

Гусейнова Тахира Миряхья,
Абдуллаева Гюльнара Наиль, Асланова Гюнель Тельман
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности

РАЗРАБОТКА НОВОГО ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЦИС-ДЕКАЛОЛА В ПРИСУТСТВИИ КРАУН-ЭФИРОВ

Аннотация. В условиях межфазного катализа в присутствии краун-эфиров исследованы реакции окисления цис-декалина и предложен простой, эффективный и новый способ для получения цис-декалола.

Использование краун-эфиров в предложенном способе позволяет проводить процесс при низкой и более мягких условиях, при этом одни и те же порции краун-эфира могут быть использованы неоднократно без специальной очистки и могут быть легко регенерированы. Разработана новая простая методика очистки и выделения краун-эфиров из реакционной смеси после проведения реакции окисления. Реакция окисления цис-декалина проводилась в двухфазной гетерогенной системе в течении 20-50 мин. Соотношены количества исходного продукт : KMnO_4 : ДБ18К6, составляло 0.1 : 0.3-0.4 : 0.003-0.004. Процесс гладко осуществляется в температурном интервале 105⁰С-160⁰С (против 450⁰С-500⁰С в обычных условиях в отсутствие межфазного катализатора) без образования отходов, а также ядовитых продуктов. Перечисленные данные обеспечивают максимальный выход целевого продукта.

Abstract. Under the conditions of interfacial catalysis in the presence of crown ethers, the oxidation reactions of cis-decalin were studied and a simple, effective, and new method for obtaining cis-decalol was proposed.

The use of crown ethers in the proposed method makes it possible to carry out the process under low and milder conditions, while the same portions of crown ether can be used repeatedly without special purification and can be easily regenerated. A new simple method for purification and isolation of crown ethers from the reaction mixture after the oxidation reaction has been developed. The cis-decalin oxidation reaction was carried out in a two-phase heterogeneous system for 20–50 min. The ratio of the amount of the initial product : KMnO_4 : DB18C6 was 0.1 : 0.3–0.4 : 0.003–0.004. The process is smoothly carried out in the temperature range 1050C-1600C (against 4500C-5000C under normal conditions in the absence of an interfacial catalyst) without the formation of waste, as well as toxic products. The listed data provide the maximum yield of the target product.

Ключевые слова: межфазный катализ, краун-эфиры, цис-декалин, катализатор, двухфазная гетерогенная система, реакции окисления

Keywords: interphase catalysis, crown esters, cis-decalin, catalyst, two-phase heterogeneous system, oxidation reactions

Применение краун-эфиров является одним из наиболее перспективных и бурно развивающихся областей синтетической органической химии.

Краун-эфир расширяет возможности получения органических соединений и позволяет разработать более доступные методы в препаративных органических синтезах.

Некоторые сильные неорганические окислители в частности KMnO_4 используются для целенаправленного окисления органических соединений в неполярной фазе. Однако, растворение этих неорганических веществ в неполярной органической среде является крайне трудной задачей.



Применение краун-эфиров в качестве межфазного катализатора для стимулирование окислительно-восстановительных реакции открывает широкие перспективы в препаративных органических синтезах. [1-8]

Краун-эфир способствует растворению KMnO_4 в неполярной органической среде. Полученный комплекс KMnO_4 с краун-эфиром в неполярной органической среде является мягким, но очень сильным окислителем. Краун-эфиры не только осуществляют перенос неорганического реагента в углеводородный слой, но и они также сильно активизируют их активность в органической фазе, благодаря возникновению «голового» перманганата-иона.

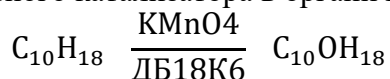
В данной работе проведено исследование каталитической активности комплексов краун-эфиров с KMnO_4 . Подобрены основные критерии выбора каталитической системы реакций окисления цис-декалина с KMnO_4 и нами разработан новый, экологический чистый способ осуществления реакции окисления цис-декалина с KMnO_4 в условиях межфазного катализатора (МФК) с применением краун-эфиров.

Известные способы получения цис-декалола [9] имеют ряд недостатков, существенными из которых являются следующие: 1) изомеризация и осмоление продукта реакции, из-за высокой температуры, 2) применение довольно большого избытка (более чем 100%) перманганата калия, 3) низкий выход целевого продукта, 4) вследствие перечисленных причин выявлена бесперспективность промышленной реализации.

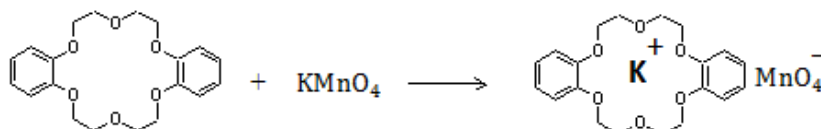
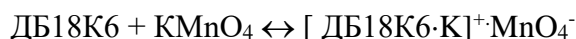
Во избежание этих недостатков нами проводились реакции окисления цис-декалина в условиях межфазного катализа (МФК) с применением краун-эфиров.

Целью предпринятого нами исследования является установление основных закономерностей реакции окисления цис-декалина в условиях межфазного катализа, установление роли основных факторов, определяющих ход реакции в системе жидкость – твердое фаза и разработка нового, удобного, экологически чистого способа получения цис-декалола в мягких условиях с высокими выходами.

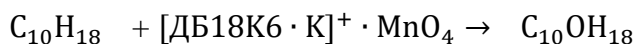
Поставленная цель достигается осуществлением реакции окисления исходных продуктов в двухфазной гетерогенной системе, состоящей из твердой соли KMnO_4 исходного продукта в присутствии межфазного катализатора в органических растворителях.



Течение реакции окисления цис-декалина при катализе краун-эфиром характеризуется наличием в системе макроциклического эфира, который играет роль переносчика перманганат-иона (MnO_4^-) из твердой фазы в органический растворитель. Сущность катализа заключается в том, что ДБ18К6 переносит перманганат-ион в органическую фазу путем комплексообразования и, тем самым, способствует его растворению.



В этой фазе комплекс, диссоциируя, представляет чрезвычайно активный перманганат-ион, который реагирует с цис-декалином и окисляет его до цис-декалолом.



Скорость реакции в применяемой системе зависит от целого ряда факторов, наиболее существенными являются природа растворителя, краун-эфира, концентрации KMnO_4 и краун-эфира, а также наличие воды в системе. В качестве межфазных катализаторов (МК) использовались: краун-эфиры-дibenzo-18-краун-6 (ДБ18К6), 18-краун-6 (18К6), пентаметил-15-краун-5 (ПМ15К5), тетраметил-12-краун-4 (ТМ12К4), а также широко применяемая четвертичная аммониевая соль – триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБА). Кроме того для сравнения проводились реакции и в отсутствие межфазного катализатора.

В качестве растворителя были использованы толуол, ксилол, 1,4-диоксан, диглим, н-бутанол, этиленгликоль, кроме того для сравнения реакция проводилась также без растворителя. Реакции проводились при температурах 105°C , 130°C , 170°C .

Изучение влияние природы растворителя на выход цис-декалола показало, что максимальный выход цис-декалола наблюдается в отсутствие растворителей благодаря лучшей растворимости ДБ18К6 и его комплекса с KMnO_4 в углеводородах и благодаря достижению в этом случае высокой концентрации реагентов и катализатора.

При проведении реакции в различных растворителях в системах жидкость-твердая фаза было установлено, что наиболее благоприятны для проведения процесса апротонные катионсольватирующие растворители, за которыми следуют углеводородные растворители – прежде всего ароматические.

Наибольший выход цис-декалола достигается в диглиме (98%).

Выход цис-декалола в зависимости от применяемого растворителя снижается в следующем порядке:

без растворителя > диглим > диоксан > этиленгликоль > ксилол

Изучено также влияние природы краун эфиров на выход получения цис-декалола

Установлено, что использованные краун-эфиры по активности располагаются в ряд:

ДБ18К6 \approx 18К6>ПМ15К5>ТМ12К4

Максимальный выход цис-декалола наблюдается при применении ДБ18К6 и 18К6 благодаря лучшей комплексообразующей способности этих краун-эфиров с KMnO_4 .

Постепенное уменьшение размеров полости краун-эфира при переходе от 18К6 к ПМ15К5 и далее к ТМ12К4 приводит к уменьшению выхода цис-декалола. Без краун-эфиров образование цис-декалола не наблюдается. На выход цис-декалола также влияет изменение концентрации ДБ 18К6 и KMnO_4 .

Повышение концентрации KMnO_4 от 0,1 до 0,5 моль увеличивает выход целевого продукта. Однако, повышение концентрации KMnO_4 более, чем 0,5 моль вызывает побочные процессы.

Аналогично увеличение количества ДБ18К6 от 0,001 до 0,005 моль ведет к постепенному возрастанию выхода цис-декалола. Максимальный выход достигается при применении в концентрации 0,004 моль ДБ18К6.

На основании рассмотренных и анализа всех экспериментальных данных удалось разработать достаточно простой технологичный способ получения цис-декалола с высокими выходами. Для препаративного применения были предложены системы KMnO_4 - ДБ18К6 или 18К6 в ароматических углеводородах или в простых эфирах.

Преимущество предложенного способа перед известными заключается в следующем:

- 1) Отсутствуют побочные процессы - изомеризация и осмоление;
- 2) Способ прост в осуществлении и имеется возможность для непрерывного ведения процесса;
- 3) Краун-эфиры и растворители не расходуются, а одни и те же количество находится в постоянной работе. Требуется лишь периодическая регенирация, что легко осуществимо;



4) Отсутствует стадия обработки реакционной смеси с целью выделения продукта. Несомненно, что все это делает способ более простым и рентабельным. Скорость реакции в предлагаемой системе можно изменять в широком диапазоне, варьируя:

а) количество краун-эфира - чем больше количество краун-эфира при прочих равных условиях, тем выше скорость реакции,

б) количество KMnO_4 - чем больший избыток KMnO_4 , тем выше скорость реакции. Но от большего избытка KMnO_4 возникает опасность осмоления,

в) температуру опыта,

г) содержание влаги в KMnO_4 или растворителях – чем выше содержание влаги в системе, тем ниже скорость реакции и если из-за влаги KMnO_4 из твердого агрегатного состояния переходит в жидкое, то скорость реакции резко падает. Поэтому обязательным условием успешного проведения реакции является нахождение KMnO_4 в твердом состоянии.

При разработке способа в качестве реагента фазового переноса использованы два краун-эфира-дибензо-18-краун-6 (ДБК18К6) и 18-краун-6 (18К6) и один широко распространенный реагент фазового переноса четвертичный амин-триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБА), из которых наиболее активными оказались краун-эфиры.

В качестве растворителей могут быть использованы: бензол, толуол, смесь изомерных ксилолов, диоксан и простые эфиры

Установлено, что наилучший результат получен при использовании перманганата калия (0,35 моль) в диоксане в присутствии ДБК18К6 (0,0035 моль). В этих условиях выход цис-декалола достигает 90-95%.

Список литературы:

1. Хираока М. Краун-соединения. М., Мир. с.212. 1986.
2. Вебер В., Гокель Г., Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир., 1980.
3. Pedersen C.J., J.Am. chem Soc. 89(26)7017 (1967)
4. Вержичинская С.В., Тройников А.Д., Ощепков М.С.. Краун-эфиры, как катализаторы окисления меркартанов. Успехи в химии и химической технологии. Том XXVII.2013.№4.стр.34-38.
5. Гусейнова Т.М. Исследованные закономерности дегидрогалогенирования п-бис-1,2-дигалогенэтилбензола в условиях межфазного катализа. XI Всероссийская научно-техническая конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» Москва. 2016, стр.211.
6. Гусейнова Т.М. Окисления анилина в присутствии краун эфиров. «Материал XXVII Международной научно-практической конференции» Москва. 2016 стр.61-63.
7. Huseynova T.M. A new ecological and rational method in azobenzole synthesis III-International congress on multidisciplinary scientific research .Kayseri,Türkiye. december 28,2022
8. Guseynova T.M. The oxydation- reaction of N-heptanol in two-phase heterogeneons system. International conference modern Problems Theoretical & Experimental Chemistry, BDU, 29-30 september,2022, p.54
9. H.J.Schmidt, H.J.Schafer.Oxidation von kohlenwassertoffen mit Benzyl (triethyl)ammonium – permanqanat. Angew.chem. 91,№1,p.77,1979

