

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **206383**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **383036**

(51) Int.Cl.

**C07C 67/46 (2006.01)**

**C07D 233/56 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **30.07.2007**

---

(54) **Sposób otrzymywania estrów i laktonów w środowisku cieczy jonowych**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**02.02.2009 BUP 03/09**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.08.2010 WUP 08/10**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**STEFAN BAJ, Gliwice, PL**

**ANNA CHROBOK, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Ziółkowska Urszula  
Politechnika Śląska**

---

**PL 206383 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania estrów z acyklicznych ketonów o budowie ogólnej  $R^1COR^2$  gdzie  $R^1$  oznacza metyl lub fenyl;  $R^2$  oznacza fenyl oraz laktonów z cyklicznych ketonów: cyklobutanonu, cyklopentanonu, cykloheksanonu, adamantonu lub kamfory w środowisku cieczy jonowych w reakcji utleniania Baeyera-Villigera. Reakcja utleniania Baeyera-Villigera odpowiednich ketonów do estrów i laktonów jest szeroko stosowana w syntezie organicznej. Laktony są ważnymi związkami przejściowymi chętnie wykorzystywanymi w przemyśle, znajdują zastosowanie w produkcji polimerów, farmaceutyków, herbicydów oraz stosowane są jako rozpuszczalniki.

Znana jest dotychczas metoda syntezy estrów i laktonów w wyniku reakcji utleniania Baeyera-Villigera acyklicznych i cyklicznych ketonów prowadzona wobec substancji nadtlennych jako utleniaczy w środowisku klasycznych rozpuszczalników np. chloroformu, chlorku metylenu, acetonitrylu. Znana jest również modyfikacja tej metody polegająca na zastosowaniu wybranych cieczy jonowych zamiast chlorowanych rozpuszczalników organicznych, 30% nadtlenu wodoru jako utleniacza oraz katalizatorów takich jak: trójtlenek metylotlenowy, cynowe sita molekularne, kompleksy platyny. Metoda ta pozwala na uzyskanie relatywnie wysokich wydajności produktów.

Celem wynalazku jest opracowanie ogólnego sposobu otrzymywania estrów i laktonów wobec nowych cieczy jonowych, które oprócz roli rozpuszczalnika pełnią również funkcję katalizatora reakcji.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu do otrzymywania estrów i laktonów cieczy jonowych jako rozpuszczalników w reakcji acyklicznych ketonów o budowie ogólnej  $R^1COR^2$  gdzie  $R^1$  oznacza metyl lub fenyl;  $R^2$  oznacza fenyl lub cyklicznych ketonów: cyklobutanonu, cyklopentanonu, cykloheksanonu, adamantonu, kamfory z nadtlaniem wodoru w postaci wodnego roztworu nadtlenu wodoru (korzystnie 68%) lub jego kompleksu z moczniakiem.

Ciecze jonowe to sole o budowie  $K^+ X^-$  zawierające jony (kation organiczny i anion, najczęściej nieorganiczny) występujące w postaci ciekłej w temperaturach poniżej 100°C. Są one stosowane jako nowe, ekologiczne rozpuszczalniki w przemysłowej syntezie organicznej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do 0.5 ml cieczy jonowej o budowie  $[AMIM]^+X^-$  (wzór 1) wprowadza się roztwór wodny, korzystnie 68%, nadtlenu wodoru lub kompleks nadtlenu wodoru z moczniakiem oraz keton w ilości 3.5 mola czynnika utleniającego na 1 mol ketonu. Układ reakcyjny utrzymuje się w temperaturze 50°C przez 5 godzin. W tych warunkach następuje reakcja utleniania ketonu do odpowiedniego estru lub laktonu. Produkty reakcji są wydzielane ze środowiska cieczy jonowych poprzez ekstrakcję mieszaniny reakcyjnej eterem dietylowym. Po zatężeniu warstwy eterowej otrzymano odpowiednie estry i laktony z dobrymi wydajnościami 50-90%.

Po oddzieleniu produktów ubocznych i nieprzereagowanych substratów oraz osuszeniu zastosowane ciecze jonowe można użyć ponownie.

Sposób według wynalazku stwarza nowe możliwości syntezy ketonów i laktonów bez konieczności stosowania dodatkowych katalizatorów oraz przy zastosowaniu czystych dla środowiska rozpuszczalników. Zastosowane do syntezy ciecze jonowe pełnią jednocześnie rolę rozpuszczalnika i katalizatora.

### Przykład 1.

**Metoda syntezy z zastosowaniem nadtlenu wodoru:** Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się 0.5 ml cieczy jonowej  $[BMIM]^+[CF_3COO]^-$ , cyklobutanon (0.93 mmola) oraz 68% roztwór nadtlenu wodoru (3.25 mmola). Zawartość kolby miesza się przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 50°C przez 5 h, a następnie produkt ekstrahuje się z mieszaniny poreakcyjnej przy pomocy eteru dietylowego. Warstwę eterową przemywa się 2 ml 1 molowego  $NaHCO_3$ , oraz 1 ml wody zdeminielizowanej a następnie zatęża pod próżnią. Otrzymuje się  $\delta$ -walerolakton z wydajnością 95%. Po usunięciu wody ciecz jonową poddaje się recyklowi.

### Przykład 2.

**Metoda syntezy z zastosowaniem kompleksu moczniaka z nadtlaniem wodoru:** Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się 0.5 ml cieczy jonowej  $[BMIM]^+[HSO_4]^-$ , cykloheksanon (0.93 mmola) oraz kompleks moczniaka z nadtlaniem wodoru (3.25 mmola). Zawartość kolby miesza się przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 50°C przez 5 h, a następnie produkt ekstrahuje się z mieszaniny poreakcyjnej przy pomocy eteru dietylowego. Warstwę eterową przemywa się 2 ml 1 molowego  $NaHCO_3$ , oraz 1 ml wody zdeminielizowanej a następnie zatęża pod próżnią. Otrzymuje się kaprolakton z wydajnością 91%. Po usunięciu wody ciecz jonową poddaje się recyklowi.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania estrów z ketonów o budowie ogólnej  $R^1COR^2$  gdzie  $R^1$  oznacza metyl lub fenyl;  $R^2$  oznacza fenyl oraz laktonów z cyklicznych ketonów: cyklobutanonu, cyklopentanonu, cykloheksanonu, adamantonu, kamfory, **znamienny tym**, że związki te otrzymuje się w środowisku cieczy jonowych o budowie  $[AMIM]^+[X]^-$  oraz wodnego roztworu nadtlenu wodoru korzystnie 68% lub kompleksu mocznika z nadtlakiem wodoru w temperaturze 50°C przez 5 godzin.

### Rysunek

#### Wzór 1



Gdzie:  $[AMIM]^+$  to kation 3-alkilo-1-metyloimidazoliowy,  
alkil to butyl, pentyl lub heksyl;

$X^-$  to anion  $[CH_3COO]^-$ ,  $[CF_3COO]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[OH]^-$ ,  $[NTf_2]^-$  lub  $[AlCl_4]^-$

$[NTf_2]^-$  to anion: imid bis(trifluorometanosulfonowy)

