

SYLWIA DWORAKOWSKA, URSZULA PISAREK, SZCZEPAN BEDNARZ,  
DARIUSZ BOGDAŁ\*

ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO  
W REAKCJACH UTLENIANIA DIFENYLOMETANU  
W UKŁADACH WODORONADTLENEK  
*tert*-BUTYLU – CHLORKI METALI BLOKU *d*

APPLICATION OF MICROWAVE IRRADIATION TO  
OXIDATION OF DIPHENYLMETHANE IN *tert*-BUTYL  
HYDROPEROXIDE – *d*-METAL CHLORIDES SYSTEMS

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących utleniania difenylometanu za pomocą wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP), zarówno w warunkach konwencjonalnych, jak też pod wpływem promieniowania mikrofalowego. Testowanymi katalizatorami były chlorki metali przejściowych bloku *d*:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  oraz jod. Z przebadanych katalizatorów najlepszą aktywność katalityczną wykazywały  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

*Słowa kluczowe: promieniowanie mikrofalowe, utlenianie benzytowe, wodoronadtlenek tert-butylu, chlorki metali bloku d*

Abstract

The paper presents results of benzylic oxidation of diphenylmethane with *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) both under conventional and microwave conditions. The catalysts tested were chlorides of transition *d*-metals:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  and iodine. Of all the metal catalysts studied,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  showed the best catalytical activity.

*Keywords: microwave irradiation, benzylic oxidation, tert-butyl hydroperoxide, d-metal chlorides*

\* Mgr inż. Sylwia Dworakowska, mgr inż. Urszula Pisarek, dr inż. Szczepan Bednarz, prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał, Katedra Biotechnologii i Materiałów Odnowialnych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Współczesna synteza organiczna wymaga stosowania obojętnych dla środowiska, wysoce selektywnych i efektywnych utleniaczy. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu ekologiczne, tanie i łatwo dostępne donory tlenu, takie jak nadtlenek wodoru i TBHP [1, 2]. Stosowanie niebezpiecznych utleniaczy i rozpuszczalników organicznych stanowi duży problem w większości procesów. Przyjazne dla środowiska środki utleniające pozwalają wyeliminować z procesów produkcyjnych związki szkodliwe. Ze względu na zbyt małą reaktywność wobec substratów organicznych wymagają one użycia odpowiednich katalizatorów. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie badaczy katalizatorami utleniania. Temat poszukiwań nowych układów katalitycznych zyskał na znaczeniu po otrzymaniu w 2001 roku przez Sharplessa Nagrody Nobla za badania nad nowatorskimi chiralnymi katalizatorami reakcji utleniania. Prace badacza dotyczyły utleniania alkoholi allilowych za pomocą TBHP wobec kompleksu winianu dietylu ze związkami tytanoorganicznymi, który pełnił rolę katalizatora. Reakcja Sharplessa jest obecnie wykorzystywana np. w syntezie leków nasercowych [3].

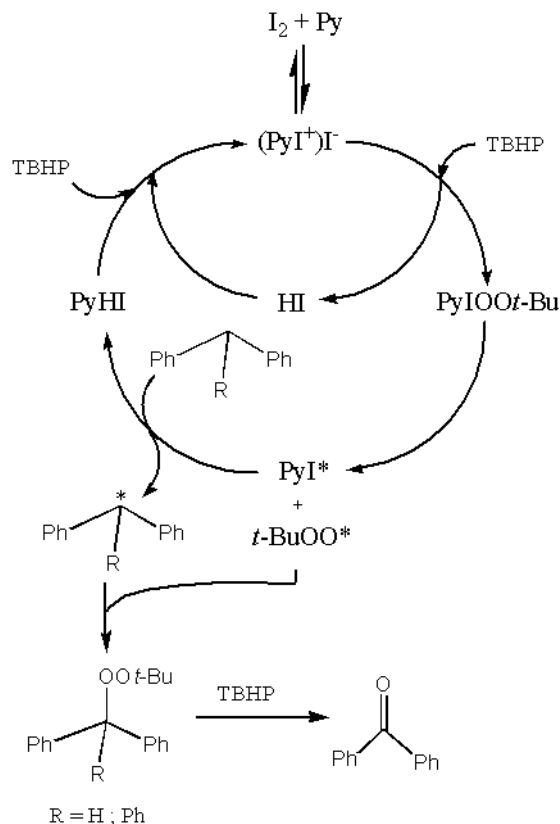
Utlenianie benzytowe jest jedną z najważniejszych metod stosowanych w chemii organicznej. Otrzymywane tą metodą ketony mogą służyć jako cenny surowiec do produkcji środków ochrony roślin oraz w przemyśle farmaceutycznym. Poprawa selektywności oraz wydajności reakcji jest realizowana m.in. poprzez opracowanie nowych, bardziej efektywnych układów katalitycznych. Prowadzi to do ciągłych badań w tym kierunku [4].

Wśród pojawiających się publikacji naukowych wiele dotyczy katalizatorów opartych o związki metali, jak np. Cr, Mn, Co, Bi, Ru, Rh, Fe [5–12].

W literaturze szeroko opisane są reakcje utleniania pod wpływem jodu i chlorków żelaza pełniących funkcję katalizatorów [4, 5, 10–12]. Wiele z nich jest prowadzonych w układzie katalizator – pirydyna. Zauważono, że pirydyna wykazuje zróżnicowany wpływ na szybkość rozkładu wodoronadtlenku w zależności od użytego metalu [7]. Może znacząco przyspieszać lub hamować ten proces. Przykładowo obecność pirydyny w reakcji z jodem wpływa na poprawę wydajności nawet do 99%. Mechanizm jej działania nie jest do końca wyjaśniony. Postuluje się, że jest to złożony mechanizm rodnikowo-jonowy (rys. 1) [4].

Wśród prac nad utlenianiem wiele uwagi poświęcono wykorzystaniu TBHP [4–14]. Jest on silnym utleniaczem, niejednokrotnie bardziej efektywnym niż nadtlenek wodoru czy tlen atmosferyczny [4]. W połączeniu z metalami przejściowymi może selektywnie utleniać olefiny i inne związki organiczne. W związku z tym znalazł zastosowanie w przemyśle agrochemicznym i farmaceutycznym, stanowiąc alternatywę dla innych nadtlenczków organicznych.

Niniejszy artykuł przedstawia alternatywny sposób utleniania związków benzytowych, który przebiega w łagodnych warunkach pozwalających na lepszą kontrolę reakcji. Badania miały na celu określenie wpływu chlorków różnych metali bloku *d* na modelową reakcję utleniania benzyłowego w warunkach konwencjonalnych i promieniowania mikrofalowego.

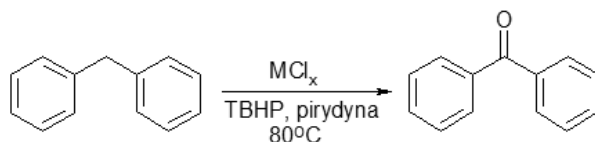


Rys. 1. Mechanizm utleniania benzyłowego katalizowanego układem  $I_2$ -Py-TBHP [4]

Fig. 1. Mechanism of benzylic oxidation catalysis with  $I_2$ -Py-TBHP system [4]

## 2. Część doświadczalna

Metodyka badań została opracowana na przykładzie difenylometanu (DFM) utlenianego za pomocą TBHP w obecności wybranych chlorków metali bloku d (rys. 2). W modelowej reakcji zmieniano rodzaj katalizatora, a także czas i sposób ogrzewania mieszaniny reakcyjnej.



Rys. 2. Utlenianie difenylometanu do benzofenonu. M =  $Fe^{III}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$

Fig. 2. Oxidation of diphenylmethane into benzophenone. M =  $Fe^{III}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$

Do badań zostały użyte odczynniki firmy Sigma-Aldrich: pirydynę cz.d.a, difenylometan oraz pochodzące z firmy POCH S.A.: 70% roztwór wodny wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP), naftalen cz., dichlorometan cz.d.a., stężony kwas solny cz.d.a, jod krystaliczny cz.d.a, chlorek żelaza(III) sześciowodny  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , chlorek kobaltu(II) sześciowodny  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , chlorek niklu(II) sześciowodny  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , chlorek chromu(III) sześciowodny  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , chlorek miedzi(II) dwuwodny  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , chlorek cynku  $\text{ZnCl}_2$ . Układ katalityczny składał się z 0,2 mmol katalizatora oraz 1,2 mmol pirydyny. Do mieszaniny dodawano 1,2 mmol difenylometanu (DFM). Jako środek utleniający stosowano 10 mmol wodnego roztworu TBHP. Całość ogrzewano w temperaturze 80°C konwencjonalnie przez odpowiednio 4 godziny lub 30 minut, a także z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego przez 30 minut w temperaturze 80°C i przy zmiennej mocy reaktora (monomodowy reaktor mikrofalowy Synthrowave® 402 firmy Prolabo, maksymalna moc 300 W, częstotliwość 2450 MHz). Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną chłodzono do temperatury pokojowej, po czym dodawano 200 µl HCl celem neutralizacji pirydyny oraz 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , następnie ekstrahowano 2 ml dichlorometanu. Do identyfikacji produktów reakcji (faza organiczna) zastosowano chromatograf gazowy Agilent 6850 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID).

### 3. Dyskusja wyników

Wiele danych literaturowych w zakresie badania nowych katalizatorów dotyczy układów opartych o jod oraz chlorki żelaza. Interesującym nas problemem było potwierdzenie danych zawartych w literaturze oraz zbadanie innych potencjalnych układów katalitycznych. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

#### Wydajności reakcji utleniania difenylometanu do benzofenonu w temperaturze 80°C

Katalizator	Ogrzewanie konwencjonalne		Ogrzewanie mikrofalowe
	4 h	30 min.	30 min.
Jod	94	74	89
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	85	10	80
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	93	83	12
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	83	27	41
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96	88	83
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58	53	63
$\text{ZnCl}_2$	64	18	83
Brak katalizatora metalicznego	11	8	1

Uzyskane wyniki badań potwierdziły efektywność katalityczną jodu oraz  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Analiza otrzymanych wyników skłoniła do poszerzenia zakresu badań o chlorki metali bloku *d* stanowiące potencjalnie skuteczne katalizatory reakcji utleniania.

Zbadane chlorki wykazały zróżnicowany wpływ na wydajność reakcji utleniania, przy czym najmniej efektywne okazały się  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{ZnCl}_2$ . Największą aktywność katalityczną zaobserwowano dla chlorków:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Dodatek metalicznego katalizatora w istotny sposób wpłynął na poprawę wydajności reakcji. W układzie zawierającym wyłącznie pirydynę stopień konwersji wyniósł zaledwie 11%, co potwierdziło konieczność stosowania katalizatorów. Do badań użyto mniejszą ilość pirydyny w układzie z  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w stosunku do danych literaturowych [5], zachowując zadowalające wydajności wynoszące około 85% po 4 godzinach. Z uwagi na to użycie pirydyny jako rozpuszczalnika nie jest uzasadnione.

W celu zbadania szybkości reakcji utleniania oznaczono wydajność procesu po 30 minutach. W tym przypadku najbardziej reaktywnymi okazały się układy zawierające sole chromu i kobaltu. Uzyskane konwersje są zbliżone do otrzymanych po 4 godzinach. Można stwierdzić, że wymienione układy są najbardziej efektywne, reakcje będą z zadowalającą szybkością i wydajnością.

Porównano wydajność reakcji utleniania DFM w warunkach mikrofalowych oraz konwencjonalnych. W reakcjach przebiegających w polu promieniowania mikrofalowego stwierdzono większą konwersję DFM w przypadku użycia  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{ZnCl}_2$ , natomiast mniejsze wartości odnotowano dla reakcji katalizowanych  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Prawdopodobną przyczyną wzrostu wydajności powyższych reakcji mikrofalowych w porównaniu do warunków konwencjonalnych jest silniejsze pochłanianie promieniowania mikrofalowego przez badane chlorki. W celu potwierdzenia słuszności przypuszczenia wykonano analizę szybkości ogrzewania  $\text{ZnCl}_2$  oraz  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w tych warunkach do temperatury  $80^\circ\text{C}$ . Stwierdzono, że  $\text{ZnCl}_2$  w ciągu 2 minut osiągnął oczekiwaną wartość temperatury. W przypadku  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  czas ten był ponad trzy razy dłuższy.

Na wartość stopnia konwersji wpływa zarówno reaktywność utleniacza – TBHP jak również układu katalitycznego. Wynika to ze zróżnicowanej rozpuszczalności chlorków w medium reakcyjnym oraz prawdopodobnego wytrącania się kompleksów katalizator–utleniacz. Mechanizm omawianych reakcji jest złożony i w zależności od zastosowanych układów katalitycznych wydajności mogą różnić się znacząco.

#### 4. Wnioski

Mechanizm utleniania związków benzylowych za pomocą TBHP w obecności metalicznych katalizatorów chlorkowych nie jest jeszcze dobrze poznany. Z przeprowadzonych wstępnych badań można wnioskować, że chlorki metali przejściowych bloku *d* mają szansę stać się alternatywnym środkiem katalitycznym w reakcjach utleniania benzylowego. Kolejne badania będą zmierzać w kierunku optymalizacji warunków utleniania związków benzylowych w obecności różnych układów katalitycznych.

## Literatura

- [1] Klenk H., Götz P.H., Siegmeier R., Mayr W., *Peroxy Compounds*, Organic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [2] Franz G., Sheldon R.A., *Oxidation*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [3] Nobel Prize ([http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2001/public.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/public.html)).
- [4] Zhang J., Wang Z., Wang Y., Wan Ch., Zheng X., Wang Z., *A metal-free catalytic system for the oxidation of benzylic methylenes and primary amines under solvent-free conditions*, Green Chemistry, 2009, 11(12), 1973-1978.
- [5] Nakanishi M., Bolm C., *Iron-Catalyzed Benzylic Oxidation with Aqueous tert-Butyl Hydroperoxide*, Advanced Synthesis and Catalysis, 2007, 349 (6), 861-864.
- [6] Harris P.G., Houghton R.P., Taylor P.L., *Role of the ligand in the cobalt(II)-catalysed decomposition of tert-butyl hydroperoxide. Evidence for the participation of bridged dicobalt complexes*, Polyhedron, 1997, 16 (15), 2651-2658.
- [7] Rothenberg G., Wiener H., Sasson Y., *Pyridines as bifunctional co-catalysts in the CrO<sub>3</sub>-catalyzed oxygenation of olefins by t-butyl hydroperoxide*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, 136 (3), 253-262.
- [8] Mihaljević B., Ražem D., *Influence of Medium on the Kinetics of Oxidation of Iron(II) Ion with t-Butyl Hydroperoxide*, Chemical Papers, 2006, 60 (4), 253-267.
- [9] Cheng Y., Liao Z., Li R., Lu J., Wang K., *Characterization of Free Radicals Generated from the Reaction of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> with Tert-butyl Hydroperoxide and the Effect of Lanthanide Ions*, Applied Magnetic Resonance, 2000, 18 (3), 407-417.
- [10] Barton D.H.R., Gloahec V.N.L, Patin H., Launay F., *Radical chemistry of tert-butyl hydroperoxide (TBHP). Part 1. Studies of the Fe<sup>III</sup>-TBHP mechanism*, New Journal of Chemistry, 1998, 22 (6), 559-563.
- [11] Barton D.H.R., Gloahec V.N.L, Patin H., *Radical chemistry of tert-butyl hydroperoxide (TBHP). Part 2. Studies of the Fe<sup>II</sup>-TBHP mechanism*, New Journal of Chemistry, 1998, 22 (6), 565-568.
- [12] Barton D.H.R., Gloahec V.N.L, *The Radical Chemistry of t-Butyl Hydroperoxide (TBHP) – Part 3 – Further Studies on Hydrocarbon Activation*, Tetrahedron, 1998, 54 (51), 15457-15468.
- [13] Stepovik L.P., Gulenova M.V., *Specific Features of the Reaction of Vanadyl Acetylacetonate with tert-Butyl Hydroperoxide*, Russian Journal of General Chemistry, 2009, 79 (8), 1663-1670.
- [14] Glushakova V.N., Skorodumova N.A., Gryzina O.Y., Razuvaev G.A., *Oxidation of saturated hydrocarbons by tert-butyl hydroperoxide in the presence of transition metal compounds*, Russian Chemical Bulletin, 1983, 32 (5), 1078-1079.