



(21) Numer zgłoszenia: **368148**

(22) Data zgłoszenia: **21.05.2004**

(51) Int.Cl.

C07C 409/16 (2006.01)

C07C 409/38 (2006.01)

C07C 407/00 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania nadtlenuków dialkilowych i nadtlenuoestrów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

28.11.2005 BUP 24/05

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.06.2008 WUP 06/08

(73) Uprawniony z patentu:

Politechnika Śląska, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Stefan Baj, Gliwice, PL

Anna Chrobok, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

Urszula Ziółkowska, Politechnika Śląska

(57) Sposób otrzymywania nadtlenuków dialkilowych i nadtlenuoestrów o budowie ogólnej R^1OOR^2 , gdzie R^1 oznacza alkil (np. C_nH_{2n+1} , $n = 2-9$, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl), acyl ($C_nH_{2n+1}CO$, $n = 1-9$ lub C_6H_5CO); R^2 oznacza alkil (np. C_nH_{2n+1} , $n = 2-9$, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl) **znamienny tym**, że związki te otrzymuje się w środowisku cieczy jonowych o budowie $[BMIM]^+[BF_4]^-$ lub $[BMIM]^+[PF_6]^-$ w reakcji wodoronadtlenków alkilowych z czynnikami alkilującymi lub acylującymi wobec wodnego roztworu NaOH, korzystnie 30% w temperaturze pokojowej przez 1-5 godzin w zależności od budowy czynników alkilującego i acylującego.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nadtlenuków dialkilowych i nadtlenuoestrów o budowie ogólnej R^1OOR^2 , gdzie R^1 oznacza alkil (np. C_nH_{2n+1} , $n=2-9$, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl), acyl ($C_nH_{2n+1}CO$, $n = 1-9$ lub C_6H_5CO); R^2 oznacza alkil (np. C_nH_{2n+1} , $n = 2-9$, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl).

Nadtlenki dialkilowe i nadtlenuoestry organiczne należą do grupy związków chemicznych posiadających relatywnie słabe wiązanie nadtlenuowe. Ulegają one łatwo rozkładowi na wolne rodniki i dlatego znajdują zastosowanie w przemyśle chemicznym jako inicjatory reakcji wolnorodnikowych np. polimeryzacji oraz związki sieciujące. Wykorzystuje się je też jako reagenty w syntezie organicznej np. jako czynniki utleniające. Ponadto stosuje się te związki jako specyficzne dodatki farmaceutyczne oraz środki wybielające.

Znana jest dotychczas metoda syntezy nadtlenuków dialkilowych w wyniku reakcji alkilowania wodorotlenków alkilowych i ich soli sodowych lub potasowych przy pomocy bromków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego w temp. $60^\circ C$. Otrzymano wysokie wydajności produktów. Można zastosować również wodorotlenki alkilowe i prowadzić syntezę wobec wodnego roztworu węglanu sodu z podobnym efektem. Zapobiega się przy tym przebiegowi ubocznych reakcji rozkładu substancji nadtlenuowych katalizowanych silnymi zasadami.

Znana jest metoda otrzymywania nadtlenuoestrów organicznych polegająca na reakcji odpowiednich wodoronadtlenków alkilowych z różnymi czynnikami acylującymi takimi jak np.: chlorki kwasowe, kwasy karboksylowe, bezwodniki kwasowe, wobec związków o charakterze zasadowym. Proces acylowania można prowadzić zarówno w układzie homogenicznym z zastosowaniem pirydyny czy trietyloaminy, jak i w układzie heterogenicznym wobec wodnych roztworów silnych zasad np.: NaOH, KOH, zarówno bezkatalitycznie jak i wobec katalizatora przeniesienia międzyfazowego (PTC). Proces prowadzi się w temp. pokojowej a wydajności tych reakcji są wysokie.

Celem wynalazku jest opracowanie ogólnego sposobu otrzymywania nadtlenuków dialkilowych oraz nadtlenuoestrów organicznych w środowisku cieczy jonowych które spełniają również rolę katalizatorów.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu do otrzymywania nadtlenuków dialkilowych oraz nadtlenuoestrów o budowie ogólnej R^1OOR^2 (wzór 1), gdzie R^1 oznacza alkil (np. C_nH_{2n+1} , $n = 2-9$, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl), acyl ($C_nH_{2n+1}CO$, $n = 1-9$ lub C_6H_5CO); R^2 oznacza alkil (np. C_nH_{2n+1} , $n = 2-9$, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl) w wyniku reakcji alkilowania oraz acylowania przy pomocy czynników o wzorze ogólnym R^1X (wzór 2) wodoronadtlenków alkilowych R^2OOH (wzór 3) wobec wodnego roztworu NaOH oraz cieczy jonowych.

Ciecze jonowe to sole o budowie $K^+ X^-$ zawierające jony (kation organiczny i anion, najczęściej nieorganiczny) będące cieczami w temperaturach poniżej $100^\circ C$. Są one stosowane jako nowe, ekologiczne rozpuszczalniki w przemysłowej syntezie organicznej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do cieczy jonowej o budowie $[BMIM]^+[BF_4]^-$ lub $[BMIM]^+[PF_6]^-$ (wzór 4) wprowadza się roztwór wodny, korzystnie 30%, wodorotlenku sodu w ilości 1 mol na 1 mol wodoronadtlenku alkilowego oraz bromek alkilowy lub chlorek acylowy w ilości 1 mol na 1 mol wodoronadtlenku. Układ reakcyjny utrzymuje się w temperaturze pokojowej przez 1-5 godzin w zależności od budowy czynnika acylującego bądź alkilującego. W tych warunkach następuje reakcja między wodoronadtlenkiem alkilowym a bromkiem alkilowym bądź chlorkiem acylowym. Produkty reakcji są wydzielane ze środowiska cieczy jonowych poprzez ekstrakcję mieszaniny reakcyjnej heksanem a po zatężeniu warstwy heksanowej poddawane chromatografii kolumnowej z użyciem toluenu jako eluentu. Otrzymano związki nadtlenuowe z dobrymi wydajnościami (60-95%). Po oddzieleniu od nieorganicznych soli typu NaBr lub NaCl zastosowane ciecze jonowe można użyć ponownie.

Sposób według wynalazku stwarza nowe możliwości syntezy nadtlenuków dialkilowych w niższych niż dotychczas temperaturach z podobną szybkością reakcji oraz przy zastosowaniu czystych dla środowiska rozpuszczalników. Dzięki temu unika się również kłopotów z powstawaniem produktów ubocznych związanych z rozkładem termicznym zarówno substratów (wodoronadtlenków) oraz produktów.

Przykład 1

Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się wodoronadtlenek kumylu (0.19g, 1.25 mmola), 2.6 g cieczy jonowej $[BMIM]^+[BF_4]^-$ oraz bromek etylu (0.14g, 1.25 mmola). Zawartość kolby przedmucha się argonem oraz miesza na mieszadle magnetycznym 1 godzinę a następnie produkt ekstrahuje się z mieszaniny poreakcyjnej przy pomocy heksanu. Warstwę heksanową zatęża się pod próżnią i otrzymaną mieszaninę oczyszcza przy pomocy chromatografii kolumnowej z zastosowaniem

toluenu jako eluentu. Otrzymuje się 0.20g, 90% wydajności nadtlenu kumylowo-etylowego. Po usunięciu z mieszaniny poreakcyjnej soli nieorganicznych ciecz jonową poddaje się recyklowi.

Przykład 2

Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się wodoronadtlenek kumylu (0.20g, 1.32 mmola), 2.6 g cieczy jonowej [BMrM]⁺[BF₄]⁻ oraz chlorek kwasu masłowego (0.14g, 1.32 mmola). Zawartość kolby przedmuchiwa się argonem oraz miesza na mieszadle magnetycznym przez 20 minut a następnie produkt ekstrahuje się z mieszaniny poreakcyjnej przy pomocy heksanu. Warstwę heksanową zatęża się pod próżnią i otrzymaną mieszaninę oczyszcza przy pomocy chromatografii kolumnowej z zastosowaniem jako eluentu. Otrzymuje się 0.27g, 93% wydajności nadtelnomasłanu kumylu. Po usunięciu z mieszaniny poreakcyjnej soli nieorganicznych ciecz jonową poddaje się recyklowi.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nadtlenu dialkylowych i nadtlenoestrów o budowie ogólnej R¹OOR², gdzie R¹ oznacza alkil (np. C_nH_{2n+1}, n = 2-9, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl), acyl (C_nH_{2n+1}CO, n = 1-9 lub C₆H₅CO); R² oznacza alkil (np. C_nH_{2n+1}, n = 2-9, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl) **znamienny tym**, że związki te otrzymuje się w środowisku cieczy jonowych o budowie [BMIM]⁺[BF₄]⁻ lub [BMIM]⁺[PF₆]⁻ w reakcji wodoronadtlenków alkilowych z czynnikami alkilującymi lub acylującymi wobec wodnego roztworu NaOH, korzystnie 30% w temperaturze pokojowej przez 1-5 godzin w zależności od budowy czynników alkilującego i acylującego.

Rysunki

Wzór 1



Gdzie: R¹ oznacza alkil (C_nH_{2n+1}, n = 2-9, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl), acyl (C_nH_{2n+1}CO, n = 1-9 lub C₆H₅CO)

R² oznacza alkil (C_nH_{2n+1}, n = 2-9, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl).

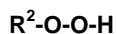
Wzór 2



Gdzie: R¹ oznacza alkil (C_nH_{2n+1}, n = 2-9, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl), acyl (C_nH_{2n+1}CO, n = 1-9 lub C₆H₅CO)

X oznacza Br⁻ lub Cl⁻

Wzór 3



Gdzie: R² oznacza alkil (C_nH_{2n+1}, n = 2-9, kumyl, *tert*-butyl, etylfenyl, propylfenyl).

Wzór 4



Gdzie: K⁺ to kation 3-butylo-1-metyloimidazoliowy

X⁻ to anion [BF₄]⁻ lub [PF₆]⁻

