

УДК 547.598.3

Влияние природы обменного катиона в монтмориллонитовой глине на направление превращений эпоксида вербенола

И. В. ИЛЬИНА, С. Ю. КУРБАКОВА, К. П. ВОЛЧО, Н. Ф. САЛАХУТДИНОВ

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: volcho@nioch.nsc.ru

Аннотация

Впервые изучены превращения эпоксида (–)-*цис*-вербенола **1** в присутствии монтмориллонитовых глин, содержащих различные обменные катионы. Показано, что природа катиона оказывает значительное влияние как на вклад нежелательных процессов осмоления, так и на распределение низкомолекулярных продуктов. Использование Co^{2+} -содержащих монтмориллонитовых глин позволило существенно (до 1.5 раза) повысить содержание целевого соединения – 3-метил-6-(1-метилэтинил)циклогекс-3-ен-1,2-диола **2** – в реакционной смеси по сравнению с ранее использовавшимися кислотными монтмориллонитовыми глинами.

Ключевые слова: монтмориллонитовая глина, эпоксид вербенола, терпеноиды, перегруппировки

ВВЕДЕНИЕ

Использование глин в качестве катализаторов трансформаций терпеноидов позволяет не только улучшать характеристики ранее известных процессов, но и нередко направлять реакции по иным путям, нежели в присутствии традиционных кислотных катализаторов. Благодаря этому открываются новые возможности применения возобновляемого растительного сырья в тонкой органической химии [1–3]. Например, ранее нами было показано [4, 5], что эпоксид вербенола **1** в присутствии монтмориллонитовых глин (природной кислотной глины асканит-бентонита или коммерчески доступной глины K10) превращается в смесь трех соединений – диола **2**, кетоспирта **3** и α -гидроксиальдегида **4** (схема 1). Наибольший интерес из полученных

продуктов вызывает соединение **2**, проявившее высокую противосудорожную активность [6]. Выход его варьировался в зависимости от величины загрузки и используемого катализатора и не превышал 50 % [4, 5].

Необходимо отметить, что использование вместо монтмориллонитовых глин иных кислотных катализаторов не приводит к получению соединения **2** с приемлемой селективностью. Например, в присутствии ZnBr_2 было выделено только соединение **3**, образования диола **2** не наблюдалось [7]. Использование в качестве кислотного катализатора 0.7 % водной H_2SO_4 , как показано в настоящей работе, приводит к образованию сложной смеси продуктов (более 10 веществ, общий выход 62 %), доля соединения **2** в которой, по данным ГЖХ-МС, не превышает 20 %.

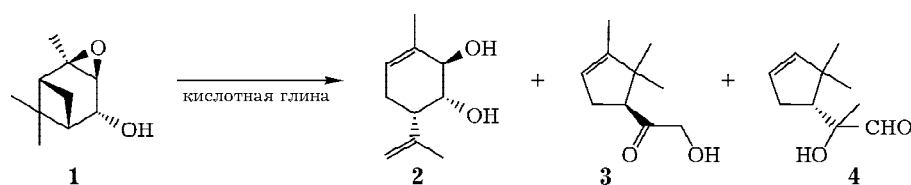


Схема 1.

Важной особенностью монтмориллонитовых глин является их способность к обмену катионов, находящихся в межслоевом пространстве. В случае кислотных глин эти катионы в основном представлены протонами. Известно, что варьирование межслоевых катионов позволяет существенно изменять каталитические свойства глины. Этот прием успешно использовался и для проведения реакций монотерпенов [1]. Например, в изомеризации α -пинена наибольшей активностью обладают монтмориллонитовые глины, содержащие катион Fe^{3+} [8, 9], а в реакции лимонена со стиролом наилучшие результаты были достигнуты на глинах, содержащих катионы Cr^{3+} и Zn^{2+} [10].

Целью настоящей работы было изучение влияния природы обменных катионов в монтмориллонитовых глинах на соотношение продуктов изомеризации эпоксида вербенола **1**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались кислотная монтмориллонитовая глина K10 (Fluka) и природная кислотная монтмориллонитовая глина асканит-бентонит (H^+ -АБ), полученная кислотной активацией бентонитовых глин Асканской группы месторождений (Грузия) и соответствующая ОСТ 113-12-86-82.

Приготовление новых катализаторов проводилось заменой противоиона в указанных глинах по описанной ранее методике [11].

Приготовление ионообменных модификаций монтмориллонитовых глин

Al^{3+} -К10 и Al^{3+} -АБ. К 5.0 г кислотной глины K10 (Fluka) или кислотной глины асканит-бентонит добавили 25 мл водного раствора 0.1 N $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, перемешивали в течение 2 ч, выдержали при комнатной температуре 22 ч, водный слой декантировали. К осадку снова добавили 25 мл раствора 0.1 N $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, перемешивали в течение 2 ч, выдержали при комнатной температуре 22 ч, водный слой декантировали; затем повторили указанную операцию трижды. Осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой (3×50 мл), высушили в течение 3 ч при 105 °С.

Fe^{3+} -АБ. Катализатор приготовлен по методике, аналогичной описанной выше, с использованием 5.0 г кислотной глины асканит-бентонит и водного раствора 0.1 N $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Cr^{3+} -АБ. Приготовлен по методике, аналогичной получению Al^{3+} -К10 и Al^{3+} -АБ, используя 5.0 г кислотной глины асканит-бентонит и водный раствор 0.1 N $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

Zn^{2+} -К10. Приготовлен по методике, аналогичной получению Al^{3+} -К10 и Al^{3+} -АБ, используя 5.0 г кислотной глины K10 и водный раствор 0.1 N $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Co^{2+} -К10 и Co^{2+} -АБ. Приготовлен по методике, аналогичной получению Al^{3+} -К10 и Al^{3+} -АБ, используя 5.0 г кислотной глины K10 или кислотной глины асканит-бентонит и водный раствор 0.1 N $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Изомеризация эпоксида (–)-цис-вербенола **1** в присутствии ионообменных глин

К суспензии 0.100 г глины, предварительно высушенной в течение 3 ч при 100 °С, в 1 мл CH_2Cl_2 добавили при 20 °С раствор 0.050 г эпоксида (–)-цис-вербенола **1** в 1 мл CH_2Cl_2 и перемешивали при этой температуре в течение 40 мин. Добавили 3 мл диэтилового эфира, перемешивали 10 мин, катализатор отфильтровали, растворитель отогнали. К остатку добавили 2.0 мл этилацетата и 0.5 мл 40 % раствора дициклопентадиена (внутренний стандарт) в этилацетате.

Реакционную смесь анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Качественный анализ продуктов реакции проводили путем сравнения индексов удерживания (индексов Ковача) компонентов и их полных масс-спектров с соответствующими данными для чистых соединений. Об изменении содержания продуктов в реакционной смеси судили по изменению отношения площадей хроматографических пиков, соответствующих этим соединениям, к площади пика внутреннего стандарта. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Изомеризация эпоксида (–)-цис-вербенола **1** в присутствии 0.7 % H_2SO_4

К суспензии 0.150 г эпоксида (–)-цис-вербенола **1** в 1 мл воды добавили при 20 °С 2 мл

0.7 % водной H_2SO_4 , выдержали 0.5 ч при этой же температуре, добавили Na_2CO_3 до получения нейтральной реакции среды, продукты экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл). Получили 0.093 г смеси (62 % от загруженного количества), содержащей, по данным ГЖХ-МС, 19.3 % соединения **2**.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что использование глины К10 для получения соединения **2** несколько более эффективно, чем глины асканит-бентонит (см. табл. 1, № 2 и 3, 7 и 8).

Дальнейшие сравнения мы проводили по отношению к кислотной глине H^+ -К10.

Применение глин, содержащих в качестве противоиона Al^{3+} , привело к изменению соотношения продуктов с *пара*-ментановым остовом (соединение **2**) и циклопентановым остовом (соединения **3** и **4**) в пользу первого. В то же время использование глины, содержащей Fe^{3+} , не оказало существенного влияния на селективность.

В присутствии глины Cr^{3+} -АБ, судя по малой величине суммы площадей пиков в хроматограмме, протекало значительное осмоление исходного вещества и/или продуктов изомеризации, что обусловило самое низ-

кое содержание соединения **2** из всех испытанных гетерогенных катализаторов. Напротив, в случае применения Zn^{2+} -К10 наблюдалось заметное уменьшение вклада осмоления, что, с учетом относительно высокой селективности, привело к повышению содержания диола **2** в реакционной смеси в 1.2 раза по сравнению с кислотной глиной.

Наилучшие результаты достигнуты при проведении изомеризации эпоксида (*-*)-*цис*-вербенола **1** в присутствии монтмориллоновых глин, содержащих в качестве противоиона Co^{2+} (см. табл. 1, № 7, 8). При использовании в качестве катализатора глины Co^{2+} -К10 содержание соединения **2** в реакционной смеси увеличилось почти в 1.5 раза по сравнению с глиной H^+ -К10. Как и в случае цинк-содержащей глины, повышение содержания диола **2** связано как с уменьшением вклада побочных процессов осмоления, так и с повышением селективности.

Отметим, что, хотя ранее кобальтсодержащие монтмориллониты успешно применялись для проведения окислительных превращений [12–15], нами не обнаружено примеров использования таких глин в качестве кислотных катализаторов в литературе.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что проведение изомеризации эпок-

ТАБЛИЦА 1

Соотношение продуктов превращений эпоксида (*-*)-*цис*-вербенола **1** по данным ГЖХ-МС (приведены отношения площадей хроматографических пиков в реакционных смесях к площади пика внутреннего стандарта)

Номер опыта	Катализатор	Содержание компонентов смеси по отношению к внутреннему стандарту			Селективность $2/(3+4)$	Σ^*
		2	3	4		
1	H^+ -К10	3.8	1.9	0.8	1.4	6.5
2	Al^{3+} -К10	4.0	1.4	0.9	1.8	6.3
3	Al^{3+} -АБ	3.4	0.8	1.1	1.8	5.3
4	Fe^{3+} -АБ	3.4	1.7	0.8	1.4	5.9
5	Cr^{3+} -АБ	2.3	0.8	0.6	1.6	3.7
6	Zn^{2+} -К10	4.6	2.0	0.7	1.7	7.3
7	Co^{2+} -К10	5.6	2.2	0.8	1.9	8.6
8	Co^{2+} -АБ	5.1	2.1	1.0	1.7	8.2

Примечания. **1** - 3-метил-6-(1-метилэтенил)циклогекс-3-ен-1,2-диол, **3** - 2-гидрокси-1-(2,2,3-триметилциклопент-3-енил)этанол, **4** - 2-(2,2-диметилциклопент-3-енил)-2-гидроксипропаналь. 2. Конверсия исходного эпоксида вербенола **1** во всех случаях количественная. 3. В качестве внутреннего стандарта использовался дициклопентадиен.

* Сумма площадей пиков соединений **2–4** приведена по данным хроматограммы.

сида (-)-*цис*-вербенола **1** с целью синтеза 3-метил-6-(1-метилэтинил)циклогекс-3-ен-1,2-диола **2** в присутствии монтмориллонитовой глины Co^{2+} -К10 обеспечивает повышение содержания соединения **2** в реакционной смеси в 1.47 раза по сравнению с ранее применявшимся катализатором H^+ -К10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучены превращения эпоксида (-)-*цис*-вербенола **1** в присутствии монтмориллонитовых глин, содержащих различные обменные катионы. Обнаружено, что природа катиона оказывает значительное влияние как на вклад нежелательных процессов осмоления, так и на распределение низкомолекулярных продуктов. Использование Co^{2+} -содержащих монтмориллонитовых глин позволило существенно (до 1.5 раза) повысить содержание целевого соединения – 3-метил-6-(1-метилэтинил)циклогекс-3-ен-1,2-диола **2** – в реакционной смеси по сравнению с ранее использовавшимися кислотными монтмориллонитовыми глинами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Volcho K. P., Salakhutdinov N. F. // *Mini Rev. Organ. Chem.* 2008. Vol. 5. P. 345.
- 2 Ильина И. В., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф. // *ЖОрХ.* 2008. Т. 44. С. 11. (Russ. J. Org. Chem. 2008. Vol. 44. P. 1).
- 3 Шульц Э. Э., Ралдугин В. А., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф., Толстиков Г. А. // *Усп. химии.* 2007. Т. 76. С. 707.
- 4 Il'ina I. V., Volcho K. P., Korchagina D. V., Barkhash V. A., Salakhutdinov N. F. // *Helv. Chim. Acta.* 2007. Vol. 90. P. 353.
- 5 Ardashov O. V., Il'ina I. V., Korchagina D. V., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F. // *Mendeleev Commun.* 2007. Vol. 17. P. 303.
- 6 Толстикова Т. Г., Павлова А. В., Долгих М. П., Ильина И. В., Ардашов О. В., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф., Толстиков Г. А. // *ДАН (Физиология).* 2009. Т. 429. С. 139.
- 7 Amri H., El Gaied M. M., Hirsi M. M. // *J. Soc. Chim. Tunis.* 1983. No. 10. P. 25.
- 8 Brown D. R., Rhodes C. N. // *Catal. Lett.* 1997. Vol. 45. P. 35.
- 9 Hart M. P., Brown D. R. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. Vol. 212. P. 315.
- 10 Татарова Л. Е., Яровая О. И., Волчо К. П., Корчагина Д. В., Салахутдинов Н. Ф., Ионе К. Г., Бархаш В. А. // *ЖОрХ.* 1995. Т. 31. С. 982. (Russ. J. Org. Chem. 1995. Vol. 31. P. 908).
- 11 Toma S., Elecko P., Gazova J., Solcaniova E. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1987. Vol. 52. P. 391.
- 12 Rode C. V., Kshirsagar V. S., Nadgeri J. M., Patil K. R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46. P. 8413.
- 13 Choy J.-H., Jung H., Han Y.-S., Yoon J.-B., Shul Y.-G., Kim H.-J. // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 3823.
- 14 Hayashi E., Iwamatsu E., Biswas M. E., Sanada Y., Ahmed S., Hamid H., Yoneda T. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. Vol. 179. P. 203.
- 15 Jiang J., Ma K., Zheng Y., Cai S., Li R., Ma J. // *Appl. Clay Sci.* 2009. Vol. 45. P. 117.