



Ciecze jonowe jako środowisko reakcji Baeyera-Villigera

A. Achtełik^a, S. Baj^b

^a Doktorant Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych
w Materiałoznawstwie
email: anna.achtełik@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny,
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii
email: stefan.baj@polsl.pl

Streszczenie: Niniejsza praca przedstawia badania nad zastosowaniem cieczy jonowych w reakcji Baeyera-Villigera.

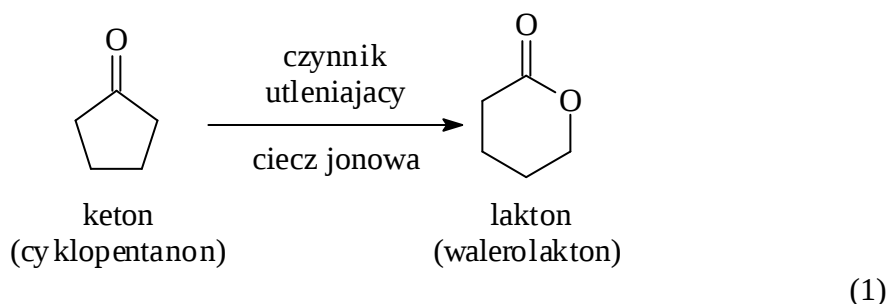
Abstract: The paper presents study under the application of ionic liquids in Baeyer-Villiger reaction.

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, Bayer-Villiger, ketony, laktony

1. WSTĘP

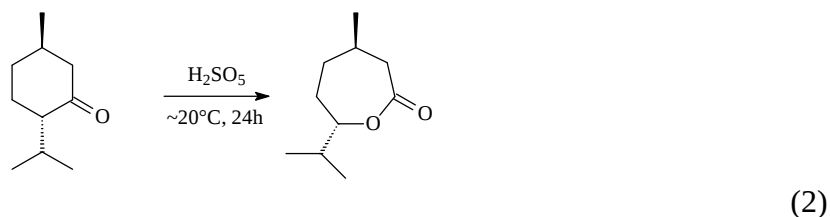
Interesujące właściwości cieczy jonowych spowodowały w ostatnim czasie wzrost zainteresowania tymi związkami. Dodatkowo we współczesnej przemysłowej syntezie organicznej szczególny nacisk kładzie się na zagadnienia związane z „czystością technologii”. Stale poszukiwane są nowoczesne metody produkcji, w trakcie których powstaje możliwie mało uciążliwych odpadów, a technologie są surowco- i energooszczędne. Istotną rolę w rozwiązywaniu tych problemów mogą odgrywać procesy prowadzone w środowisku cieczy jonowych. W ostatnich latach obserwowany jest ich dynamiczny rozwój, projektuje się coraz więcej instalacji pilotażowych z zastosowaniem cieczy jonowych oraz powoli wprowadza się do produkcji nowe technologie wykorzystujące tą technikę.[9]

Niniejsza praca poświęcona jest badaniom nad procesem utleniania wybranych związków karbonylowych (związków zawierających grupę karbonylową C=O) w środowisku cieczy jonowych do laktonów (organicznych związków chemicznych, estrów, w których grupa estrowa O-C=O występuje w ugrupowaniu cyklicznym), czyli tzw. reakcji Baeyera-Villigera (reakcja 1).

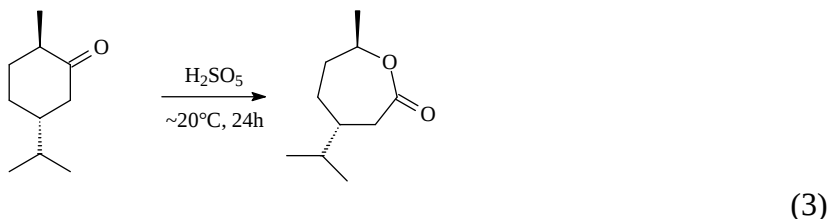


Reakcja Baeyera-Villigera jest znana od ponad stu lat. Jej nazwa pochodzi od nazwisk dwóch niemieckich uczonych Adolfa Baeyera i Victora Villigera. To oni przed ponad stuleciem, prowadząc badania nad rozczepieniem cyklicznych ketonów odkryli, iż ketony te pod wpływem działania nadtlenokwasu ulegają transformacji do odpowiednich laktonów. Badania przeprowadzili na grupie ketonów cyklicznych, do których należały: menton (reakcja 2), karwomenton (reakcja 3) i kamfora (reakcja 4). Transformacja do odpowiednich laktonów nastąpiła przy użyciu nowego utleniacza kwasu mononadtlenosiarkowego (H_2SO_5), w temperaturze pokojowej, bez użycia rozpuszczalnika, w czasie 24 godzin [1,2].

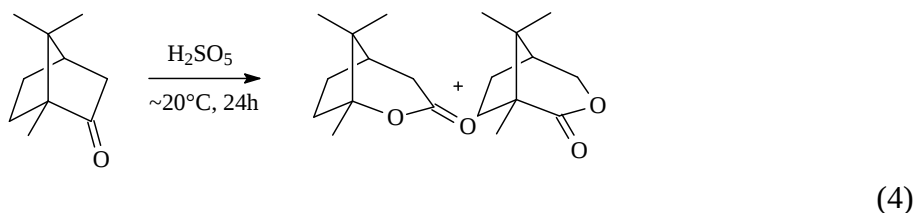
menton



karwomenton



kamfora



Dzięki różnorodnym właściwościom reakcja Baeyera-Villigera znalazła szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach, między innymi wykorzystuje się ją w syntezie antybiotyków, sterydów, feromonów dla agrochemii, a także w potężnej gałęzi przemysłu zajmującej się syntezą monomerów dla procesów polimeryzacji. Ciągły rozwój chemii i nowych technik ma jeszcze bardziej udoskonalić tą reakcję w zakresie uproszczenia warunków reakcji, użycia tańszych reagentów, zminimalizowania odpadów, czy stworzenia bardziej ekologicznej i przyjaznej dla środowiska metody produkcji [4].

Reakcja Baeyera-Villigera odgrywa obecnie w syntezie organicznej bardzo istotną rolę. Do jej zalet można zaliczyć:

- tolerancję na obecność większej liczby grup funkcyjnych w cząsteczce substratu,
- wysoce przewidywalny regiochemizm reakcji dzięki zróżnicowanej zdolności migracji różnych grup. Zdolność grup do migracji przedstawia poniższy szereg:
trzeciorzędowy alkil > cykloheksyl > drugorzędowy alkil >
> benzyl > fenyl > pierwszorzędowy alkil > metyl.
- reakcja jest stereoselektywna, łatwo można wywnioskować, który chiralny atom węgla zachowuje konfigurację absolutną w otrzymanym produkcie,
- dostępność szerokiej różnorodności utleniaczy.

Szereg aktywności utleniaczy stosowanych w reakcji Baeyera-Villigera układa się następująco:

kwas trifluoronadtlenooctowy > kwas mononadtlenomaleinowy >
> kwas mononadtlenoftalowy > kwas 3,5-dinitronadtlenobenzoesowy >
> kwas *p*-nitronadtlenobenzoesowy > kwas *m*-chloronadtlenobenzoesowy ~
~ kwas nadtlenomrówkowy > kwas nadtlenobenzoesowy ~ oxone® >
> kwas nadtlenooctowy >> nadtlenek wodoru > wodoronadtlenku [3,4,5].

2. CO TO SĄ CIECZE JONOWE?

Ciecz jonowa jest to związek chemiczny składający się z anionu i kationu. Kation ma charakter wyłącznie organiczny, natomiast anion może mieć charakter zarówno organiczny jak i nieorganiczny. Ciecze jonowe są to sole, których temperatura topnienia jest niższa od temperatury wrzenia wody pod normalnym ciśnieniem, a więc poniżej 100°C.

Pierwsza ciecz jonowa została zsyntezowana przez P. Walden'a w 1914 roku, był to azotan etyloamoniowy ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+$ $[\text{NO}_3]^-$) o temperaturze topnienia 12°C. Został on otrzymany przez addycję stężonego kwasu azotowego do trietyloaminy, natomiast otrzymaną w procesie wodę usunięto przez destylację otrzymując sól, która w temperaturze pokojowej jest cieczą.

Od momentu zsyntetyzowania pierwszej cieczy jonowej ich zastosowanie rozwijało się na przestrzeni lat dość wolno. Obecnie jednak obserwuje się duże zainteresowanie cieczami jonowymi. Trwają prace nad zsyntezowaniem cieczy jonowych o ściśle określonych właściwościach dedykowanych zastosowaniom w określonych reakcjach, dzięki którym będą miały praktyczne zastosowanie w przemyśle.

Ilość możliwych kombinacji kation-anion, jakie można uzyskać tworząc nowe ciecze jonowe stwarza olbrzymie perspektywy rozwoju dla cieczy jonowych we współczesnej syntezie organicznej [9].

2.1. Własności cieczy jonowych

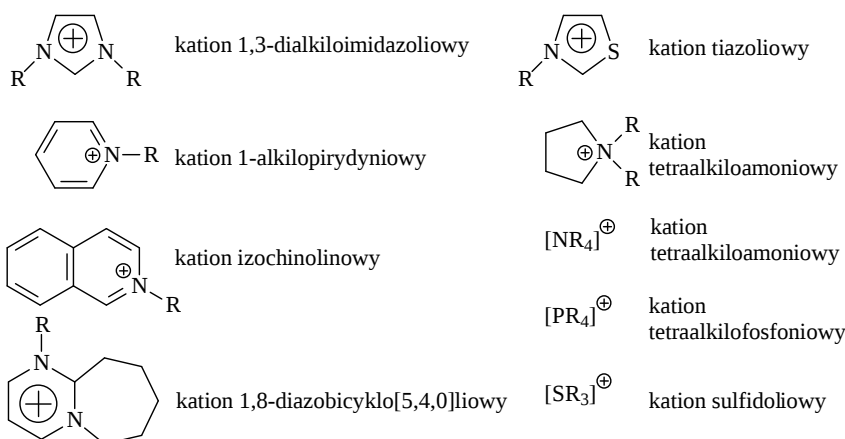
Ciecze jonowe charakteryzują wieloma ciekawymi właściwościami, do których należą:

- temperatura topnienia znacznie poniżej temperatury 100 °C,
- temperatura wrzenia, która jest jednocześnie temperaturą rozkładu i mieści się w zakresie 200-450 °C, co wskazuje na wysoką stabilność termiczną,

- polarność, dzięki której mają zdolność rozpuszczania w sobie wielu związków np. alkoholi, chloroformu, acetonu, soli nieorganicznych, polimerów, katalizatorów szczególnie kompleksów metali przejściowych,
- rozpuszczalność w wodzie zależna od rodzaju anionu i długości podstawnika,
- niska prężność par w temperaturze pokojowej,
- gęstość zależna od wielkości i masy anionu, z ich wzrostem obserwuje się wzrost gęstości cieczy jonowych,
- lepkość zależna od rozmiaru i ciężaru kationu, która rośnie wraz ze wzrostem długości podstawników w kationie,
- ciekły stan w szerokim zakresie temperatur, stabilność chemiczna elektrochemiczna, termiczna[9].

2.2. Budowa wybranych cieczy jonowych

Jak już wspomniano wcześniej ciecz jonowa składa się z anionu i kationu. Do najpopularniejszych kationów wchodzących w skład cieczy jonowych zalicza się [9]:



Natomiast najczęściej stosowane ciecze jonowe oparte są na następujących anionach:

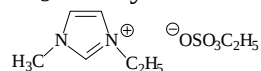
$\text{Cl}^\ominus, \text{Br}^\ominus, \text{I}^\ominus$	aniony halogenkowe	$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^\ominus$	anion trifluorometanosulfonowy
$[\text{AlCl}_4]^\ominus$	aniony chloroglinowe	$[\text{CF}_3(\text{SO}_2)_2]^\ominus$	anion bis(trifluorometanosulfonowy)imidkowy
$[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^\ominus$		$[\text{CF}_3\text{COO}]^\ominus$	anion trifluorooctanowy
$[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^\ominus$		$[\text{CH}_3\text{COO}]^\ominus$	anion octanowy
$[\text{BF}_4]^\ominus$	anion tetrafluoroboranowy	$[\text{RSO}_3]^\ominus$	anion alkilosulfoowy
$[\text{PF}_6]^\ominus$	anion heksafluorofosforanowy	$[\text{OSO}_3\text{CH}_3]^\ominus$	anion metylosiarczanowy
$[\text{SbF}_6]^\ominus$	anion heksafluoroantymonowy	$[\text{OSO}_3\text{C}_2\text{H}_5]^\ominus$	anion etylosiarczanowy
$[\text{HSO}_4]^\ominus$	anion wodorosiarczanowy		

aniony nieorganiczne

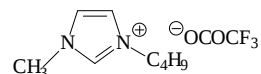
aniony organiczne

Ze względu na budowę ciecze jonowe można podzielić według rodzaju zawartego anionu na ciecze z anionem[9]:

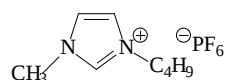
alkilosiarczanowym: np. [EMIM]OSO₃Et - etylosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy



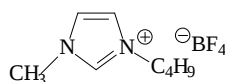
octanowym: np. [BMIM]OCOCF₃ - trifluorooctan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy



heksafluorofosforanowym: np. [BMIM]PF₆ - heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy



tetrafluoroboranowym: np. [BMIM]BF₄ - tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy



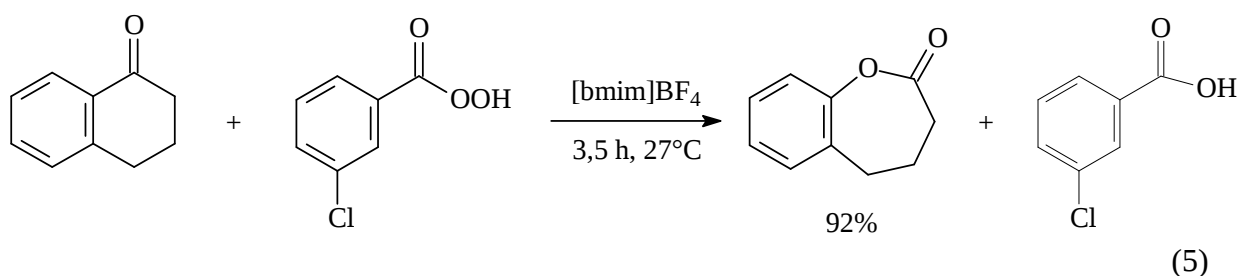
2.3. Ciecze jonowe w reakcji Baeyera-Villigera

Ciecze jonowe ze względu na swoje zalety i właściwości znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki i katalizatory w reakcji Baeyera-Villigera [10-13].

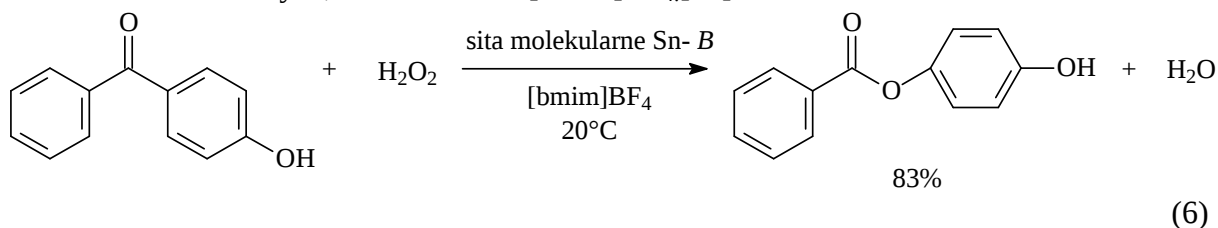
Przykłady zastosowania cieczy jonowych w reakcji Baeyera-Villigera.

- Utlenianie kwasem *m*-chloronadtlenobenzoesowym (*m*-CPBA) (60%) w środowisku tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmim]BF₄ [10]. Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.

Wyniki, jakie uzyskano badając reakcje Baeyera-Villigera z zastosowaniem układu *m*-CPBA/[bmim]BF₄ zostały opublikowane w 2004 roku przez J. S. Yadav'a. Przedstawiają one wydajności i czasy trwania reakcji otrzymanych w wyniku utleniania poszczególnych ketonów do odpowiednich estrów i laktonów. Porównując te wyniki z wynikami uzyskanymi dla tych samych reakcji w środowisku tradycyjnych rozpuszczalników takich jak chloroform, chlorek metylenu czy dichlorometan, okazało się, że wprowadzenie do układu cieczy jonowej znacznie podnosi wydajność reakcji i skraca czas jej trwania nawet o kilkanaście godzin. Otrzymany produkt można stosunkowo łatwo wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej przez ekstrakcję eterem dietylowym. Przykładem reakcji z udziałem kwasu *m*-chloronadtlenobenzoesowego w środowisku cieczy [bmim]BF₄ jest reakcja 5.

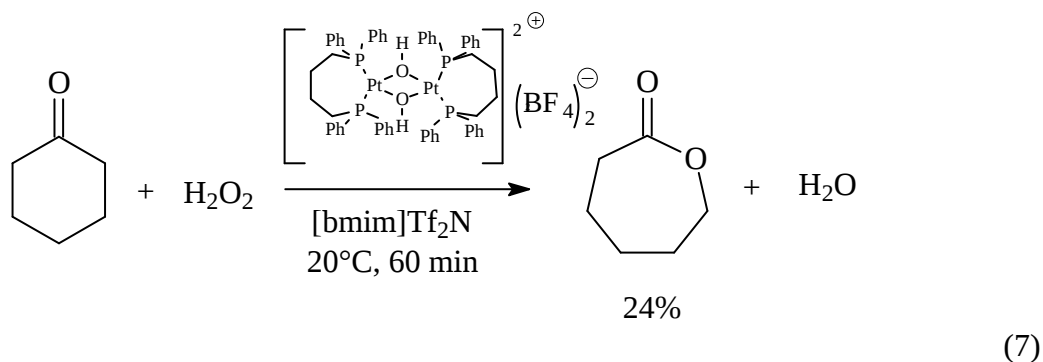


- Reakcja z zastosowaniem nadtlenu wodoru w obecności β -cynowych sit molekularnych, w środowisku [bmim]BF₄. [11]



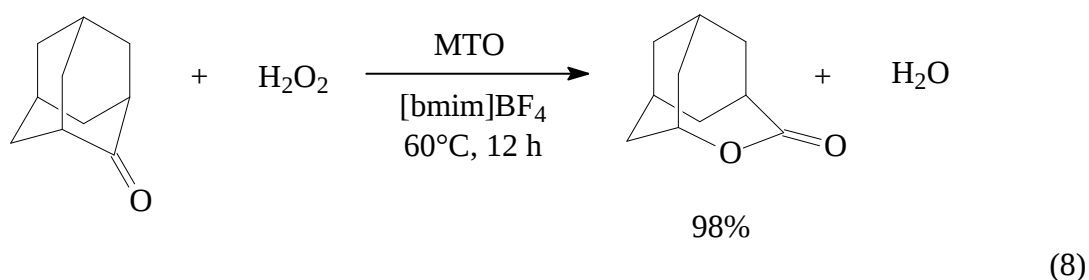
Badania nad tą reakcją zostały opublikowane w 2004 roku. Dowiodły, że zastosowanie sit molekularnych β -cyny w środowisku cieczy jonowych pozwalają na uzyskiwanie wysokich wydajności rzędu 80% estrów już w temperaturze pokojowej.

- Utlenianie cykloheksanonu nadtlaniem wodoru z zastosowaniem kompleksu platyny [Pt(dppb)(μ -OH)]₂(BF₄)₂ gdzie (dppb) oznacza 1,4-bis(difenylofosfino)butan, w środowisku [bmim]Tf₂N. [12]



Badania przeprowadzone przez zespół V. Conte dowiodły, iż zastosowanie jako środowiska reakcji, przy utlenianiu cykloheksanonu nadtlaniem wodoru, układu dwufazowego woda - ciecz jonowa wpływa nie tylko na zwiększenie wydajności reakcji, ale także znacznie skraca czas jej trwania. Przykładem może być reakcja 7, w której przy zastosowaniu układu woda - [bmim]Tf₂N w czasie 60 minut uzyskuje się 24% wydajności, a przy układzie woda - CHCl₃ w czasie 450 minut uzyskuje się zaledwie 10% wydajności.

- Utlenianie cyklicznych ketonów nadtlaniem wodoru z zastosowaniem MTO, w środowisku [bmim]BF₄ [13].



Zastosowanie w reakcji Baeyera-Villigera układu MTO - H₂O₂ w środowisku cieczy jonowej [bmim]BF₄ pozwoliło na otrzymywanie odpowiednich laktonów z wysokimi wydajnościami (reakcja 8). Ten układ stał się również pierwszym recyklowanym układem katalitycznym wykorzystywanym w utlenianiu cyklicznych ketonów.

3. PODSUMOWANIE

Niejednokrotnie w porównaniu do reakcji z zastosowaniem tradycyjnych rozpuszczalników (CH₂Cl₂, CHCl₃, DMSO, DMF), użycie cieczy jonowych znacznie wpływa na poprawę wydajności otrzymanych produktów, zmniejsza ilość powstałych odpadów, a także wpływa na poprawę warunków reakcji przez możliwość skrócenia czasu reakcji, a także obniżenie temperatury. Właśnie ze względu na swoje zalety i właściwości ciecze jonowe znalazły tak szerokie zastosowanie jako rozpuszczalniki i katalizatory w reakcji Baeyera-Villigera[10-13].

LITERATURA

1. A. Baeyer, V. Villiger, Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 32 (1899) 3625-3633.
2. A. Baeyer, V. Villiger, Ueber die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 33 (1900) 858-864.
3. G. Strukul, Transition Metal Catalysis in the Baeyer-Villiger Oxidation of Ketones, Angewandte Chemie International Edition 37 (1998) 1198-1209.
4. M. Renz, B. Meunier, 100 Years of Baeyer-Villiger Oxidations European Journal of Organic Chemistry (1999) 737-750.
5. G. J. Brink, Drink. I. W. C. E. Arents, R. A. Sheldon, The Baeyer-Villiger Reaction: New Developments toward Greener Procedures, Chemical Reviews 104 (2004) 4105-4123.
6. B. R. Travis, M. Sivakumar, G. O. Hollist, B. Borhan, Facile Oxidation of Aldehydes to Acids and Esters with Oxone, Organic Letters 5 (2003) 1031-1034.
7. E. M. Gonzalez-Nunez, R. Mello, A. Olmos, G. Asensio, Baeyer-Villiger Oxidation with Potassium Peroxomonosulfate Supported on Acidic Silica Gel, The Journal of Organic Chemistry 70 (2005) 10879-10882.
8. M. E. Gonzalez-Nunez, Rossella Mello, A. Olmos, G. Asensio, Baeyer-Villiger Oxidation in Supercritical CO₂ with Potassium Peroxomonosulfate Supported on Acidic Silica Gel, The Journal of Organic Chemistry 71 (2005) 6432-6436.

9. a) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH, Weinheim (2003) b) J. Pernak, *Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku*, *Przemysł chemiczny* 8-9 (2003) 521; c) T. Welton, *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*, *Chemical Reviews* 99 (1999) 2071-2084; d) J. Dupont, R. de Souza, P. Suarez, *Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis*, *Chemical Reviews* 102 (2002) 3667-3692; e) K. Binnemans, *Ionic Liquid Crystals*, *Chemical Reviews* 105 (2005) 4148-4204; f) V. Parvulescu, C. Hardacre, *Catalysis in Ionic Liquids*, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2615-2665.
10. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, A. K. Basak, A. V. Narasiah, *Baeyer–Villiger Oxidations in Ionic Liquids. A Facile Conversion of Ketones to Esters and Lactones* *Chem. Lett.*; 33 (2004) 248-249.
11. S. P. Panchgalle, U. R. Kalkote, P. S. Niphadkar, P.N. Joshi, *at all*, *Sn-β molecular sieve catalysed Baeyer–Villiger oxidation in ionic liquid at room temperature*, *Green Chemistry* 6 (2004) 308-309.
12. V. Conte, B. Floris, P. Galloni, V. Mirruzzo, *at all*, *The Pt(II)-catalyzed Baeyer–Villiger oxidation of cyclohexanone with H₂O₂ in ionic liquids*, *Green Chemistry* 7 (2005) 262-266.
13. R. Bernini, A. Coratti, G. Fabrizi, A. Goggiamani, *CH₃ReO₃/H₂O₂ in room temperature ionic liquids: an homogeneous recyclable catalytic system for the Baeyer–Villiger reaction*, *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 8991-8994.