

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **217547**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **391682**

(51) Int.Cl.
C07D 223/10 (2006.01)
C07D 201/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **30.06.2010**

(54)

Sposób otrzymywania ϵ -kaprolaktonu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2012 BUP 01/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.07.2014 WUP 07/14

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

STEFAN BAJ, Gliwice, PL

ANNA CHROBOK, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 217547 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ϵ -kaprolaktonu. Związek ten jest stosowany między innymi do produkcji polikaprolaktonu. Jest to biodegradowalny polimer, używany do produkcji takich materiałów jak implanty biologiczne czy wchłaniające nici chirurgiczne, ϵ -kaprolakton wykorzystywany jest również do otrzymywania poliuretanowych elastomerów oraz włókien syntetycznych.

Znane są przemysłowe metody otrzymywania ϵ -kaprolaktonu w wieloetapowym procesie. Pierwszy etap polega na utlenianiu cykloheksanu w fazie ciekłej tlenem cząsteczkowym do mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu. Mieszanina ta zwana jest pod nazwą KA-oil (ketone alcohol oil). Następny etap polega na rozdzieleniu tej mieszaniny i odwodornieniu cykloheksanolu do cykloheksanonu. W kolejnym etapie cykloheksanon utlenia się do ϵ -kaprolaktonu. Nie znane są przemysłowe rozwiązania prowadzące do bezpośredniego utlenienia mieszaniny KA-oil do ϵ -kaprolaktonu, które nie wymaga pośredniego wydzielania cykloheksanonu.

W literaturze opisane są tylko nieliczne metody bezpośredniego przejścia od cykloheksanolu do ϵ -kaprolaktonu. Wysokie wydajności ϵ -kaprolaktonu uzyskano w znanej reakcji bezpośredniego utleniania cykloheksanolu wykorzystującej kwas *m*-chloronadtlenobenzoesowy wobec katalizatora w postaci cyklicznego estru chromianu (VI) lub chlorowodoru 2,2,6,6-tetrametylopiperydydy z zastosowaniem bezwodnego dichlorometanu jako rozpuszczalnika. Inne rozwiązanie polega na utlenianiu cykloheksanolu do ϵ -kaprolaktonu przy pomocy 70% nadtlenu wodoru wobec katalizatorów; $H_3PW_{12}O_{40}$ oraz $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ z zastosowaniem acetonitrylu jako rozpuszczalnika. Znana jest również reakcja utleniania cykloheksanolu za pomocą tlenu cząsteczkowego prowadzona w acetonitrylu wobec N-hydroksyftalimidu oraz $lnCl_3$ jako katalizatorów.

Istota wynalazku polega na jednoetapowym procesie utleniania mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu o stężeniu cykloheksanolu korzystnie 50%, który polega na tym, że mieszaninę tą utlenia się nadtlenukwasem organicznym lub przy pomocy soli potrójnej $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ w obecności trwałych rodników nitroksylowych, bromku tetrabutylamoniowego oraz cieczy jonowych w temperaturze 20-40°C przez 2-24 godzin. Jako cieczy jonowe stosuje się sole o wzorze ogólnym I.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że ϵ -kaprolakton powstaje w jednym etapie nie wymagającym wydzielania produktu pośredniego jakim jest cykloheksanon.

Termin „cieczy jonowe” stosowany w niniejszym wynalazku dotyczy soli zawierających w swej strukturze kation organiczny i anion nieorganiczny lub organiczny, występujące w postaci ciekłej w temperaturach poniżej 100°C. Ciecz jonowa może mieć wzór ogólny (I): $[aaim]^+X^-$, gdzie $[aaim]$ to kation dialkiloimidazoliowy, gdzie alkil to łańcuch alkilowy C_1-C_6 , a X^- to anion np. tetrafluoroboranowy (BF_4^-) lub alkilosiarczanowy (OSO_3alkil^-), gdzie alkil to łańcuch alkilowy C_1-C_8 . Przykładami cieczy jonowych mogą być: tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, oktylosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy.

Termin „nadtlenukwas ograniczony” oznacza związek o wzorze ogólnym (II) R^1COOOH , którym jest kwas *m*-chloronadtlenobenzoesowy.

Termin „wolny rodnik nitroksylowy” oznacza wolny rodnik nitroksylowy 2,2,6,6-tetrametylopiperydyn-1-oksyl (TEMPO).

Sposób według wynalazku polega na tym, że do cieczy jonowej o budowie $[aaim]^+X^-$ wprowadza się mieszaninę cykloheksanolu i cykloheksanonu (korzystnie w stężeniu 50%), czynnik utleniający o budowie R^1COOOH lub sól potrójną $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ (korzystnie w ilości 2-4 mole czynnika utleniającego na 1 mol mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu), wolny rodnik nitroksylowy (korzystnie w ilości 1-5% molowych w stosunku do mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu) oraz bromek tetrabutylamoniowy (korzystnie w ilości 1-5% molowych w stosunku do mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu). Układ reakcyjny utrzymuje się w temperaturze 20-40°C przez 2-24 godzin. W tych warunkach następuje reakcja utleniania cykloheksanolu. ϵ -kaprolakton jest wydzielany ze środowiska cieczy jonowych poprzez ekstrakcję mieszaniny reakcyjnej rozpuszczalnikiem organicznym. Następnie warstwa organiczna zostaje przemyta wodnym nasyconym roztworem Na_2CO_3 . Po osuszeniu i zatężeniu warstwy eterowej otrzymuje się ϵ -kaprolakton z wydajnością 40-80%. Po oddzieleniu produktów ubocznych i nieprzereagowanych substratów oraz osuszeniu zastosowane cieczy jonowe można użyć ponownie.

Sposób według wynalazku stwarza nową możliwość syntezy ϵ -kaprolaktonu bez konieczności stosowania metalicznych katalizatorów oraz przy zastosowaniu czystych dla środowiska rozpuszczalników - cieczy jonowych. Zastosowane do syntezy cieczy jonowe umożliwiają prowadzenie reakcji

w łagodnych warunkach, z wysokimi szybkościami, wysoką selektywnością i wydajnością ϵ -kapolaktonu. Sposób według wynalazku stwarza dodatkowo możliwość bezpiecznego przeniesienia procesu do skali technicznej.

Przykład 1

Metoda syntezy ϵ -kapolaktonu: Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się 2 ml cieczy jonowej oktylosiarczanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [emim]⁺[OSO₃Oc], cykloheksanon (0,5 mmola), cykloheksanol (0,5 mmola), kwas *m*-chloronadtlenobenzoesowy (4,00 mmole), rodnik 2,2,6,6,-tetrametylopiperydyn-1-oksyl (0,01 mmola) oraz bromek tetrabutylamoniowy (0,04 mmola). Zawartość kolby miesza się przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze pokojowej przez 6 h. Gdy analiza GC roztworu reakcyjnego wykazała konwersję alkoholu 99% rozpoczęto ekstrakcję produktu z mieszaniny poreakcyjnej przy pomocy eteru dietylowego. Warstwę eterową przemywa się 6x2 ml wodnym nasyconym roztworem Na₂CO₃, oraz 1 ml wody a następnie zatęża pod próżnią. Otrzymuje się ϵ -kapolakton z wydajnością 78%. Po usunięciu wody ciecz jonową poddaje się recyklowi.

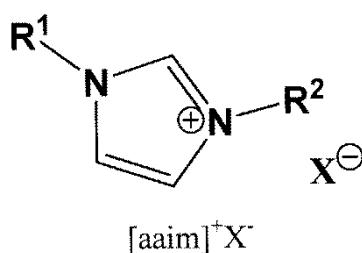
Przykład 2

Metoda syntezy ϵ -kapolaktonu: Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się 2 ml cieczy jonowej tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmim]⁺[BF₄], cykloheksanon (0,5 mmola), cykloheksanol (0,5 mmola), sól potrójną 2KHSO₅-KHSO₄-K₂SO₄ Oxone® (2,20 mmole), rodnik 2,2,6,6,-tetrametylopiperydyn-1-oksyl (0,01 mmola) oraz bromek tetrabutylamoniowy (0,04 mmola). Zawartość kolby miesza się przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 40°C przez 10 h. Gdy analiza GC roztworu reakcyjnego wykazała konwersję alkoholu 90% rozpoczęto wydzielanie produktu. Mieszaninę reakcyjną przesączono na lejku pod próżnią, aby oddzielić pozostałości soli Oxone®. Następnie przeprowadzono ekstrakcję produktu przy pomocy eteru dietylowego. Warstwę eterową zatężono pod próżnią. Otrzymuje się ϵ -kapolakton z wydajnością 66%. Po usunięciu wody ciecz jonową poddaje się recyklowi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania ϵ -kapolaktonu, **znamienny tym**, że mieszaninę cykloheksanolu i cykloheksanonu o stężeniu cykloheksanolu korzystnie 50% utlenia się kwasem *m*-chloronadtlenobenzoesowym lub przy pomocy soli potrójnej 2KHSO₅ KHSO₄ K₂SO₄ w obecności rodnika nitrosyloвого 2,2,6,6,-tetrametylopiperydyn-1-oksylowego oraz cieczy jonowych w temperaturze 20-40°C przez 2-24 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako cieczy jonowe stosuje się sole o wzorze ogólnym 1:



gdzie: [aaim] to kation dialkylimidazoliowy,

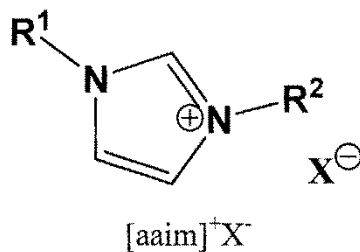
R¹ i R² to łańcuch alkilowy C₁-C₆,

X to anion tetrafluoroboranowy (BF₄⁻),

alkilosiarczanowy (OSO₃alkil⁻), gdzie alkil to łańcuch alkilowy C₁-C₈.

Rysunki

Wzór I



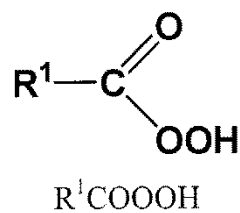
Gdzie: [aaim] to kation dialkylimidazoliowy,

R¹ i R² to łańcuch alkilowy C₁-C₆,

X⁻ to anion tetrafluoroboranowy (BF₄⁻),

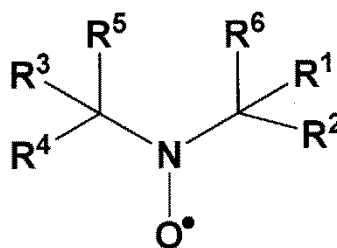
alkilosiarczanowy (OSO₃alkil⁻), gdzie alkil to łańcuch alkilowy C₁-C₈.

Wzór II



gdzie R¹ to m-chlorofenyl

Wzór III



gdzie: R¹, R², R³, R⁴, R⁵, i R⁶ oznaczają metyl