

К. О. Марічев, М. І. Короткіх, А. В. Кисельов, Т. М. Пехтерева,  
М. О. Бумагін, Г. Ф. Раєнко, О. П. Швайка

## Карбеновий каталіз реакції трансестерифікації

(Представлено академіком НАН України А. Ф. Поповим)

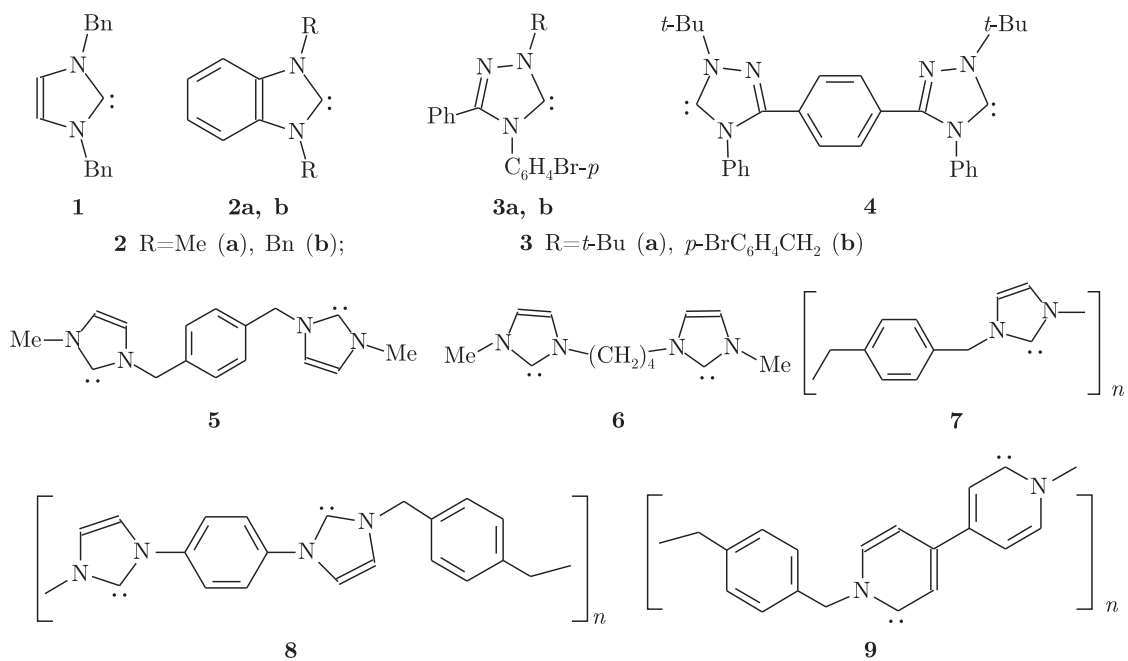
*Знайдено високий каталітичний ефект карбенів у реакції трансестерифікації, який у надлишку спирту більше ніж на порядок за показниками TON і TOF переважає відомий з наукових джерел каталітичний ефект карбенів у реакціях при близьких до стехіометричних кількостях реагентів у присутності молекулярних сит та більше ніж на два порядки відомий процес у надлишку спирту. Показано, що біскарбенові структури є активнішими, ніж монокарбенові, а полімерні карбени — найактивнішими. В експерименті на соняшниковій олії доведено можливість використання полімерних карбенів з високою ефективністю для отримання біодизельного палива.*

Реакція трансестерифікації — один із м'яких і ефективних засобів отримання естерів [1]. Відомі каталізатори реакції або є малоефективними (основні), або викликають корозію металічного обладнання (кислотні). Останнім часом для каталізу трансестерифікації запропоновано стабільні карбени [2–7]. Реакцію зазвичай проводили при кімнатній температурі в присутності 0,5...5,0% (моль) карбену й молекулярних сит. Ефективність використання каталізаторів можна оцінити за величинами TON і TOF (TON: turnover number — число циклів каталітичного перетворення, що дорівнює числу моль продукту на моль каталізатора; TOF: turnover frequency — число TON за одиницю часу, зазвичай за годину). Для реакцій, каталізованих карбенами, TON досягає значень порядку 20...60, TOF — 30...220 год<sup>-1</sup> [2].

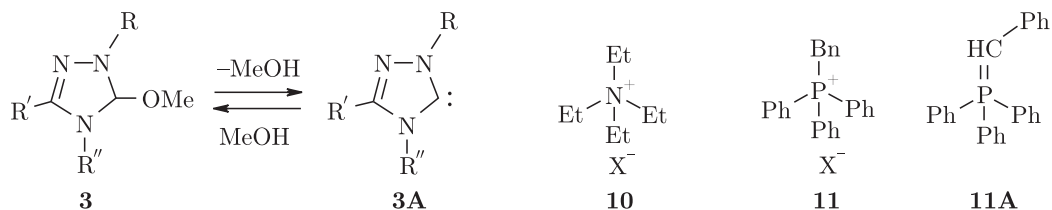
Реакція трансестерифікації може мати значення для виробництва біодизельного палива. Наскільки нам відомо, була тільки одна спроба проведення такого каталітичного процесу з карбенами [3]. Трансестерифікацію метилбензоату етанолом та ізопропанолом (мольне співвідношення реагентів 1 : 20) здійснювали в присутності 3,6...4,4% (моль) 1,3-дизаміщених імідазол-2-іліденів з виходами 79...85% для етилових естерів (TON 17...19, TOF 1 год<sup>-1</sup>).

Метою даної роботи було вивчення каталітичних властивостей ряду нових стабільних карбенів у реакції трансестерифікації.

Як модельну сполуку для дослідження реакції використано етилбензоат, який в метанолі в присутності каталізатора перетворюється в метилбензоат. Каталізаторами трансестерифікації слугували стабільні карбени **1–9**, що генеровані *in situ* з відповідних азолієвих солей (**1–9**), або індивідуальні карбени (**3а**, **4**). Серед досліджуваних сполук — монокарбени **1–3**, біскарбени **4–6** й полікарбени **7–9**. В розчинах вони знаходяться в рівновазі з алкоксіазолінами (див., наприклад, рівновагу **3** ⇌ **3А**):



Для порівняння вивчено каталіз амонієвим (**10**) і фосфонієвим (**11**) алкоксидами (перший може знаходитись у рівновазі з ілідом амонію [8], а інший — з відповідним фосфораном **11A**):



Карбени та онієві алкоксиди **1–11** *in situ* генерували з відповідних перхлоратів дією метоксидом калію в безводному метанолі. Перхлорати **1–3** синтезували шляхом кватернізації відповідних імідазолів, бензімідазолів та 1,2,4-триазолів за методиками, описаними в статтях [9, 10]. Сіль і відповідний біскарбен **4** отримано шляхом кватернізації 3,3'-ариленбіс-1,2,4-триазолів *tert*-бутиліодидом [11]. Бісазолієві солі для карбенів **5, 6** синтезували шляхом кватернізації відповідно *n*-ксиліленді(1-імідазолу) та 1,4-ді(1-імідазоліл)бутану диметилсульфатом з подальшим обміном аніона на перхлорат. Полімерні солі для карбенів **7–9** отримані шляхом кватернізації *n*-ксилілендихлоридом відповідно *n*-ксиліленді(1-імідазолу), *n*-біс-(1-імідазоліл)бензену та 4,4'-дипіридилу.

Каталіз карбенами та онієвими алкоксидами **1–11** реакції трансестерифікації етилбензоату в метилбензоат вивчали в безводному метанолі (мольне співвідношення естер : метанол 1 : 10) без застосування молекулярних сит.

Реакційні суміші аналізували методом спектроскопії ЯМР продуктів, які виділяли розведенням проби етером з подальшою промивкою від спиртів водою, сушкою, відгонкою розчинника та перегонкою продуктів у вакуумі.

Основні результати каталізу сполуками **1–11** реакції трансестерифікації наведені в табл. 1. З даних таблиці видно, що ефективність метоксиду натрію в реакції є незначною

(TON 7...17, TOF 8...22 год<sup>-1</sup>), для отримання високих виходів потрібні значні концентрації каталізатора або підвищення температури.

Ефективність мономерних карбенових каталізаторів **3**, **4** як при використанні індивідуальних карбенів, так і в експерименті *in situ* вища за ефективність метоксиду натрію. Карбени **3a**, **b** є менш активними (TON 175, TOF 44 год<sup>-1</sup>), ніж біскарбен **4** (TON 625, TOF 156 год<sup>-1</sup>). Цікаво, що за однакових умов зростання числа каталітичних центрів у молекулі сполуки **4** відносно **3a** веде до зростання виходу метилбензоату майже вчетверо (25%).

Карбени **3**, **4** триазольного ряду істотно поступаються активністю карбенам **1**, **2a**, **b** імідазольного й бензімідазольного рядів (TON 1620...1800, TOF 270...450 год<sup>-1</sup>). Навіть при мольній концентрації 0,04% сполук **1**, **2** вдається досягти виходів метилбензоату 65...72% при кімнатній температурі впродовж 4 год. Ще вищий рівень активності демонструє біскарбен **5** (TON 2183, TOF 546 год<sup>-1</sup>), але помітно нижчий — біскарбен **6** (TON 1300; TOF 325 год<sup>-1</sup>).

Найактивнішими каталізаторами є полімерні карбени **7–9**, для яких досягаються максимальні значення TON 2350...2360 (при співвідношенні реагентів 1 : 20 до 4000), а TOF до 5758 год<sup>-1</sup>. Наскільки нам відомо, це найвищий рівень активності каталізаторів у реакції трансестерифікації, яка в цьому варіанті не потребує використання молекулярних сит і дає високі виходи кінцевих продуктів.

Таблиця 1. Каталітичні властивості карбенів 1–9 та сполук 10, 11 у реакції трансестерифікації етилбензоату в метилбензоат у метанолі (мольне співвідношення реагентів 1 : 10) при 23 °С

Каталізатор	Концентрація каталізатора, % (моль)	Тривалість реакції, год	Вихід, %	TON	TOF, год <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> ONa	5,00	2,00	85	17	8,5
CH <sub>3</sub> ONa	2,00	0,33	14,5	7,3	21,8
<b>1</b>	0,04	4,00	65	1625	406
<b>2a</b>	0,04	4,00	72	1800	450
<b>2b</b>	0,04	4,00	70	1750	438
<b>3a</b>	0,04	4,00	7	175	44
<b>3b</b>	0,04	4,00	9	225	56
<b>4</b>	0,04	4,00	25	625	156
<b>5</b>	0,04	4,00	87	2175	544
<b>6</b>	0,04	4,00	52	1300	325
<b>7</b>	0,10	0,33	88	880	2667
<b>7</b>	0,01	0,33	19	1900	5758
<b>7</b>	0,01*	4,00	40	4000	1000
<b>7</b>	0,04	4,00	94	2350	588
<b>8</b>	0,50	4,00	95	190	48
<b>8</b>	0,04	4,00	94	2350	588
<b>9</b>	0,50	4,00	94	188	47
<b>9</b>	0,04	4,00	84	2100	525
<b>10</b>	0,04	4,00	46	1150	288
<b>11</b>	0,04	4,00	65	1575	394
<b>7</b>	0,033**	4,00	88	2667	667

\*Експеримент проводили при співвідношенні естер : метанол 1 : 20; \*\* в експерименті на соняшниковій олії концентрація каталізатора та значення TON й TOF вказані на одну естерну групу олії.

Отримані результати дозволили вибрати найкращий карбеновий каталізатор **7** для реакції трансестерифікації рослинних олій. Каталітичний процес на соняшниковій олії в присутності 0,1% (моль) [0,033% (моль) на одну естерну функцію] сполуки **7** з високою ефективністю (TON 2667, TOF 667 год<sup>-1</sup>) дає 88% перегнаної безбарвної суміші естерів жирних кислот, переважно лінолевої (75%) й олеїнової (23%), що може використовуватись у промисловості для виробництва біодизельного палива (в цьому випадку застосовуватиметься ріпакова та інші технічні олії) або парфумерних добавок.

Механізм каталізу трансестерифікації карбенами майже не вивчався. Однак низька ефективність метоксиду натрію в реакції вказує на те, що роль карбенового каталізатора не зводиться до дії алкоксид-іонів на естер. Амоній (**10**) і фосфоній (**11**) алкоксиди, що генеровані з відповідних солей, є істотно активнішими як сильніші основи (TON 1150, 1575 і TOF 288, 394 год<sup>-1</sup> відповідно), ніж метоксид натрію, і, можливо, беруть участь у реакції також їх ілідні форми. Тому легкоутворюваний фосфонієвий ілід з солі **11** є активнішим, ніж амонієва сіль **10**. Але карбени **5**, **7–9** є значно активнішими, ніж амонієві і фосфонієві каталізатори **10**, **11**. Таке зростання активності гетероциклічних каталізаторів **5**, **7–9** відносно онієвих **10**, **11** вказує на важливу роль у каталізі карбенових центрів і особливо мультиплетних карбенових центрів.

Таким чином, нами знайдено високий каталітичний ефект карбенів у реакції трансестерифікації, який у надлишку спирту більше ніж на порядок за показниками TON і TOF переважає відомий каталітичний ефект карбенів у реакціях при близьких до стехіометричних кількостях реагентів у присутності молекулярних сит та більше ніж на два порядки відомий процес у надлишку спирту. Показано, що біскарбенові структури є активнішими, ніж монокарбенові, а полімерні карбени — найактивнішими. В експерименті на соняшниковій олії доведено можливість використання полімеру **7** з високою ефективністю для отримання біодизельного палива.

*Роботу виконано при фінансовій підтримці НАН України (гранти № 284, 28.05.2010 і № 171, 14.03.2011) та РФФД (грант 10.03.2010-Укр-а).*

1. Матъе Ж., Панико Р., Вейль-Рейналь Ж. Изменение и введение функций в органическом синтезе. – Москва: Мир, 1980. – 438 с.
2. Grasa G. A., Kissling R. M., Nolan S. P. *N*-Heterocyclic Carbenes as Versatile Nucleophilic Catalysts for Transesterification/Acylation Reactions // *Org. Lett.* – 2002. – **4**, No 21. – P. 3583–3586.
3. Nyce G. W., Lamboy J. A., Connor E. F. et al. Expanding the Catalytic Activity of Nucleophilic *N*-Heterocyclic Carbenes for Transesterification Reactions // *Ibid.* – 2002. – **4**, No 21. – P. 3587–3590.
4. Grasa G. A., Gveli T., Singh R., Nolan S. P. Efficient Transesterification/Acylation Reactions Mediated by *N*-Heterocyclic Carbene Catalysts // *J. Org. Chem.* – 2003. – **68**, No 7. – P. 2812–2819.
5. Connor E. F., Nyce G. W., Myers M. et al. First Example of *N*-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Living Polymerization: Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – **124**, No 6. – P. 914–915.
6. Singh R., Kissling R. M., Letellier M.-A., Nolan S. P. Transesterification/Acylation of Secondary Alcohols Mediated by *N*-Heterocyclic Carbene Catalysts // *J. Org. Chem.* – 2004. – **69**, No 1. – P. 209–212.
7. Kano T., Sasaki K., Maruoka K. Enantioselective Acylation of Secondary Alcohols Catalyzed by Chiral *N*-Heterocyclic Carbenes // *Org. Lett.* – 2005. – **7**, No 7. – P. 1347–1349.
8. Cattoen X., Sole S., Pradel C. et al. Transient Azomethine-ylides from a Stable Amino-carbene and an Aldiminium Salt // *J. Org. Chem.* – 2003. – **68**. – P. 911–914.
9. Раенко Г. Ф., Коротких Н. И., Пехтерева Т. М., Швайка О. П. Адамантилирование имидазолов и бензимидазола // *Журн. орган. хим.* – 2001. – **37**, № 8. – С. 1212–1216.
10. Korotkikh N. I., Glinyanaya N. V., Cowley A. H. et al. Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles // *ARKIVOC.* – 2007. – No 16. – P. 156–172.

11. *Kiselyov A. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H. et al.* Synthesis of heteroaromatic conjugated biscarbenes of the 1,2,4-triazole series and their properties // *Ibid.* – 2008. – № 15. – P. 329–342.

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецьк  
Московський державний університет  
ім. М. В. Ломоносова, Росія*

*Надійшло до редакції 13.12.2010*

**K. O. Marichev, M. I. Korotkikh, A. V. Kiselyov, T. M. Pekhtereva,  
N. A. Bumagin, G. F. Rayenko, O. P. Shvaika**

### **Carbene catalysis of the transesterification reaction**

*A high catalytic effect of carbenes is found in the transesterification reaction, which is by one order larger by TON and TOF indices in the excess of alcohol than the known catalytic effect of carbenes in this reaction with amounts of reagents close to stoichiometric ones in the presence of molecular sieves and by two orders larger than the known process in the excess of alcohol. It is shown that biscarbene structures are more active than monocarbene ones, and the polymeric carbenes are the most active. In the experiment on sunflower oil, a possibility to use polymer carbenes with high efficiency to produce biodiesel fuel is proved.*