

**Investigation of the Wacker Process in
Formamide Microemulsions: Oxidation of
Various Olefines Catalysed by Palladium Chloride**

N. Alandis, I. Rico, F. Couderc, E. Perez and A. Lattes

*UA 470 Laboratoire des IMRCP, Université Paul Sabatier,
31062 Toulouse Cedex, France*

ABSTRACT. Formamide microemulsions, largely studied in this laboratory, have been used as reaction media for the oxydation of olefins to carbonyl compounds with palladium (II) chloride, better known as the Wacker process. This reaction is generally slow and gives poor yields in ketons especially with internal olefins in biphasic medium. In formamide microemulsions, faster oxydation rates have been observed. Moreover better yields in ketons have been obtained with internal olefins, with better selectivity in methyl keton as the main product.

References

- Balahura, R.J., Jordan, R.B.** (1970) Preparation characterization and chromium (II) reduction of the linkage isomers of formamidopentramine cobalt (II), *J. Am. Chem. Soc.* **92**(6): 1533-1539.
- Gautier, M. Rico, I., Ahmad-Zadeh Samii, A., de Savignac, A. and Lattes, A.** (1986) Formamide a water substitute VIII: Phase behaviour of ionic and nonionic formamide microemulsion, *J. Colloid interfac. Sci.* **112**(2): 484-487.
- Hedgedus, L.S.** (1984) Palladium (II) assisted reductions of monoolefine, *Tetrahedron.* **45**(13): 2415-2434.
- Henry, P.M.** (1980) *Palladium catalysed oxidation of hydrocarbon Vol. 2.* D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland: 21.
- Matsuura, A., ITO, I. and Matsuura, T.** (1985) Pd (II): mediated oxidation of olefine using the transannular ozonides of a-tert-butylanthracenes on an oxygen atom source. *J. Org. Chem.* **50**(24): 5002-5004.
- Perez, E., Alandis, N., Laval, J.P., Rico, I. and Lattes, A.** (1987) Influence du formamide sur la stéréochimie de la réaction de polymérisation du norbornène, armorcée par $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Tetrahedron Lett.* **28**(12): 2343-2346.
- Rico, I., and Lattes, A.** (1984) Waterless microemulsion-2-use of formamide in place of water to obtain larg monophasic area of practicaly perfluorinated microemulsions, *J. Colloid interfac. Sci.* **102**(1): 285-287.
- Rico, I., and Lattes, A.** (1984) Waterless microemulsions, *Nouv. J. Chem.*, **8**(7): 429-431.
- Rico, I., Couderc, F., Perez, E., Laval, J.P. and Lattes, A.** (1987) Investigation of the Wacker process in formamide microemulsion, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1205-1206.
- Tsuji, J.** (1984) Synthetic applications of the palladium catalysed oxidation of olefins to ketones, *Synthesis.* 369.

(Received 31/01/1989;
in revised form 27/09/1989)

النتيجة

بيّنا في هذه الدراسة أن مستحلبات الفورماميد المجهرية تشكل وسطاً تفاعلياً حسن الأداء وواعداً بالنسبة لطريقة (فاكر)، ولاسيما في حالة الأولفينات صعبة التأكسد مثل الستايرين أو البنزين - ٢ (الأولفين الداخلي).

وبنيتنا الآن تطوير الطريقة ليصبح باستطاعتنا عملها في مفاعل ذو تغذية منفصله (Batch Reactor) عن طريق إضافة أكبر قدر ممكن من المواد المتفاعلة قبل الفصل النهائي للنواتج .

ومن ناحية أخرى فإن هذا النوع من طرق التحضير يمكن تعميمه على تفاعلات أخرى يجري حفزها بواسطة المعادن الانتقالية كتفاعلات البلمرة بالتبادل المزدوج (الميتاتين) مثلاً (Perez et al. 1987).

شكر وتقدير:

أنا نتقدم بالشكر والتقدير إلى كل من الدكتور/ حمد اللحيدان على ما قدمه لنا من عون والسيد/ ج . ك . أدير على مشورته الفنية .

لقد استعملنا في هذا البحث مستحلبات الفورماميد المجهرية السابق بيانها مع الهكسين - ١ من أجل الستايرين بواسطة كلوريد البالاديوم كعامل حفّاز.

وبالإضافة إلى ذلك فقد عممنا هذا البحث ليشمل أولفينات أخرى داخلية أو طرفية . وقد جمعنا كل النتائج في الجدول (٤) .

جدول (٤) : بحث في طريقة (فاكر) في مستحلبات الفورماميد المجهرية، وتطبيق ذلك على أولفينات مختلفة .

أولفين	كيتون*	درجة الحرارة (°س)	الزمن (س)	نسبة الناتج %
سيس - ٢ - بنتين	٢ - بنتانول	٢٥	٢	٥,٠
			٥	١٥,٣
			٢٢	٤٤,٣
ترانس - ٢ - بنتين	٢ - بنتانول	٢٥	٢	٩,٣
			٥	٣٤,٧
			٢٢	٦٥,٨
سيس - ٢ - هبتين	٢ - هبتانول	٢٥	٢	١٣,٠
			٥	١٦,٠
			٢	٢٩,٦
			٥	٤٧,٨
ترانس - ٢ - هبتين	٢ - هبتانول	٢٥	٢	١٢,٢
			٥	١٦,٢
			٢	٢٥,٢
			٥	٣٧,٠
١ - ديسين	٢ - ديكانول	٢٥	٢	٦٨,٠
ستايرين	أسيٲوفينون	٢٥	٢	٩,٠
		٧٥	٢	٧٧,٨

* الناتج الرئيسي

جدول (٣) : تأثير الأوساط على فترات التأخير وثوابت السرعة

الوسط	فترة التأخير (دقيقة)	ثابت السرعة مول ^{-١} (PdCl ₂) ث ^{-١} كغ (محلول)
ثنائي ميثيل فورماميد ماء + هكسانون - ٢ وسط (ع)	صفر بطيء جداً حتى ١٢٠	— ٣ - ١٠ × ١١,٥

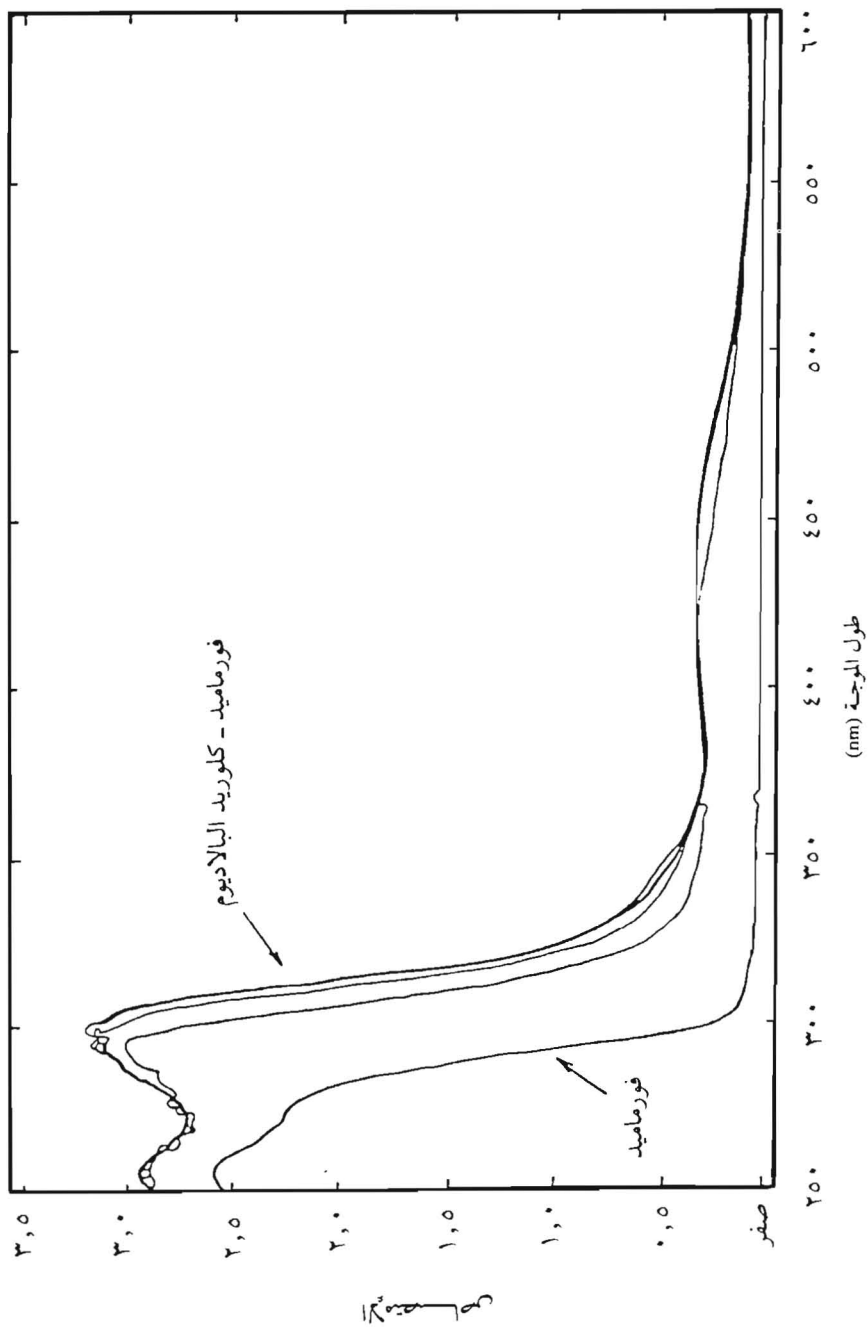
ويتضح من النتائج المدونة في الجدول (٣) مايلي :-

أن إختفاء فترة التأخير بإضافة الهكسانون - ٢ إلى الوسط ثنائي الأطوار، ثنائي ميثيل الفورماميد/ ماء، وبالسلوك المشابه للتفاعل في المستحلبات المجهرية (ع)، وفي الوسط التقليدي، من شأنه إثبات النظرية (الفرضية) المقترحة القائلة بوجود حفز ذاتي في الهكسانون - ٢ .

ثانياً : التعميم على الأولفينات الأخرى

ان الستايرين هو جزيء شديد الأهمية من الناحية الصناعية، وبالإضافة إلى ذلك فهو صعب التأكسد جداً، وهذا عائد بلاشك إلى ترافق الرابطة الثنائية ومجموعة الفينيل، الأمر الذي لا يتلائم مع تشكيل المركب «باي - أيل» وهي المرحلة اللازمة من أجل أكسدة الرابطة الثنائية (Henry 1980).

لقد كانت أنظمة الحفز المستخدمة حتى الآن اما متعددة المراحل أو خطيرة أو تحتاج إلى كميات كبيرة جداً من العوامل الحفّازة . وغالباً ما تكون النواتج ضعيفة وترافقها منتجات ثانوية (Matsuura et al. 1985).



شكل (1) : طيف الإمتصاص فوق البنفسجي للفورماميد ومحلول الفورماميد - كلوريد البلاتيوم
 طول الموجة (nm)

- إمكانية وجود نظام ذاتي الحفز (Autocatalysis) بالهكسانون - ٢ .
- (أ) في الوسط التقليدي، يصبح الهكسانون - ٢ المتشكّل، مخفّفاً (بالمرج) في مرحلة أولى، وبالتالي فإن هناك فترة تأخير.
- (ب) أما عند استخدام المستحلبات المجهرية فيجب أن يبقى الهكسانون - ٢ المتشكّل على سطح القطرات الصغيرة في مكانة هناك (كمادة مرافقة نشطة سطحياً). ويكون تركيزه كبيراً الأمر الذي يتبدى معه التفاعل مباشرة. وتكون حركية التفاعل أسرع في (ص) منها في (س) لأن التركيز في الهكسين - ١ أهم.
- ٢ - في وسط الفورماميد/ ماء يعود توقف التفاعل بلا شك إلى تشكيل مركب غير فعّال من البالاديوم والفورماميد. ويجب أن يتشكّل أيضاً هذا المركب في المستحلبات الدقيقة، إلا أنه يجب أن يستخرج البالاديوم (II) عند السطوح البنية للجزيئات الأولية بواسطة المركب النشط سطحياً.

التحقق من صحة الفرضيات

- لقد بحثنا في صحة الفرضيات عن طريق ما يلي :-
- ١ - اظهار مركب الفورماميد/ كلوريد بالاديوم بجلاء بالمطياف فوق البنفسجي (UV) شكل رقم (١). علماً بأن هذا النوع من المركبات قد سبق وجرى وصفه مع معادن إنتقالية أخرى (Balahura and Jordan 1970).
- ٢ - اختبار الحفز الذاتي: ان ظروف طريقة العمل لدى وسط ثنائي ميثيل الفورماميد/ ماء قد جرى اعادتها من جديد مع إضافة الهكسانون - ٢ بنسبة جزيئية للحافز إلى الهكسانون - ٢ تساوي واحد.
- ٣ - استخدام المستحلبات المجهرية (ع): لقد قمنا بدراسة المستحلبات المجهرية الغنية بالفورماميد والتي كانت فيها النسب الوزنية كما يلي: الفورماميد/ المادة النشطة سطحياً تساوي ٣٤٪ والهكسين - ١ / ماء تساوي ٢٠٪ ، والبروبانول - ٢ تساوي ٤٦٪.

ما بين مائة ومائة وعشر دقائق .

(ب) أن إستبدال ثنائي ميثيل الفورماميد بالفورماميد يوقف التفاعل .

(ج) إختفاء فترة التأخير وزيادة سرعة التفاعل .

وبغية تفسير النتائج الحاصلة وضعنا الفرضيات التالية :

١ - أن إختفاء فترة التأخير يمكن أن يعود إلى ما يلي :-

- الإحتكاك المؤثر القائم بين المواد المتفاعلة في المستحلب المجهري . حيث يتم التفاعل على السطوح البينية وتكون مساحة الإحتكاك المتاحة (مساحة القطرات الصغيرة) هامة .

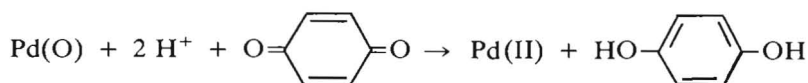
جدول (١) : فترات التأخير وثوابت السرعة الحاصلة في الأوساط المختلفة (Rico et al. 1987)

الوسط	فترة التأخير (دقيقة)	ثابت السرعة مول ^{-١} (PdCl ₂) ^{-١} ث ^{-١} كغ (محلول)
ثنائي ميثيل فورماميد ماء	١١٠ - ١١٠	$١٠ \times ٩,٦$
فورماميد ماء	صفر	$١٠ \times ١٣,٤$
وسط (س)	صفر	$١٠ \times ٢٤,٥$
وسط (ص)	صفر	

جدول (٢) : تركيب المستحلبات المجهرية المستخدمة في دراسة حركية التفاعل

الوسط	فورماميد نشطة سطحياً	٢ =	١ - هكسين ماء	بروبانول - ٢
ص	٩ %		$١,٥٦ =$	٣٨,٥ %
س	٢٠ %			٥٠,٠ %

وقبل عرض النتائج التي توصلنا إليها سنعيد إلى الأذهان بصورة مقتضبة
ميكانيكية تفاعل فاكر، الذي يستعمل فيه البنزوكينون لتجديد البالاديوم (II)
(Tsuji 1984 and Hedgedus 1984).



أولاً : نتائج إستعمال الهكسين - ١ كمادة متفاعلة

في الحفز غير المتجانس (التقليدي) جرى إستعمال أوساط ثنائية الأطوار مؤلفة
من أنواع من خليط ثنائي ميثيل الفورماميد والماء وكلوريد البالاديوم
والبنزوكينون. ومن جهتنا فقد استبدلنا ثنائي ميثيل الفورماميد بالفورماميد في
الأوساط ثنائية الأطوار، كما استعملنا بالإضافة إلى ذلك مستحلبات مجهرية
أحادية ومتجانسة مع أنواع من خليط الهكسين - ١ والبروبانول - ٢ (مادة مرافقة
نشطة سطحياً) (Co-surfactant) والنونيل فينيل إيثوكسلات كمادة نشطة سطحياً
(Surfactant) $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8 \text{OH}$ - C_6H_6 - C_9H_{19} . وقد جرى تحديد نسبة
الفورماميد إلى المادة النشطة سطحياً بـ ٢، ونسبة الهكسين - ١ إلى الماء بـ ٥٦ و ١
ونسبة الهكسين - ١ إلى العامل الحفاز (Catalyst) بـ ١٠٠.

تجري متابعة حركية التفاعل بواسطة الكروماتوغرافيا في الطور الغازي (GC)
عن طريق أخذ عينات من الغاز. في جدول (١) جرى التذكير بصورة موجزة
بالنتائج التي تم الحصول عليها فيما مضى (Rico et al. 1987). أما جدول (٢) فيبين
تراكيب المستحلبات المستخدمة.

ولدى التدقيق في هذين الجدولين يتبين ما يلي :-

(أ) في الوسط غير المتجانس المكون من ثنائي ميثيل الفورماميد/ ماء، لا
يتشكل الناتج الوحيد الحاصل إلا بعد فترة تأخير (Induction Period) تتراوح

بحث في مستحلب الفورماميد المجهري كوسط تفاعل لطريقة فاكر أكسدة أولفينات مختلفة بواسطة كلوريد البالاديوم

ناصر محمد العندس و أي . ريكو و اف . كودير و ئى . بيريز و أيه . لات

جامعة بول ساباتييه - مختبر IMRCP - ١١٨ شارع ناربون - تولوز ٣١٠٦٢ - فرنسا

خلاصة: تم استخدام مستحلبات الفورماميد المجهرية - التي تدرس على نطاق واسع في هذا المختبر - كوسط تفاعل لطريقة فاكر. دلت النتائج على أن استخدام المستحلبات في أكسدة الأوليفينات قد تم بمعدلات سرعة أعلى بكثير وبمردود أفضل في الكيتونات الناتجة وذلك مقارنة مع الأوساط التقليدية الأخرى.

على أثر ملاحظة قابلية الأملاح ذات الأيونات الكبيرة للذوبان في الفورماميد (Gautier et al. 1986) وكذلك امكانية تكوين المستحلبات المجهرية غير المائية بواسطة هذا المذيب (Rico and Lattes 1984)، فقد درسنا في مستحلبات الفورماميد المجهرية طريقة فاكر، وهي تفاعل صناعي مهم يجري حفزه بواسطة أملاح البالاديوم (II) (Tsuji 1984 and Hedgedus 1984).

وقد سبق وجرت في المختبر دراسة أولية لطريقة فاكر باستخدام مستحلبات الفورماميد المجهرية مع إستعمال كلوريد البالاديوم (II) كعامل حفاز، والهكسين - ١ كإداة متفاعلة (Rico et al. 1987).

أما في هذا البحث فقد قمنا بدراسة عميقة لحركية التفاعل كما طبقنا أيضاً هذا النظام على أولفينات أخرى طرفية وداخلية.