

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **217468**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **385859**

(22) Data zgłoszenia: **11.08.2008**

(51) Int.Cl.

C07D 313/04 (2006.01)

C07D 309/30 (2006.01)

C07D 307/20 (2006.01)

C07D 305/12 (2006.01)

C07B 41/14 (2006.01)

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

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.02.2010 BUP 04/10

(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
ROKSANA SŁUPSKA, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 217468 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 np.: cyklobutanonu, cyklopentanonu, cykloheksanonu, adamantonu, norkamfory lub kamfory w obecności 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 nadtlenujących takich jak: nadtlenuki organiczne, nadtlenek wodoru, nadtlenek bis(trimetylosililowy), wodoronadtlenki alkiłowe, w obecności kwaśnych lub zasadowych katalizatorów w środowisku klasycznych rozpuszczalników np. chloroformu, chlorku metylenu, acetonitrylu. Zastosowanie nadtlenuki bis(trimetylosililowego) jako utleniacza w powyższych reakcjach wymaga zastosowania jako katalizatora kwasu Lewisa np. $BF_3 \cdot OEt_2$, $SnCl_4$ lub estru trifluorometanosulfonianu trimetylosililowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że związki otrzymuje się w obecności cieczy jonowych o wzorze $[Y]^+ [OTf]^-$, gdzie $[Y]^+$ oznacza kation dialkiloimidazoliowy, w którym alkil to butyl, pentyl lub heksyl, a $[OTf]^-$ oznacza anion trifluorometanosulfonowy oraz nadtlenuki bis(trimetylosililowego) w temperaturze 20 - 40°C w czasie 2 - 24 godzin.

Ciecze jonowe to sole zawierające w swej strukturze kation organiczny i anion, najczęściej nieorganiczny występujące w postaci ciekłej w temperaturach poniżej 100°C. Są one wykorzystywane jako nowe, ekologiczne rozpuszczalniki w syntezie organicznej. Stosowane przez nas ciecze jonowe obok funkcji rozpuszczalnika spełniają również rolę aktywatora reakcji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do cieczy jonowej o budowie $[Y]^+ [OTf]^-$ wprowadza się nadtlenek bis(trimetylosililowy) oraz keton. Układ reakcyjny utrzymuje się w temperaturze 20 - 40°C przez 2 - 24 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 otrzymuje się odpowiednie estry i laktony z dobrymi wydajnościami 41 - 95%. Po oddzieleniu produktów ubocznych i nieprzereagowanych substratów oraz osuszeniu zastosowane ciecze jonowe można użyć ponownie.

Wynalazek umożliwia otrzymywanie estrów i laktonów w obecności cieczy jonowych posiadających w swej strukturze anion trifluorometanosulfonowy $[OTf]^-$.

Sposób według wynalazku stwarza 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 aktywatora reakcji.

P r z y k ł a d l i.

Metoda syntezy ϵ -kapolaktonu: Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się 2 ml cieczy jonowej trifluorometanosulfonianu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego $[BMIM]^+[OTf]^-$, cykloheksanon (0.50 mmol) oraz nadtlenek bis(trimetylosililowy) (1.00 mmol). Zawartość kolby miesza się w temperaturze 20°C przez 2 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 a następnie zatęży pod próżnią. Otrzymuje się ϵ -kapolakton z wydajnością 90%. Po usunięciu wody ciecz jonową poddaje się recyklowi.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania estrów i laktonów w środowisku cieczy jonowych z ketonów o budowie ogólnej R^1COR^2 gdzie R^1 oznacza metyl lub fenyl; R^2 oznacza fenyl oraz laktonów z cyklicznych ketonów korzystnie cyklobutanonu, cyklopentanonu, cykloheksanonu, adamantonu, norkamfory, kamfory, **znamienny tym**, że otrzymuje się w obecności cieczy jonowych o wzorze $[Y]^+[OTf]^-$, gdzie $[Y]^+$ oznacza kation dialkiloimidazoliowy, w którym alkil to butyl, pentyl lub heksyl, a $[OTf]^-$ oznacza anion trifluorometanosulfonowy oraz nadtlenuki bis(trimetylosililowego) w temperaturze 20 - 40°C w czasie 2 - 24 godzin.