-(E)-2-ен-1-ил ацетата при степен на превръщане 77% (43h реакционно време и температура 60°C) е 72%.

От друга страна представляваше интерес да се проучи възможността за получаване на циклододец-2-ен-1-ил ацетат с висок добив при значително намаляване на времето на реакцията. За тази цел проведохме окислително ацетоксилиране на циклододецен с използване на каталитична система I Pd(OAc)₂-хидрохинон-FePc-молекулен кислород при вариране на температурата на реакцията от 313 до 353K и налягане на кислорода от 0.1 до 1.0 MPa [9].

Целта на настоящата работа е да се определи, коя от използваните каталитични системи в предни наши работи [9, 13] има най-голям потенциал за получаване циклододец-2-ен-1-ил ацетата.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Методика за окисление на циклододецен с каталитична система Pd(OAc)₂ – 1,4-бензохинон – Fe(Pc) – O₂ в ледена оцетна киселина.

Реакцията се провежда в температурния интервал 313–353 K и налягане на въздуха 0.1 ÷ 1.0 MPa. Към реактора е осигурено захранване с инертен газ и вакуум линия. Въздухът за окисление под високо налягане постъпва директно от метална бутилка. Свързаният към реак-

тора термостат служи за поддържане на реакционна температура. В реактора се зарежда смес от 0.1167–0.3368 g (0.52–1.5 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.2333–0.6603 g (2.12–6.0 mmol) хидрохинон, 0.2944÷0.8492 g (0.52÷1.5 mmol) $\text{Fe}(\text{Pc})$ и 0.5304÷1.5304 g (5.2÷15.0 mmol) $\text{Li}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 70 ml ледена оцетна киселина. С пипета се добавя 2.87–5.74 ml (15–30 mmol) от субстрата. Следва внимателно пристягане на капака на реактора и пускане на термостата. След достигане на желаната температура се подава въздух от бутилката, докато налягането в реактора достигне желаната стойност. Началото на реакцията се отчита след пускане на бъркалката. На съответните интервали от време се вземат проби за анализ.

*Методика за окисление на циклододецен
или 1,5,9-циклододекатриен с каталитична система
 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ – 1,4-бензохинон – MnO_2 в ледена оцетна киселина.*

В 500 ml термостатиран стъклен двугълен реактор снабден с обратен хладник и магнитна бъркалка се поставят 1.122 g (5 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 2.162 g (20 mmol) p-бензохинон, 17.4 g (200 mmol) MnO_2 в 250 ml ледена оцетна киселина. Сместа се нагрива при температура на реакцията 40°C при разбъркване в продължение на 30 минути. 100 mmol циклододецен или 1,5,9-циклододекатриен се прибавят и се разбърква при посочената температура в продължение на 72 часа. След охлаждане до стайна температура се прибавят 250 ml пентан-етер (1:1) и се разбърква още 30 минути. Сместа се филтрува през шотов филтър, след това органичната фаза се екстрахира три пъти с 250 ml пентан-етер (1:1). След дестилация на разтворителя се получава продукт, който се почиства чрез колонна хроматография.

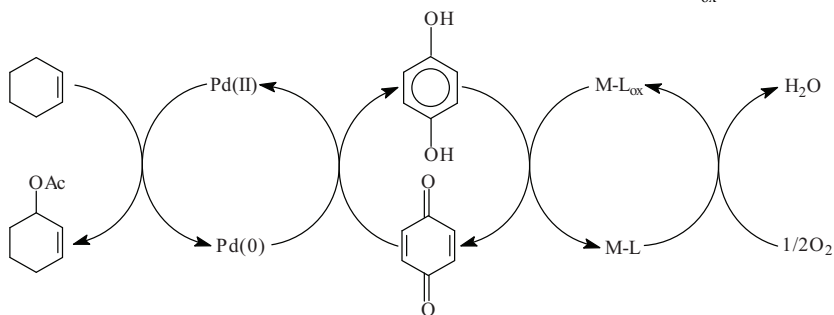
*Методика за окисление на циклододецен
или 1,5,9-циклододекатриен с каталитична система
 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ – $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ – въздух в ледена оцетна киселина.*

еакцията се провежда в температурния интервал 358–383 K и налягане на въздуха 2.5 MPa. Към реактора е осигурено хранване с инертен газ и вакуум линия. Въздухът за окисление под високо налягане постъпва директно от метална бутилка. Свързаният към реактора термостат служи за поддържане на реакционна температура. В реактора се зарежда смес от 0.2245–0.3368 g (1.0–1.5 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.4991–1.4974 g (2.5–7.5 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 70 ml ледена оцетна киселина. С пипета се добавя 2.87–5.74 ml (15–30 mmol) от субстрата.

Следва внимателно пристягане на капака на реактора и пускане на термостата. След достигане на желаната температура се подава въздух от бутилката, докато налягането в реактора достигне 2.5 МРа. Началото на реакцията се отчита след пускане на бъркалката. На съответните интервали от време се вземат проби за анализ.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Практически интерес за нас представлява намирането и използването на каталитична система за получаване на циклододец-2-ен-1-ил ацетат, чрез окислително ацетоксилиране на циклододецен. Възможността за бързо реокисление на образуващия се хидрохинон до бензохинон с кислород при меки условия, води до повишаване на концентрацията на каталитично активния комплекс. Прякото окисление на хидрохинона с молекулен кислород при стайна температура е много бавна реакция и това се отразява на другите стадии на каталитичния процес. В научната литература се появиха съобщения [8], че макроциклични комплекси на преходните метали (ML) могат да активират кислорода и окислението протича като многостепенно пренасяне на електрони в присъствие на тройна окислително-редукционна система-Pd(II)/Pd(0)-бензохинон/ хидро хинон-ML_{ox}/ML:



Това е една изключително умерена система, която успешно се използва за алилово окисление на циклични алкени, поради възможността за бързо реокисление на образуващия се хидрохинон до бензохинон с кислород при меки условия. В литературата се срещат и съобщения за използване на въздух вместо молекулен кислород [10, 11]. Най-добър резултат е получен с железен фталоцианин Fe(Pc). Въпреки ниската си разтворимост в повечето органични разтворители, той е много ефективен при активиране на кислорода без следа от разграждане. Реакциите

протичат по-бързо и по ефективно, като се получават високи добиви при умерени условия.

Посочените по-горе реокислителни окисляват паладия достатъчно бързо при меки условия, но трябва да се вземат в стехиометрични количества (I каталитична система). Използването на каталитична система II, а така също $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и въздух (в каталитична система III) превръща процесите на стехиометрично окисление в каталитични, което би позволило преминаване от лабораторни или полупромишлени към многотонажни инсталации. В предишни изследвания в последните години [12, 13], се съобщава за провеждане на ацетоксилиране на диклододец-ен-1-ил-ацетат и 1,5,9-циклододекатриен в присъствието на $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ при $353\div 373$ K и 2.5 MPa атмосферен въздух.

Най-добрите резултати от проведените реакции с трите каталитични системи са посочени в таблица 1.

Таблица 1. Реакционни условия, конверсия и селективност при реакция окислително ацетоксилиране на циклододец-ен-2-ен-1-ил-ацетат в разтвор на ледена оцетна киселина, в присъствие на каталитични системи: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -бензохинон- $\text{Fe}(\text{Pc}) - \text{O}_2$; $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -бензохинон - MnO_2 ; $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ - въздух

№	Каталитична система	Налигане на кислорода, MPa	Температура, K	Време на реакцията, h	Добив на циклододец-ен-1-ил-ацетат, %	Конверсия на циклододец-ен-1-ил-ацетат, %	Селективност, %
I.	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -бензохинон- $\text{Fe}(\text{Pc}) - \text{O}_2$	1.0	333	12	87.6	93.8	93.4
		0.1	333	12	37.0	39	95
II.	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -бензохинон - MnO_2	-	333	43	72	77	93.5
III.	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ - въздух	2.5	373	12	44	63	71

От таблица 1 се вижда се, че реакцията на ацетоксилиране при използване на каталитична система I се получава най-голям добив по циклододец-ен-1-ил-ацетат при селективност над 93.4%. Максимал-

на активност на каталитичната система се наблюдава при 333 К в продължение на 13 часа. Колкото е по-висока температурата на реакцията, толкова по-малко е времето на реакцията, при което започва нелинейно увеличаване на степента на превръщане. При температура 353 К каталитичните частици от система I бързо и почти необратимо се дезактивират. Значение за достигане на достатъчно висока и икономически ефективна степен на превръщане на субстрата има и налягането на кислорода (таблица 1). Наличието на два изомера на циклододецена в изходната реакционна смес и различната реакционна способност на транс – и цис-двойни връзки са причина за получаване на три алилови моноацетати.

При проведения предварителен експеримент с каталитична система II, условията на реакцията са много близки до тези посочени в [7], при което беше определено процентното влияние на превръщане на циклододецена върху състава на продуктите. При степен на превръщане на циклододецена (съдържащ: транс – 62.9%, цис – 25.9% изомери) от 68.2 до 97.0% селективността по алиловия ацетат се понижава от 88.0 до 83.4%. Изменението е незначително, което позволява провеждане на процеса при степен на превръщане на субстрата над 80%. Потвърждава се по-високата реакционна способност на транс-изомера.

Селективността при каталитична система III на процеса окисление зависи съществено от протичането на последователни и паралелни превръщания на субстрата до целевия и странични продукти. При всички опити с тази каталитична система селективността по алиловите моноацетати е по-висока от тази на монокетоните и се променя в интервала 56÷71%

ИЗВОДИ

От разгледаните три каталитични системи най-голям потенциал за получаване на ацетати на циклододецена в промишлена среда има каталитичната система I Pd(OAc)₂-хидрохинон-FePc-молекулен кислород. Интегрирането на тази система за работа с въздух, също би спомогнало за реализацията на системата в промишлеността.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ger. Patent, 2, 719, 976 (1978); C. A. Vol.90, 86872d.
2. Jap. Patent 45,548(1985).
3. G. Ohloff, J. Liebigs Ann. Chem., (1957), 606, 100.
4. US Patent, 3,929,677 (1975); C. A. Vol.84, 165076b.
5. GB Patent, 2,002,358 A (1978).
6. Ger. Patent, 2, 852, 344 A1 (1980).
7. S. Hansson, A. Heumann, T. Rein and B. Akermark, J. Org. Chem., (1990), 55, 975.
8. J. E. Backvall, B. R. Hopkins, H. Grennberg, M. M. Mader, K. A. Awasth, J. Amer. Chem. Soc., (1990), 112, 5160; F. Notheisz, A. Zsigmond, Zs. Szegletes, J. E. Backvall, Stud. Sur. Sci. Catal., (1995), 94, 728.
9. A. K. Kolev, M. Skumov, E. Balbolov, React. Kinet. Catal. Lett., (2003), 78 (2), 325–330.
10. A. N. Capbell; P. B. White; I. A. Guzei, S. S. Stahl. J. Am. Chem. Soc. (2010), 132, 15116–15119
11. C. J. Engelin, P. Fristrup, Molecules (2011), 16, 951–969
12. E. Balbolov, S. D. Dimitrov., J. Mol. Catal., (1997), 126, 37.
13. E. Balbolov, M. Mitkova., Oxid. Commun., (1999), 126, 37.

