ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Stefan BAJ

P.3346/95

STUDIUM SYNTEZY NADTLENKÓW ORGANICZNYCH Z WODORONADTLENKOWYCH SOLI METALI ALKALICZNYCH I HALOGENKÓW ALKILOWYCH W WARUNKACH KATALIZY PRZENIESIENIA MIĘDZYFAZOWEGO

CHEMIA z .132





POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1275 P.3346

VANCO ROTACION

Stefan BAJ

STUDIUM SYNTEZY NADTLENKÓW ORGANICZNYCH Z WODORONADTLENKOWYCH SOLI METALI ALKALICZNYCH I HALOGENKÓW ALKILOWYCH W WARUNKACH KATALIZY PRZENIESIENIA MIĘDZYFAZOWEGO

OPINIODAWCY Prof. zw. dr hab, Zdzisław KULICKI Dr hab. inż. Jacek SKARŻEWSKI Prof. Politechniki Wrocławskiej

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY ---REDAKTOR DZIAŁU SEKRETARZ REDAKCJI

Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski Prof. dr hab, inż. Jerzy Ciba Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA Mgr Kazimiera Rymarz

S

1

2

3

REDAKCJA TECHNICZNA Alicja Nowacka

STUDIN SYNTEY JOINTLINGS (SUCCESSION

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9494

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakl. 110+83	Ark. wyd. 14	Ark. druk. 10,5	Papler offset. kl. III 70x100,80g
Oddano do druku 9.05.	1995	Podpis. do druku 9.05.1995	Druk ukończ. w maju 1995 Cena 5,60 (56.000)

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w : "ROLEK", Gilwice, ul.Kazimierza Wielkiego 4

PIS TREŚCI	
WPROWADZENIE	11
CZĘŚĆ LITERATUROWA	16
2.1. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych w wyniku reakcji jonowych	16
2.1.1. Otrzymywanie związków nadtlenowych z halogenków alkilowych	16
2.1.2. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych z alkoholi	19
2.1.3. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych z siarczanów organicznych	21
2.1.4. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych z eterów	22
2.2. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych w wyniku addycji wodoronadtlenków	
do wiązania wielokrotnego	25
2.3. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych w reakcjach rodnikowych	28
2.3.1. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych w wyniku autooksydacji substancji organicznych	28
2.3.2. Otrzymywanie pochodnych nadtlenowych w wyniku reakcji substancji organicznych	
z nadtlenkiem wodoru lub wodoronadtlenkami organicznymi	38
OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	41
3.1. Proces alkilowania nadtlenków metaloorganicznych za pomocą bromków alkilowych	
w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego	44
3.1.1. Kinetyka reakcji	46
3.1.2. Wyznaczanie obszaru kinetycznego procesu	51
3.1.3. Wpływ budowy wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych na przebieg procesu	53
3.1.4. Wpływ budowy bromków alkilowych na przebieg procesu	59
3.1.5. Wpływ katalizatora na przebieg procesu	62
3.1.6. Wpływ rozpuszczalnika na przebieg procesu	65
3.1.7. Wpływ wody na przebieg procesu	66
3.1.8. Rola tetraalkiloamoniowych soli wodoronadtlenków organicznych w procesie	67
3.1.9. Studium teoretyczne reakcji $S_N 2$ z udziałem anionów alkilonadtlenowych jako nukleofili	
i halogenków alkilowych	73
3.1.9.1. Wybór metody obliczeniowej	74

3.1.9.2. Dyskusja mechanizmu reakcji anionów alkilonadtlenowych z halogenkami alkilowymi 76

	3.1.10. Wybrane problemy reakcji rozkładu nadtlenków organicznych w aspekcie selektywności	
	procesu	85
	3.1.10.1. Dyskusja nad teoretycznymi aspektami reakcji rozkładu wiązania nadtlenowego	90
	3.1.11. Propozycja rozwiązań technologicznych procesu otrzymywania nadtlenków dialkilowych	
	z wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych i halogenków alkilowych w warunkach katalizy	
	międzyfazowej (materiały niepublikowane)	96
	3.1.11.1. Opis procedury	96
	3.1.11.2. Dyskusja nad doborem układu reakcyjnego do prowadzenia procesu	100
	3.1.11.3. Modelowanie procesu z zastosowaniem komputerowego systemu CHEMCAD III	102
	3.2. Proces arylowania wodoronadtienkowych soli metali alkalicznych za pomocą halogenków	
	arylowych	106
	3.3. Proces acylowania wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych za pomocą halogenków	
	acylowych (materiały niepublikowane)	116
4	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	118
5	. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	120
	5.1. Metodyka prowadzenia reakcji	120
	5.1.1. Badania reakcji bromków alkilowych z wodoronadtlenkowymi solami metali alkalicznych	
	w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Procedura generalna	120
	5.1.2. Badania reakcji bromków alkilowych z wodoronadtlenkami alkilowymi wobec wodorotlenku	
	sodu w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Procedura generalna	120
	5.1.3. Otrzymywanie nadtlenków organicznych z bromków alkilowych i soli sodowych	
	wodoronadtlenków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego na skalę	
	preparatywną. Procedura generalna	121
	5.1.4. Otrzymywanie tetra-alkiloamoniowych soli wodoronadtlenków alkilowych.	
	Procedura generalna	121
	5.1.5. Otrzymywanie nadtlenków organicznych z bromków alkilowych i tetra-alkiloamoniowych sol	i
	wodoronadtlenków alkilowych. Procedura generalna	121
	5.2. Metody analityczne	122
	5.2.1. Analiza nadtlenków organicznych z zastosowaniem wysoko sprawnej chromatografii cieczow	ej
	(HPLC)	122
	5.2.1.1. Analiza jakościowa	123
	5.2.1.2. Korelacja pomiędzy budową nadtlenku a jego czasem retencji	126
	5.2.1.3. Analiza ilościowa	131
	5.2.2. Analiza nadtlenków organicznych z zastosowaniem miareczkowania jodometrycznego	135

60.2 Analine instance to be	
5.4.3. Analizy instrumentaine	135
5.3. Substancje użyte w doświadczeniach	136
5.4. Charakterystyka produktów reakcji	136
5.5. Metody obliczeniowe	130
An example of the Construction of the Printer	103
ITERATURA	140
It happing and a second s	

CONTENTS

11

1. INTRODUCTION

2.	LITERATURE REVIEW	16
	2.1. Preparation Organic Peroxy Compounds by Ionic Reaction	16
	2.1.1. Preparation Organic Peroxy Compounds from Alkyl Halides	16
	2.1.2. Preparation Organic Peroxy Compounds from Alcohols	19
	2.1.3. Preparation Organic Peroxy Compounds from Organic Sulphates	21
	2.1.4. Preparation Organic Peroxy Compounds from Ethers	22
	2.2. Preparation Organic Peroxy Compounds by Addition of Hydroperoxy Compounds to	
	Multiple Bond	25
	2.3. Brancastics Occurs Conserved by Euro Dedical Deastics	28
	2.3.1 Demonstring Organic Peroxy Compounds by Free Radical Reaction	20
	2.3.2. Preparation Organic Peroxy Compounds by Autooxidation	20
	2.3.2. Preparation Organic Peroxy Compounds from Hydroperoxy Compounds	70
3.	RESULTS AND DISCUSSION	41
	3.1. Alkylation of Metal Alkyl Peroxides by Alkyl Bromides at PTC Conditions	44
	3.1.1. Kinetics of Reaction	46
	3.1.2. Determination of the Kinetic Region of Investigated Process	51
	3.1.3. Influence of Structure of Metal Alkyl Peroxides on the Reactions Course	53
	3.1.4. Influence of Structure of Alkyl Halides on the Reaction Course	59
	3.1.5. Influence of Catalyst on the Reaction Course	62
	3.1.6. Influence of Solvents on the Reaction Course	65
	3.1.7. Influence of Water on the Reaction Course	66
	3.1.8. Role of Tetra-Alkylammonium Alkyl Peroxides in Investigated Reactions	67
	3.1.9. Theoretical Study of the $S_N 2$ Reaction with Alkylperoxy Anions as Nucleophiles	73
	3.1.9.1. Selection of Calculation Methods	74
	3.1.9.2. Mechanism of the Reactions of Alkylperoxy Anions with Alkyl Halides	76
	3.1.10. Decomposition of the Organic Peroxides	85
	3.1.10.1. Theoretical Aspects of the Decomposition of Peroxy Bond	90
	3.1.11. Manufacture of the Dialkyl Peroxides in Large Scale	96

3.1.11.J. Procedure	96
3.1.11.2. Chemical Reactor Aspects of the Investigated Process	100
3.1.11.3. Process Modelling by Computer Software CHEMCAD III.	102
3.2. Reaction of Metal Alkyl Peroxides with Aryl Halides	106
3.3. Reaction of Metal Alkyl Peroxides with Acyl Halides	116
4. CONCLUSION	118
5. EXPERIMENTAL	120
5.1. Procedures	120
5.1.1. Preparation Organic Peroxides from Metal Alkyl Peroxides and Alkyl Halides at PTC	140
Conditions. General Procedure.	120
5.1.2. Preparation Organic Peroxides from Alkyl Hydroperoxides and Alkyl Halides at PTC	120
Conditions. General Procedure.	120
5.1.3. Preparation Organic Peroxides from Alkyl Halides and Metal Alkyl Peroxides at PTC	
Condition in Large Scale. General Procedure.	121
5.1.4. Preparation of the Tetra-Alkyloammonium Alkyl Peroxides. General Procedure.	121
5.1.5. Preparation Organic Peroxides from Tetra-Alkyloammonium and Alkyl Peroxides.	
General Procedure.	121
The second secon	
5.2. Analytical Methods	122
5.2.1. Determination of Organic Peroxides by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	122
5.2.1.1. Qualitative Analysis	123
5.2.1.2. Correlation between the Chemical Structures of Dialkyl Peroxides and their	
Retention in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography	126
5.2.1.3. Quantitative Analysis	131
5.2.2. Determination of Organic Peroxides by iodometric method	135
5.2.5. Instrumental methods	135
5.3. Reagents	136
5.4. Products	136
5.5. Calculations Methods	120
	139
REFERENCES	140

INHALTSVERZEICHNIS

1. E	EINFÜHRUNG	11
2. L	ITERATURTEIL	16
2	.1. Gewinnung Organischer Peroxide infolge der Ionreaktionen	16
	2.1.1. Gewinnung der Peroxide aus Alkylhalogeniden	16
	2.1.2. Gewinnung der Peroxide aus Alkoholen	19
	2.1.3. Gewinnung der Peroxide aus Organischen Sulfaten	21
	2.1.4. Gewinnung der Peroxide aus Äther	22
2	.2. Gewinnung der Peroxide infolge der Addition Alkylhydroxperoxiden zur mehrfachen Bindung	25
2	2.3. Gewinnung organischer Peroxide in Radikalreaktionen	28
	2.3.1. Gewinnung organischer Peroxide auf dem Wege der Peroxygenirung organischen Substanzen	28
	2.3.2. Gewinnung organischer Peroxide infolge Reaktion von organischen Substanzen mit	
	Dihydrogenperoxid oder mit Alkylhydroxperoxiden	38
3. I	BESPRECHUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE	41
3	3.1. Alkylierungsprozeß Alkalimetall-Alkylperoxide mittels Alkylbromiden in	
1	Katalyseverhältmissen von Zwischenphasenübertragung	44
	3.1.1. Reaktionskinetik	46
	3.1.2. Bestimmung des kinetischen Bereiches des Prozeßes	51
	3.1.3. Einfluß des Aufbaues von Alkylhydroxperoxiden der Alkalien auf den Verlauf des Prozeßes	53
	3.1.4. Einfluß des Aufbaues von Alkylobromiden auf den Verlauf des Prozeßes	59
	3.1.5. Einfluß des Katalysators auf den Verlauf des Prozeßes	62
	3.1.6. Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf des Prozeßes	65
	3.1.7. Einfluß des Wassers auf den Verlauf des Prozeßes	66
	3.1.8. Rolle der Tetraalkylammonium Alkylperoxiden im Prozeß	67
	3.1.9. Theoretisches Studium der Reaktion S _N 2 mit der Tielnahme von Alkylperoxidanionen	
	als Nuklophile und Alkylhalogenide	73
	3.1.9.1. Wahl der Berechnungsmethode	74
	3.1.9.2. Diskussion über den Mechanismus der Reaktion von Alkylperoxydanionen	
	mit Alkylhalogeniden	76

3.1.10. Ausgewählte Probleme der Zersetzungsreaktion organischer Peroxyde im Aspekt der	
Selektivität des Prozeßes	85
3.1.10.1. Diskussion über theoretische Aspekte der Zersetzungsreaktion der Peroxydbindung	90
3.1.11. Vorschlag technologischer Lösungen von Gewinnungsprozeßen der Dialkylperoxyden	
aus Alkalimetall-Alkylperoxide und Alkylhalogeniden in Verhältnissen der Zwischenphasenkata	lyse 96
3.1.11.1. Beschreibung der Verfahrens	96
3.1.11.2. Diskussion über die Wahl des Reaktionssystems zur Führung des Prozeßes	100
3.1.11.3. Medellverfahren mittels des Computersystems CHEMCAD III.	102
3.2. Arylierungsprozeß von Alkalimetall-Alkylperoxide mit Hilfe von Arylhalogeniden	106
3.3. Azylierungsprozeß von Alkalimetall-Alkylperoxide mit Hilfe von Azylhalogeniden	116
ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUßFOLGERUNGEN	118
the product of a product of the second strength of the second	
	120
5.1. Methodik der Reaktionsführung	120
5.1.1. Untersuchung der Reaktionen von Alkylbromiden mit Alkalimetall-Alkylperoxide	
in Katalyseverhältnissen der Zwischenphasenübertragung. Allgemeines Verfahren	120
5.1.2. Untersuchung der Reaktionen von Alkylbromiden mit Alkylhydroxylperoxyden angesichts	
des Natriumhydroxyds in Katalyseverhältnissen der Zwischenphasenübertragung.	
Aligemeines Verfahren	120
5.1.3. Untersuchung der Reaktionen von Alkylbromiden mit Alkalimetall-Alkylperoxide	
in Katalyseverhältnissen der Zwischenphasenübertragung im großen Maßstab. Allgemeines Verl	ahren 121
5.1.4. Gewinnung der Tetra-Alkylammonium-Alkylperoxyden. Allgemeines Verfahren	121
5.1.5. Gewinnung organischer Peroxyde aus Alkylbromiden und Tetra-Alkylammonium-	
Alkylperoxiden. Allgemeines Verfahren	121
5.2. Analytische Methoden	122
5.2.1. Analyse organischer Peroxyde unter mittels hochleistungsfähiger	
Flüßigkeitschromatographie (HPLC)	122
5.2.1.1. Qualitative Analyse	123
5.2.1.2. Korrelation zwischen dem Peroxydausbam und seiner Retentionszeit	126
5.2.1.3. Quantitative Analyse	131
5.2.2. Analyse organischer Peroxyde mittels jodometrischer Titration	135
5.2.3. Instrumentalanalysen	135
5.3. In Experimenten angewandte Substanzen	136

4.

5.

5.4. Charakteristik der Reaktionsprodukte	136
5.5. Berechnungsmethoden	139
	140
	140

1. WPROWADZENIE

Organiczne pochodne nadtlenowe są grupą związków chemicznych zawierających w swej strukturze mostek nadtlenowy (wiązanie -O-O-). Ważnymi przedstawicielami tej grupy substancji są związki o wzorze ogólnym R¹OOR², gdzie jako R¹ i R² mogą występować wodór oraz różne podstawniki acykliczne i cykliczne. Substancje te są więc pochodnymi nadtlenku wodoru (R¹ = R² = H). W obrębie omawianej grupy związków wyróżnia się, jako szczególnie ważne, wodoronadtlenki (R¹ = H; R² = alkil, aralkil itp.) i nadtlenki (R¹, R² = alkil, aralkil itp.) organiczne (gdzie R¹, R² \neq Ar).

Nadtlenowe substancje organiczne występują dość powszechnie, gdyż powstają w wyniku procesów utleniania związków organicznych tlenem cząsteczkowym. Znajomość metod ich otrzymywania jak i własności chemicznych jest niezbędna do zrozumienia procesów starzenia materiałów pochodzenia organicznego (gumy, tworzyw syntetycznych, surowców organicznych itp.), procesów spalania, wybuchu, utylizacji zanieczyszczeń pochodzenia organicznego oraz wielu procesów biochemicznych.

Do chwili obecnej ukazało się wiele prac oryginalnych i przeglądowych poświęconych tym problemom, w tym nadtlenkowi wodoru [1,2], wodoronadtlenkom i nadtlenkom organicznym [3-9], procesom utleniania związków organicznych tlenem cząsteczkowym [10-13], reakcjom tlenu singletowego [14-16], reakcjom ozonu [17], procesom spalania i wybuchu [18], reakcjom wiązania nadtlenowego [19-21], procesom zachodzącym w smogu przemysłowym [22,23], degradacji polimerów [24], procesom biochemicznym [25,26].

Występujące w nadtlenowych związkach organicznych wiązanie -O-O- charakteryzuje niższa termiczna stabilność w porównaniu z innymi występującymi w cząsteczce wiązaniami chemicznymi. Pod wpływem różnych czynników, np. podwyższonej temperatury, może ono ulegać homolitycznemu rozpadowi z wytworzeniem wolnych rodników.

Tablica 1

Porównanie parametrów wiązań cząsteczkowych

Parametr	- H-O	C-0	N-0	0-0	F-0	Literatura
Energia wiązania (kJ/mol)	460	351	221	142	184	[27]
Różnica elektroujemności	1.4	1	0.5	0	-0.5	[28]
Charakter jonowy wiązania (%)	18	15	7	0	6	[27]

Tablica 2

Porównanie parametrów wiązań homonuklearnych [27]

Parametr	H-H	C-C	N-N	0-0	F-F
Energia wiązania (kJ/mol)	435	352	159	142	159
Długość wiązania (A)	0.71	1.54	1.47	1.46	1.43
Promień wiązania kowalencyjnego [A]	-	0.77	0.74	0.73	0.71

Energia wiązania -O-O- praktycznie nie zależy od podstawników R^1 i R^2 , co ilustrują dane zamieszczone w tablicy 3.

Tablica 3

Energia wiązania -O-O-	w wybranych	nadtlenkach	organicznych
------------------------	-------------	-------------	--------------

Wiązanie	Energia wiąza- nia kJ/mol	Literatura
CH ₃ O-OCH ₃	155	[29,30]
C ₂ H ₅ O-OC ₂ H ₅	158	[31]
n-C3H7O-OC3H7-n	155	[31]
izo- C3H7O-OC3H7-izo	157	[31]
sec- C4H9O-OC4H9-sec	152	[32]
tert- C4H9O-OC4H9-tert	152	[33]
neo-C5H11O-OC5H11-neo	152	[34]
CH ₃ COO-OCOCH ₃	125.8	[34]

Obserwowane różnice w termicznej stabilności nadtlenków można więc tłumaczyć nie uwarunkowaniami termodynamicznymi, ale kinetycznymi reakcji ich homolitycznego rozpadu. Termiczna stabilność nadtlenków organicznych zależy między innymi od stosunku masy tlenu nadtlenowego do masy pozostałych atomów występujących w cząsteczce. Im ten stosunek jest niższy, tym stabilność związku nadtlenowego jest wyższa. Nadtlenki i wodoronadtlenki organiczne o niskich ciężarach cząsteczkowych, jak np.: wodoronadtlenek metylu ($R^1=Me$, $R^2=H$), nadtlenek dimetylu ($R^1 = R^2 = Me$), nadtlenek dietylu ($R^1 = R^2 = Et$), nadtlenek dipropylu ($R^1 = R^2 = n$ -Pr) w stanie wolnym mogą eksplodować w temperaturze pokojowej, toteż najczęściej używane są w postaci roztworów w różnych rozpuszczalnikach organicznych. Trwałość substancji nadtlenowych rośnie ze wzrostem rzędowości podstawników R^1 i R^2 . stosować w syntezie chemicznej bez stwarzania specjalnych zagrożeń. Przykładem może być wodoronadtlenek *tert*-butylu, wodoronadtlenek kumylu, nadtlenek di-*tert*-butylu i dikumylu [9].

Niektóre organiczne substancje nadtlenowe znalazły zastosowanie jako reagenty w syntezie organicznej. Znane są technologie wielkotonażowe, w których substancje te występują jako ważne półprodukty. Można tu przytoczyć technologie otrzymywania fenolu, rezorcyny, hydrochinonu i krezoli z surowców petrochemicznych, gdzie odpowiednie wodoronadtlenki organiczne występują w roli produktów pośrednich oraz technologie otrzymywania tlenku propylenu, gdzie wodoronadtlenek *tert*-butylu oraz wodoronadtlenek etylobenzenu używane są jako czynniki utleniające.

Inny ważny kierunek zastosowań organicznych substancji nadtlenowych wynika z podatności wiązania nadtlenowego na homolityczny rozpad. Są one powszechnie stosowane jako inicjatory w procesach wolnorodnikowych (np. polimeryzacji) oraz jako środki sieciujące. Najczęściej stosowane w tym celu są nadtlenki: dibenzoilu, *tert*-butylu oraz dikumylu. Związki te produkowane są też na dużą skalę.

W ostatnich latach rozwija sie w ramach chemii polimerów kierunek, który znacznie zwiększa zapotrzebowanie na inicjatory o bardzo zróżnicowanej zdolności inicjującej. Jest to synteza polimerów blokowych typu AnBn, AnBnAn, liniowych, gwiaździstych dendrytowych. Polimery te mają bardzo cenne własności użytkowe oraz doskonałe parametry przetwórstwa (np. zmniejszona lepkość przy jednocześnie bardzo wysokiej masie czasteczkowej). Wiekszość polimerów blokowych stosowanych obecnie, tzw. tailor made, jest syntezowana w wyniku polimeryzacji anionowej żyjacej (living polymerization). Metoda ta ma zasadnicze ograniczenia polegające na tym, że tylko niewiele monomerów polimeryzuje według powyższego mechanizmu. Większość ulega polireakcji inicjowanej inicjatorami reakcji wolnorodnikowych. Wśród tych związków najcześciej stosowane są niektóre związki azowe, a szczególnie α . α' azo-bis-izobutyronitrył (AIBN). Jest to spowodowane niezbyt dużą zależnością szybkości jego rozkładu od środowiska, w którym rozkład ten zachodzi [35]. Do otrzymania polimerów blokowych można wykorzystać tzw. końcowe grupy aktywne na końcach łańcucha (active end groups). Jedną z metod jest technika stosowania funkcjonalnych prepolimerów, które otrzymuje się w wyniku polimeryzacji różnych monomerów (np. styrenu) z zastosowaniem inicjatorów zawierających przynajmniej dwie różne grupy inicjujące np. nadtlenowe i azo- lub dwie grupy tego samego rodzaju ale o różnych szybkościach rozkładu. Reakcję prowadzi się w warunkach umożliwiających rozpad grup inicjujących tylko jednego rodzaju. Powstają w ten sposób makrocząsteczki zawierające na końcach łańcucha grupy, które w odpowiednich warunkach mogą generować wolne rodniki. Uzyskany prepolimer kopolimeryzuje się z innym polimerem (np. polimetakrylanem metylu) przez uaktywnienie tych grup. Prace nad polimeryzacją blokową wg mechanizmu rodnikowego zostały zapoczątkowane przez J. Piirma i współpracowników

[36,37]. Bifunkcjonalne inicjatory są coraz częściej stosowane w rodnikowej polimeryzacji i kopolimeryzacji [38-41].

14

Innym rozwijającym się w ostatnich latach kierunkiem zastosowań nadtlenków organicznych jest przemysł materiałów wybuchowych, gdzie różne substancje nadtlenowe stosowane są jako składniki materiałów wybuchowych oraz nowoczesnych środków strzelniczych.

Przewiduje się, że wartość produkcji światowej organicznych substancji nadtlenowych w 1996 r. wyniesie 70 mln USD [42]. Ceny nadtlenków organicznych wykazuja stała tendencje wzrostowa, wynoszącą około 10% rocznie [43,44]. Jest to na tyle interesujący rynek, że wiele firm buduje nowe instalacje do produkcji nadtlenków organicznych lub intensyfikuje istniejace. Na przykład firma Century Enka Ltd. planuje uruchomienie w 1995 roku kilku instalacji o łącznej zdolności produkcyjnej 1500 t/miesiąc [45], firma Nippon Peroxide Co. zwiększyła produkcję organicznych substancji nadtlenowych z 1700 t/miesiac do 2500 t/miesiac [46], firma Mitsubishi Gas Chemical's planuje uruchomienie produkcji nadtlenków w Indonezij w [47]. firma Interox Group intensyfikuje instalacje do produkcji nadtlenków zlokalizowane w Belgii i Wielkiej Brytanii odpowiednio do 15000 t/rok i 10000 t/rok [48]. Niemniej, ponieważ jest to produkcja niebezpieczna, to tylko kilkanaście firm na świecie się nia zajmuje. Najważniejszymi producentami w tym zakresie sa: Hercules Inc., Elf Atochem North America Inc., Norac Company, Akzo Chemicals Company, Aztec Catalyst Inc., Interox Grup, Centry Enaka Ltd., Montedison, Mitsubishi Gas Chemical's, EniChem. Sythesis. Taka sytuacja prowadzi do monopolizacji rynku. W sytuacji chwilowego zachwiania podaży [49] i popytu pojawiaja się tendencje do dyktowania cen daleko przekraczających rzeczywiste koszty produkcji. Dlatego też stale rozwijana jest produkcja różnorodnych nadtlenków organicznych o specyficznych własnościach, jak również trwają poszukiwania nowych, bezpiecznych metod ich produkcji.

Znaczące miejsce wśród metod otrzymywania nadtlenków organicznych zajmuje alifatyczna substytucja nukleofilowa, w której jako reagenty stosuje się wodoronadtlenki organiczne lub ich sole oraz różne pochodne alkilowe :

 $R^{1}OOZ + R^{2}X \longrightarrow R^{1}OOR^{2} + ZX$

gdzie: R^1 , R^2 = alkil, Z = H, Na lub K; X = Br, Cl

Większość znanych metod otrzymywania nadtlenków organicznych wykorzystujących reakcję substytucji nukleofilowej prowadzona jest w układzie homogenicznym [50-53], często wobec różnych substancji pomocniczych [54]. Substancje te wykazują niekorzystne działanie uboczne, wpływają bowiem na rozkład powstających nadtlenków obniżając selektywność reakcji [55,56].

Reakcję substytucji nukleofilowej można prowadzić również w układzie dwufazowym wobec katalizatorów przeniesienia międzyfazowego [57]. Jakkolwiek tego typu rozwiązanie jest coraz częściej stosowane w syntezie organicznej, to danych na temat otrzymywania tą

metodą nadtlenków organicznych było niewiele. W 1976 r. został zgłoszony japoński patent [58] zawierającego bardzo fragmentaryczne informacje o sposobie otrzymywania nadtlenków dialkilowych z wodoronadtlenków alkilowych i halogenków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Później, w latach 1989 i 1990, pojawiły się prace Maillarda i współpracowników, w których zostały rozwinięte wybrane aspekty tej syntezy [59,60]. W pierwszej z tych prac przedstawiono wyniki badań nad syntezą niesymetrycznych nadtlenków dialkilowych wobec eteru polietylenowego jako katalizatora przeniesienia fazowego, w drugiej natomiast badania nad otrzymywaniem nadtlenków *tert*-butylowo-alkilowych wobec bromku trietylobezyloamoniowego. Zarówno patent japoński, jak i prace Maillarda dotyczą procesu realizowanego w układzie faza ciekła.

Brak było natomiast informacji o reakcjach wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych z pochodnymi organicznymi prowadzonych w warunkach katalizy międzyfazowej w układzie faza stała - faza ciekła. Substancje te, znacznie bardziej reaktywne niż odpowiadające im wodoronadtlenki, są w miarę dostępne i łatwe do otrzymania. Z punktu widzenia zastosowań praktycznych brakowało również systematycznych studiów nad wpływem środowiska na przebieg reakcji.

Dlatego uważałem, że celowe jest podjęcie prac wypełniających tę lukę. W szczególności prowadziłem badania procesu alkilowania soli wodoronadtlenków alkilowych metali alkalicznych lub wodoronadtlenków alkilowych (\mathbb{R}^1 = alkil, \mathbb{Z} = Na, K lub H) bromkami alkilowymi (\mathbb{R}^2 = alkil) w układzie dwufazowym wobec katalizatorów przeniesienia międzyfazowego. Wyjaśniłem wpływ budowy reagentów, rodzaju i ilości katalizatora oraz środowiska reakcyjnego na przebieg procesu. Ponadto badałem reaktywność otrzymanych nadtlenków w warunkach katalizy PTC. W trakcie reakcji prowadzonej wobec soli tetraalkiloamoniowych jako katalizatorów stwierdziłem występowanie wodoronadtlenkowych soli tetraalkiloamoniowych jako katalizatorów stwierdziłem występowanie wodoronadtlenkowych soli tetraalkiloamoniowych jako produktów pośrednich reakcji. Sole te są mało znaną grupą związków organicznych [61]. Wyjaśniłem problemy reaktywności tych soli w warunkach procesu. Przeprowadziłem teoretyczne studium reakcji z zastosowaniem metod półempirycznych. Dla rozszerzenia zakresu stosowalności metody badałem reakcje arylowania wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych halogenkami nitroarylowymi oraz acylowania halogenkami acylowymi.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

Poniżej przedstawiłem przegląd metod otrzymywania nadtlenowych substancji organicznych. Zawarłem w nim metody otrzymywania zarówno nadtlenków jak i wodoronadtlenków, ponieważ bardzo wiele reakcji może prowadzić do utrzymywania obu typów substancji. Reakcje usystematyzowałem w zależności od charakteru na przebiegające według mechanizmu rodnikowego i jonowego. W niektórych przypadkach zaszeregowanie takie może być dyskusyjne, gdyż mechanizm nie jest jeszcze ustalony. Istnieją też reakcje przebiegające według złożonego mechanizmu rodnikowego i jonowego. Te kwalifikowałem według reakcji, która moim zdaniem przeważa w procesie. W literaturze istnieje szereg monograficznych opracowań dotyczących syntezy związków nadtlenowych [1-12]. Jednakże najnowsze pochodzi z 1992 r. Tak więc niniejsza praca zawiera najbardziej aktualne dane dotyczące tematu.

2.1. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych w wyniku reakcji jonowych

Substancje zawierające grupę wodoronadtlenkową (R¹OOH, gdzie R¹= H, alkil, aroalkil itp.) oraz wywodzące się z nich aniony R¹OO⁻ należą do grupy silnych nukleofili i mogą uczestniczyć w klasycznej reakcji substytucji nukleofilowej z różnymi substancjami organicznymi jako substratami, dając odpowiednie wodoronadtlenki oraz nadtlenki. Substratami w reakcji mogą być halogenki alkilowe, siarczany i siarczyny alkilowe, alkohole, etery itp.

2.1.1. Otrzymywanie związków nadtlenowych z halogenków alkilowych

Jedna z najwcześniej poznanych metod otrzymywania wodoronadtlenków i nadtlenków organicznych polega na reakcji halogenków organicznych $\mathbb{R}^2 \mathbb{X}$ (\mathbb{R}^2 = alkil, acyl, cykloalkil; \mathbb{X} = halogen) z nadtlenkiem wodoru (\mathbb{R}^1 OOH; \mathbb{R}^1 =H). Na tej drodze, wychodząc z odpowiednich halogenków alkilowych, otrzymano szereg tak ważnych wodoronadtlenków, jak: wodoronadtlenk trifenylometylu, α -kumylu, benzhydrylu, tert-butylu, benzylu, sec-butylu, sec-amylu i cykloheksylu z wydajnościami około 30-60% [62-65].

(C_H_3)2CHCI + H2O2 NaHCO3 (C_H_5)2CHOOH

Powyższą reakcję przyspieszają dodatki odczynników wiążących anion halogenkowy. Często w tym celu stosuje się sole srebra rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, np. trifluorooctan srebra [66]. Mniej stabilne wodoronadtlenki mogą w warunkach reakcji rozkładać się do odpowiednich pochodnych hydroksylowych i karbonylowych.

Przy zastosowaniu nadmiaru halogenku alkilowego oraz w obecności substancji wiążących anion halogenkowy można w ten sposób otrzymać symetryczne nadtlenki organiczne z wydajnościami w granicach od 25-76% [67].

Zamiast nadtlenku wodoru można stosować inne odczynniki, generujące aniony nadtlenowe, takie jak: nadtlenek sodu lub potasu. Na przykład tą metodą można otrzymać nadtlenki bis(triarylometylowe) w wyniku reakcji chlorku triarylometylu z nadtlenkiem sodu (wydajności od 10-70%) [68]. Zastosowanie dodatku octanu rtęci pozwala przeprowadzić powyższą reakcję z trzeciorzędowymi bromkami alkilowymi z wydajnościami około 30% [64].

Halogenki alkilowe mogą reagować również z wodoronadtlenkami organicznymi (\mathbb{R}^1 OOH, \mathbb{R}^1 = alkil), co stwarza możliwość otrzymywania nadtlenków niesymetrycznych. Reakcja przebiega w środowisku zasadowym w rozpuszczalnikach homogenizujących układ reakcyjny [9,50-52,69,70]. Za pomocą tej metody Cookson i współpracownicy [54] otrzymali szereg symetrycznych i niesymetrycznych nadtlenków alkilowych.:

$$R^1 - X + R^2 - OOH \xrightarrow{AgOCOCF_3} R^1 OO R^2$$

- AgX
- CF_3COOH

Syntezy prowadzono w obecności fluorooctanu srebra.

Znane są również reakcje wodoronadtlenków tert-alkilowych z III-rzędowymi chlorkami alkilowymi, prowadzone bez żadnych dodatków [71,72]. Często zamiast wodoronadtlenków do reakcji używa się ich sole z metalami alkalicznymi [73]:

(CH3)3COOK + Br---CH2-CH=CH2 ----> CH2=CH-CH2-00-C(CH3)3

Reakcji tego typu ulegają III-rzędowe wodoronadtlenki, np.: tert-butylu, kumylu i tetralilu, dając odpowiednie nadtlenki [74-76]. Metoda pozwala otrzymać również bis-nadtlenki [77,78], np.:



Powyższa metoda pozwala otrzymać nadtlenki zawierające różne grupy funkcyjne, np. nadtlenki zawierające grupę oksymową można otrzymać z bis-(2-chloronitrozoalkanów) i wodoronadtlenku tert-butylu z wydajnością około 60 % z [79]:

18



Syntezę różnych nadtlenków organicznych, symetrycznych i niesymetrycznych z halogenków alkilowych oraz wodoronadtlenków organicznych i ich soli można przeprowadzić również w układzie dwufazowym wobec katalizatorów przeniesienia międzyfazowego. Pierwsze doniesienia na ten temat ukazały się w 1975 r. w postaci patentu [58], Przedstawiono w nim bardzo fragmentaryczne informacje dotyczące syntezy różnych, niesymetrycznych nadtlenków dialkilowych z halogenków alkilowych i wodoronadtlenków organicznych wobec takich katalizatorów przeniesienia międzyfazowego, jak niektóre sole tetraalkiloamoniowe i tetraalkilofosfoniowe. Metoda pozwala na uzyskiwanie produktów z wysokimi wydajnościami, bo sięgającymi 96 %. W 1989 r. ukazała się praca Maillarda i współpracowników na temat otrzymywania nadtlenków organicznych z halogenków alkilowych i wodoronadtlenków organicznych wobec eteru polietylenowego jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego [59], a następnie w 1990 r. praca tych samych autorów o otrzymywaniu nadtlenków alkilo tert-butylowych z bromków alkilowych i wodoronadtlenku tert-butylu wobec soli trietylobenzyloamoniowych [60]. Zarówno badacze japońscy, jak i francuscy prowadzili syntezy w układzie dwufazowym typu ciecz - ciecz). Jedną fazę stanowił roztwór halogenku alkilowego i wodoronadtlenku w rozpuszczalniku organicznym, drugą natomiast wodny, stężony roztwór wodorotlenku sodu. Również w 1989 r. [80] zaprezentowaliśmy nasze pierwsze prace nad otrzymywaniem nadtlenków organicznych z halogenków alkilowych i wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych wobec różnych katalizatorów przeniesienia fazowego. Reakcie prowadziliśmy w układzie fazowym typu faza stała - faza ciekła, gdzie fazę stałą stanowiła wodoronadtlenkowa sól metalu alkalicznego, a fazę ciekłą roztwór halogenku alkilowego w rozpuszczalniku organicznym. Wyniki tych badań były również prezentowane w postaci następnych prac [80,81]. Reakcję próbowaliśmy również zrealizować dla halogenków arylowych [83]. Stwierdziliśmy, że głównymi produktami są wówczas odpowiednie fenole. Zauważyliśmy również, że w trakcie reakcji syntezy prowadzonej wobec soli tetraalkiloamoniowych jako katalizatorów przeniesienia międzyfazowego powstają wodoronadtlenkowe sole tetraalkiloamoniowe jako produkty pośrednie reakcji [84,85].

2.1.2. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych z alkoholi

Nadtlenek wodoru może reagować wobec katalitycznych ilości silnych kwasów z alkoholami względnie łatwo generującymi karbokationy, dając wodoronadtlenki organiczne [86-88] według reakcji:

Często jako katalizatory stosuje się również kationity [89]. Kwaśne katalizatory promują obok pożądanej również reakcję odwrotną [90].

Niektóre alkohole zawierające podstawniki stabilizujące powstające karbokationy [91] mogą reagować z nadtlenkiem wodoru nawet bez kwaśnych katalizatorów.

Metoda ta umożliwia otrzymywanie wodoronadtlenków zawierających wiązania wielokrotne [92]:

HC=C-CH=CH-C(CH₃)₂OH + H₂O₂ $\xrightarrow{H^+}$ HC=C-CH=CH-C(CH₃)₂OOH jak również nienasyconych wodoronadtlenków zawierających grupy hydroksylowe (wydajność 30-80 %) [93].

HOCH2C=CC(CH3)2OH + H2O2 HOCH2C=CC(CH3)2OOH

W podobny sposób jak z nadtlenkiem wodoru alkohole mogą reagować z wodoronadtlenkami organicznymi (R¹OOH; R¹=alkil). Pozwala to na uzyskiwanie niesymetrycznych nadtlenków organicznych. Katalizatorami reakcji są również silne kwasy mineralne, kwas ptoluenosulfonowy oraz kationity zawierające grupy sulfonowe [94-97].

Alkohole III-rzędowe reagują z II-rzędowymi wodoronadtlenkami alkilowymi w kwaśnym środowisku (w mieszaninie kwasów siarkowego i octowego itp.), dając niesymetryczne nadtlenki z dobrymi wydajnościami (30 - 90 %) [65,98,99]. Z bis-wodoronadtlenków można tą metodą otrzymać odpowiednie bis-nadtlenki [100].

Wodoronadtlenki I- i II-rzędowe mogą reagować z III-rzędowymi alkoholami wobec nitrylu kwasu trichlorooctowego oraz katalitycznych ilości silnych kwasów [101]:

20



W wyniku reakcji alkoholi nienasyconych [102-105] z wodoronadtlenkami w obecności katalitycznych ilości kwasu siarkowego można otrzymać niesymetryczne nadtlenki zawierające wiązania nienasycone:



Natomiast reakcja otrzymywania nadtlenków z wodoronadtlenków tert-alkilowych i IIIrzędowych alkoholi zawierających grupę arylową przebiega z niewielką wydajnością, gdyż w takich układach nadtlenki ulegają przegrupowaniu Hocka [106]. W takich przypadkach jako katalizatora reakcji używa się kwasu nadchlorowego, a jego stężenie ma decydujący wpływ na kierunek reakcji:



Metoda ta może służyć do otrzymywania nadtlenków organicznych z wysokimi wydajnościami (80-94 %) [107-109].

2.1.3. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych z siarczanów organicznych

Pierwszy wyizolowany wodoronadtlenek organiczny - wodoronadtlenek etylowy - otrzymano w wyniku reakcji siarczanu dietylowego z nadtlenkiem wodoru w obecności wodorotlenku potasu [110]. Reakcja ta została następnie zastosowana do otrzymania wodoronadtlenku metylu, propylu oraz wielu innych wodoronadtlenków alkilowych. Otrzymywanie tą metodą wodoronadtlenków III-rzędowych jest utrudnione ze względu na możliwość ich rozpadu katalizowanego tworzącym się w reakcji kwasem siarkowym [111]. Wydajności reakcji wynoszą około 30 %. Syntezy można przeprowadzić bezpośrednio z alkoholi przy zastosowaniu 70 % kwasu siarkowego jako rozpuszczalnika (siarczany alkilowe tworzą się w tych warunkach *in situ*). W ten sposób można otrzymać z dobrymi wydajnościami wodoronadtlenki tertbutylu, tert-amylu i ich wyższe homologi [112,113]. I- i II-rzędowe alkohole są w tych warunkach mało reaktywne, ale mogą zostać przeprowadzone w odpowiednie wodoronadtlenki poprzez solwolizę otrzymanych z nich estrów kwasu metanosulfonowego [114].

Wydajność powyższej reakcji waha się w granicach od 25-40 %. Metoda ta pozwala na otrzymanie prosto łańcuchowych wodoronadtlenków alkilowych o różnej długości łańcucha alifatycznego [115-118].

Symetryczne nadtlenki dialkilowe otrzymuje się również w reakcjach metylosulfonianów alkilowych z nadtlenkiem wodoru lub nadtlenkami niektórych metali [117,119,120].

W reakcji tego typu uczestniczyć mogą estry kwasu metanosulfonowego i alkoholi I- oraz IIrzędowych. Rozgałęzienie łańcucha alkilowego w pozycji α drastycznie obniża wydajność reakcji otrzymywania odpowiedniego nadtlenku. Metodą tą można otrzymać nadtlenek dietylowy z wydajnością 49%, a di-*n*-propylowy z wydajnością 30%.

Wychodząc z estrów kwasu metanosulfonowego można otrzymać również nienasycone nadtlenki niesymetryczne [121].

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH}_2 = \mathsf{CHC}\mathsf{HO}_3\mathsf{SCH}_3 + (\mathsf{CH}_3)_3\mathsf{COOH} \xrightarrow{\mathsf{KOH}} \mathsf{CH}_2 = \mathsf{CHC}\mathsf{HOOC}(\mathsf{CH}_3)_3 \\ \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \end{array}$$

CH3CH=CHCH2OOC(CH3)3

W reakcji uczestniczyć mogą zarówno wodoronadtlenki organiczne, jak i nadtlenek wodoru oraz nadtlenki metali. Drulinger [122] opisał metodę otrzymywania szeregu nadtlenków dicykloalkilowych w reakcji cykloalkilometanosulfonianów z nadtlenkiem potasu w warunkach katalizy międzyfazowej:

H₃SO₃

$$(C_4H_9)_4NBr$$

 KO_2
 n -heksan

CH

Zamiast nadtlenku wodoru można zastosować niektóre nadtlenki metaloorganiczne, np. nadtlenek diizopropylowy można otrzymać w reakcji trójfluorometanosulfonianu izopropylu z nadtlenkiem bis(tributylo cynowym). Wydajność reakcji dochodzi do 62 % [123]:

 $2 F_3 CSO_2 OCH(CH_0)_2 + (C_4H_9)_3 SnOOSn(C_4H_9)_3 - 2 (CF_3 SO_2 OSn(C_4H_9)_3 + (CH_3)_2 CHOOCH(CH_0)_2$

Niesymetryczne nadtlenki otrzymuje się z estrów alkilowych alkoholi kwasu trifluorometanosulfonowego w reakcji z wodoronadtlenkami alkilowymi lub solami wodoronadtlenków alkilowych [124]:

$$CF_{3}SO_{2}OR + (CH_{3})_{3}COOH - CF_{3}SO_{2}ONa + (CH_{3})_{3}COOR - CO_{2} - CO_{2} - H_{2}O$$

Wodoronadtlenki tert-alkilowe mogą reagować z sultonami w obecności wodorotlenku sodu, dając nadtlenki zawierające grupę sulfonową [125]:

$$O$$
 SO₂ + ROOH \rightarrow NaOH ROO(CH₂)₃SO₃Na \rightarrow H₂O

Alkilowanie nadtlenku wodoru sulfonami prowadzi do otrzymania mieszaniny wodoronadtlenków i nadtlenków:

NaOO(CH₂)₃SO₃Na i NaO₃S(CH₂)₃OO(CH₂)₃SO₃

2.1.4. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych z eterów

Etery zdolne do tworzenia jonu karbeniowego mogą być użyte jako środki alkilujące w reakcji z nadtlenkiem wodoru [126]:

(C₆H₅)₂CHOC₂H₅ H (C₆H₅)₂CH (C₆H₅)₂CHOOH + H⁺

W podobny sposób mogą reagować i inne substancje, łatwo tworzące karbokationy, np. niektóre estry [127].



Etery trifenylometylowo-alkilowe mogą również reagować z wodoronadtlenkami pod wpływem kwaśnych katalizatorów dając nadtlenki organiczne:

(C6H5)3COC2H5 + 1 - C4H9OOH H (CH3)3COOC(C6H5)3

Nadtlenki dialkilowe można otrzymać w wyniku przyłączenia nukleofilowego wodoronadtlenków alkilowych do cyklicznych eterów (oksiranów). Reakcja taka może zachodzić pod wpływem kwasów [128] jak i zasad [129,130], dając odpowiednie hydroksy nadtlenki:



Podobna reakcja rozerwania pierścienia oksiranowego i oksetanowego za pomocą wodoronadtlenku tert-butylu może zachodzić na aktywnym tlenku glinu, a w jej wyniku powstają hydroksy podstawione nadtlenki alkilowe [131]:

$$(CH_3)_3COOH + \bigcirc CH_3 \xrightarrow{Al_2O_3} HOCH_2CH_2CHOOC(CH_3)_3$$

CH₃

Niektóre hemiacetale lub acetale mogą być przekształcone w α -alkoksywodoronadtlenki w obecności kwasu i nadtlenku wodoru [132,133].



$$(\downarrow) \rightarrow (\downarrow$$

Znane są również reakcje acetali ketonów $R^1R^2C(OMe)_2$ z nadtlenkiem wodoru, w wyniku których otrzymuje się odpowiednie α -diwodoronadtlenki. Wymagają one zastosowania kwasu wolframowego jako katalizatora:

24

 $RR_1C(OCH_3)_2 + H_2O_2 \xrightarrow{H_2WO_4} RR_1C(OOH)_2$

W podobny sposób acetale reagują z wodoronadtlenkami dając odpowiednie peroksyacetale [134]:

$$\begin{array}{c} & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & &$$

Peroksyacetale można otrzymać w wyniku reakcji ketonów z wodoronadtlenkami w obecności silanów jako katalizatorów [135,136]:

(CH₃)₃COOH (CH₃)₂CO (CH₃)₃SICI CH₃C(OO(CH₃)₃)₂

Hemiperoksyketale są bardzo przydatnymi związkami, mogą mieć zastosowanie do wbudowywania grupy wodoronadtlenowej do łańcuchów alkilowych [137-139].

Li L. Directory and the second system of programming sound has seen the back of the second s second sec



2.2. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych w wyniku addycji wodoronadtlenków do wiązania wielokrotnego

Nadtlenek wodoru może w środowisku kwaśnym ulegać reakcji addycji do podwójnego wiązania C=C, występującego w cząsteczce olefin, dając odpowiednie wodoronadtlenki. W ten sposób można np. otrzymać wodoronadtlenek *t*-amylowy [140-142];

Jeżeli reakcję prowadzi się w środowisku umożliwiającym powstawanie kationów halogenowych, wówczas możliwe jest uzyskanie halogenopodstawionych wodoronadtlenków[143,144]:

$$\begin{array}{c} CH_{3} & OOH \\ H_{2}O_{2} & CH_{2}Br_{2}, 5-10 \ {}^{\circ}C \\ H_{2} = C - CH_{2}C \\ H_{2}C - CH_{2}C \\ H_{3} \\ CH_{3} \end{array}$$



gdzie BMH - 1,3-dibromo-5,5-dimetylohydantoina

Alkeny mogą reagować z nadtlenkiem wodoru dając symetryczne nadtlenki [145,146].

26

Metodą tą otrzymuje się na skalę przemysłową nadtlenek di-*tert*-butylu (wydajność 70 - 90%). W podobny sposób alkeny ulegają reakcji z nadtlenkiem wodoru wobec niektórych organicznych soli rtęci, np. trifluorooctanu [126,147]:

$$R^{1}_{R^{2}} = CH_{2} + H_{2}O_{2} + H_{9}(OCOCF_{3})_{2} \longrightarrow CF_{3}COO - H_{9} - CH_{2} - CH_{2} - OOH_{1} + CH_{2} - CH_{2} - OOH_{1} + CH_{2} - CH_{2} - OOH_{1} + CH_{2} - CH_{2} - OOH_{2} + CH_{2} - CH_{2} - OOH_{2} + CH_{2} - CH_{2$$

Powstałe pochodne rtęcioorganiczne mogą ulegać redukcji do nadtlenków dialkilowych [148]. Alkeny podstawione grupami elektronoakceptorowymi mogą reagować z nadtlenkiem wodoru wobec zasad, dając odpowiednie symetryczne nadtlenki [149,150].



Konkurencyjną do powyższej jest reakcja epoksydacji ułatwiana przez obecność silnie elektronoakceptorowych grup (NO₂, CN, Ac). Głównymi produktami reakcji są wówczas odpowiednie oksirany.

Alkeny reagują w analogiczny sposób z wodoronadtlenkami organicznymi, dając niesymetryczne nadtlenki alkilowe, np. nadtlenek *tert*-butylowo-*izo*-butylowy można otrzymać z 95% wydajnością w wyniku reakcji wodoronadtlenku *tert*-butylu z izobutenem w obecności 65% kwasu siarkowego w temperaturze 20 °C [151]. W podobny sposób można otrzymać z dobrymi wydajnościami szereg bis-III-rzędowych nadtlenków organicznych [152]. Terminalne alkeny i 1,2-dipodstawione alkeny ulegają reakcji rtęciowania za pomocą mieszaniny wodoronadtlenku *tert*-butylu i organicznych soli rtęci (octanu i trifluorooctanu), dając w rezultacie nadtlenki [153-155]:

α,β-Nienasycone ketony mogą ulegać reakcji rtęciowania za pomocą wodoronadtlenku tertbutylu i octanu rtęci, dając związki nadtleno rtęcioorganiczne [156,157]:

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{C} = \mathsf{CH} \\ \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{C} = \mathsf{CH}_2 \\ \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{C} = \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{C} = \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{C} = \mathsf{C} \\ \mathsf{C}$$

Enaminy łatwo reagują z nadtlenkiem wodoru, dając z dobrymi wydajnościami odpowiednie symetryczne nadtlenki [158]. Iminy mogą reagować z nadtlenkiem wodoru dając α wodoronadtlenki w wyniku addycji do podwójnego wiązania [159]:







Podobnie niektóre diazoalkany mogą reagować z nadtlenkiem wodoru, dając odpowiednie wodoronadtlenki [161].

2.3. Otrzymywanie organicznych związków nadtlenowych w reakcjąch rodnikowych

W niniejszym rozdziale zebrałem te metody, prowadzące do otrzymywania organicznych substancji nadtlenowych, które przebiegają według mechanizmu wolnorodnikowego. Sa to głównie reakcje utleniania różnych weglowodorów i reakcje z udziałem nadtlenku wodoru. Zamieściłem tu również te reakcje wodoronadtlenków organicznych, które prowadza do otrzymywania nadtlenków. Jakkolwiek problematyka ta jest w niewielkim stopniu związana z badaniami wykonanymi przeze mnie, a których wyniki zamieściłem w dalszej cześci pracy, to jednak zdecydowałem się na jej prezentację dla dokonania w miarę pełnej dokumentacji ważnych reakcji pozwalających na otrzymywanie substancji nadtlenowych.

2.3.1. Otrzymywanie organicznych zwiazków nadtlenowych w wyniku autooksydacii substancji organicznych

Substancje organiczne ulegają samorzutnemu utlenianiu tlenem cząsteczkowym w stosunkowo łagodnych warunkach. Proces ten, zwany autooksydacją, prowadzi do różnych pochodnych tlenowych, wśród których występują wodoronadtlenki i nadtlenki organiczne.

Nadtlenkowa teoria utleniania tlenem cząsteczkowym została po raz pierwszy sformułowana przez Bacha i Englera [162,163]. Wieloletnie i wyczerpujące badania fizykochemiczne poświęcone kinetyce, mechanizmowi i termodynamice procesów utleniania ciekłych olefin, prowadzone przez Farmera, Gee, Bolland, Batemana i współpracowników [164-170] w British Rubber Association, wyjaśniły wiele zagadnień związanych z procesami utleniania. Niezależnie od wymienionego ośrodka, rozległe badania podstawowe nad łańcuchowymi procesami utleniania były prowadzone przez Semenova, Emanuela i współpracowników [171-174] w Instytucie Fizyki Akademii Nauk ZSRR w Moskwie.

Procesy utleniania tlenem cząsteczkowym przebiegają według mechanizmu wolnorodnikowego, łańcuchowego, który można przedstawić następujacym schematem:

iniciacia: In++ RH R. + InH Propagacja: R. + 0, ----- ROO. ROO+ + RH Kp ROOH Terminacia: produkty Kr. R00. + R. nierodnikowe

Jeżeli utlenianie przebiega przy dostatecznie wysokim parcjalnym ciśnieniu tlenu, to w układzie reakcyjnym steżenie rodników nadtlenowych ROO+ jest znacznie wyższe niż stężenie rodników R . . Terminacja łańcuchów kinetycznych przebiega wówczas głównie według reakcji 4. Szybkość utleniania Wun opisuje wtedy uproszczone równanie

k'+

R. + R.

$$W_{wtt} = \frac{-dC_{O_2}}{dt} = \sqrt{W_t} \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} [\text{RH}]$$

gdzie: W = szybkość inicjowania.

Wyrażenie $k_n/\sqrt{k_t}$, zwane utlenialnością, świadczy o podatności związku organicznego w reakcji utleniania.

Inicjowanie

Sposób iniciowania łańcuchów kinetycznych wpływa na przebieg całego procesu i powstające produkty. Szybkość inicjowania opisuje następujące równanie:

 $W_{i} = 2 * e * k_{d} * [ln_{2}]$

gdzie: e - współczynnik efektywności inicjowania, ka - stała reakcji rozpadu inicjatora, [In2] - stężenie inicjatora.

Długość łańcucha kinetycznego oblicza się z równania:

$$\lambda = \frac{W_{utl}}{W_i} = \sqrt{W_i} * \frac{k_p}{k_l} * [\mathsf{RH}] = \sqrt{2 * e * k_d [\ln_2]} * \frac{k_p}{k_l} * [\mathsf{RH}]$$

Naicześciej inicjowanie reakcji odbywa się przez dodanie do układu reakcyjnego substancji łatwo rozpadających się na rodniki, tzw. inicjatorów. Są to np.: wodoronadtlenki, nadtlenki organiczne, kwasy nadtlenowe i ich estry oraz niektóre azowiązki. Proces utleniania mogą inicjować

(1)

(2)

(3)

(4)

(4')

(4")

sole i kompleksy metali o zmiennej wartościowości. Często stosowanym sposobem inicjowania jest napromieniowywanie mieszaniny reakcyjnej promieniowaniem o odpowiedniej energii, np. światłem ultrafioletowym. Znane są też sposoby inicjowania termicznego, które sprowadza się do ogrzania mieszaniny reakcyjnej do odpowiedniej temperatury niezbędnej do wytworzenia wolnych rodników.

Propagacja

Powstające w reakcji inicjowania rodniki alkilowe R • reagując z tlenem zapoczątkowują łańcuchy kinetyczne procesu utleniania. Powstają w ten sposób rodniki nadtlenowe ROO•. W przypadku gdy proces jest prowadzony przy wysokich parcjalnych ciśnieniach tlenu, a reakcja 2 jest nieporównywalnie szybsza niż reakcja 3,to szybkość propagacji zależy głównie od łatwości abstrakcji wodoru z cząsteczki utlenianej substancji RH, czyli od siły rozrywanego wiązania C-H. Utlenialność węglowodorów zmienia się więc w szeregu: n-alkany < rozgalęzione alkany < alkiloaromaty < alkeny < alkyny, co ilustrują dane zamieszczone w tablicy 4 [9].

Tablica 4

k. 1 Jk. + 103 Weglowodór k, * 10 -6 kp [mol-1s-1] (mol-1/2s-1/2) Imol-1s-1 Izopropylobenzen 1.500 0.18 0.015 Tetralina 2.300 6.40 7.600 Etylobenzen 0 2 1 0 1.30 40 Toluen 0.014 0.24 300 Cykloheksen 2,300 5.40 5.600 3-Hepten 0.540 1.40 6.400 I-Okten 0.062 1.00 260

Terminacja

Przy dostatecznie wysokim ciśnieniu parcjalnym tlenu zakończenie łańcuchów kinetycznych przebiega głównie według reakcji 4. Dwa rodniki nadtlenowe reagują ze sobą dając nietrwałe czteronadtlenki. Te następnie przeksztalcają się w stabilne produkty tlenowe. Trzeciorzędowe rodniki nadtlenowe reagują według następującego schematu:

$$2 \text{ ROO} \cdot \xrightarrow{k_1} \text{ ROOOOR}$$

$$ROOOOR \longrightarrow ROO + O_2 + \cdot OR \longrightarrow 2 \text{ RO} + O_2$$

Udział reakcji tworzenia rodników alkoksylowych w powyższym schemacie wynosi do 90 %. Rodniki te ulegają dalszym reakcjom dając w wyniku abstrakcji wodoru odpowiednie alkohole oraz w wyniku wewnętrznej stabilizacji związki karbonylowe. Pierwszo- i drugorzędowe rodniki nadtlenowe są bardziej reaktywne. W pierwszym etapie również tworzą odpowiednie czteronadtlenki, które następnie rozkładają się do odpowiednich alkoholi i związków karbonylowych:

$$2 H_{9}C_{4}-OO \cdot \longrightarrow \qquad \stackrel{H_{7}C_{3}}{\underset{H}{}}CH \xrightarrow{O_{0}}{\underset{O}{}}O \xrightarrow{O_{1}}{\underset{C_{4}H_{9}}{}} C_{4}H_{9}-OH + C_{3}H_{7}-CH=O + O_{2}$$

Utlenianie związków organicznych do wodoronadtlenków jest złożonym procesem, przebiegającym według wolnorodnikowego łańcuchowego mechanizmu, ze zdegenerowanymi łańcuchami kinetycznymi. Z tego względu jest on szczególnie wrażliwy na różne czynniki. Obecność w układzie reakcyjnym śladowych ilości substancji szczególnie łatwo reagujących z wolnymi rodnikami powoduje zmniejszenie szybkości reakcji lub całkowitą jej inhibicję.

Tworzący się w reakcji wodoronadtlenek częściowo rozpada się na wolne rodniki, co sprawia, że reakcja autooksydacji posiada charakter reakcji autokatalitycznej.

Proces utleniania może być katalizowany przez sole metali przejściowych, np.: manganu, kobaltu, chromu i żelaza. Kationy tych metali przyspieszają reakcję utleniania w wyniku wzmożonej generacji wolnych rodników. Rodniki te powstają głównie w wyniku rozpadu wiązania nadtlenowego [175-177]:

 $M^{n+} + ROOH \longrightarrow M^{(n+1)+} + RO^{+} + OH$ $M^{(n+1)+} + ROOH \longrightarrow M^{n+} + ROO^{+} + H^{+}$

Tak więc sole metali przejściowych katalizują proces utleniania, ale równocześnie obniżają selektywność powstawania wodoronadtlenków przyspieszając ich rozpad.

Sole i kompleksy metali przejściowych również katalizują utlenianie wskutek reakcji z weglowodorami [9]:

RH + Me*** ----> R + Me**

Według Russela i Bernisa proces utleniania związków organicznych może być katalizowany poprzez silne zasady [178],

$$R_3C + O_2 \longrightarrow R_3C + O_2^-$$

 $R_3C + O_2 \longrightarrow R_3COO +$
 $R_3COO + R_3C \longrightarrow R_3COO^- + R_3C +$

a reakcja przebiega z udziałem karboanionów, według mechanizmu łańcuchowego.

Absolutne stale szybkości dla procesu utleniania weglowodorów w temperaturze 30°C

Również w tym przypadku obserwuje się obniżenie selektywności substancji nadtlenowych, jakkolwiek znane są przykłady utleniania węglowodorów w tych warunkach prowadzących z dobrymi wydajnościami do wodoronadtlenków [179-181].

Reakcji utleniania mogą ulegać alkany (zwłaszcza trzeciorzędowe), aryloalkany, olefiny (w tym lipidy, sterydy, związki zawierające wiązania C=N), etery, alkohole oraz związki karbonylowe. Alkany zawierające dwa trzeciorzędowe wiązania C-H utleniają się do odpowiednich bis-wodoronadtlenków [182].

Trzeciorzędowe alkany i aryolalkany utleniają się w zakresie temperatur od 100-150°C nawet bez dodatków inicjujących reakcje [183-187]. Reakcja prowadzi w większości przypadków do odpowiednich wodoronadtlenków. Przykładami reakcji z tej grupy jest utlenianie izobutanu, izopropylobenzenu, diizopropylobenzenów oraz cymenów [188]. Reakcje te znalazły przemysłowe zastosowanie, gdyż powstałe w ich wyniku wodoronadtlenki są cennymi półproduktami syntezy organicznej, np. wodoronadtlenki izopropylobenzenu, diizopropylobenzenów oraz cymenów są wykorzystane do produkcji odpowiednich fenoli:



Chociaż w większości przypadków utlenianie substancji organicznych tlenem cząsteczkowym prowadzi do wodoronadtlenków, to niektóre związki, posiadające szczególnie aktywne atomy węgla, utleniają się głównie do nadtlenków. Na przykład 9-fenyloksanten utlenia się do nadtlenku bis-[9-fenylo-9-ksantenylowego] z wydajnością sięgającą 80 % [189,190]:



Innym przykładem jest utlenianie dekahydropirenów [191]:



Nadtlenki z dobrymi wydajnościami powstają w wyniku utleniania polifenyloetanów [192].





Do nadtlenków organicznych utleniają się również niektóre halogenki tri-aryloalkilowe:



Reakcja przebiega w obecności metali lub soli metali o zmiennej wartościowości [193,194]. Również bezpośrednio do nadtlenków utleniają się pochodne 9-alkilo-9-hydroksyksanteny w obecności podchlorynu i trójchlorku wanadu [195,196].

Alkeny zawierające układ allilowy ulegają również utlenianiu tlenem cząsteczkowym, a w etapie propagacji uczestniczą konkurencyjne reakcje abstrakcji wodoru lub addycji rodnika alkoksylowego do wiązania wielokrotnego:





Ta druga ścieżka prowadzi do uzyskiwania odpowiednich epoksydów oraz polinadtlenków:



W niektórych przypadkach możliwe jest uzyskanie wodoronadtlenków allilowych z dobrymi wydajnościami. Przykładem może być reakcja utleniania metylocykloheksenu, w wyniku której uzyskuje się odpowiednie wodoronadtlenki z wydajnościami sięgającymi do 40 % [197,198].



Etery alkilowe utleniają się tlenem cząsteczkowym w pozycji α, dając odpowiednie wodoronadtlenki [199-201]:

$$C_2H_5-O-C_2H_5 \xrightarrow{O_2} CH_3-CH-O-C_2H_5$$

Alkohole I- i II-rzędowe utleniają się również do odpowiednich α -wodoronadtlenowych pochodnych. Utlenianie alkoholi II-rzędowych wskutek występowania efektów sterycznych jest znacznie trudniejsze niż I-rzędowych [202], a powstający wodoronadtlenek szybko się rozkłada do ketonu i nadtlenku wodoru:

$$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{O_2} CH_3 OH CH_3 C=O + H_2O_2$$

$$CH_3 OOH CH_3 C=O + H_2O_2$$

Reakcja ta była podstawą przemysłowej metody produkcji nadtlenku wodoru.

W pozycji α utleniają się również ketony. Powstające wodoronadtlenki są bardzo niestabilne. Niemniej otrzymano tą drogą oraz wydzielono trzeciorzędowe wodoronadtlenki diizopropyloketonu [203] oraz szeregu ketonów nienasyconych oraz aromatycznych [204-206].

$$(CH_3)_2CH - C - CH_3(CH_3)_2 - C_2$$
 $(CH_3)_2CH - C - C(CH_3)_2$

Względnie łatwo utleniają się do odpowiednich wodoronadtlenków pochodne zawierające wiązanie wielokrotne typu C=X-NH, gdzie X= C lub N [207-209]. Przykładem takich reakcji jest utlenianie pochodnych indolu, które utleniają się łatwo do odpowiednich wodoronadtlenków, ulegających następnie przegrupowaniu do cyklicznych związków karbonylowych [210,211].



Podobnie utleniają się cykliczne iminy [212], dając odpowiednie wodoronadtlenki z wydajnościami sięgającymi 98 %



oraz amidy [213] ze znacznie mniejszą wydajnością:



Reakcja utleniania układu C=X-NH jest wygodną metodą otrzymywania I-rzędowych wodoronadtlenków. Przebiega ona w łagodnych warunkach z wysoką wydajnością [214]:



Wodoronadtlenki organiczne powstają z dobrymi wydajnościami w wyniku utleniania związków metaloorganicznych. W pierwszym etapie powstają odpowiednie alkilometalonadtlenki, np.:

$$ROO + M - R - ROO - M + R$$

 $R + O_2 - ROO + RO$

które następnie łatwo ulegają rozkładowi wydzielając tlen. Jednakże związki zawierające takie metale, jak: lit, mangan, kadm, cynk i bor mogą hydrolizować do odpowiednich wodoronadtlenków [215,216], np. otrzymana powyżej pochodna może reagować według schematu:

$$ROO-M$$
 H_2O ROOH + HO-M

Dość powszechnie stosowana metoda otrzymywania wodoronadtlenków organicznych polega na utlenianiu związków Grignarda, a następnie hydrolizie powstałych pochodnych halogenomagnezonadtlenowych [217,218]:

RMgX + O2 ----- ROOMgX -H+ ROOH

Wydajności tych reakcji dla III-rzędowych pochodnych alkilowych wynoszą do 90 %, a dla I- i II-rzędowych do około 60 %.

Nadtlenki organiczne powstają również w trakcie utleniania tlenem cząsteczkowym fenoli [219]. Produktami reakcji są nadtlenowe pochodne chinonów o wzorach ogólnych:



Reakcja utleniania fenoli zachodzi w bardzo łagodnych warunkach, a odpowiednie chinononadtlenki tworzą się już w wyniku utlenienia w warunkach pokojowych tlenem z powietrza. W pierwszym stadium procesu w wyniku rozerwania wiązania H-O powstają stosunkowo trwałe rodniki fenoksylowe, ulegające rekombinacji z powstającymi w układzie reakcyjnym wolnymi rodnikami, np. rodnikami nadtlenowymi ROO i tym samym kończą one łańcuchy kinetyczne. Generację rodników fenoksylowych przyspieszają dodatki metali o zmiennej wartościowości [220-222].



2.3.2. Otrzymywanie pochodnych nadtlenowych w wyniku reakcji substancji organicznych z nadtlenkiem wodoru lub wodoronadtlenkami organicznymi

38

Wśród metod umożliwiających syntezę nadtlenków organicznych istotne miejsce zajmują reakcje różnych związków organicznych z nadtlenkiem wodoru i wodoronadtlenkami organicznymi, gdyż niektóre znalazły zastosowanie przemysłowe. Przebiegają one według mechanizmu rodnikowego, co wymaga wytworzenia w środowisku reakcji rodników nadtlenowych. Odbywa się to przez wprowadzenie do układu dodatkowych czynników, np. soli metali o zmiennej wartościowości. Na przykład cykliczne alkeny reagują z nadtlenkiem wodoru wobec soli chromu, wanadu, manganu żelaza i palladu do odpowiednich wodoronadtlenków oraz nadtlenków [223].

Trzeciorzędowe wodoronadtlenki alkilowe reagują w podobny sposób z węglowodorami posiadającymi uaktywniony, łatwo odszczepialny wodór dając nadtlenki [224-228]:

$$2 R^{1}OOH + R^{2}H \xrightarrow{MX} R^{1}OOR$$
$$-R^{1}OH$$

Reakcja znalazła przemysłowe zastosowanie do otrzymywania nadtlenku dikumylu [229] oraz szeregu jego pochodnych [230,231]:



Reakcja przebiega również bardzo łatwo i z dobrymi wydajnościami z węglowodorami posiadającymi układ allilowy, np. cykloheksenem [232,233]:



W reakcjach wodoronadtlenków tert-alkilowych z olefinami powstają zwykle izomery nadtlenków [234,235]. W podobny sposób można otrzymać nadtlenki dicykloalkilowe z cykloalkenów i wodoronadtlenków cykloalkilowych w obecności soli manganu jako katalizatorów [236]. Innym czynnikiem alkilującym mogą być związki zawierające grupy karbonylowe [237,238], np.



Reakcji utleniania katalizowanej solami metali o zmiennej wartościowości ulegają również fenole przekształcając się do odpowiednich nadtlenków chinonowych. [239-241]. Najczęściej stosowanym katalizatorem jest naftoesan kobaltu [242-245]. Rodniki fenoksylowe można generować również elektrochemicznie w obecności wodoronadtlenku tert-butylu, w wyniku czego powstają odpowiednie pochodne nadtlenowe chinonów [246].

Rodniki nadtlenowe można wytworzyć poprzez wprowadzenie do środowiska reakcji stechiometrycznych ilości czterooctanu ołowiu [247]:

 $R^{1}OOH + R^{2}H + Pb(OCOCH_{3})_{2} \xrightarrow{-Pb(OCOCH_{3})_{2}} R^{1}OOR^{2}$ -2 CH₃OOH

Nadtlenki mogą powstawać z cyklicznych dialkilotrioksydyn poprzez ich termiczny rozpad [248]



oraz z wyniku reakcji 2-metyloazirydiny z wodoronadtlenkami alkilowymi [249]:

we we have an experiment of a press of press of the set of a state of the support of the sector of the set of the sector of the

A reacting to any only include the second in the second in

Wodoronadtlenki alkilowe reagują z diazoalkanami, w wyniku czego powstają mieszane nadtlenki z wydajnościami sięgającymi 80 % [250,251]:

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{C}_6\mathsf{H}_5 - \underbrace{\mathsf{C}}_{-\mathsf{OOH}} & \mathsf{CH}_2\mathsf{N}_2 & \xrightarrow{} \mathsf{C}_6\mathsf{H}_5 - \underbrace{\mathsf{C}}_{-\mathsf{OO}-\mathsf{CH}} \\ \mathsf{CH}_3 & \overset{}{\mathsf{CH}_3} \\ \end{array}$$

Interesującym sposobem otrzymywania substancji nadtlenowych jest reakcja nadtlenku potasu z różnymi czynnikami alkilującymi. Fenole mogą w takiej reakcji dawać nadtlenki chinonów [252], a I- i II-rzędowe halogenki alkilowe [253] oraz siarczany alkilowe [254,255] odpowiednie nadtlenki dialkilowe.



Name of State of Stat

W restrict to the second state of the second s

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Znaczące miejsce wśród metod otrzymywania nadtlenków organicznych zajmuje reakcja wymiany:

 $R^{1}OOZ + R^{2}X \longrightarrow R^{1}OOR^{2} + ZX$

gdzie: R^1 , R^2 = alkil, acyl, aralkil; Z = H, Na lub K; X = Br, Cl, HSO₄ itp.,

ponieważ umożliwia otrzymywanie nadtlenków zarówno symetrycznych ($\mathbb{R}^1 = \mathbb{R}^2$), jak i niesymetrycznych ($\mathbb{R}^1 \neq \mathbb{R}^2$). Jak to wynika ze schematu, w powyższej reakcji uczestniczą pochodne nadtlenowe (\mathbb{R}^1 OOZ), takie jak nadtlenki metaloorganiczne (\mathbb{R}^1 = alkil, Z = Na, K i inne metale) lub wodoronadtlenki organiczne (\mathbb{R}^1 = alkil, Z = H) oraz różne pochodne organiczne (\mathbb{R}^2X) zawierające względnie łatwo wymienialne grupy funkcyjne (X).

Spośród reagentów nadtlenowych (\mathbb{R}^1 OOZ) najczęściej stosowane są wodoronadtlenkowe sole metali alkalicznych (np. sodowe lub potasowe, Z = Na lub K). Związki te są łatwe do otrzymania, gdyż powstają w wyniku reakcji wodoronadtlenków organicznych z zasadami. Reakcja ta jest często wykorzystywana w trakcie syntezy czystych wodoronadtlenków do ich wydzielania z mieszaniny reakcyjnej oraz do oczyszczania. W tym celu wodoronadtlenki są przeprowadzane w postać soli, np. sodowej, a następnie wydzielane przez hydrolizę lub neutralizację. Wodoronadtlenkowe sole metali są znacznie silniejszymi nukleofilami niż odpowiadające im wodoronadtlenki organiczne. Stosowanie wodoronadtlenków związane jest z koniecznością wprowadzania do układu reakcyjnego substancji pomocniczych ułatwiających przebieg reakcji. Takie dodatki mają jednak często niekorzystne uboczne działanie, gdyż mogą promować reakcje uboczne, np. rozpadu powstających nadtlenków.

Pochodne organiczne ($\mathbb{R}^2 X$) to np.: siarczany alkilowe, halogenki alkilowe, halogenki acylowe, ketony itp. Ważne miejsce wśród tych związków zajmują organiczne pochodne halogenkowe, a zwłaszcza bromki.

W większości przypadków proces prowadzony jest w układzie homogenicznym w roztworze w rozpuszczalnikach organicznych.

Reakcję substytucji nukleofilowej można przeprowadzić również w układzie dwufazowym w warunkach katalizy międzyfazowej. To ostatnie rozwiązanie ma szereg zalet takich, jak:

 możliwość przeprowadzenia reakcji w znacznie łagodniejszych warunkach niż w przypadku reakcji prowadzonej bez udziału PTC,

- 42
- ograniczenie czasu kontaktu powstających w procesie produktów z silnymi zasadami nieorganicznymi, co wiąże się ze zmniejszeniem udziału niekorzystnych reakcji ubocznych,
- zwiększenie szybkości reakcji,
- oszczędność drogich bezwodnych rozpuszczalników,
- możliwość przeprowadzenia syntezy z zastosowaniem surowców, dla których trudno jest dobrać odpowiednie rozpuszczalniki.

Zastosowanie katalizy przeniesienia międzyfazowego powoduje podwyższenie selektywności procesu, co wpływa na obniżenie kosztów materiałowych, podwyższenie czystości produktów, obniżenie ilości kłopotliwych odpadów, jak również na obniżenie kosztów inwestycyjnych. Można więc sądzić, że powyższy proces może być podstawą do opracowania technologii wytwarzania nadtlenków organicznych.

Jakkolwiek kataliza międzyfazowa badana jest od lat i znalazła już powszechne zastosowanie w syntezie organicznej [57,256-258], to ilość informacji dotyczących jej zastosowania do otrzymywania nadtlenków organicznych jest niewielka. Pierwsze doniesienia na ten temat zostały opublikowane w 1976 r. w postaci patentu i zawierają bardzo fragmentaryczne informacje o możliwości przeprowadzenia syntezy nadtlenków z wodoronadtlenków alkilowych i halogenków alkilowych w układzie dwufazowym (*faza ciekła - faza ciekła*) wobec różnych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego [58]. Jedną fazę stanowił roztwór wodorotlenku sodu w wodzie, a drugą roztwór wodoronadtlenku alkilowego i halogenku alkilowego w rozpuszczalniku organicznym. Następnie Maillard i współpracownicy opublikowali wyniki badań nad syntezą nadtlenków z wodoronadtlenków i halogenków alkilowych, prowadzoną w analogicznym układzie fazowym [59,60].

Brak było natomiast danych o przebiegu takiej syntezy z wodoronadtlenkowych soli metali. Problemowi temu jest poświęcona niniejsza praca.

W szczególności praca zawiera wyniki badań nad reakcją wymiany prowadzonej w warunkach PTC pomiędzy wodoronadtlenkowymi solami metali alkalicznych oraz:

1) bromkami alkilowymi.

W ramach tych badań wyjaśniłem wpływ szeregu czynników na przebieg reakcji, w tym:

and a second second

```
And the second s
```

- wpływ budowy wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych,
- wpływ budowy bromków alkilowych,
- wpływ katalizatora,
- wpływ środowiska reakcji,
- rolę wodoronadtlenkowych soli tetra-n-butyloamoniowych w procesie PTC jako produktów pośrednich w syntezie,
- teoretyczne aspekty substytucji nukleofilowej $S_N 2$ z udziałem anionów alkilonadtlenowych jako czynników nukleofilowych,
- problemy trwałości powstających w procesie nadtlenków,
- teoretyczne aspekty reakcji rozpadu wiązania nadtlenowego -O-O-,
- wybrane problemy związane z prowadzeniem procesu w dużej skali.
- 2) halogenkami arylowymi.
 - W ramach tych prac wyjaśniłem:
 - wpływ budowy reagentów na przebieg reakcji,
 - przedstawiłem nowe fakty potwierdzające mechanizm reakcji.
- 3) halogenkami acylowymi,

Reakcję prowadzono w układzie dwufazowym (*faza ciekła - faza stala*), gdzie jedną fazę stanowiła stała wodoronadtlenkowa sól metalu, natomiast drugą roztwór halogenku alkilowego w rozpuszczalniku organicznym.

W ramach badań opracowałem metodę analizy substancji nadtlenowych z zastosowaniem wysoko sprawnej chromatografii cieczowej.

Praca referuje wyniki opublikowane wcześniej w czasopismach naukowych:

- 1. Baj S. Polish J. Appl. Chem., 35, 137 (1991)
- 2. Baj S., Polish J. Chem., 67, 1967 (1993)
- 3. Baj S., Dawid M., Polish J. Chem., 67, 1779 (1993)
- 4. Baj S., Dawid M., J. Mol. Struc. TEOCHEM, 306, 67 (1994)
- 5. Baj S., Polish J. Chem., 68, 1559 (1994)
- 6. Baj S., Dawid M., Polish. J. Chem., 68, 1743 (1994)
- 7. Baj S., Frescenius J. Anal. Chem., 350, 159 (1994)
- 8. Baj S., Dawid M., J. Liquid Chrom., 17, 3933 (1994)
- 9. Baj S., Polish. J. Appl. Chem. praca wysłana do redakcji

oraz przedstawione na konferencjach i zjazdach naukowych:

- 1. Baj S., Kulicki Z., Materiały Dorocznego Zjazdu PTCh, Gliwice 1989
- 2. Baj S., ibid.
- 3. Baj S., Materiały Dorocznego Zjazdu PTCh, Kraków 1991

- 4. Baj S., Dawid M., ibid.
- 5. Baj S., Dawid M., Materiały Międzynarodowej Konferencji Chemii Komputerowej, Wrocław 1994

i seminariach naukowych w:

- 1. Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie (11.1991)
- 2. Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (12.1991)
- 3. Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach (09.1991, 06.1994),

a także nie publikowane wcześniej wyniki dotyczące reaktywności wybranych nadtlenków wobec różnych nukleofili w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego, badań mechanizmu reakcji aromatycznej substytucji nukleofilowej z udziałem wodoronadtlenków za pomocą EPR oraz modelowania instalacji do produkcji nadtlenków na większą skalę.

3.1. Proces alkilowania nadtlenków metaloorganicznych za pomocą bromków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego

Opierając się na ogólnych zasadach katalizy przeniesienia międzyfazowego oraz własnych badaniach można zaproponować następujący schemat otrzymywania nadtlenków organicznych z wodoronadtlenkowych soli metali i halogenków alkilowych w obecności soli *oniowych* jako katalizatorów przeniesienia międzyfazowego:



W układzie reakcyjnym występują dwie fazy: faza stała - wodoronadtlenkowa sól metalu alkalicznego, faza ciekla - roztwór halogenku alkilowego w rozpuszczalniku organicznym.

W pierwszym etapie syntezy w wyniku reakcji katalizatora (Q^*X) z wodoronadtlenkową solą metalu (R^1OOM) następuje wymiana anionu, w wyniku czego powstaje para jonowa ($R^1OO^*Q^*$). Następnie para jonowa jest przenoszona do fazy organicznej, gdzie reaguje z halogenkiem alkilowym, w wyniku czego powstaje nadtlenek dialkilowy. W reakcji odtwarza się również katalizator Q^*X .

Szczególnie interesującymi katalizatorami procesu są sole tetraalkiloamoniowe. Są one w miarę tanie i dostępne, mogą więc z powodzeniem być stosowane w syntezie przemysłowej. W trakcie procesu katalizowanego przez takie sole mogą powstawać sole tetraalkiloamoniowe wodoronadtlenków organicznych ($R^1OO^{-+}N(R^3)_4$).

Pierwsze doniesienia o możliwości tworzenia takich soli oraz ich kompleksów z halogenowodorami przedstawił Sokołow i współpracownicy [259-261].

 $R_4^3N^4X^2 + R^{1}OOY \longrightarrow R_4^3N^4R^{1}OO^2 + Y^4X^2 lub [R_4^3N^4R^{1}OO^2 \cdot Y^4X^2]$ gdzie: $R^3 = alkil$. $R^1 = kumyl lub$ *tert* $-butyl; <math>X = OH^2$ lub halogen, Y = Na, K, lub H.

Prace te zawierają tylko wyniki badań nad otrzymywaniem kompleksów halogenkowych tetraalkiloamoniowych z wodoronadtlenkami organicznymi oraz nadtlenkiem wodoru, jak również nad reakcjami ich termicznego rozpadu. Brak było natomiast szczegółowych danych o budowie tych związków oraz o innych ich reakcjach, a zwłaszcza bardzo interesujących z punktu widzenia katalizy przeniesienia międzyfazowego reakcji substytucji nukleofilowej.

Dla zbadania tego problemu otrzymałem szereg takich soli w wyniku reakcji wodoronadtlenku alkilowego ($\mathbb{R}^1 = \text{kumyl}$, *tert*-Bu) z wodorotlenkami tetraalkiloamoniowymi ($\mathbb{R}^3 = n$ -Bu, *n*-Pr, Et) [84]:

 $[R_4^3N^*]OH^+ + R^{1}OOH \longrightarrow [R_4^3N^*]R^{1}OO^- + H_2O$ gdzie: R^1 , $R^3 = alkil$

W wyniku reakcji uzyskiwałem bezbarwne, bardzo higroskopijne, oleiste, niekrystalizujące w temperaturze pokojowej substancje. W temperaturze poniżej -10°C sole występowały w postaci białych kryształów. Strukturę tych soli potwierdziłem metodą ¹H NMR, ¹³C NMR, analizy elementarnej oraz miareczkowania jodometrycznego. Ponadto porównałem widma IR soli z widmami odpowiednich substratów reakcji. Porównanie to wykazało, że uzyskany produkt nie jest mieszaniną wyjściowego wodoronadtlenku i zasady amoniowej. Sole wydzieliłem również z układu reakcyjnego w wyniku ekstrakcji.

Sole poddałem reakcji z bromkami alkilowymi. Stwierdziłem, że głównymi produktami reakcji są odpowiednie nadtlenki dialkilowe (p. 3.1.8).

Mechanizm reakcji syntezy nadtlenków jest nieco inny, gdy katalizatorami są etery koronowe. W pierwszym stadium procesu powstaje kompleks katalizatora z kationem zastosowanego nadtlenku. Kompleks ten migruje do fazy organicznej. Za nim przenosi się również anion alkilonadtlenowy, który w rozpuszczalniku organicznym reaguje z halogenkiem alkilowym.

3.1.1. Kinetyka reakcji

Badany proces jest typowym przykładem procesu przebiegającego w układzie wielofazowym z udziałem reakcji chemicznej. Obliczenie obserwowanej szybkości przemiany wymaga uwzględnienia parametrów decydujących zarówno o szybkości reakcji chemicznej, jak i o transporcie masy. Szczegółowe opisanie procesu przebiegającego z udziałem katalizy międzyfazowej za pomocą równań kinetycznych jest w chwili obecnej niemożliwe ze względu na brak odpowiednich danych. Trudności z ich uzyskaniem wynikają z braku możliwości wyznaczenia odpowiednich stężeń substancji uczestniczących w reakcjach przebiegających zarówno w fazie organicznej, jak i nieorganicznej. Czasami w trakcie badania kinetyki procesu istnieje możliwość stosowania uproszczeń. Na przykład dla układów, w których reakcja przebiegająca w fazie organicznej jest nieporównywalnie wolniejsza od reakcji przebiegającej w fazie nieorganicznej oraz od wymiany masy, proces daje się zwykle łatwo opisać za pomocą równań kinetycznych pseudopierwszego rzędu, gdzie jego szybkość zależy od stężenia regenta znajdującego się w fazie organicznej [57]. W takich przypadkach reakcja przebiegająca w fazie organicznej jest stadium limitującym szybkość procesu.

Można było przypuszczać, że taka sytuacja ma miejsce w badanym procesie. Reakcja wytwarzania tetraalkilooniowych soli wodoronadtlenków organicznych (w przypadku gdy katalizatorami reakcji były sole tetraalkilooniowe, np. wodorosiarczan tetrabutyloamoniowy) oraz kompleksów eterów koronowych z wodoronadtlenkowymi solami metali alkalicznych (w przypadku, gdy katalizatorami były odpowiednie etery koronowe) ma charakter jonowy, a więc jej szybkość jest nieporównywalnie większa od reakcji substytucji. Również szybkość transportu do fazy organicznej powstałych soli bądź kompleksów jest większa od szybkości przebiegającej w fazie organicznej.

Dla poparcia tej tezy wykonałem doświadczenie, w którym mierzyłem kinetykę wytwarzania i transportu soli tetra-n-butyloamoniowej wodoronadtlenku kumylu do warstwy organicznej. W tym celu mieszałem stałą sól sodową wodoronadtlenku kumylu z wodorosiarczanem tetra-n-butyloamoniowym w obecności benzenu jako fazy ciekłej. Następnie oznaczałem metodą wagową ilość soli tetra-n-butyloamoniowej wodoronadtlenku kumylu, która została wyekstrahowana do organicznej warstwy ciekłej. Wyniki przedstawiłem w tablicy 5.

energia en participaren en production de la compactation de section en al actual de la compactation production en al actual de la compactation de la compactatione de la compactation de la compactatione de la compacta

47

Zależność masy tetra-n-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku kumylu wydzielonej z fazy organicznej w trakcie reakcji stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu z wodorosiarczanem tetra-nbutyloamoniowym wobec benzenu jako fazy organicznej *)

Lp	Czas re- akcji	Masa tetra-n-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku kumylu wyeks- trahowana do fazy organicznej
	[min]	[g]
1	0	0
2	5	1.4323
3	10	1.5321
4	30	1.4873
5	60	1.5123
6	90	1.4931

*) Dane niepublikowane

Z danych tych wynika, że stężenie wodoronadtlenkowej soli tetra-n-butyloamoniowej w fazie organicznej stabilizuje się już po 10 minutach, podczas gdy czas reakcji syntezy nadtlenków w badanym procesie wynosił do kilkuset minut.

Warunki, w jakich przebiega proces alkilowania wodoronadtlenków i ich soli według powyższej metody preferują w fazie organicznej reakcję substytucji nukleofilowej S_N2 [262], której szybkość zależy od stężenia zarówno substratu, jak i nukleofila. Tak więc, gdy proces przebiega w obszarze kinetycznym, a stadium limitującym jego szybkość jest reakcja przebiegająca w fazie organicznej, można zapisać, że:

$$\frac{d[\mathbb{R}^2 X]}{d\tau} = -k[\mathbb{Q}^+ \mathbb{R}^1 \mathbb{O}\mathbb{O}^-][\mathbb{R}^2 X]$$
(1)

Jak już wspomniałem, ponieważ szybkość reakcji tworzenia pary jonowej [Q⁺R¹OO⁻] jest znacznie większa od szybkości reakcji substytucji oraz ponieważ udział reakcji ubocznych w początkowym stadium procesu jest niewielki, to dla znacznej części zakresu stężeń substratów można przyjąć, że stężenie [Q⁺R¹OO⁻] w fazie organicznej jest praktycznie stałe. Szybkość reakcji można więc opisać równaniem:

$$\frac{d[R^2X]}{d\tau} = -k_{obs}[R^2X]$$
⁽²⁾

gdzie $k_{obs} = k[Q^+R^1OO^-]$

Tablica 6

Jeżeli konwersję halogenku alkilowego opisze się następującym równaniem:

$$x = 1 - \frac{[R^2 X]}{[R^2 X]_0}$$
(3)

gdzie: x - stopień konwersji, [R²X]₀ - stężenie początkowe oraz [R²X] - chwilowe stężenie halogenku atkilu w czasie reakcji,

to po rozwiązaniu powyższych równań uzyskuje się prostą zależność stopnia konwersji od czasu reakcji:

$$\ln(1-x) = -k_{obs}\tau \tag{4}$$

W tablicy 6 zestawiłem parametry równania 4 wyznaczone dla reakcji soli sodowych wodoronadtlenku kumylu oraz tert-butylu z halogenkami organicznymi prowadzonej w układzie dwufazowym (*faza stala - faza ciekla*) wobec wodorosiarczanu tetrabutyloamoniowego jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Odpowiednie dane uzyskano w wyniku oznaczeń składu mieszanin reakcyjnych w czasie trwania procesu. Przykładowy przebieg procesu alkilowania przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Zależność składu mieszaniny reakcyjnej od czasu reakcji bromku n- butylu (1.150 mmol) i stalej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu (1.150 mmol) wobec wodorosiarczanu tetra-n-butyloamoniowego (0.115 mmol) w n-heksanie (3 cm³). Temperatura reakcji 60°C. Każdy punkt na wykresie jest średnią z trzech niezależnych pomiarów. 1- Bromek n-butylu; 2- nadtlenek n-butylowo-kumylowy; 3- 2-hydroksy-2-fenylopropan; 4- acetofenon *)

Fig.1. Dependence of the composition of reaction products of n-butyl bromies (1.150 mmol) with sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in presence of tetra-n-butylammonium hydrogen sulfate (0.115 mmol) in n-hexane (3 cm³) on the reaction time. Each point is the mean values of three measurements. Temperature of reaction 60°C. 1- n-butyl bromide, 2- n-butyl cumyl peroxide, 3- 2-hydroxy-2-phenylpropane, 4- actetophenone

*) Dane niepublikowane

()
H
HS
HS
1St
T2
0
15
-

temperatura 60°C. b na podstawie pięciu oznaczeń w temperaturach 60, 55, 50, 45 i 40 bane niepublikowane

Parametry równań obliczyłem z zastosowaniem metody regresji liniowej. Można zauważyć, że wyniki pomiarów bardzo dobrze korelują z założonym równaniem, o czym świadczą wysokie wartości współczynników korelacji R (0.982<R<0.999).

Stałe k_{obs} wyznaczone dla reakcji prowadzonych w różnych temperaturach posłużyły do obliczenia zastępczej energii aktywacji E_a (tablica 6). Obliczenia te przeprowadziłem z wykorzystaniem równania Arrheniusa z zastosowaniem regresji liniowej. Wyznaczone wartości zastępczej energii aktywacji wahają się w granicach 57 < E_a < 91 kJ/mol. Wartości współczynników korelacji dla analizowanych równań były znacznie niższe niż poprzednio i zawierały się w granicach 0.747<R<0.954, co z jednej strony związane jest z trudnościami napotykanymi przy wyznaczaniu obserwowanych stałych szybkości procesu (rysunek 2), z drugiej natomiast jest konsekwencją zastosowanych uproszczeń.

Stałe k_{obs} wyznaczone w trakcie niniejszych badań służyły do analizy procesu. Stałe te mogą znaleźć również praktyczne zastosowanie przy projektowaniu instalacji do otrzymywania tą metodą nadtlenków organicznych. W dalszej części pracy zastosowałem je do konstrukcji modelu technologii wytwarzania powyższą metodą odpowiednich nadtlenków organicznych.



- Rys. 2. Zależność obserwowanej stalej szybkości od temperatury reakcji syntezy nadtlenków dialkilowych ze stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu lub wodoronadtlenku tertbutylu (1.150 mmol) z bromkami alkilowymi (1.150 mmol) użytymi w postaci roztworów w n-heksanie (3 cm³) wobec wodorosiarczanu tetra-n-butyloamoniowego (0.115 mmol). 1- Nadtlenek etylowo-kumylowy; 2 - nadtlenek n-propylowo-kumylowy; 3nadtlenek iso-propylowo-kumylowy; 4 - nadtlenek n-butylowo-kumylowy; 5 - nadtlenek nbutylowo-kumylowy; 6 - nadtlenek sec-butylowo-kumylowy; 7 - nadtlenek nbutylowo-tert-butylowy; 8 - nadtlenek iso-butylowo-tert-butylowy; 9 - nadtlenek secbutylowo-tert/butylowy *)
- Fig. 2. Arrenius plot for reaction of synthesis of different dialkyl peroxides from alkyl bromies (1.150 mmol) with sodium alkyl peroxide (1.150 mmol) in presence of tetra-nbutylammonium hydrogen sulfate (0.115 mmol) in n-hexane (3 cm³): 1 - Ethyl cumyl peroxide; 2 - n-propyl cumyl peroxide; 3- iso-propyl cumyl peroxide; 4 - n-butyl cumyl peroxide; 5 - iso-butyl cumyl peroxide; 6 - sec-butyl cumyl peroxide; 7 - n-butyl tertbutyl peroxide; 8 - iso-butyl tert-butyl peroxide; 9 - sec-butyl tert-butyl peroxide

*) Dane nicpublikowane

3.1.2. Wyznaczanie obszaru kinetycznego procesu

W przeprowadzonych uprzednio rozważaniach założyłem, że szybkość transportu wygenerowanego w fazie nieorganicznej anionu wodoronadtlenowego (R¹OO⁻), związanego w postaci pary jonowej z kationem *tetraalkilooniowym* lub w postaci kompleksu z eterem koronowym, do fazy organicznej jest znacznie większa niż szybkość reakcji substytucji. Założenie to jest prawdziwe przy dostatecznie intensywnym mieszaniu układu reakcyjnego. Przy bardzo wolnym mieszaniu szybkość wymiany masy może być porównywalna lub nawet wolniejsza od reakcji substytucji i wówczas przy analizie procesu nie będzie można jej pominąć przy rozpatrywaniu ogólnej szybkości procesu.

Do chwili obecnej opublikowano szereg prac, w których dyskutowano zależność szybkości procesu od szybkości mieszania dla różnych procesów prowadzonych w warunkach katalizy międzyfazowej. Szybkość procesów limitowanych szybkością reakcji przebiegającej w fazie organicznej nie zależy od szybkości mieszania powyżej pewnej wartości granicznej w od-różnieniu od szybkości procesów limitowanych szybkością wymiany masy, która zależy od szybkości mieszania w całym zakresie obrotów mieszadła [263]. Na przykład dla reakcji sub-stytucji 1-chlorooctanu etylu anionem cyjankowym wartość ta wynosi 200 obr./min [264], dla reakcji 4-bromofenolu z bromkiem allilu 400 obr./min [265], a dla reakcji izomeryzacji allilobenzenu 350 obr./min [266]. Wszystkie reakcje były prowadzone w układzie fazowym *ciecz-ciecz*.

W niniejszej pracy przedstawiłem zależność szybkości procesu tworzenia nadtlenków od szybkości obrotów mieszadła na przykładzie procesu alkilowania soli sodowej wodoronadtlenku kumylu bromkiem *n*-butylu wobec wodorosiarczanu tetrabutyloamoniowego jako katalizatora. Bromek *n*-butylu użyłem w postaci roztworu w *n*-heksanie. Wyniki tych doświadczeń przedstawiłem w postaci zależności obserwowanych stałych szybkości procesu k_{obs} od szybkości obrotów mieszadła (rysunek 3). Można zauważyć, że obserwowana stała szybkości reakcji k_{obs} zmienia się bardzo wyraźnie wraz ze wzrostem szybkości obrotów mieszadła w zakresie do 600 obr./min. Powyżej tej wartości dalsze zwiększanie szybkości obrotów mieszadła w zakresie do 600 obr./min. Powyżej tej wartości dalsze zwiększanie szybkości obrotów mieszadła praktycznie nie wpływało na szybkość procesu. Można więc przyjąć, że szybkość procesu zależy wówczas już tylko od szybkości reakcji podstawienia przebiegającej w fazie organicznej. Potwierdzają to również wartości zastępczej energii aktywacji wyznaczone dla badanych reakcji, mieszczące się w granicach od 57 do 91 kJ/mol, typowe dla procesów przebiegających w obszarze kinetycznym (tablica 6). Wyznaczona przeze mnie wartość graniczna szybkości mieszania jest wyraźnie wyższa od podanych w literaturze, co wynika z różnic w układach fazowych oraz być może różnic w budowie aparatury.

W property as they provide a structure in the provide the structure is applied to be applied on the provide the structure of the structure is a structure of the structure of th







Fig. 3. Effect of agitation speed on conversion in the reaction of n-butyl bromide (1.150 mmol) with sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in the presence of tetra-n-butylammonium hydrogen sulfate (0.115 mmol) in *n*-hexane (3 cm³) at 60 °C

*) Dane niepublikowane

0.006

0.005

0.004

0.003

0.002

Kota [5⁻¹]

W dalszych badaniach reakcje prowadziłem przy szybkości mieszania 1200 obr./min.

Wyznaczona wartość graniczna szybkości mieszania jest zależna od zastosowanej aparatury, a więc rodzaju mieszadła, budowy reaktora oraz własności fizycznych reagentów oraz rozpuszczalnika.

3.1.3. Wpływ budowy wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych na przebieg procesu

Wodoronadtlenki organiczne (\mathbb{R}^{1} OOH) mogą względnie łatwo z wodorotlenkami metali alkalicznych tworzyć trwałe sole (\mathbb{R}^{1} OOM; gdzie M = Na, K) [61]. Sole te są znacznie silniejszymi nukleofilami niż odpowiadające im wodoronadtlenki, a więc w badanym procesie będą od nich bardziej reaktywne.

Przebieg procesu tworzenia nadtlenków może zależeć od budowy wodoronadtlenkowych soli metali, a więc od budowy podstawnika R^1 oraz rodzaju metalu M. Badania nad tymi problemami przeprowadziłem na przykładzie reakcji sodowych soli wodoronadtlenków kumylu, *tert*-butylu i α -tetralilu z bromkami butylu o różnej rzędowości. Dobór soli był uwarunkowany następującymi przesłankami:

- 54
- są to typowe substancje modelowe najczęściej stosowane w chemii nadtlenków,
- są substancjami zawierającymi II- i III-rzędowe podstawniki alkilowe i aryloalkilowe,
- otrzymane nadtlenki mają znaczenie przemysłowe,
- wodoronadtlenki tert-butylu i kumylu są łatwo dostępne.

Wybór bromków butylowych wynikał z ich umiarkowanej reaktywności, potencjalnych przemysłowych zastosowań oraz ze względów bezpieczeństwa pracy.

Wpływ podstawnika R¹

Na rysunku 4 zestawiłem krzywe ln(1-x)=k_{obs}*t dla reakcji soli sodowych wodoronadtlenków *tert*-butylu i kumylu w reakcjach z bromkami butylowymi.



Rys. 4. Przebieg reakcji tworzenia nadtlenków organicznych z soli sodowej wodoronadtlenku tert-butylu lub soli sodowej wodoronadtlenku kumylu (1.150 mmol) oraz bromków butylowych (1.150 mmol) w postaci roztworów w n-heksanie (3 cm³) wobec wodorosiarczanu tetrabutyloamoniowego (0.115 mmol). Temperatura reakcji wynosiła 60°C. Na wykresie odpowiednie proste odpowiadają reakcjom: 1- bromku n-butylu, 2- bromku izo-butylu i 3- bromku sec-butylu z solą sodową wodoronadtlenku tert-butylu oraz 4bromku n-butylu, 5- bromku izo-butylu, 6- bromku sec-butylu z solą sodową wodoronadtlenku kumylu

Fig. 4. Reaction course of butyl bromides (1.150 mmol) with sodium *tert*-butyl peroxide and sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in the presence of tetra-*n*-butylammonium hydrogen sulfate (0.115 mmol) in *n*-hexane (3 cm³) at 60 °C. 1-*n*-Butyl bromide, 2- *iso*-butyl bromide and 3- *sec*-butyl bromide with sodium *tert*-butyl peroxide and 4- *n*-Butyl bromide, 5- *iso*-butyl bromide, 6- *sec*-butyl bromide with sodium cumyl peroxide

*) Dane niepublikowane

Krzywe te należy analizować parami (1-4), (2-5) i (3-6), gdyż zestawiłem w ten sposób wyniki badań reakcji różnych izomerów bromków butylowych z solami sodowymi wodoronadtlenków *tert*-butylu i kumylu. Z danych tych wynika, że szybkość tworzenia nadtlenków butylowo-*tert*-butylowych dla wszystkich zastosowanych bromków butylowych jest wyższa niż odpowiednich nadtlenków butylowo-kumylowych, jakkolwiek różnice te są niewielkie. Procesu przebiegającego z udziałem soli sodowej wodoronadtlenku α -tetralilu nie udało się zrealizować ze względu na ich małą trwałość w warunkach reakcji, chociaż udało się metodą HPLC zaobserwować powstawanie nietrwałego produktu, który mógł być odpowiednim nadtlenkiem.

Różnice w szybkościach tworzenia poszczególnych nadtlenków mogą wynikać z:

- różnic w nukleofilowościach anionów alkilonadtlenowych (R¹OO⁻) uczestniczących w procesie,
- różnic w solwatacji stanu przejściowego reakcji substytucji przebiegajacej w fazie organicznej,
- różnic we współczynnikach podziału pary jonowej [R¹OO⁻⁺Q] pomiędzy fazę nieorganiczną i organiczną.

Badaniami nad nukleofilowością różnych anionów wodoronadtlenkowych zajmował się Richardson [267-269]. Wyniki tych prac wykazują podobną kolejność w szeregu nukleofilowości ułożonym na podstawie zasadowości odpowiednich anionów. Różnice i w tym przypadku są niewielkie.

Wpływ budowy podstawników alkilowych w anionach wodoronadtlenowych próbowałem wyjaśnić z zastosowaniem półempirycznych metod chemii kwantowej [270] na podstawie oceny wyliczonych barier energetycznych reakcji S_N2 modelowych anionów alkilonadtlenowych z chlorkiem metylu (tablica 13 str. 79). Szerszą dyskusję na ten temat przedstawiłem w p. 3.1.8. Obliczenia te w zasadzie dotyczą reakcji prowadzonych w fazie gazowej i nie uwzględniają efektów solwatacyjnych. Reakcja S_N2 w dramatyczny niejednokrotnie sposób zależy od wpływów środowiska, w tym od rodzaju rozpuszczalnika. Z uwagi na to, że znaczną część badań prowadziłem w niepolarnych rozpuszczalnikach, można założyć, iż wpływ solwatacyjny jest dla analizowanych anionów podobny. W uproszczeniu można więc na podstawie wyników obliczeń estymować względną reaktywość badanych anionów.

Dane zawarte w tablicy 13 wskazują, że wpływ budowy podstawników alkilowych anionów nadtlenowych na ich reaktywność w analizowanej reakcji jest niewielki. Różnica barier energetycznych dla reakcji anionu metylonadtlenowego i kumylonadtlenowego wynosi około 12 kJ/mol. Reaktywność ta zmienia się w następującym szeregu:

$CH_3OO^- > (CH_3)_3COO^- > C_6H_5(CH_3)_2COO^-$

co jest zgodne z danymi uzyskanymi eksperymentalnie.

Brak jest natomiast danych na temat efektów solwatacyjnych w badanym procesie, jak również na temat podziału pary jonowej [R'OO-+Q] pomiędzy fazę organiczną i nieorganiczną.

W tablicy 7 zestawiłem uzyskane przeze mnie oraz dostępne w literaturze dane na temat przebiegu procesu alkilowania niektórych wodoronadtlenków i ich soli bromkami n-butylu i npentylu. Wydajności procesów otrzymywania odpowiednich nadtlenków rosną ze wzrostem rzędowości zastosowanego wodoronadtlenku.

	_					
Lit.	[59]	[18]	[65]	[81]	[59]	[59]
Wydaj- ność	70	16	80	800	60	66
Produkt	r-C4H,00 - n-C5H11	1-C4H900 - n-C4H9	<i>I</i> -C4H,00 - <i>n</i> -C,H ₁₁	CeH5C(CH3):00- n-C;H1	<i>m</i> -C ₅ H ₁₁ 00 <i>m</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₃ (CH ₃) ₃ C(00- n-C ₅ H ₁₁ Br)CH ₃
Katali -zator	PEG	TBAS	PEG	TBAS	PEG	PEG
Wodoronadtlenek lub jego sól	1-C4H9OOH	I-C,H,OONa	C,H,C(CH ₃) ₂ OOH	CeH,C(CH ₃) ₂ 00Na	n-C ₃ H ₁₁ OOH	CH ₁ (CH ₂) ₃ C(00H)CH ₃
Halogenek alkilowy	n-C.H.ı.Br	n-C,H9Br	<i>m</i> -C _s H _{tt} Br	n-C4HaBr	<i>m</i> -C _s H ₁₁ Br	n-C ₅ H ₁₁ Br
Lp.	1	61	m	4	s	9

TBAS - wodorosiarczan tetra-n-butyloamoniowy polictylenowy, glikol PEG -

5

Tablica[†]

Ë.

Wydaj-

Produkt

Katali

Wodoronadtlenek lub

Synteza nadtlenków organicznych z wodoronadtlenków i ich soli oraz halogenków alkilowych w warunkach katalizy międzyfazowej

Obserwowane różnice w wydajnościach reakcji otrzymywania wynikają raczej z różnych trwałości substancji nadtlenowych występujących w układzie reakcyjnym niż wpływu podstawników alkilowych (\mathbb{R}^1). Pochodne I- i II-rzędowe łatwiej rozkładają się do trwalszych produktów (alkoholi i ketonów) w wyniku homolitycznego rozerwania wiązania -O-O- oraz β eliminacji [366].

Wpływ kationu metalu M

Rysunek 5 ilustruje wpływ kationu soli na przebieg procesu. Test przeprowadziłem na przykładzie reakcji soli sodowej (prosta 1) lub potasowej (prosta 2) wodoronadtlenku kumylu z bromkiem *n*-butylu użytym w postaci roztworu w *n*-heksanie wobec wodorosiarczanu tetra*n*-butyloamoniowego jako katalizatora PTC. Reakcja, w której zastosowano sól potasową wodoronadtlenku kumylu, przebiega szybciej w porównaniu z reakcją soli sodowej. Można więc wnioskować, że sole potasowe są aktywniejszymi reagentami niż sole sodowe. Należy jednak pamiętać, że preparatyka soli potasowych jest znacznie trudniejsza niż sodowych, co w znacznym stopniu ogranicza ich praktyczne zastosowanie.



Rys. 5. Przebieg reakcji tworzenia nadtlenku n-butylowo-kumylowego z soli potasowej wodoronadtlenku kumylu (1) lub soli sodowej wodoronadtlenku kumylu (2) (1.150 mmol) oraz bromku n-butylu (1.150 mmol) wobec wodorosiarczanu tetra-n-butyloamoniowego (0.115 mmol) w n-heksanie (3 cm3). Temperatura reakcji 60°C. 3- Krzywa dla reakcji wodoronadtlenku kumylu (1.150 mmol) z bromkiem n-butylu (1.150 mmol) wobec 60% wodnego roztworu wodorotlenku sodu (1.150 mmol) i wodorosiarczanu tetra-nbutyloamoniowego *)

Fig. 5. Comparison of the reactivity of potassium cumyl peroxide (1) and sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) (2) with n-butyl bromide (1.150 mmol) in the presence of tetra-n-butylammonium hydrogen sulfate (0.115 mmol) in n-hexane (3 cm³) at 60 °C. 3- Plot for the reaction of cumyl peroxide (1.150 mmol) with n-butyl bromide (1.150 mmol) in the presence of NaOH (1.150 mmol) and tetra-n-butylammonium hydrogen sulfate (0.115 mmol)

Na rysunku 5 przedstawiłem również dane dotyczące procesu tworzenia nadtlenku *n*butylowo-kumylowego z wodoronadtlenku kumylu i bromku *n*-butylu użytych w postaci roztworu w *n*-heksanie wobec 60% wodnego roztworu wodorotlenku sodu oraz z zastosowaniem wodorosiarczanu tetrabutyloamoniowego jako katalizatora (krzywa 3). Wynika z nich, że odpowiednie procesy alkilowania prowadzone z zastosowaniem wodoronadtlenków alkilowych przebiegają wolniej, a ich selektywność jest niższa.

3.1.4. Wpływ budowy bromków alkilowych na przebieg procesu

Drugim obok wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych reagentem w badanym procesie jest czynnik alkilujący. W niniejszej pracy w roli czynników alkilujących stosowałem bromki alkilowe.

Wpływ budowy podstawników alkilowych w zastosowanych bromkach alkilowych na przebieg reakcji ilustruje rysunek 6:



- Rys. 6. Przebieg reakcji wybranych bromków alkilowych z solą sodową wodoronadtlenku kumylu wobec wodorosiarczanu tetra-n-butyloamoniowego. 1- Bromek etylu; 2- bromek n-butylu; 3- bromek n-propylu; 4- bromek izo-propylu; 5- bromek izo-butylu; 6- bromek sec-butylu; 7- bromek alilu; 8- bromek benzylu. Temperatura reakcji 60 °C *)
- Fig. 6. Reaction course of different alkyl bromides (1.150 mmol) with sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in the presence of tetra-n-butylammonium hydrogen sulfate (0.115mmol) in n-hexane (3 cm³) at 60 °C. 1- Ethyl bromide; 2- n-propyl bromide; 3- n- butyl bromide; 4- iso-propyl bromide; 5- iso-butyl bromide 6- sec-butyl bromide; 7- allyl bromide; 8- benzyl bromide

*) Dane niepublikowane

*) Dane niepublikowane

Tablica 8

Reaktywność badanych bromków zmienia się w następującej kolejności:

Bz > Allil > Et > n-Pr > n-Bu > izo-Pr > izo-Bu > sec-Bu

i jest typowa dla substytucji nukleofilowej S_N2 (w przypadku bromków benzylu i allilu reakcja przebiega prawdopodobnie według mechanizmu mieszanego). Należy zaznaczyć, że bromek *tert*-butylu w tych warunkach praktycznie nie reagował. Wydajności reakcji syntezy powyż-szych nadtlenków przedstawiłem w tablicy 8. Z danych tych jak i z danych zamieszczonych w tablicy 7 wynika typowy dla reakcji S_N2 wpływ rzędowości na szybkość procesu.



Counting on the Country of American States of the Country of the C

The Read Street Street Street Street

Lp.	Reakcja	Produkt	Wyznaczone metody HPLC wydajności trwania	na podstawie od zależności i od czasu reakcji	Wyznaczone n masy wydziel duktów ⁶ zale dajności od cz reak	la podstawie onych pro- izności wy- zasu trwania cji
			Czas trwania reakcji [min]	Wydajność [%]	Czas trwania reakcji [min]	Wydajność [%]
-	EtBr + CAHeC(CHa)>00Na	CAHSC(CH1),00Et	120	16	180	78
	n-PrBr + C. H. C/CH-)-00Na	CAHC(CH1)200(n-Pr)	120	06	240	81
1 (*	izo-PrBr + CcHcC(CH2)>00Na	C.H. C(CH1),00(izo-Pr)	120	86	240	68
4	n-BuBr + CcH. C(CH1),00Na	C6H-C(CH-)>00(n-Bu)	120	00	300	81
~	izo-BuBr + CeHeC(CH3),00Na	C6H5C(CH1)200(izo-Bu)	120	85	360	78
9	sec-BuBr + CAHCC(CH2) 700Na	C6H5C(CH3)200(sec-Bu)	120	80	360	68
~	AllilBr + C, H, C(CH ₃) ₂ 00Na	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OO Allil	120	76	360	54
00	BzBr + CAHsC(CH1),00Na	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOBz	120	83	300	65
6	n-BuBr + f-BuOONa	t-Bu00(n-Bu)	120	91	360	80
10	izo-BuBr + t-BuOONa	(-BuOO(iso-Bu)	120	000	360	76
11	sec-BuBr + r-BuOONa	1-BuOO(sec-Bu)	120	82	360	72

*) Dane niepublikowane

3.1.5. Wpływ katalizatora na przebieg procesu

W ramach niniejszych badań testowano dwie grupy katalizatorów przeniesienia międzyfazowego:

- czwartorzędowe sole oniowe,
- etery koronowe.

Badania prowadziłem na przykładzie reakcji stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu z bromkiem *n*-butylu wobec różnych, typowych katalizatorów PTC z grupy soli tetraalkiloamoniowych, soli tetraalkilofosfoniowych oraz eterów koronowych. W szczególności zastosowałem następujące katalizatory: chlorki tetra-*n*-butyloamoniowy i benzylo-trietyloamoniowy, chlorek tetra-*n*-butylofosfoniowy oraz 15-crown-5 i 18-crown-6.

Bromek n-butylu stosowałem w postaci roztworu w benzenie. Wyniki przedstawiłem na rysunku 7.



Rys. 7. Przebieg reakcji tworzenia nadtlenku n-butylowo-kumylowego z bromku n-butylu (1.150 mmol) i soli sodowej wodoronadtlenku kumylu (1.150 mmol) wobec (0.115 mmol): chlorku 1- tetra-n-butyamoniowego; 2- chlorku trietylobenzyloamoniowego, 3chlorku tetra-n-butylofosfoniowego; 4- 15-crown-5; 5- 18-crown-6. Temperatura reakcji 60 °C*)

- Fig. 7. Effects of the catalysts (0.115 mmol) on conversion in the reaction of n-butyl bromide (1.150 mmol) with sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in n-hexane (3 cm³) at 60 °C in the presence of: 1- tetra-n-butyammonium chloride; 2- triethylbenzylammonium chloride, 3- tetra-n-butylphosphonium chloride; 4- 15-crown-5; 5-18-crown-6
- *) Dane nicpublikowane

Z rysunku 7 wynika, że proces otrzymywania nadtlenku przebiega szybciej wobec soli oniowych niż wobec eterów koronowych. Z grupy soli oniowych korzystniej jest stosować sole tetra-n-butyloamoniowe. Wśród eterów koronowych najaktywniejszy w badanej reakcji jest 15-crown-5, co wiąże się z jego największą zdolnością przenoszenia kationu sodu do fazy organicznej. Aktywność katalityczna badanych eterów zmienia się następująco:

5-crown-5>18-crown-6,

co jest zgodne z danymi o aktywności tego typu układów w innych reakcjach [57].

Aktywność katalityczna czwartorzędowych soli *oniowych* zależy od rodzaju występującego w nich anionu. Na rysunku 8 przedstawiłem Dane doświadczeń, których celem było zbadanie, jak ta zależność przedstawia się w badanym procesie.



- Rys. 8.. Wpływ anionu soli tetra-n-butyloamoniowej (0.115 mmol) na przebieg procesu otrzymywania nadtlenku n-butylowo-kumylowego z bromku n-butylu (1.150 mmol) i soli sodowej wodoronadtlenku kumylu (1.150 mmol) w n-heksanie (3 cm³). Temperatura reakcji 60 °C. 1- Wodorosiarczan tetra-n-butyloamoniowy; 2- bromek tetra-nbutyloamoniowy; 3- chlorek tetra-n-butyloamoniowy *)
- Fig. 8, Effect of the anion in tetraalkylammonium salt on conversion in the reaction of n-butyl bromide (1.150 mmol) with sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in the presence of tetra-n-butylammonium salt (0.115 mmol) in n-hexane (3 cm³) at 60 °C 1- tetra-n-butylammonium hydrogen sulfate; 2- tetra-n-butylammonium bromide; 3- tetra-n-butylammonium chloride
- *) Dane niepublikowane

Badania prowadziłem na przykładzie reakcji stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu z bromkiem *n*-butylu w postaci roztworu w benzenie. Jako katalizatory stosowałem odpowiednio wodorosiarczan, chlorek i bromek tetra-*n*-butyloamoniowy. Jak można zauważyć, różnice

w aktywnościach katalitycznych badanych soli są niewielkie. Wynika to z faktu, że w środowisku reakcji zawsze w przewadze są jony bromkowe i po ustaleniu równowagi katalizator będzie występował w postaci bromku. Nie mniej aktywność badanych katalizatorów zmienia się następująco:

HSO4-> Br > Cl-

Można zauważyć, że aktywność katalityczna badanych soli jest odwrotnie proporcjonalna do zdolności asocjacyjnej anionu do kationu amoniowego, a uzyskany szereg jest zgodny z danymi dotyczącymi innych reakcji [57].

Wpływ ilości katalizatora na przebieg procesu badano na przykładzie stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu z bromkiem *n*-butylu w postaci roztworu w benzenie wobec wodorosiarczanu tetra-*n*-butyloamoniowego. Prace prowadzono w zakresie stężeń katalizatora od 3 do 12%. Na rysunku 9 przedstawiłem krzywą zależności k_{obs} od ilości katalizatora. Wyniki te pozwalają sądzić, że w badanym zakresie stężeń katalizatora szybkość procesu zależy od jego ilości i jest to zależność wprost proporcjonalna.



RyJ. 9. Wpływ ilości katalizatora na przebieg prowadzonego w układzie dwufazowym procesu alkilowania stalej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu (1.150 mmola) bromkiem nbutylu (1.150 mmola) użytego w postaci roztworu w n-heksanie (3 cm³) wobec wodorosiarczanu tetra-n-butyloamoniowego. Temperatura 60 °C *)

Fig. 9. Effects of the amounts of the catalyst on conversion in the reaction of *n*-butylbromide (1.150 mmol) with sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in the presence of tetra-*n*-butylammonium hydrogen sulfate in *n*-hexane (3 cm³) at 60 °C

*) Dane niepublikowane

3.1.6. Wpływ rozpuszczalnika na przebieg procesu

Przebieg procesów prowadzonych w warunkach katalizy międzyfazowej w bardzo dużym stopniu zależy od rodzaju użytego organicznego rozpuszczalnika. W niniejszej pracy problem ten badałem na przykładzie reakcji stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu z bromkiem *n*-butylu użytym w postaci roztworu w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym. Katalizatorem przeniesienia międzyfazowego był wodorosiarczan tetra-*n*-butyloamoniowy. Jako rozpuszczalniki organiczne użyto *n*-heksan, benzen, toluen i chlorobenzen. Wyniki przedstawiłem na rysunku 10:



- Rys. 10. Przebieg reakcji alkilowania soli sodowej wodoronadtlenku kumylu (1.150 mmol) z bromkiem n-butylowym (1.150 mmol) wobec wodorosiarczanu tetra-nbutyloamoniowego (0.115 mmol). Reakcje prowadzono z zastosowaniem: 1n-heksanu, 2- benzenu, 3- toluenu, 4- chlorobenzenu jako rozpuszczalnika (3 cm³). Temperatura reakcji 60 °C. *)
- Fig. 10. Effects of solvents on conversion in the reaction of *n*-butylbromide (1.150 mmol) with sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in the presence of tetra-*n*-butylammonium hydrogen sulfate (0.115 mmol) at 60 °C in (3 cm³): 1 hexane; 2- benzene; 3- toluene; 4- chlorobenzene

*) Dane niepublikowane

Jak to można zauważyć, najwyższa szybkość procesu przy równocześnie najwyższej konwersji występuje w przypadku użycia chlorobenzenu - związku o najwyższej polarności spośród użytych do badań rozpuszczalników. Szybkość procesu w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika zmieniała się w następującym porządku:

chlorobenzen >> toluen ≅ benzen >> n-heksan

Jak wynika z uzyskanych danych, szybkość procesu prowadzonego z zastosowaniem rozpuszczalników aromatycznych jest znacznie wyższa niż z zastosowaniem n-heksanu. Wynika to z możliwości tworzenia przez rozpuszczalniki organiczne kompleksów przeniesienia ładunków (CT) z kationami. Takie kompleksy mogą być łatwiej przenoszone do fazy organicznej. W grupie rozpuszczalników aromatycznych widoczny jest również wpływ polarności fazy organicznej na szybkość reakcji. Reakcja w bardziej polarnym chlorobenzenie przebiega szybciej niż w benzenie i toluenie. Jest to zgodne z ogólnie znanymi faktami odnoszącymi się do reakcji substytucji przebiegającej w warunkach PTC [57].

3.1.7. Wpływ wody na przebieg procesu

Sole metali alkalicznych wodoronadtlenków organicznych są bardzo higroskopijnymi substancjami. Otrzymywane konwencjonalnymi metodami w wyniku reakcji wodoronadtlenków organicznych i odpowiednich wodorotlenków powstają w postaci uwodnionej i zawierają około 40% wody. Bezwodne formy tych substancji udaje się jedynie otrzymać w wyniku reakcji wodoronadtlenków organicznych z odpowiednimi amidkami [271]. Interesujące w tym świetle było zbadanie wpływu wody zawartej w soli na przebieg badanego procesu. W tym celu otrzymałem bezwodną sól sodową wodoronadtlenku kumylu, z której następnie uzyskiwałem formy uwodnione przez dodanie odpowiedniej ilości wody. Otrzymane preparaty zastosowałem do badań reakcji z bromkiem *n*-butylu użytym w postaci roztworu w *n*-heksanie. Wyniki pomiarów przedstawiłem na rysunku 11. Jak można zauważyć, szybkość badanych reakcji praktycznie nie zależy od zawartości wody w badanej soli.

And a control of the local division of the

" I'm anno 1000 an a trigol C sight to the second



- Rys. 11. Przebieg reakcji tworzenia nadtlenku n-butylowo-kumylowego ze stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu (1.150 mmol) i bromku n-butylu (1.150 mmol) użytego w postaci roztworu w n-heksanie (3 cm³), wobec wodorosiarczanu tetra-nbutyloamoniowego (0.115 mmol). 1- Reakcja bez dodatku wody. Krzywe 2-4 odpowiadają reakcjom prowadzonym wobec 2- 10 %, 2- 20 %, 3- 30 % i 4- 40 % wody. Temperatura 60 °C *)
- Fig. 11. Effects of the volume ratio S (%) of water to sodium cumyl peroxide on the conversion for reaction of *n*-butyl bromide (1.150 mmol) with sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in presence of tetra-*n*-butylammonium hydrogen sulfate (0.115 mmol) in *n*-hexane (3 cm³) at 60 °C. S= 1 - 0; 2 - 10; 3 - 30 4 - 40

*) Dane niepublikowane

3.1.8. Rola tetraalkiloamoniowych soli wodoronadtlenków organicznych w procesie

W badanym procesie otrzymywania nadtlenków organicznych z wodoronadtlenkowych soli sodowych i potasowych oraz halogenków organicznych wobec czwartorzędowych soli alkiloamoniowych jako katalizatorów uczestniczą czwartorzędowe sole alkiloamoniowe wodoronadtlenków organicznych $(R^1OO^{-+}N(R^3)_4; R^1=kumyl, tert-butyl; R^3=etyl, n-propyl i n-butyl)$. O otrzymywaniu tych soli pisałem już wcześniej.

Interesującym było zbadanie reakcji tak otrzymanych soli z różnymi bromkami alkilowymi R^2Br . Dla wyjaśnienia tego problemu przeprowadziłem takie reakcje z wybranymi bromkami alkilowymi ($R^2 = Et$, *n*-Pr, *izo*-Pr, *n*-Bu, *sec*-Bu, *izo*-Bu).

 $R_{A}^{3}N^{+}R^{1}OO^{-} + R^{2}Br \longrightarrow R^{1}OOR^{2} + R_{A}^{3}N^{+}Br^{-}$

Zbadałem również wpływ temperatury na przebieg reakcji. Dokonałem tego na przykładzie reakcji *tetra*-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku kumylu z bromkiem n-butylu. Wyniki przedstawiłem na rysunku 12. Próby prowadziłem w zakresie temperatur od -20 do

60 °C, stosując toluen jako rozpuszczalnik. Stwierdziłem, że głównym produktem reakcji był nadtlenek *n*-butylowo-kumylowy. Zauważyłem, że w wyższych temperaturach powstający nadtlenek ulega rozkładowi do produktów następczych.





Fig. 12. The reactions courses of tetra-butylammonium cumyl peroxide with n-butyl bromide at temperature l = -20, 2 = 20, 3 - 40 and C = 60 °C

Wśród tych produktów znalazłem metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej dimetylofenylokarbinol oraz acetofenon, których obecność pozwala przypuszczać, że powstający nadtlenek ulega termicznemu rozpadowi według znanych reakcji [13]. Ilość tych produktów maleje z obniżaniem temperatury reakcji.

Na rysunku 13 porównałem wyniki badań reakcji tetra-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku kumylu oraz tetra-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku *tert*-butylu z bromkiem *n*butylu.

Z danych tych wynika, że anion *tert*-butylonadtlenowy jest bardziej reaktywny niż anion kumylonadtlenowy, chociaż różnica ta jest niewielka. Potwierdza to moje wcześniejsze doświadczenia uzyskane w wyniku badań nad wpływem budowy anionu wodoronadtlenowego na przebieg procesu otrzymywania nadtlenków organicznych z wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych i bromków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowe-

metali alkalicznych i bromków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego oraz teoretyczne studium o reaktywności anionów alkilonadtlenowych, w którym na podstawie bariery energetycznej reakcji (*intristic barier*) porównałem reaktywność anionów kumylonadtlenowego, *tert*-butylonadtlenowego i metylonadtlenowego w reakcji z chlorkiem metylu (tablica 13).

Równocześnie można zauważyć, że reakcja z udziałem anionu tert-butylonadtlenowego przebiega z niższą wydajnością niż odpowiednia reakcja, w której zastosowano anion kumylonadtlenowy. Wynika to z niższej trwałości tetra-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku tertbutylu w porównaniu z tetra-butyloamoniową solą wodoronadtlenku kumylu, co zauważył wcześniej Sokołow i współpracownicy [259-261].

W celu rozszerzenia zakresu badań na inne pochodne alkilowe przeprowadziłem odpowiednie reakcje z udziałem bromków etylu, n-propylu, *izo*-propylu, n-butylu, *sec*-butylu oraz *izo*-butylu. Reakcje prowadziłem w temperaturze 0°C. Wyniki tych badań przedstawiłem w tablicy 9.



Rys. 13. Przebieg reakcji tetra-n-butyloamoniowej soli wodoronadtlenków alkilowych z bromkiem n-butylu. 1- tetra-n-butyloamoniowa sól wodoronadtlenku *tert*-butylu, 2- tetra-nbutyloamoniowa sól wodoronadtlenku kumylu [85]. Temperatura reakcji 20 °C

Fig. 13. The reactions courses of *n*-butyl bromide with tetra-butylammonium *tert*-butyl peroxide (1) and tetra-butylammonium cumyl peroxide (2). Temperature 20 °C
Tablica 9

organicznych (1.96 mol) z tetra-n-butyloamoniowymi solarni wodoronadtlenków [85] (2.36 10⁻³ alkilowych bromk 7 Reakcie wych w wyni sakcji O OC. I dialkilov Temp Cm3). toluenie (10 metry Synteza niesyn 10⁻³ mol) w to M

Lp.	Reakcja	Produkt	wydaynose wyznu stawie analizy pri HPLC	iczona na pod- oduktu metodą	Wydajność wyliczo masy wydzielonyc	na na podstawie h nadtlen-ków ^b
			Czas reakcji fmin]	Wydajność [%]	Czas reakcji fminl	Wydajność [%]
-	EtBr + C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OO ⁺ N(n-Bu) ₄	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOEt	01	74.11	180	78.3
2	n -PrBr + $C_6H_5C(CH_3)_200^{-4}N(n$ -Bu),4	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OO(<i>n</i> -Pr)	120	90.09 73.43 10.03	240	81.4
m	/ze-PrBr + C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OO ⁻⁺ N(n-Bu) ₄	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OO(120-Pr)	120 10 30	88.65 65.17 77.21	240	68.6
-	$n-BuBr + C_6H_5C(CH_3)_2OO^{-\frac{1}{2}}N(n-Bu)_4$	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OO(n-Bu)	120 10 30	88.21 69.31 79.07	300	81.4
*	Lav-BuBr + C6H5C(CH3)200" ⁺ N(n-Bu)4	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OO(ia0-Bu)	120 10 30	89.31 63.89 74.52	360	78.3
9	sec-BuBr + C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OO ⁺ N(n-Bu) ₄	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OO(sec-Bu)	120 10 30	87.5. 56.8 69.8	360	68.2
2	n-BuBr + I-BuOO ^{-*} N(n-Bu)4	r-BuOO(#-Bu)	120 10 30	83.73 73.52 81.92 86.82	360	74.7

70

Z uzyskanych danych wynika, że reaktywność zastosowanych bromków alkilowych w badanej reakcji zmienia się następująco:

i jest typowa dla substytucji nukleofilowej S_N2. Różnice reaktywności poszczególnych bromków alkilowych można tłumaczyć efektami sterycznymi.

W celu określenia, jaki wpływ na przebieg procesu ma budowa kationu alkiloamoniowego w zastosowanej soli, badałem reakcje bromku n-butylu z solami wodoronadtlenku kumylu oraz wodorotlenkiem tetra-etylamoniowym (TEACP), tetra-propyloamoniowym (TPACP) oraz tetra-butylamoniowym (TBACP). Wyniki doświadczeń przedstawiłem na rysunku 14.



Rys. 14. Przebiegi reakcji tetra-alkiloamoniowych soli wodoronadtlenku kumylu z bromkiem n-butylu. Krzywe odpowiadają reakcjom odpowiednio: 1- tetra-etyloamoniowej; 2- tetra-npropyloamoniowej i 3- tetra-n-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku kumylu. Reakcję prowadziłem w toluenie. Temperatura reakcji wynosiła 20 °C [85]

Fig. 14. The reaction courses of *n*-butyl bromide with tetra-ethylammonium (1), tetra-*n*-propylammonium (2) and tetra-*n*-butylammonium cumyl hydroperoxide (3) at 20 °C

Z rysunku wynika, że reaktywność użytych soli w badanej reakcji zmienia się następująco:

TBACP > TPACP > TEACP

Tę różnicę w reaktywnościach można tłumaczyć w dwóch kategoriach: niespecyficznej solwatacji stanu przejściowego reakcji tworzenia nadtlenku oraz elektrostatycznymi oddziaływa-

niami typu anion-kation pomiędzy R^1OO^- i $(R^3)_4N^+$ występującymi w solach. Stan przejściowy, w którym występują bardziej lipofilowe tetrabutyoamoniowe kationy, będzie lepiej solwatowany niż odpowiednie układy zawierające kationy tetrapropylo- i tetraetyloamoniowe.

W celu określenia, jak wielkość podstawników alkilowych w kationie tetraalkiloamoniowym może wpływać na to elektrostatyczne oddziaływanie typu anion-kation, obliczyłem struktury modelowych cząsteczek soli. Obliczenia prowadziłem metodą PM3 [272], zawartą w pakiecie programów metod półempirycznych chemii kwantowej MOPAC v 6.0 [273]. Modelami były sole zawierające anion metylonadtlenowy i kation tetra-etyloamoniowy, tetrapropyloamoniowy oraz tetra-n-butyloamoniowy. Zastosowanie anionu metylonadtlenowego wynikało z ograniczeń systemu stosowanego do obliczeń. Jak to zauważyłem wcześniej, wpływ podstawnika alkilowego na reaktywość anionów nadtlenowych jest stosunkowo niewielki, toteż wprowadzone uproszczenie nie powinno znacząco wpływać na wyniki, a uzyskane w ten sposób wnioski mogą dotyczyć również soli zawierających anion kumylowo-nadtlenowy i *tert*-butylowo-nadtlenowy.

W tablicy 10 zestawiłem wyliczone odległości terminalnych atomów tlenu anionu alkilonadtlenowego od atomu azotu kationu amoniowego oraz ładunek elektrostatyczny na odpowiednich atomach.

Tablica 10

Sól	Odległość po- między atomami NO	Ładunek elektrostatyczny [j ES]		
	[A]	N	0	
(C ₂ H ₅)₄N ⁺ ⁻ OOCH ₃	3.123	+0.6645	-0.6377	
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₄ N ⁺ ⁻ OOCH ₃	3.136	+0.6843	-0.6379	
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ N+OOCH ₃	3.719	+0.6520	-0.6212	

Odległości między skrajnym atomem tlenu anionu metylonadtlenowego i atomem azotu kationu tetraalkiloamoniowego oraz ładunki elektrostatyczne na odpowiednich atomach wyliczone metodą PM3 [85]

Przykładowy model cząsteczki uzyskany w wyniku obliczeń przedstawia rysunek 15.

A new part of the second part of the second balance and the second part of the second par



Rys. 15. Model cząsteczki tetrapropyloamoniowej soli wodoronadtlenku metylu uzyskany w wyniku obliczeń przeprowadzonych z zastosowaniem metody PM3 [84]

Fig. 15. Structure of tetra-n-propylammonium methyl peroxide calculated by semiempirical PM3 method

Z danych tych wynika, że ze wzrostem wielkości podstawników alkilowych w kationie amoniowym wzrasta odległość N^+ - O⁻, co powinno objawić się zmniejszeniem oddziaływań anion kation. Tłumaczy to najwyższą katalityczną aktywność tetra-butyloamoniowych soli w badanym procesie.

3.1.9. Studium teoretyczne reakcji S_N2 z udziałem anionów alkilonadtlenowych jako nukleofili i halogenków alkilowych

W pierwszym etapie procesu otrzymywania nadtlenków organicznych z wodoronadtlenkowych soli metali i halogenków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego powstaje para jonowa $R^1OO^{-+}Q$:

$$R^{1}OOM + X^{+}Q = R^{1}OO^{-+}Q + M^{+}X^{-}$$

Występujący w parze jonowej anion alkilonadtlenowy jest stosunkowo słabo związany z kationem, a siła tego wiązania jest zależna od wielkości Q (tablica 10). Wpływa to na jego znaczną labilność, a co za tym idzie, reaktywność. Anion R^1OO^- jest słabo solwatowany, zwłaszcza przez niepolarne rozpuszczalniki. Można więc przyjąć, że w układzie reakcyjnym

występuje bardzo reaktywny, nieosłonięty anion, który reaguje z cząsteczką halogenku alkilowego według mechanizmu $S_N 2$.

74

Mechanizm reakcji substytucji nukleofilowej S_N2 jest dobrze zbadany. Podstawowe prace eksperymantalne w tym zakresie zapoczątkował Ingold i współpracownicy [262]. Reakcja jest również przedmiotem szerokich studiów teoretycznych, zwłaszcza z zastosowaniem metod obliczeniowych chemii kwantowej [274-279]. Prace te przyczyniły się do lepszego poznania mechanizmu reakcji na poziomie molekularnym oraz bariery energetycznej reakcji jako parametru przydatnego do szacowania energii aktywacji reakcji [280-285]. Badania dotyczą reakcji prowadzonych w fazie gazowej, dla izolowanych cząstek, a ich wyniki odnoszone są do badań reakcji prowadzonych w roztworze w niepolarnych rozpuszczalnikach.

Bardzo interesującym polem do badań substytucji nukleofilowej są reakcje z udziałem anionów nadtlenowych. Związane jest to ze szczególnym charakterem tych układów jako nukleofili, np. z ciągle jeszcze niedostatecznie wyjaśnionym zjawiskiem znanym po nazwą efektu α. Istniejące z tego zakresu prace dotyczyły układów kilkuatomowych, dlatego sądziłem, że interesujące będzie ich rozszerzenie na układy większe, o rozmiarach cząstek spotykanych w praktyce laboratoryjnej. W szczególności chodziło mi o obliczenie krzywych minimalnej energii ścieżki reakcji, obliczenie barier energetycznych, jak również wyznaczenie geometrii układów w punktach stacjonarnych. Pozwoli to na pogłębienie wiedzy o przebiegu reakcji. Dane dyskutowane w niniejszym opracowaniu pochodzą z naszych wcześniejszych prac, które zapoczątkowały większy cykl badań kontynuowanych obecnie.

Wśród obliczeniowych metod chemii kwantowej najlepsze wyniki dają metody ab initio. Jednakże ich stosowanie ogranicza się do prostych kilkuatomowych układów modelowych. Dla większych cząstek często stosuje się metody półempiryczne, a zwłaszcza metody zawarte w pakietach AMPAC i MOPAC. Pakiety te zawierają metodę MINDO/3, MNDO, AM1 i PM3.

3.1.9.1. Wybór metody obliczeniowej

W celu wyboru metody obliczeniowej, która w najlepszy sposób opisywałaby przebieg reakcji tworzenia nadtlenków organicznych i zależności między strukturą badanych reagentów a ich reaktywnością, przeprowadziłem obliczenia ścieżek reakcji tworzenia nadtlenków organicznych w reakcji [286]:

 CH_3OO^- + $R^2CI \longrightarrow CH_3OOR^2$ + $C\Gamma$

gdzie: $R^2 = Me$, Et, *n*-Pr, *izo*-Pr, *n*-Bu, *sec*-Bu, *izo*-Bu, *tert*-Bu

za pomocą trzech metod półempirycznych: MNDO, AM1, PM3, zawartych w pakiecie MOPAC wersja 6.0. Kształt krzywych minimalnej energii potencjalnej (MERP) otrzymany dla badanych reakcji w wyniku zastosowania poszczególnych metod jest podobny i zgodny z wynikami obliczeń ścieżek reakcji S_N2 przeprowadzonych metodą *ab initio* dla prostych układów modelowych. Różnice pomiędzy stosowanymi do obliczeń metodami przejawiają się w wartościach ciepeł tworzenia stacjonarnych punktów na krzywej MERP, jak i w wartościach barier energetycznych reakcji ΔH_0 , ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 . W tablicy 11 zestawiłem wartości barier energetycznych ΔH_2 , które mogą służyć do szacowania energii aktywacji oraz określania względnych reaktywności reagentów w badanych reakcjach. Na podstawie danych zawartych w tablicy 11 uszeregowałem badane halogenki alkilowe w następujące szeregi:

- **MNDO:** $CH_3Cl > C_2H_3Cl > n-C_3H_7Cl > n-C_4H_9Cl > izo-C_4H_9Cl > izo-C_3H_7Cl > sec-C_4H_9Cl > tert-C_4H_9Cl$
- AM1: $CH_3Cl > C_2H_5Cl > n-C_3H_7Cl > izo-C_4H_9Cl > n-C_4H_9Cl > izo-C_3H_7Cl > sec-C_4H_9Cl > tert-C_4H_9Cl$
- **PM3:** $CH_3Cl > C_2H_5Cl > izo-C_4H_9Cl > n-C_3H_7Cl > n-C_4H_9Cl > izo-C_3H_7Cl > sec-C_4H_9Cl > tert-C_4H_9Cl$

Tablica 11

Porównanie barier energetycznych reakcji anionu metylonadtlenowego z różnymi halogenkami alkilowymi wyliczonych metodami MNDO, AM1 i PM3 [268]

Reakcja	∆H _{2MNDO}	ΔH ₂ AM1	ΔH ₂ PM3
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
CH300- + CH3Cl	53.07	21.20	25.69
$CH_{3}OO^{-} + C_{2}H_{5}CI$	76.32	40.87	66.38
CH300 ⁻ + n-C3H7Cl	83.53	42.38	77.37
CH300- + 120-C3H7Cl	107.48	64.55	85.37
$CH_{3}OO^{-} + n - C_{4}H_{9}Cl$	89.32	61.44	76.17
CH300- + 120-C4H9Cl	89.70	59.23	69.13
CH300- + sec-C4H9Cl	113.68	68.20	88.97
CH300- + tert-C4H9Cl	149.56	105.00	109.46
CH ₃ OO ⁻ + CH ₂ =CHCH ₂ Cl	68.93	62.37	62.12
$CH_3OO^- + C_6H_5CH_2CI$	67.76	47.78	51.62
$CH_{3}OO^{-} + C_{6}H_{5}C(CH_{3})_{2}Cl$	122.50	85.94	97.46

Szereg reaktywności chlorków alkilowych uzyskany w wyniku obliczeń przeprowadzonych z zastosowaniem metody MNDO zgadza się z uzyskanymi przeze mnie danymi eksperymentalnymi, pomimo iż uważa się, że w przypadku metody MNDO otrzymane wartości barier energetycznych ΔH_2 są zawyżone. Reaktywność substratu maleje ze wzrostem jego rzędowo-

ści oraz rozmiarów. Odpowiednie szeregi uzyskane w wyniku obliczeń za pomocą metod AM1 i PM3 są zaburzone dla pierwszorzędowych izomerów *n*- i *izo*-butylu, jak również dla *n*-propylu. Wartości barier energetycznych ΔH_2 dla chlorku *n*-propylu, *n*-butylu i *izo*-butylu są bardzo zbliżone i niewielkie różnice efektów sterycznych są kompensowane przez efekt indukcyjny stabilizujący stan przejściowy. Zjawisko to jest związane najprawdopodobniej z wprowadzeniem do metod AM1 i PM3 dodatkowej funkcji opisującej oddziaływanie orbitali atomowych, zwanej core repulson function (CRF), która redukuje zjawisko zawyżania energii wskutek oddziaływań międzyatomowych na dużych odległościach, obserwowane w niektórych przypadkach, w których zastosowano metodę MNDO.

Różnice pomiędzy metodami zaobserwowałem również w przypadku obliczania energii stabilizacji punktów stacjonarnych na krzywej MERP odpowiadających kompleksom CD (charge-dipol complex). Wartości energii wyliczone metodą MNDO są najmniejsze i wahają się w granicach -34.3 - 23.0 kJ/mol w zależności od zastosowanego substratu i są znacznie mniejsze od energii wyliczonych metodami AM1 i PM3. Można to tłumaczyć znaną tendencją metody MNDO do przeceniania oddziaływań międzyatomowych. Również struktury komplek-sów CD uzyskane w wyniku zastosowania poszczególnych metodą są wyraźnie różne. W cząsteczce kompleksu CD uzyskanego w wyniku obliczeń metodą PM3 widoczne są oddziaływa-nia pomiędzy wszystkimi atomami reagentów.

Podsumowując można stwierdzić, że testowane metody półempiryczne: MNDO, AM1 i PM3 prawidłowo opisują przebieg reakcji S_N2 i mogą służyć do badań relacji pomiędzy strukturą i reaktywnością reagentów w badanym procesie. Dane uzyskiwane tą metodą są przydatne jedynie do szacunkowego określania względnej reaktywności poszczególnych związków w danym typie reakcji.

Najlepsze wyniki w tym zakresie dawała metoda MNDO, ponieważ uzyskane wyniki prawidłowo oddawały szeregi reaktywności.

3.1.9.2. Dyskusja mechanizmu reakcji anionów alkilonadilenowych z halogenkami alkilowymi

Badania nad wpływem budowy anionu nadtlenowego jako nukleofila i halogenku alklilowego jako reagenta przeprowadziłem dla reakcji przebiegającej bez udziału rozpuszczalnika według konwencjonalnego mechanizmu:



a oceny reaktywności substratów dokonałem na podstawie wielkości bariery energetycznej (*intrinsic barier*). Ponieważ ten typ podejścia do problemu nie uwzględnia efektów solwata-

cyjnych, uzyskane wyniki mogą służyć tylko do szacowania względnych reaktywności badanych układów.

Przeprowadziłem badania szeregu reakcji, w których nukleofilami były aniony wodronadtlenkowe R¹OO⁻ (R¹=Me, tert-Bu, kumyl), a reagentami halogenki alkilowe R²X (R²= Me, Et, n-Pr, n-Bu, izo-Bu, sec-Bu, tert-Bu, allil, benzyl, kumyl; X= F, Cl, Br, J). Dla tak wybranych układów reakcyjnych liczyłem ścieżki reakcji, w których współrzędną była odległość pomiędzy terminalnym atomem tlenu nukleofila a centrum ataku nukleofilowego oraz odległość między centrum ataku a nukleofagiem.

Rysunek 16 przedstawia typową krzywą MERP uzyskaną dla reakcji anionu wodoronadtlenku metylu z chlorkiem metylu. Punkt 1 na krzywej MERP odpowiada strukturze powstałej w wyniku elektrostatycznych oddziaływań między cząsteczką anionu wodoronadtlenku metylu i chlorku metylu (*charge-dipol complex*) [287,288].





Fig. 16. Minimum Energy Reaction Pathway for S_N^2 reaction CH₃OO⁻ + CH₃Cl calculated with MNDO method. Reaction Coordinate is defined as $r_C = r_{C-Cl} - r_{C-O}$

Budowa CD kompleksu została przedstawiona na rysunku 17. Elektrostatyczny charakter oddziaływań w tym kompleksie mogą potwierdzić odległości między terminalnym atomem tlenu w cząsteczce nukleofila i atakowanym atomem węgla. Wynoszą one, w zależności od rodzaju reagentów, od 3.2 do 4.0 A i są za duże, by nastąpiło nakładanie orbitali i utworzenie

wiązania. Powstanie kompleksu CD wiąże się z obniżeniem energii układu o 20 - 33 kJ/mol, co pozwala przypuszczać, że kompleksy te są stosunkowo trwałe.



- Rys. 17. Model cząsteczki kompleksu CD po stronie substratów dla reakcji CH₃OO⁻ + CH₃Cl → CH₃OOCH₃ + Cl⁻ [270]

Dalsze wzajemne zbliżanie cząstek reagentów powoduje wzrost energii układu aż do wystąpienia maksimum (punkt 2 na krzywej MERP), odpowiadającego utworzeniu się stanu przejściowego TS o trygonalnobipiramidalnej strukturze (rysunek 18):



Rys. 18. Model stanu przejściowego (TS) CH₃OO⁻ + CH₃Cl ----> CH₃OOCH₃ + Cl⁻ [270]

Fig. 18. The transition state structure for (TS) $CH_3OO^- + CH_3CI \longrightarrow CH_3OOCH_3 + CI^$ reaction optimized by MNDO method Oddalanie się nukleofuga od centrum reakcji prowadzi do utworzenia nadtlenku organicznego jako produktu reakcji. Kolejne minimum (punkt 3) na krzywej MERP odpowiada kompleksowi CD powstającemu wskutek elektrostatycznych oddziaływań między cząsteczką nadtlenku a anionem halogenku (rysunek 19). Wielkość bariery energetycznej ΔH_2 jest odpowiednikiem energii aktywacji reakcji.



- Rys. 19. Model cząsteczki kompleksu CD po stronie produktów dla reakcji CH₃OO⁻+ CH₃Cl → CH₃OOCH₃ + Cl⁻ [270]

Wpływ budowy halogenku alkilu na przebieg reakcji S_N2

W celu określenia wpływu budowy halogenku alkilu na przebieg reakcji wykonano obliczenia ścieżek reakcji, w których nukleofilem był anion wodoronadtlenku metylu, natomiast cząsteczkami atakowanymi różne chlorki alkilowe R_2Cl , gdzie $R_2 = Me$, Et, n-Pr, izo-Pr, n-Bu, izo-Bu, sec-Bu, allil, benzyl i kumyl. Uzyskane z wyniku obliczeń krzywe MERP mają podobny przebieg jak na rysunku 16. W tablicy 12 zestawiono wielkości barier energetycznych ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 , ΔH_4 .

Tablica 12

Obliczone wartości bariery energetycznej dla reakcji S_N2 anionu metylonadtlenowego z chlorkami alkilowymi [270]

Reakcja	ΔH ₁ [kJ/mol]	ΔH ₂ [kJ/mol]	ΔH ₃ [kJ/mol]	ΔH, [kJ/mol]
CH ₃ OO ⁻ + CH ₃ Cl	-30.05	53.07	-214.90	17.21
$CH_3OO^- + C_2H_5Cl$	-28.73	76.32	-235.90	18.52
$CH_3OO^- + n - C_3H_7CI$	-29.48	83.52	-236.83	25.15
$CH_3OO^- + izo-C_3H_7Cl$	-27.43	107.48	-257.36	13.96
$CH_{3}OO^{-} + n - C_{4}H_{9}Cl$	-25.42	89.32	-251.35	19.29
$CH_3OO^- + izo-C_4H_9Cl$	-24.71	89.70	-252.62	19.81
$CH_3OO^- + sec - C_4H_9Cl$	-24.62	113.68	-272.95	19.50
$CH_3OO^- + tert - C_4H_9Cl$	-26.56	149.77	-295.33	14.45
$CH_3OO^- + CH_2 = CHCH_2CI$	-26.10	68.92	-229.00	17.81
$CH_3OO^- + C_6H_3CH_2Cl$	-24.62	67.76	-232.61	22.37
$CH_3OO^- + C_6H_3C(CH_3)_2Cl$	-34.06	122.50	-271.57	17.00

Z porównania wielkości ΔH_2 dla poszczególnych ścieżek reakcji wynika, że reaktywność badanych chlorków alkilowych zmniejsza się w następującym porządku:

Me > Et > n-Pr > n-Bu > izo-Bu > izo-Pr > sec-Bu >> tert-Bu

Jest on zgodny z uzyskanymi wcześniej wynikami eksperymentalnymi oraz typowy dla SN2.

Zmiany wielkości bariery energetycznej wynikają przede wszystkim z destabilizacji stanu przejściowego spowodowanej względami sterycznymi. Analiza budowy stanu przejściowego dla badanych reakcji wykazała, że centralny atom węgla jest obdarzony dużym ładunkiem dodatnim. Efekt stabilizacyjny związany z obecnością elektronodonorowych grup alkilowych jest tłumiony przez destabilizacyjny efekt steryczny. W przypadku dużej liczby podstawników przy centrum ataku nukleofilowego zawada przestrzenna jest tak duża, że utrudnia efektywne nakładanie się orbitali i utworzenie trójcentrowego wiązania. Tak więc wraz ze wzrostem rzędowości centralnego atomu węgla w cząsteczce halogenku alkilowego występuje zjawisko zmniejszenia jego reaktywności. Można to zilustrować porównując wielkości barier energetycznych dla odpowiednich reakcji izomerów chlorku butylu:

n-Butyl	63.84 kJ/mol
izo-Butyl	65.00 kJ/mol
sec-Butyl	91.15 kJ/mol
tert-Butyl	150.28 kJ/mol

W powyższym zestawieniu widoczny jest dramatyczny wzrost bariery ΔH_2 dla III - rzędowego halogenku. Można stąd domniemywać, że dla reakcji syntezy nadtlenków z udziałem tych reagentów bardziej prawdopodobny będzie mechanizm S_N1. Oddziaływania atomów w stanie przejściowym w przypadku mechanizmu S_N2 zdominowane są przez nakładanie orbitali tworzących trójcentrowe wiązanie Nu-C-L. Natomiast w reakcji przebiegającej według mechanizmu S_N1 powstaje solwatowany karbokation związany z nukleofilem i nukleofagiem oddziaływaniami kulombowskimi, których zakres oddziaływań jest znacznie większy niż zakres niezbędny do nakładania orbitali. Występujący w reakcji z udziałem chlorku *tert*-butylu stan przejściowy charakteryzuje się znacznie większą odległością między centrum ataku nukleofilowego a nukleofugiem w stosunku do innych izomerów chlorku butylu:

n-Butyl	2.030 A	
izo-Butyl	2.158 A	
sec-Butyl	2.279 A	
tert-Butyl	2.559 A	

Tak duży wzrost odległości świadczy o tym, że utworzenie trójcentrowego wiązania typowego dla stanu przejściowego mechanizmu S_N2 jest utrudnione, a większe znaczenie w tworzeniu się stanu przejściowego dla tej reakcji mają oddziaływania kulombowskie, co zwiększa prawdopodobieństwo utworzenia S_NI - like structure.

Interesującą grupą substancji są związki, w których centralny atakowany atom węgla sąsiaduje z grupami zawierającymi wiązania π . Substancje te są szczególnie reaktywne w reakcji substytucji nukleofilowej. Uważa się, że substancje te reagują według mechanizmu mieszanego.

W celu zbadania wpływu podstawników zawierających wiązania π na przebieg reakcji substytucji nukleofilowej S_N2 przeprowadzono obliczenia ścieżek reakcji, w których nukleofil CH₃OO⁻ atakował chlorki allilu, benzylu i kumylu. Dla tego rodzaju układów otrzymano typowe dla reakcji S_N2 profile krzywych MERP. Zaobserwowano jednak różnicę w budowie kompleksu CD dla reakcji CH₃OO⁻ z Cl-CH₂-CH=CH₂ (rysunek 20).



Rys. 20. Model cząsteczki kompleksu CD po stronie substratów dla reakcji CH₃OO⁻ + CH₂=CHCH₂Cl → CH₃OOCH₂CH=CH₂ + Cl⁻ [270]

Fig. 20. The CD complex structure for CH₃OO⁻ + CH₂=CHCH₂Cl -CH₃OOCH₂CH=CH₂ + Cl⁻ reaction optimized by MNDO method

Terminalny atom tlenu w cząsteczce nukleofila nie leży tak jak w innych przypadkach na linii wiązania C-C w cząsteczce elektrofila, ale znajduje się naprzeciwko środkowego atomu węgla w chlorku allilu i jest ustawiony tak, że jego odległości od węgli C1 i C3 są prawie jednakowe. Taka budowa kompleksu CD potwierdza znany fakt, że atak nukleofilowy na pochodne allilowe może następować alternatywnie do węgla C1 lub C3. Wielkość energii aktywacji dla tej reakcji wynosi 68.92 kJ/mol i jest o 12.56 kJ/mol mniejsza od wartości ΔH_2 reakcji, w której elektrofilem jest równoważny pod względem liczby atomów węgla chlorek *n*propylu. Większa reaktywność chlorku allilu wiąże się z faktem, że stan przejściowy stabilizowany jest dodatkowo przez nakładanie się orbitali π wiązania trójcentrowego z orbitalami wiązania L-C-Nu [289]. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku reakcji z udziałem chlorku benzylu. Bariera aktywacji jest stosunkowo nieduża, a orientacja pierścienia w stanie przejściowym (rysunek 21) jest taka, że umożliwia nakładanie się orbitali trójcentrowego wiązania L-C-Nu ze zdelokalizowanymi orbitalami pierścienia benzenowego.



Znaczne obniżenie reaktywności chlorku kumylu ($\Delta H_2 = 122.49$ kJ/mol) w stosunku do chlorku benzylu potwierdza wcześniejsze wnioski o decydującej roli względów sterycznych na stabilność stanu przejściowego, a tym samym na szybkość reakcji S_N2 dla badanego typu reagentów.

Uzyskane wyniki dobrze korelują ze znanymi informacjami o wpływie podstawników alkilowych na przebieg reakcji substytucji nukleofilowej S_N2. Są one również zgodne z uzyskanymi przeze mnie wynikami badań nad syntezą wybranych nadtlenków organicznych. Wpływ budowy nukleofila na przebieg reakcji

Rozważania nad wpływem odczynnika nukleofilowego na przebieg reakcji syntezy nadtlenków organicznych według mechanizmu S_N2 przeprowadzono na przykładzie anionu wodoronadtlenków metylu, tert-butylu i kumylu. Wodoronadtlenek metylu jest bowiem przykładem najprostszego wodoronadtlenku alkilowego, zaś wodoronadtlenki tert-butylu i kumylu są najczęściej stosowane w praktyce laboratoryjnej i przemysłowej. Chodziło mi o określenie, na

Fig. 21. The transition state structure for reaction CH₃OO⁻ + C₆H₅CH₂Cl ----CH₃OOCH₂C₆H₅ + Cl⁻ optimized by MNDO method

ile wyniki obliczeń uzyskane dla prostych układów modelowych mogą znaleźć odniesienie do układów bardziej złożonych ale o większym znaczeniu praktycznym.

W celu określenia względnych reaktywności tych układów wyliczono odpowiednie bariery energetyczne ΔH_2 w reakcjach z chlorkiem metylu. Wyniki przedstawiono w tablicy 13. Uzyskane bariery energetyczne są zbliżone, co pozwala sądzić, że z niewielkim błędem dane uzyskane dla reakcji anionu wodoronadtlenku metylu mogą być odnoszone do reakcji innych anionów wodoronadtlenowych.

Tablica 13

Wyliczone bariery energetyczne reakcji $S_N 2$ chlorku metylu z różnymi organicznymi anionami nadtlenowymi [270]

Bariera energetyczna reakcji ∆H [kJ/mol]
53.07
65.53

Na podstawie oceny wielkości barier energetycznych reaktywność badanych anionów zmienia się następująco:

$CH_{3}OO^{-} > (CH_{3})_{3}COO^{-} > C_{6}H_{5}C(CH_{3})_{2}OO^{-}$

Z drugiej strony przeanalizowano wartości energii orbitali HOMO dla badanych nukleofili:

CH300-	-1.30787 eV
CH3)3COO-	-1.49054 eV

C6H5C(CH3)2OO- -1.78204 eV

Zgodnie z teorią FMO [290] oddziaływanie pomiędzy orbitalami HOMO nukleofila i LUMO reagenta ma duży wpływ na reakcje o charakterze jonowym. Wyższa energia HOMO obniża barierę energetyczną reakcji. Różnice energii HOMO dla badanych anionów są niewielkie i pozwala to przypuszczać, że różnice w reaktywnościach będą również nieznaczne. Powyższy szereg uzyskany na podstawie porównania wartości ΔH_2 jest niezgodny z danymi eksperymentalnymi opublikowanymi przez Richardsona [267-269], co między innymi może wynikać z ogólnie znanej tendencji metody MNDO do przeceniania efektów sterycznych. Należy również pamiętać, że dane eksperymentalne pochodzą z badań reakcji przebiegających w roztworach, co ma zasadniczy wpływ na powstałe różnice.

3.1.10. Wybrane problemy reakcji rozkładu nadtlenków organicznych w aspekcie selektywności procesu

Nadtlenki organiczne są bardzo reaktywną grupą związków chemicznych. Ta wzmożona reaktywność wynika z obecności w ich strukturze wiązania O - O.

Istnieje kilka kierunków reakcji, według których mogą reagować nadtlenki organiczne. Te, w których uczestniczy tylko wiązanie nadtlenowe, przedstawia poniższy schemat:



Jak widać, moga to być reakcje jednoczasteczkowe, prowadzące do homolitycznego rozpadu wiązania nadtlenowego na rodniki alkoksylowe lub rozpadu heterolitycznego, w którym produktami sa odpowiedni kation i anion. Jak dotad nie ma udokumentowanych doniesień literaturowych dotyczacych jednocząsteczkowego rozpadu heterolitycznego, chociaż reakcja taka jest postulowana w niektórych pracach [291-293]. Reakcje rozpadu jednocząsteczkowego mogą być promowane za pomocą różnych związków, np. soli metali o zmiennej wartościowości, silnych zasad [7]. Inną grupę stanowią reakcje dwucząsteczkowe, w których wiązanie nadtlenowe jest atakowane przez różne aktywne cząstki. W tej grupie interesujące są reakcje podstawienia nukleofilowego na atomie tlenu wiązania nadtlenowego. "Elektrofilowe" własności atomu tlenu w cząsteczkach nadtlenków wynikają z względnie dużego niedoboru elektronów orbitali py atomu tlenu obnižającego energię orbitalu molekularnego wiązania nadtlenowego σ* a nie z oddziaływań typu kulombowskiego, gdyż obydwa atomy tlenu obdarzone są ładunkami ujemnymi. Tak więc reakcje, w których nadtlenki organiczne występują jako elektrofile, będą sterowane w większym stopniu nakładaniem się orbitali niż ładunkiem [294,295]. Nukleofilami mogą być zarówno cząsteczki obdarzone ładunkiem ujemnym (CN-, SCN-, Br-, Cl-, OH-), jak i cząsteczki obojętne, posiadające wolne pary elektronowe (olefiny, enaminy, pochodne alkilolitowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe aminy oraz pochodne siarki) [296-302]. Dla tego typu układów ciągle jeszcze nierozstrzygniętym pytaniem pozostaje, czy po-

czątkowy etap reakcji przebiega według klasycznego mechanizmu S_N2, czy według mechanizmu SET, w którym przeniesieniu do atomu tlenu ulega jeden elektron nukleofila [303].

Nu: + $R_1OOR_2 \rightarrow Nu^+ - OR_1 + RO_2$ $---- Nu^{+} + R_1 O + R_2 O^{-}$

Problem ten jest trudny do jednoznacznego rozstrzygnięcia, tym bardziej, że produkty obydwu reakcji są najczęściej takie same. Badania eksperymentalne, przeprowadzone z użyciem całego zestawu odczynników nukleofilowych, nie zdołały rozstrzygnąć o mechanizmie podstawienia na atomach tlenu w związkach nadtlenowych, chociaż w ostatnich pracach W. Adam dla większości badanych układów postuluje mechanizm $S_N 2$ [304].

Zagadnienie to jest jeszcze ciągle niedostatecznie wyjaśnione. Badania przedstawione w ninieszej pracy zapoczątkowują cykl szerszych studiów, zarówno toeretycznych, jak i eksperymantalnych, które są kontynuowane w chwili obecnej.

Należy również wspomnieć o reakcjach nadtlenków organicznych, w których uczestniczą atomy wodoru znajdujące się przy węglu sąsiadującym z wiązaniem nadtlenowym, tzw. reakcji β -eliminacji [366]. Reakcje te przebiegają w obecności silnych zasad. W badanym procesie występuje szereg układów, mogących reagować według takiej reakcji. Są to np. nadtlenki kumylowo-etylowy, *n*-propylowy, *n*-butylowy itp. Jednakże wydaje się, że w warunkach badanego procesu udział tych reakcji jest niewielki. Stąd też w niniejszym opracowaniu ich nie dyskutuję.

W badanym przeze mnie procesie organiczne związki nadtlenowe występują zarówno jako substraty, jak i produkty. Są to odpowiednio wodoronadtlenki organiczne (R¹OOH) lub ich sole (R¹OOM) oraz niesymetryczne nadtlenki dialkilowe (R¹OOR²). Substancje te w układzie reakcyjnym mogły ulegać niepożądanym reakcjom ubocznym, powodując tym samym obniżenie selektywności procesu. Jak to już stwierdziłem poprzednio, w produktach procesu znalazłem odpowiedni alkohol i keton (rysunek 22).



- Rys. 22. Przebieg reakcji otrzymywania nadtlenku n-butylowo-kumylowego z n-bromku butylu (1.150 mmol) użytego w postaci roztworu w n-heksanie (3 cm³) i stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu (1.150 mmol) wobec wodorosiarczanu tetra-n-butyloamoniowego (0.115 mmol). Temperatura reakcji 60°C. Każdy punkt na wykresie jest średnią z trzech niezależnych pomiarów. 3- 2-hydroxy-2-fenylopropan; 4- acetofenon *)
- Fig. 22. Dependence of the composition of reaction products of *n*-butyl bromies (1.150 mmol) with sodium cumyl peroxide (1.150 mmol) in presence of tetra-*n*-butylammonium hydrogen sulfate (0.115 mmol) in *n*-hexane (3 cm³) on the reaction time. Each point is the mean values of three measurements. Temperature of reaction 60°C. 3- 2-hydroxy-2-phenylpropane, 4- actetophenone

*) Dane niepublikowane

Wodronadtlenkowe sole metali są dobrze zbadane i, jak wiadomo, w warunkach, w jakich prowadziłem syntezy, praktycznie nie ulegają rozkładowi. Natomiast większość otrzymywanych nadtlenków nie była jeszcze opisana. Stąd interesujące było stwierdzenie, jak zachowują się one w warunkach reakcji.

Na tym etapie badań interesowały mnie dwa problemy:

- · rozpad otrzymywanych nadtlenków w temperaturze, w jakiej prowadzono syntezę,
- rozpad nadtlenków pod wpływem środowiska reakcji.

Test nad termiczną stabilnością otrzymywanych nadtlenków przeprowadziłem dla nadtlenków *n*-butylowo, *n*-propylowo-i etylowo-kumylowego. Reakcje prowadziłem w temperaturach 50, 60 i 70 °C w atmosferze argonu. Do badań stosowałem roztwory badanych nadtlenków w *n*-heksanie. Przebieg reakcji kontrolowałem z zastosowaniem wysoko sprawnej

chromatografii cieczowej (RP HPLC). Wyniki badań wpływu temperatury na przebieg reakcji rozpadu nadtlenku n-butylowo-kumylowego przedstawiłem w tablicy 14.

Tablica 14

Wpływ temperatury na reakcję homolitycznego rozpadu nadtlenku n-butylowo-kumylowego w temperaturach 50 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C i 70 $^{\circ}$ C *)

Lp.	Czas reakcji	Stężenie nadtlenku n-butylowo-kumylowego w mieszaninie real [mol/l]				
	[min]	Temperatura 50 °C	Temperatura 60 °C	Temperatura 70 °C		
1	0	0.177	0.178	0.167		
2	30	0.173	0.175	0.162		
3	60	0.170	0.171	0.158		
4	90	0.168	0,165	0.153		
5	120	0.163	0.161	0.148		
6	150	0.162	0.158	0.146		
7	180	0.158	0.155	0.139		

*) Dane niepublikowane

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że badane nadtlenki dialkilowe są w miarę stabilne w badanym zakresie temperatur. Szybkość ich rozpadu nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem temperatury reakcji. W tablicy 15 porównałem przebiegi reakcji rozpadu nadtlenków n-butylowo, n-propylowo- i etylowo-kumylowego. Można zauważyć wpływ podstawnika alkilowego na przebieg reakcji, chociaż jest on niewielki. Ta niewielka różnica w trwałościach badanych nadtlenków wynika z niewielkiej różnicy ich budowy. Niemniej podatność badanych nadtlenków na termiczny rozpad można uszeregować następująco:

n-butylowo-kumylowy > n-propylowo-kumylowy > etylowo-kumylowy

Lp.	Czas reakcji	Stężenie nadtlenku w mieszaninie reakcyjnej [mol/l]			
	[min]	Etylowo- kumylowego	<i>n</i> -Propylowo- kumylowego	<i>n</i> -Butylowo- kumylowego	
1	0	0.194	0.188	0.167	
2	30	0.185	0.183	0.162	
3	60	0.177	0.178	0.158	
4	90	0.176	0.174	0.153	
5	120	0.174	0.170	0.148	
6	150	0.167	0.163	0.146	
7	180	0.165	0.159	0.139	

Przebieg reakcji termicznego rozpadu nadtlenków etylowo-kumylowego, n-propylowo-kumylowego i n-

*) Dane niepublikowane

butylowo-kumylowego w temperaturze 70 °C *)

Wyniki testu potwierdzają znany pogląd, że stabilność termiczna nadtlenków rośnie ze wzrostem podstawników alkilowych połączonych z tlenami nadtlenowymi [9], w przypadku badanych nadtlenków różnica ta jest niewielka.

Proces otrzymywania nadtlenków z halogenków alkilowych i wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych przebiega w obecności silnie nukleofilowych reagentów. Interesujące było więc zbadanie, jak takie reagenty wpływają na powstające nadtlenki. W tym celu przeprowadziłem szereg testów, w których badałem reakcje wybranego nadtlenku z różnymi odczynnikami nukleofilowymi. Reakcje prowadziłem w układzie dwufazowym wobec katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Jedną fazę w badanej reakcji stanowił roztwór nadtlenku *n*butylowo-kumylowego w *n*-heksanie, drugą natomiast nasycone roztwory wodorotlenku, fluorku, chlorku, bromku, jodku i cyjanku sodu. Katalizatorem przeniesienia międzyfazowego był wodorosiarczan tetra *n*-butyloamoniowy. Przebieg reakcji kontrolowałem z zastosowaniem wysoko sprawnej chromatografii cieczowej, mierząc stężenie substratu. Wyniki pomiarów przedstawiłem w tablicy 16.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że trwałość badanego nadtlenku w badanym środowisku jest duża i w niewielkim stopniu zależy od wprowadzanego do reakcji anionu. Tylko w przypadku, gdy do układu reakcyjnego wprowadzono wodorotlenek sodu, szybkość reakcji rozpadu nadtlenku nieco wzrosła. Można to tłumaczyć możliwością zajścia reakcji β-eliminacji nadtlenku oraz zdolnością tworzenia przez nadtlenki kompleksów z zasadami, które łatwiej ulegają rozpadowi.

W produktach wszystkich reakcji znaleziono nieprzereagowany nadtlenek, odpowiednie ilości dimetylofenylokarbinolu oraz śladowe ilości acetofenonu. Szybkości reakcji są zbliżone do szybkości rozpadu termicznego. Można stąd wnioskować, że w zastosowanym układzie reakcyjnym dominującą rolę w rozpadzie nadtlenku odgrywa homolityczne rozerwanie wiązania -O-O-.

Tablica 16

Przebiegi reakcji rozpadu nadtlenku n-butylowo-kumylowego wobec różnych soli sodowych i wodorotlenku sodu w warunkach katalizy międzyfazowej. Katalizatorem reakcji był wodorosiarczan tetra-n-butyloamoniowy. Temperatura 70 °C *)

Lp.	Czas reakcji	Stężenie nadtlenku n-butylowo-kumylowego w mieszaninie reakcyjnej w tra s prowadzonej w obecności różnych soli sodowych cji [mol/dcm ³]						
	(min)	-	NaCN	NaF	NaBr	NaCl	NaJ	NaOH
1	0	0.167	0.208	0.1588	0.1912	0.1711	0.1950	0.1571
2	30	0.162	0.1978	0.1552	0.1823	0.1679	0.1849	0.1498
3	60	0.158	0.1883	0.1490	0.1710	0.1611	0.1630	0.1430
4	90	0.153	0.1910	0.1479	0,1681	0.1539	0.1709	0.1340
5	120	0.148	0.1831	0.1420	0.1690	0.1500	0.1612	0.1281
6	150	0.146	0.1761	0.1401	0.1581	0.1482	0.1519	0.1234
7	180	0.139	0.1742	0.1360	0.1578	0.1400	0.1509	0.1203
8	210		0.1661	0.1309	0.1520	0.1421	0.1416	0.1100
9	240	-	0.1607	0.1288	0.1484	0.1346	0.1350	0.1007

*) Dane niepublikowane

3.1.10.1. Dyskusja nad teoretycznymi aspektami reakcji rozkładu wiązania nadtlenowego

W ramach teoretycznych rozważań nad reaktywnością nadtlenków organicznych uwzględniłem następujące typy reakcji: reakcje homolitycznego rozpadu rodnikowego (1), reakcje heterolitycznego rozpadu nadtlenków na jony (2) oraz reakcje substytucji nukleofilowej do atomów tlenu w modelowych nadtlenkach organicznych (3). Obliczenia prowadziłem półempiryczną metodą AM1. Do badań wybrałem modelowe nadtlenki organiczne (CH₃OOCH₃, CF₃OOCH₃, CH₃OOCH₂OH i CH₃OOCH₂NO₂), pozwalające na zbadanie wpływu różnych rodzajów podstawników na przebieg reakcji. Jako nukleofili użyłem jonu chlorkowego (twardy nukleofil) oraz jodkowego (miękki nukleofil). Obliczyłem odpowiednie ścieżki reakcji, energie i struktury stanów stacjonarnych. Reaktywności badanych nadtlenków w poszczególnych reakcjach porównałem na podstawie obliczonych wartości barier energetycznych. Obliczenia prowadziłem dla reakcji prowadzonych w fazie gazowej, a więc bez uwzględnienia efektów solwatacyjnych.

Homolityczny rozpad nadtlenków organicznych

W celu zbadania reakcji monomolekularnego, homolitycznego rozpadu nadtlenków organicznych przeprowadziłem obliczenia ścieżek reakcji rozpadu następujących substancji: CH₃OOCH₃, CF₃OOCH₃, CH₃OOCH₂OH i CH₃OOCH₂NO₂. Rozpatrywałem reakcje, w których rozpadowi ulegało wiązanie nadtlenowe z utworzeniem rodników alkoksylowych oraz wiązanie C-O z utworzeniem rodników alkilowych i nadtlenowych. Wyniki obliczeń przedstawiłem w tablicy 17. Na rysunku 23 przedstawiłem przykładową ścieżkę reakcji CH₃OOCH₃ \longrightarrow CH₃O· + CH₃O·. Wielkości Δ H₂ są odpowiednikiem energii aktywacji i mogą służyć do oceny reaktywności substratów w danym typie reakcji.





Fig. 23. Minimum Energy Reaction Pathway of the reaction $CH_3OOCH_3 \longrightarrow CH_3O^+ + CH_3O^-$ calculated with AM1 method. Reaction Coordinate is defined as $r_C^- r_{C-C1} - r_{C-O}$

Jak widać z tablicy 17, reakcja rozpadu wiązania O-O na rodniki alkoksylowe wymaga najmniejszego nakładu energii, co jest zgodne z wcześniejszymi danymi (tablice 1-3 str. 5). Wpływ podstawników w cząsteczce nadtlenku na wielkość bariery aktywacji jest niewielki: obecność grupy nitrowej podstawionej w pozycję β w stosunku do atomu tlenu powoduje nieznaczne zmniejszenie bariery energetycznej, grupa hydroksylowa nie powoduje wyraźnych zmian w wielkości bariery, natomiast podstawnik CF₃ podstawiony w pozycję α w stosunku do

atomu tlenu wiązania O-O podwyższa barierę energetyczną reakcji rozpadu w stosunku do nadtlenku dimetylowego. Zmiany w reaktywnościach podstawionych nadtlenków są najprawdopodobniej wynikiem efektu indukcyjnego podstawników.

Tablica 17

Wartości barier energetycznych AH2 reakcji rodnikowego rozpadu nadtlenków organicznych

Reakcja	Bariera energetyczna ΔH ₂ [kJ/mol]
$CH_{3}OOCH_{3} \longrightarrow CH_{3}O^{\cdot} + CH_{3}O^{\cdot}$	91.46
$CH_3OOCF_3 \longrightarrow CH_3O + CF_3O$	98.49
$CH_3OOCH_2OH \longrightarrow CH_3O^{\bullet} + OCH_2OH$	91.22
$CH_3OOCH_2NO_2 \longrightarrow OCH_2NO_2 + CH_3O$	76.13
$CH_3OOCH_3 \longrightarrow CH_3OO + \cdot CH_3^*$	293.08)
$CH_3OOCF_3 \longrightarrow \cdot CF_3 + CH_3OO \cdot$	163.22
$CH_3OOCH_2OH \longrightarrow CH_2OH + CH_3OO$	183.38
$CH_3OOCH_2NO_2 \longrightarrow CH_2NO_2 + CH_3OO$	158.91
$CH_3OOCF_3 \longrightarrow CF_3OO + \cdot CH_3$	218.17
$CH_3OOCH_2OH \longrightarrow \cdot OOCH_2OH + \cdot CH_3$	202.46
$CH_3OOCH_2NO_2 \longrightarrow OOCH_2NO_2 + CH_3$	214.39

* Próby obliczenia dokładnej wartości energii stanu przejściowego tej reakcji nie powiodły się, przedstawiona wartość ΔH₂ zostala obliczona szacunkowo ze ścieżki reakcji

Ładunki na atomach O¹ i O² wiązania nadtlenowego w cząsteczkach nadtlenków organicznych [387]

Nadtlenek	Ladunki na atomach [j.ES.]						
1 American	01	O ²	C ³	C7			
C ³ H ₃ O ² O ¹ C ⁷ H ₃	-0.1480	-0.1482	-0.1087	-0.1087			
C ³ H ₃ O ² O ¹ C ⁷ F ₃	-0.1606	-0.1163	-0.1146	+0.5043			
C ³ H ₃ O ² O ¹ C ⁷ H ₂ OH	-0.1866	-0.1361	-0.1097	-0.0719			
C ³ H ₃ O ² O ¹ C ⁷ H ₂ NO ₂	-0.1023	-0.1323	-0.1134	-0.0401			

Rozpad wiązania C-O z utworzeniem rodników nadtlenowych R_1OO° i alkilowych R_2° wymaga pokonania wyższej bariery energetycznej, co zgodne jest z danymi dotyczącymi termodynamicznej trwałości tych wiązań. Zaobserwowałem znaczny aktywujący wpływ podstawników CF₃ i NO₂ na przebieg tej reakcji. Wpływ podstawników na barierę aktywacji reakcji typu CH₃OOCH₂R \longrightarrow RCH₂OO[•] + •CH₃ jest znacznie mniejszy ze względu na to, że w tym przypadku podstawniki znajdują się w pozycji γ w stosunku do atomu tlenu rozrywanego wiązania.

Reakcje heterolitycznego rozpadu nadtlenków organicznych

Obliczenia ścieżek reakcji heterolitycznego rozpadu nadtlenków organicznych $R_1OOR_2 \longrightarrow R_1O^- + R_2O^+$ prowadziłem z użyciem opcji RHF. Stwierdziłem, że rozerwanie wiązania O-O w takich warunkach nie prowadzi do utworzenia odpowiednich jonów, ale do stabilnych produktów przegrupowania typu: $CH_3OOCH_3 \longrightarrow CH_3OH + CH_2O$. Taki wynik obliczeń wydaje się potwierdzać tezę, że heterolityczny rozpad wiązania nadtlenowego z utworzeniem odpowiedniego anionu i kationu jest mało prawdopodobny, gdyż niemożliwe jest utworzenie wolnych oksykationów [305]. Bariery energetyczne reakcji rozerwania wiązania O-O z utworzeniem się odpowiednich stabilnych produktów przedstawiłem w tablicy 19.

93 Tablica 18

Tablica 19

Wartości barier energetycznych AH₂ reakcji rozpadu heterolitycznego nadtlenków organicznych [387]

Reakcja	Bariera energetyczna AH ₂ [kJ/mol]
$CH_3OOCH_3 \longrightarrow CH_3OH + CH_2O$	188.44
$CH_3OOCF_3 \longrightarrow CF_3OH + CH_2O$	175.72
$CH_3OOCH_2OH \longrightarrow HCOOH + CH_3OH$	187.14
$CH_3OOCH_2NO_2 \longrightarrow HNO_2 + 2CH_2O$	151.44

Wyliczone bariery ΔH_2 takich reakcji są około dwukrotnie większe niż odpowiednie bariery reakcji rozpadu na rodniki. Obecność podstawników w badanych nadtlenkach wpływa aktywująco na przebieg reakcji w stosunku do cząsteczki niepodstawionej, co można tłumaczyć zaburzeniami symetrii układu (patrz tablica 18).

Reakcje substytucji nukleofilowej na atomach tlenu wiązania nadtlenowego

"Elektrofilowy" charakter atomów tlenu wiązania nadtlenowego powoduje, że substancje te mogą reagować z nukleofilami według klasycznego mechanizmu S_N2:

R100R2 + Nu ---- R10Nu + R20

Obliczenia prowadziłem dla reakcji, w których zastosowałem jon chlorkowy jako przykład twardego nukleofila oraz jon jodkowy jako przykład miękkiego nukleofila. Centrum ataku nukleofilowego stanowiły alternatywnie atomy tlenu O¹ i O² w cząsteczkach nadtlenków (CH₃OOCH₃, CH₃O²O¹CF₃, CH₃O²O¹CH₂OH, CH₃O²O¹CH₂NO₂). Kształt otrzymanych z obliczeń ścieżek reakcji zgodny jest z kształtem krzywych minimalnej energii otrzymanymi dla typowej reakcji S_N2 [306,307]. Przykładową ścieżkę reakcji CH₃OOCH₃ + Cl⁻ \longrightarrow CH₃OCl + CH₃O⁻ przedstawiłem na rysunku 24.





Fig. 24. Minimum Energy Reaction Pathway of the reaction $CH_3OOCH_3 + CI^- \rightarrow CH_3OCI + CH_3O^-$ calculated with AM1 method. Reaction Coordinate is defined as $r_C = r_{C-CI} - r_{C-O}$

Punkt 1 na krzywej odpowiada kompleksowi charge-dipol powstałemu na wskutek oddziaływań kulombowskich między cząsteczkami reagentów, punkt 2 odpowiada strukturze stanu przejściowego, natomiast punkt 3 kompleksowi charge-dipol powstałemu na skutek oddziaływań kulombowskich między produktami reakcji. Reaktywność substratów oceniłem na podstawie wartości bariery ΔH_2 (patrz rysunek 24). W tablicy 20 zestawiono otrzymane z obliczeń wartości ΔH_2 , podkreśleniem oznaczyłem atom, na który następował atak nukleofilowy.

Tablica 20

Wartości barier energetycznych ΔH_2 dla reakcji substytucji nukleofilowej do cząsteczek nadlenków organicznych [387]

Reakcja	ΔH ₂ [kJ/mol] X=J ⁻	ΔH ₂ [kJ/mol] X=Cl ⁻
$CH_3OOCH_3 + X^- \longrightarrow CH_3OX + CH_3O^-$	65.25	125.21
$CH_3OOCF_3 + X^- \longrightarrow CF_3OX + CH_3O^-$	57.55	72.57
$CH_3 \underline{O} OCF_3 + X^- \longrightarrow CH_3 \underline{O} X^+ CF_3 O^-$	57.99	85.51
$CH_3OOCH_2OH + X^- \longrightarrow HOCH_2OX + CH_3O^-$	77.72	130.53
$CH_3\underline{O}OCH_2OH + X^- \longrightarrow CH_3\underline{O}X + HOCH_2O^-$	48.45	105.00
$CH_3O\underline{O}CH_2NO_2 + X^- \longrightarrow CH_3O^- + O_2NCH_2OX$	83.79	124.51
$CH_3OOCH_2NO_2 + X^- \longrightarrow CH_3OX + CH_2O + NO_2^-$	79.57	119.79

Otrzymane wartości barier energetycznych reakcji ataku nukleofilowego na atomy tlenu wiązania nadtlenowego uwidaczniają wpływ rodzaju nukleofila na przebieg reakcji. We wszystkich rodzajach badanych reakcji bariera energetyczna jest znacznie mniejsza, gdy czynnikiem atakującym jest miękki nukleofil J[°]. Taki wynik obliczeń zgodny jest z tezą, według której reakcje podstawienia nukleofilowego do cząsteczek nadtlenków organicznych jako miękkich elektrofili sterowane są orbitalowo a nie ładunkowo.

3.1.11. Propozycja rozwiązań technologicznych procesu otrzymywania nadtlenków dialkilowych z wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych i halogenków alkilowych w warunkach katalizy międzyfazowej (materiały niepublikowane) 3.1.11.1. Opis procedury

Szczegółowe badania laboratoryjne reakcji otrzymywania nadtlenków organicznych z wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych i halogenków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego pozwalają na wyciągnięcie wniosków co do jej praktycznej realizacji. Metoda przebiega przez szereg stadiów, co ilustruje rysunek 25.

Przygotowanie surowców

Stadium przygotowania surowców stosowanych w syntezie polega na sporządzeniu roztworu halogenku alkilowego oraz zawiesin katalizatora i wodoronadtlenkowej soli metalu alkalicznego w rozpuszczalniku organicznym. Takie rozwiązanie ułatwia dozowanie surowców, jak również polepsza kontrolę temperatury reagującej mieszaniny.

Reakcja wymiany

Badana reakcja przebiega w układzie dwufazowym. Jedną fazę stanowi stała sól wodoronadtlenku, natomiast drugą roztwór halogenku alkilowego w rozpuszczalniku organicznym. Taki układ reakcyjny wymaga szczególnie intensywnego mieszania, zapewniającego należyty kontakt reagentów. O problemach mieszania w badanym procesie pisałem w rozdziale 3.2.1.

W literaturze dotyczącej problematyki reaktorów chemicznych dla takiego układu proponowane są różne rozwiązania konstrukcyjne, takie jak: reaktory zbiornikowe z mieszaniem, reaktory zbiornikowe z pompą obiegową, reaktory fluidalne, reaktory z intensywnym mieszaniem poprzecznym, reaktory szczelinowe, bębny obrotowe, reaktory ze ślimakiem, wieże półkowe ze zraszaniem [306] itp. Konstrukcja reaktora zależy od własności faz występujących w układzie reakcyjnym. Dla badanego przeze mnie układu można zastosować następujące typy reaktorów: reaktor zbiornikowy z mieszaniem, reaktor zbiornikowy z pompą obiegową, reaktor z intensywnym mieszaniem poprzecznym oraz reaktor ze ślimakiem (rys. 26).

Jednak jeśli uwzględni się aspekty konstrukcyjne, to najkorzystniejszym rozwiązaniem jest reaktor 1 lub 3. Reaktory te mają jeszcze dodatkowe zalety, wynikające z ich typowości (mogą z powodzeniem być stosowane do różnych syntez) oraz możliwości elastycznej regulacji intensywności mieszania.

Oddzielenie odpadowych produktów stałych

W trakcie reakcji powstają ekwimolarne do pożądanego nadtlenku ilości soli halogenku sodu. Związki te tworzą fazę stałą, która zawiera ponadto nieprzereagowaną sól wodoronadtlenku i część katalizatora. W fazie organicznej rozpuszczony jest natomiast powstały nadtlenek dialkilowy, produkty uboczne reakcji, tzn. dimetylofenylokarbinol i acetofenon oraz część katalizatora. Oddzielenie fazy ciekłej od stałej można efektywnie przeprowadzić w wyniku wirowania mieszaniny reakcyjnej. Faza ciekła kierowana jest do dalszego przerobu, natomiast faza stała stanowi odpad z procesu.

Oddestylowanie rozpuszczalnika

Z fazy organicznej należy następnie oddzielić rozpuszczalnik. Proponuję przeprowadzenie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, tak aby temperatura w kotle destylacyjnym nie przekraczała 80 °C. Pozwoli to na ograniczenie udziału reakcji rozpadu nadtlenku. Ciśnienie to jest zależne od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika. W przypadku zastosowania benzenu i toluenu wynosiło ono około 6 kP, natomiast w przypadku chlorobenzenu 3 kP.

Oddestylowany rozpuszczalnik można zawrócić do obiegu. Część rozpuszczalnika można odprowadzić w postaci strumienia bocznego.



1)

produkty

NADTLENEK

- Rys. 25. Schemat blokowy technologii otrzymywania nadtlenków dialkilowych z wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych i halogenków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego
- Fig. 25. Scheme of the technology of the production od dialkyl peroxides from metal alkyl peroxides and alkyl halides under PTC conditions





Rys. 26. Schematy reaktorów do prowadzenia reakcji w układzie ciecz - ciało stałe. / - Reaktor zbiornikowy z mieszadłem; 2 - reaktor z pompą obiegową; 3 - reaktor poprzeczny z intensywnym mieszaniem; 5 - reaktor szczelinowy; 4 - reaktor ślimakowy

Fig. 26. Chemical reactors for liqud-solid reactions. I- Stirred tank; 2- tank with liquid recirculation; 3- stirred tank with intensive mixing; 4- screw-conveyor reactor

Wytrącenie katalizatora

Pozostałość po destylacji stanowi surowy nadtlenek zanieczyszczony dimetylofenylokarbinolelm, acetofenonem oraz pewnymi ilościami katalizatora. W celu oddzielenia resztek katalizatora produkt należy wymieszać z n-heksanem, a następnie odwirować wytrącony osad. Osad zawierający głównie katalizator można zawrócić do reakcji. Natomiast faza ciekła będąca roztworem produktów reakcji w n-heksanie kierowana jest do destylacji w celu oddzielenia rozpuszczalnika.

Oddestylowanie n-heksanu

Operację oddestylowania *n*-heksanu, podobnie jak i operację oddestylowania rozpuszczalnika zastosowanego do reakcji, należy przeprowadzić pod zmniejszonym ciśnieniem, tak by temperatura w kotle destylacyjny nie przekraczała 80 °C. Odzyskany *n*-heksan można zawrócić do procesu. Uzyskana ciekła pozostałość zawiera ponad 95 % nadtlenku i może być produktem końcowym procesu. W celu dalszego oczyszczenia można przeprowadzić destylację w bardzo wysokiej próżni (poniżej 0.1 Pa).

3.1.11.2. Dyskusja nad doborem układu reakcyjnego do prowadzenia procesu

Procesy chemiczne w zależności od sposobu doprowadzania surowców i odprowadzania produktów mogą być realizowane w dwóch zasadniczo różnych układach reakcyjnych, a mianowicie w układzie zamkniętym - periodycznym lub otwartym - ciągłym. Układem pośrednim jest układ półperiodyczny.

Wybór układu reakcyjnego dla procesu jest uzależniony od różnych czynników, wśród których najważniejsze to względy kinetyczne, termodynamiczne, wielkość produkcji, koszty surowców i produktów reakcji, koszty inwestycyjne, problemy bezpieczeństwa produkcji.

Badany proces przebiega według kinetyki pseudopierwszego rzędu. Na rysunku 27 przedstawiłem wyznaczoną zależność odwrotności szybkości reakcji (1/r) od stopnia przereagowania (x) dla reakcji bromku n-butylu zastosowanego w postaci roztworu w benzenie oraz stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu wobec wodorosiarczanu tetrabutyloamoniowego jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego.



- Rys. 27. Porównanie objętości reaktora zbiornikowego z objętością reaktora rurowego i odpowiadającego mu pod względem kinetycznym reaktora periodycznego dla procesu otrzymywania nadtlenku n-butylowo-kumylowego z bromku n-butylu i soli sodowej wodoronadtlenku kumylu wobec wodorosiarczanu tetra butyoamoniowego *)
- Fig. 27. The comparison between volumes of CSTR and pipe reactors for the process of the formation of InI-butyl cumyl peroxide from cumyl sodium peroxide and InI-butyl bromide in the presence of trtrabutylammonium hydrogensulfate.

*) Dane niepublikowane

Pole pod krzywą CB odpowiada czasowi przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze periodycznym, odpowiadającym mu pod względem kinetycznym reaktorze rurowym lub kaskadzie reaktorów, niezbędnym do osiągnięcia stopnia przereagowania x_1 . Czas ten można wyliczyć z odpowiedniego równania projektowego. Dla reaktora periodycznego:

$$V = C_{A_{0}} \int_{0}^{x_{1}} \frac{dx}{r_{A}} = -\frac{1}{k_{obs}} \ln(1 - x_{1})$$

W przypadku, gdy reakcja jest prowadzona w reaktorze zbiornikowym z mieszaniem, odpowiedniemu czasowi przebywania odpowiada pole:

$$\bar{t} = \frac{x_1}{k_{obs}(1-x_1)}$$

100

Dla reakcji otrzymywania nadtlenku *n*-butylowo-kumylowego ze stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu i bromku *n*-butylu użytego w postaci roztworu w n-heksanie, prowadzonej wobec siarczanu tetra-butyloamoniowego (dane z tablicy 6) przy założonym stopniu przereagowania α_1 =0.85, średni czas przebywania wynosi odpowiednio:

- dla reaktora periodycznego i odpowiadającego mu reaktora rurowego	-	18970 s
- dla reaktora zbiornikowego z mieszaniem	-	56667 s

Wynika z tego, że w aspekcie kinetycznym zastosowanie reaktora periodycznego jest korzystniejsze niż zastosowanie reaktora przepływowego z mieszaniem.

Również z punktu widzenia wielkości produkcji korzystniej jest zastosować reaktor periodyczny. Badany proces dotyczy otrzymywania substancji bardzo specyficznych, stosowanych jako materiały pomocnicze w reakcjach wolnorodnikowych. Należy oczekiwać, że ich produkcja będzie niewielka. Jednak po uwzględnieniu faktu, że reakcja przebiega z wydzieleniem znacznych ilości ciepła oraz, że uczestniczą w niej wyjątkowo niebezpieczne substancje (nadtlenki organiczne oraz wodoronadtlenki organiczne), lepiej zastosować układ półperiodyczny.

Jedynie ze względów bezpieczeństwa można rozpatrywać podjęcie takiej produkcji w układzie otwartym. W dalszej części pracy zaprojektowałem taką instalację z zastosowaniem systemu CHEMCAD III.

3.1.11.3. Modelowanie procesu z zastosowaniem komputerowego systemu CHEMCAD III

Poniżej przedstawiłem model technologii otrzymywania nadtlenków dialkilowych z wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych oraz halogenków alkilowych wobec katalizatorów przeniesienia międzyfazowego. Schemat technologii przedstawia rysunek 29.

Przedstawiony schemat stanowił podstawę obliczeń modelowych instalacji na przykładzie produkcji nadtlenku *n*-butylowo-kumylowego z soli sodowej wodoronadtlenku kumylu i bromku *n*-butylu wobec bromku tetra-*n*-butyloamoniowego jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Reakcja w modelowanej instalacji przebiega w benzenie, wytrącanie katalizatora prowadzone jest *n*-heksanem.

Obliczenia prowadziłem z zastosowaniem systemu komputerowego CHEMCAD III firmy Chemstations Inc. Do obliczeń zastosowałem dane kinetyczne uzyskane w trakcie niniejszych badań, jak również dane dostępne w bazie systemu. Obliczenia kolumn destylacyjnych prowadziłem przy założeniu, że temperatura w kotle kolumny nie może przekraczać 80 °C, a ilość oddestylowanego rozpuszczalnika w pozostałości z kolumny nie może przekraczać 1%. Zastosowałem kolumny rektyfikacyjne o sprawności 20 półek teoretycznych, typu SCDS, dostępne w bibliotece systemu. *Modelowanie reaktora instalacji*

Przyjąłem, że reakcja prowadzona będzie w reaktorze typu zbiornika z mieszaniem (CSTR). W systemie CHEMCAD istnieje kilka różnych typów reaktorów, których dobór zależy od typu reakcji, dostępności danych niezbędnych do wykonania obliczeń oraz złożoności procesu.

W badanym przeze mnie procesie występuje w miarę prosta reakcja syntezy nadtlenku, która, jak to wykazałem wcześniej, daje się opisać równaniem kinetycznym pseudopierwszego rzędu oraz bardzo złożone reakcje rozpadu nadtlenku do dimetylofenylokarbinolu i acetofenonu. W wyniku uprzednio przedstawionych badań uzyskałem dane pozwalające opisać za pomocą równania kinetycznego reakcję syntezy nadtlenku. Brak jest natomiast danych o szybkości reakcji tworzenia dimetylofenylokarbinolu i acetofenonu. Tak więc nie można było zastosować jednej z opcji programu do symulacji stadium reakcji chemicznej. Dlatego zdecydowałem się na rozwiązanie, w którym proces prowadzony jest w kilku hipotetycznych reaktorach występujących w programie, a dla których możliwe było przeprowadzenie obliczeń. Tak więc reakcja tworzenia nadtlenku symulowana była za pomocą reaktora kinetycznego. Równanie projektowe tego reaktora przedstawia się następująco:

$$r_{i} = \sum_{j=1}^{nrx} N_{ij} * A_{j} * e^{-E_{j}/(RT)} * \prod_{k=1}^{n_{j}} (C_{kj})^{a_{kj}} * (1 + \sum_{k=1}^{n_{j}} \Phi_{kj} * e^{-e_{k}/(RT)} * C_{kj}^{b_{kj}})^{-\beta}$$

gdzie: r, - szybkość reakcji tworzenia składnika i, N, - współczynnik stechiometryczny składnika i, A - parametr Arrheniusa, E - energia aktywacji, R - stała gazowa, T - temperatura, C_k - Stężenie reagenta k, a_{kj} - wykładnik ekspotencjalny reagenta k biorącego udział w reakcji j, n - numer reagenta, nrx- numer reakcji, Φ - współczynnik absorpcji składnika k, β, - współczynnik mocy zależności dla reakcji j. b_{kj} - wykładnik ekspotencjalny reagent k reakcji j.

20

2

0

ना 6

EG

2

14

200

0

0

Reakcje tworzenia dimetylofenylokarbinolu i acetofenonu symulowałem za pomocą dwóch reaktorów stechiometrycznych.

104

Zastosowane rozwiązanie dawało dobre przybliżenie rzeczywistego reaktora CRTS. Zastosowany model jest co prawda w znacznym stopniu uproszczony, zwłaszcza dla reakcji następczych (rozpadu nadtlenku), niemniej pozwolił na sporządzenie bilansu materiałowego i energetycznego procesu.

W wyniku przeprowadzonych obliczeń uzyskałem bilans instalacji, którego szczegółowe dane przedstawiłem w załączniku I.

W celu sprawdzenia poprawności modelu instalacji przeprowadziłem dodatkowe obliczenia, stosując jako halogenki alkilowe bromki etylu i *n*-propylu oraz jako rozpuszczalniki odpowiednio do stadium reakcji toluen i chlorobenzen, a do stadium oczyszczania heksan i chlorek metylenu. We wszystkich przypadkach obliczenia potwierdziły słuszność modelu. Powyższy może być zastosowany do projektowania instalacji

Characteristics of the design of the second se



- warunkach katalizy przenie-aymiennik ciepła; g.h.n.o -a sół metalu; 3 halogenek Strumich pronicznych. a sól i orga rozpuszczalników enie ŝ ę 29, 27 - stn Schemat instalacji do produkcji nadtlenków dialkilowych z wodoronadtlenkowych soli sodu lub j sienia międzyłazowego: a - mieszalnik; b- reaktor, c - wymiennik ciępla; d,s - wirówka ; e, l -rozprężacz, a/,k,t - mieszalnik; l,p - dzielnik strumienia. Strumienie zasilające: 1- rozpuszczał alkilowy; 4 - katalizator, 17 - heksan. Strumienie odpadowe: 11 - odpady nicorganiczne; 29, 27 dzyfazowego: a - mueszalnik; c a/,k,t - mueszalnik; i,p - dt t - katalizator, 17 - heksan. S nadtlenck dialkilowy WY: alkilow duktu: 28 Rys.
- ģċ tor, c.f.m- heat e roxide; 3- alkyl h reactor, r, b-reactually alkyl periode mixer, uatal dialikyl 1 and alkyl halides at PTC conditions. a/ik/r divider, lnput strems: 1- reaction solvent; 2 solvents side streams. Product stream: 23- 0 peroxide form metal alkyl peroxides and alkyl halides tower, g.h.n.o- expander, - i,p- stream divider, Input str tors: 11- inorganic wastes; 27,29- organic solvents side stre streams: Scheme of installation for production dialkyl changer, d.s-centrifugal filter, e.l- distillation lides, 4- cutalyst, 17 n-beksane; Waste streams 28, Fig.

3.2. Proces arylowania wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych za pomocą halogenków arylowych

W poprzednim rozdziałe przedstawiłem badania nad przebiegiem procesu alkilowania soli metali alkalicznych wodoronadtlenków alkilowych w warunkach katalizy międzyfazowej. Bardzo interesujące było rozszerzenie tych prac na reakcje arylowania, przebiegające według nukleofilowej substytucji aromatycznej ($R^2 = aryl$) [82]. Jakkolwiek reakcje aromatycznej substytucji nukleofilowej (S_NAr) z udziałem pochodnych aromatycznych i różnych odczynników nukleofilowych są dobrze zbadane [307-310], to dane o reakcjach z udziałem nukleofili nadtlenowych R^1OO^- są fragmentaryczne i nie wyczerpują tematu.

Odczynniki te mogą reagować z pochodnymi arylowymi w reakcji klasycznej aromatycznej substytucji nukleofilowej [311-313] lub w reakcji zastępczego podstawienia wodoru [314], dając odpowiednie nadtlenki aryloalkilowe:

 $R^{1}OOM + R^{2}X \xrightarrow{PTC} R^{1}OOR^{2} + MX$

gdzie: R^1 = alkil, R^2 = aryl.

Nadtlenki aryloalkilowe są bardzo nietrwałe i w większości przypadków w wyniku reakcji następczych rozkładają się do stabilnych produktów takich, jak: fenole, alkohole i ketony [315]. Udało się je wydzielić tylko dla niektórych związków heterocyklicznych (azyn) oraz pochodnych naftalenu [316,317].

Brak było informacji na temat przebiegu takiej reakcji w warunkach katalizy międzyfazowej. W tym celu przeprowadziłem badania reakcji soli sodowej wodoronadtlenków kumylu i *tert*-butylu z halonitroarenami wobec eterów koronowych jako katalizatorów przeniesienia międzyfazowego.

Wpływ budowy halogenku arylowego

Wpływ budowy halogenku arylowego badałem na przykładzie reakcji 2,4dinitrofluorobenzenu, 2,4-dinitrochlorobenzenu, 4-nitrochlorobenzenu i 2-chloro-5nitropirydyny, stosowanych w postaci roztworów w chlorku metylenu ze stałą solą sodową wodoronadtlenku kumylu wobec 15-crown-5 jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Wyniki testu przedstawiono w tablicy 21.

prac katalizatora ako 3-P ŝ 2 onvmi hal alkilows P międzyfazi Wyniki bu nicsienia

Tablica 21

Wydajność odpowiedniej pochodnej hydroksylowej %	58	62	10.5*	17.5	64
Czas reakcji [h]	1	12	20	16	8
Sól sodowa wodoronadtienku	kumylu	kumyłu	kumylu	kumylu	tert-butylu
Haiogenek arytowy	2,4-dinitrofluorobenzen	2,4-dinitrochlorobenzen	4-nitrochlorobenzen	2-chloro-5-nitropirydyna	2,4-dinitrochlorobenzen

Reakoja nie przebiega do końca, wydzielono około 82 % 4-nitrochlorobenze

Reakcje biegły z wydajnością nie przekraczającą 65%, a głównymi produktami były odpowiednie fenole. Ponadto w produktach stwierdziłem obecność niezidentyfikowanych substancji smolistych. Wymiana fluoru w 2,4-dinitrofluorobenzenie przebiega szybciej niż chloru w 2,4-dinitrochlorobenzenie. Reakcja z udziałem 4-nitrochlorobenzenu przebiega znacznie wolniej niż z 2,4-dinitrochlorobenzenem. Można to tłumaczyć mniejszą aktywacją pierścienia aromatycznego wskutek oddziaływania tylko jednej grupy nitrowej.

Dla rozszerzenia badań na układy heterocykliczne przeprowadziłem test z udziałem 2chloro-5-nitropirydyny jako substratu. Reakcja przebiegała z podobną szybkością jak i w przypadku 2,4-dinitrochlorobenzenu, a w jej wyniku powstawała 2-hydroksy-5-nitropirydyna z wydajnością około 20%. Było to spowodowane znacznie większym udziałem reakcji ubocznych, prowadzących do powstawania dużych ilości substancji smolistych.

Wpływ budowy nukleofila

W celu zbadania wpływu budowy anionu nadtlenowego na przebieg reakcji przeprowadziłem test, w którym jako odczynniki nukleofilowe użyłem stałe sole sodowe wodoronadtlenku kumylu i wodoronadtlenku tert-butylu. Jako reagent zastosowałem 2,4-dinitrochlorobenzen w postaci roztworu w chlorku metylenu. Katalizatorem reakcji był 15-crown-5. Wyniki badań zamieściłem w tablicy 21. Jak można zauważyć, reakcja z udziałem soli sodowej wodoronadtlenku tert-butylu przebiega szybciej niż z użyciem wodoronadtlenku kumylu. Jest to zgodne z danymi uzyskanymi przeze mnie wcześniej dla reakcji alkilowania tych soli oraz z wynikami studium teoretycznego o reaktywności anionów nadtlenowych i wynika z wyższej nukleofilowości anionu pochodzącego od wodoronadtlenku tert-butylu w porównaniu z odpowiednim anionem pochodzącym od wodoronadtlenku kumylu.

Wpływ rodzaju katalizatora

W tablicy 22 przedstawiłem wyniki badań nad wpływem rodzaju katalizatora na przebieg procesu. Badania przeprowadziłem na przykładzie reakcji 2,4-dinitrochlorobenzenu i soli sodowej wodoronadtlenku kumylu wobec różnych eterów koronowych. Reakcję prowadziłem w układzie dwufazowym, gdzie jedną fazę stanowiła stała sól wodoronadtlenku, a drugą roztwór 2,4-dinitrochlorobenzenu w chlorku metylenu. Dla porównania przeprowadziłem podobna reakcję, w której zamiast soli wodoronadtlenku użyłem wodorotlenek sodu.

Stwierdziłem, że zastosowane etery koronowe katalizują proces. Wśród zastosowanych katalizatorów najbardziej aktywny był 15-crown-5, co jest zgodne z danymi literaturowymi [57]. Równocześnie zauważyłem, że reakcja, w której zastosowałem zamiast soli sodowej wodoronadtlenku kumylu wodorotlenek sodu, praktycznie w stosowanych warunkach nie zachodziła.

Fablica ([83] 0.00 ilu ach oli 2 catal

22

		aceto- fenonu	0.01	0.02	0.02	0.01	×
	HPLC	2-hydroksy- 2-fenylo- propanu	0.20	4.01	3.92	3.52	
[lość uzyskanego [mmol]	metodą	nadtlenku dikumylu	0.03	0.03	0.03	0.01	
		2,4-dinitro- chloro- benzenu	6.31	0.17	0.17	0.21	6.55
		2,4-dinitro- fenolu (metodą pre- paratywną)	0.20	3.81	3.75	3.64	ślady
nta	2,4-dinitro-	chloro- benzenu	6.58	6.58	6.58	6.58	6.58
: dodanego reagei [mmol]	soli	sodowej wodoronad- tlenku kumylu	14.08	14.21	14.11	14.31	
Ilośo		wodorotlenku sodu	,			1	7
	Katalizator	[0.07 mmol]		15-crown-5	18-сгомп-б	Dibenzo-18-crown-6	16 aroun 6

Mechanizm reakcji

W reakcji obok zasadniczego produktu, którym jest odpowiedni fenol, powstają 2-fenylo-2-propanol, acetofenon oraz niewielkie ilości nadtlenku dikumylu. Produkty te zanalizowałem za pomocą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Podobny skład mieszaniny poreakcyjnej uzyskał Kropf dla reakcji prowadzonej w roztworze w układzie homogenicznym [315].

Zgodnie z teorią katalizy międzyfazowej, w pierwszym etapie procesu w wyniku oddziaływania kationu soli i katalizatora powstaje kompleks o znacznych własnościach lipofilowych. Kompleks ten migruje do fazy organicznej. Razem z nim dla zachowania równowagi ładunków elektrostatycznych przenosi się również anion nadtlenowy:

$$Q + ROONa \longrightarrow [QNa]^+ OOR$$

gdzie: Q = crown

Następnie anion nadtlenowy reaguje z substratem (halonitroarenem) znajdującym się w fazie organicznej, tworząc charakterystyczny, barwny kompleks Meisenheimera. Kompleks ten przekształca się w odpowiedni nietrwały nadtlenek alkilowoarylowy zgodnie z sugestiami Kropfa.



Nadtlenki alkilowoarylowe są bardzo nietrwałe i ulegają dalszym przekształceniom w wyniku homolitycznego rozpadu wiązania -O-O-:





pero serversion of uniteduped senters 2013 unite and sustaining the strengt of the second s



Powstałe w reakcji rodniki alkoksylowe i alkilonadtlenowe ulegają transformacjom do produktów stabilnych według znanych reakcji, tzn. dimetylofenylokarbinolu i acetofenonu. Substancje te wykryłem w produktach reakcji.

W reakcji zakłada się powstawanie wolnych rodników, których istnienie próbowałem potwierdzić za pomocą rezonansu elektronowego (EPR). W tym celu przeprowadziłem reakcje pomiędzy solą tetra-n-butyloamoniową wodoronadtlenku kumylu i 2,4dinitrofluorobenzenem, rejestrując równocześnie widma EPR reagującej mieszaniny. Reakcje prowadziłem w temperaturach -93--33 °C. Sól tę wybrałem do reakcji dlatego, ponieważ jest ona dobrze rozpuszczalna w stosowanych w spektroskopii rozpuszczalnikach oraz, jak to stwierdziłem uprzednio, jest bardzo silnym odczynnikiem nukleofilowym. Umożliwiało to prowadzenie reakcji w niskich temperaturach (-93--33 °C).

Na rysunku 29 przedstawiłem widmo EPR uzyskane bezpośrednio po zmieszaniu reagentów. Widmo sporządzone zostało w temperaturze -93 °C. Jak zauważyłem, układ był wówczas w stanie zamrożonym i reakcja przebiegała tylko na granicy zetknięcia zamrożonego roztworu soli i zamrożonego galaretowatego roztworu 2,4-dinitrofluorobenzenu.



- Rys. 29. Widmo EPR mieszaniny reakcyjnej powstalej w wyniku dodania tetra-n-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku kumylu do 2,4-dinitrofluorobenzenu, zarejestrowane bezpośrednio po zmieszaniu substratów. Rozpuszczalnik - tetrahydrofuran. Temperatura reakcji -93 °C *)
- Fig. 29. ESR spectra of the reaction mixture of tetra-n-butylammonium cumyl peroxide and 2,4dinitrofluorbenzene recorded just after mixing of the reactants. Solvents - THF; temp --93 °C

*) Dane niepublikowane

Następnie temperaturę układu ostrożnie podwyższałem w celu przyspieszenia reakcji. Uzyskane wówczas widma przedstawiłem na rysunkach 30 i 31.





- Rys. 30. Widmo EPR mieszaniny reakcyjnej powstałej w wyniku dodania tetra-n-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku kumylu do 2,4-dinitrofluorobenzenu, zarejestrowane po podwyższeniu temperatury próbki do -73 °C. Rozpuszczalnik - tetrahydrofuran *)
- Fig. 30. ESR spectra of the reaction mixture of tetra-n-butylammonium cumyl peroxide and 2,4dinitrofluorbenzene recorded after increasing of the temperature to -73 °C. Solvents -THF

*) Dane niepublikowane





Rys. 31. Widmo EPR mieszaniny reakcyjnej powstalej w wyniku dodania tetra-n-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku kumylu do 2,4-dinitrofluorobenzenu, zarejestrowane po podwyższeniu temperatury do -53 °C. Rozpuszczalnik - tetrahydrofuran *)

- Fig. 31. ESR spectra of the reaction mixture of tetra-n-butylammonium cumyl peroxide and 2,4dinitrofluorbenzene recorded after increasing of the temperature to -53 °C. Solvents -THF
- *) Dane niepublikowane

Widma przedstawione na rysunkach 30 i 31 są bardzo złożone, co jest najprawdopodobniej wynikiem nałożenia sygnałów pochodzących od kilku różnych rodników. Po podwyższeniu temperatury układu do -33 °C widmo upraszcza się i przyjmuje postać przedstawioną na rysunku 32.



- Rys. 32. Widmo EPR mieszaniny reakcyjnej powstałej w wyniku dodania tetra-n-butyloamoniowej soli wodoronadtlenku kumylu do 2,4-dinitrofluorobenzenu, zarejestrowane po podwyższeniu temperatury do -33 °C. Rozpuszczalnik - tetrahydrofuran *)
- Fig. 32. ESR spectra of the reaction mixture of tetra-n-butylammonium cumyl peroxide and 2,4dinitrofluorbenzene recorded after increasing of the temperature to -33 °C. Solvents -THF

*) Dane niepublikowane

Kształt widma wskazuje, że może ono pochodzić od rodnika 2,4-dinitrofenoksylowego. Potwierdzają to doniesienia literaturowe [318-320]. Jak widać, widmo to składa się z trzech pasm o intensywności 1:1:1 o stałej sprzężenia 1.1 mT. Pochodzą one od rozszczepienia sygnału na azocie grupy nitrowej, znajdującej się w pozycji 4 w pierścieniu benzenowym. Każde z pasm składa się z trzech pików o intensywnościach 1:3:1 i stałej sprzężenia 0.5 mT, będących skutkiem oddziaływań dwóch protonów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy nitrowej. W widmie nie obserwuje się wpływu drugiej grupy nitrowej, co można tłumaczyć jej płaskim usytuowaniem w stosunku do pierścienia benzenowego [321]. Na przedstawionych widmach nie zauważyłem sygnałów pochodzących od rodników alkoksylowego RO i nadtlenowego ROO. Rodniki te wskutek wysokiej reaktywności ulegają szybkiej rekombinacji do produktów stabilnych, nie dających widm EPR. O występowaniu takich rodników w układzie reakcyjnym mogą świadczyć produkty takiej rekombinacji. Są to dimetylokarbinol, nadtlenek dikumylu i acetofenon. Dalsze podwyższanie temperatury reakcji oraz przedłużanie czasu jej przebiegu prowadzi do stopniowego zaniku sygnału.

3.3. Proces acylowania wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych za pomocą halogenków acylowych (materiały niepublikowane)

Acylowanie soli wodoronadtlenków alkilowych jest jednym z ważniejszych sposobów otrzymywania estrów organicznych peroksykwasów [322]:

$$R^{1}OOM + R^{2} - C^{2} - R^{2}$$

Do chwili obecnej brak jest informacji o możliwości przeprowadzenia takiej reakcji w układzie dwufazowym w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. W celu zbadania takich możliwości wykonałem test, w ramach którego poddałem reakcji acylowania sól sodową wodoronadtlenku kumylu. Reakcję prowadziłem w układzie dwufazowym, stosując jako substancje modelowe stałą sól sodową wodoronadtlenku kumylu oraz chlorek benzoilu w postaci roztworu w toluenie. Katalizatorem reakcji był siarczan tetrabutyloamoniowy. Dla porównania przeprowadziłem analogiczną reakcję bez udziału katalizatora. Reakcję prowadziłem w temperaturze 0°C. Przebieg procesu kontrolowałem metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Wyniki przedstawiono na rysunku 33.

W trakcie badań stwierdziłem, że głównym produktem reakcji jest odpowiedni ester peroksykwasu. Zauważyłem też wyraźny katalityczny wpływ wodorosiarczanu tetra *n*butyloamoniowego. Badania nad tym problemem są kontynuowane.



- Rys. 33. Przebieg reakcji tworzenia nadbenzoesanu dimetylofenylowego ze stałej soli sodowej wodoronadtlenku kumylu i chlorku benzoilu. Temperatura reakcji 0 °C. 1 - synteza bez dodatku katalizatora; 2 - synteza wobec wodorosiarczanu tetra n-butylowoamoniowego)
- Fig. 33. The reaction course of formation of cumyl benzyl peroxyester from cumyl sodium peroxide and benzoyl chloride in *n*-hexane at 0 °C. 1 - without catalyst; 2 - in presence of tetra*n*-butylammonium hydrogensulfate

*) Dane niepublikowane

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wśród metod otrzymywania nadtlenków organicznych zasadnicze miejsce zajmują reakcje wymiany, w której uczestniczą wodoronadtlenki alkilowe (R¹OOH) oraz różne pochodne organiczne (R²X). Reakcje te przebiegają według klasycznej substytucji nukleofilowej. Większość opisanych do chwili reakcji prowadzona jest w roztworze w układzie homogenicznym, często wobec różnych substancji pomocniczych. Syntezę taką można również zrealizować w układzie dwufazowym w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Jakkolwiek kataliza przeniesienia międzyfazowego jest już powszechnie stosowana w syntezie organicznej, to dostępne dane literaturowe na temat otrzymywania z jej udziałem nadtlenków organicznych były nadzwyczaj skromne. Fakt ten skłonił mnie do podjęcia niniejszej pracy, zwłaszcza w aspekcie specyficznych własności substratów i produktów reakcji.

W trakcie badań opracowałem oryginalną metodę otrzymywania nadtlenków organicznych (R¹OOR²), polegającą na reakcji wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych (R¹OOM) z halogenkami alkilowymi (R²X), prowadzonej w układzie dwufazowym wobec typowych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego. Jedną fazę w badanym układzie stanowi stała sól wodoronadtlenku, a drugą roztwór halogenku w rozpuszczalniku organicznym. Jako substancje modelowe używałem sole sodowe (M = Na) i potasowe (M = K) wodoronadtlenków kumylu (R¹ = kumyl) i *tert*-butylu (R¹ = *tert*-butyl) oraz różne bromki alkilowe (R² = alkil; X = Br), halogenki arylowe (R² = aryl; X = F, Cl, Br) i acylowe (R² = acyl; X = Cl). Stwierdziłem, że w większości przypadków głównymi produktami są odpowiednie nadtlenki organiczne, a reakcje przebiegają z wysokimi selektywnościami (60-90%). Określiłem wpływ środowiska i warunków prowadzenia reakcji na jej przebieg. W przypadku reakcji wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych z halogenkami arylowymi głównymi produktami były odpowiednie fenole. Powstają one wskutek wolnorodnikowego rozpadu odpowiednich nadtlenków aryloalkilowych. W trakcie prac otrzymałem szereg nie opisanych dotąd nadtlenków organicznych, które mogą znaleźć praktyczne zastosowanie.

Zbadałem wpływ układu reakcyjnego na powstające w procesie nadtlenki. Badania te przeprowadziłem na przykładzie nadtlenków etylowo-kumylowego, n-propylowo-kumylowego

i *n*-butylowo-kumylowego, a więc związków zawierających stosunkowo niewielkie podstawniki alkilowe. Zgodnie z przyjętymi poglądami związki te są najmniej trwałe z grupy otrzymanych przeze mnie nadtlenków. Stwierdziłem, że substancje te są w warunkach procesu w miarę trwałe, niemniej ulegają rozpadowi do odpowiednich alkoholi i ketonów według znanych reakcji, polegających na homolitycznym rozerwaniu wiązania -O-O-.

Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowałem model technologii otrzymywania nadtlenków powyższą metodą. Model przetestowałem na przykładzie procesu otrzymywania nadtlenku n-butylowo-kumylowego.

Ważnym elementem pracy są badania nad mechanizmem procesu otrzymywania nadtlenków wobec soli tetraalkiloamoniowych (Q⁺Z) jako katalizatorów przeniesienia międzyfazowego. Stwierdziłem, że w trakcie procesu jako produkty przejściowe powstają wodronadtlenkowe sole tetraalkiloamoniowe (R¹OO⁺Q⁺), Sole te są substancjami mało znanymi. Otrzymałem i opisałem szereg soli wodoronadtlenku kumylu i tert-butylu (R¹OOH = kumyl, *tert*-butyl) z zasadami tetra-etylo-, tetra-propylo- i tetra-butyloamoniowymi (Q⁺Z⁻ = Et₄N⁺OH, *n*-Pr₄N⁺OH, *n*-Bu₄N⁺OH⁺). Zbadałem reakcje tych soli z wybranymi bromkami alkilowymi. Stwierdziłem, że zasadniczymi produktami reakcji są odpowiednie nadtlenki organiczne. Zauważyłem wyraźne różnice w reaktywnościach badanych soli. Różnice te można wytłumaczyć zarówno w aspekcie stabilizacji stanu przejściowego wskutek różnej solwatacji kationów Q⁺, jak również w aspekcie oddziaływań elektrostatycznych anion kation (R¹OO⁻Q⁺).

W celu pogłębienia wiadomości na temat przebiegu zasadniczej reakcji tworzenia nadtlenków zastosowałem półempiryczne metody chemii kwantowej. Obliczałem ścieżki reakcji tworzenia różnych nadtlenków dialkilowych w reakcji substytucji nukleofilowej $S_N 2$. Na podstawie uzyskanych wyników wyliczyłem bariery energetyczne reakcji. Obliczenia prowadziłem dla reakcji przebiegających w fazie gazowej. Stwierdziłem, że zaobserwowana reaktywność substancji uczestniczących w procesie dobrze korelowała z wynikami obliczeń, jakkolwiek jest to korelacja tylko jakościowa. Metody obliczeniowe chemii kwantowej posłużyły mi również do dyskusji nad teoretycznymi aspektami rozpadu wiązania nadtlenowego -O-O-.

Opracowałem oryginalną metodę analizy nadtlenków organicznych z zastosowaniem wysoko sprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Metoda ta pozwala na w miarę szybką i dokładną analizę badanych nadtlenków.

Podsumowując można stwierdzić, że zaproponowana metoda może być przydatna do otrzymywania różnych nadtlenków organicznych. Może być stosowana zarówno na skalę laboratoryjną, jak i przemysłową. Pozwala ona na uzyskiwanie produktów z wysokimi, bo sięgającymi 90% selektywnościami. Pozwala ponadto prowadzić proces w bardzo łagodnych warunkach. control property or an analyzing and an analyzing any pipe a sub-off and any pipelo of a second point of the second point of t

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1. Metodyka prowadzenia reakcji

5.1.1. Badania reakcji bromków alkilowych z wodoronadtlenkowymi solami metali alkalicznych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Procedura generalna

Do reaktora o pojemności 10 cm³ wprowadzano roztwór bromku alkilowego (1.150 mmol) w bezwodnym rozpuszczalniku (3 cm³), dodawano katalizator PTC (0.115 mmol) oraz przepuszczano argon. Następnie dodawano stałą wodoronadtlenkową sól metalu alkalicznego (1.150 mmol) w postaci jednej porcji. Zawartość reaktora mieszano z szybkością powyżej 1200 obr./min. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą RP HPLC, oznaczając w ten sposób powstające nadtlenki i produkty uboczne oraz za pomocą chromatografii gazowej, oznaczając bromek alkilowy. Po zakończeniu reakcji oznaczano nieprzereagowaną wodoronadtlenkową sól metalu i powstały nadtlenek dialkilowy metodą jodometryczną.

5.1.2. Badania reakcji bromków alkilowych z wodoronadtlenkami alkilowymi wobec wodorotlenku sodu w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Procedura generalna

Do reaktora o pojemności 10 cm³ wprowadzano roztwór bromku alkilowego (1.150 mmol) w bezwodnym rozpuszczalniku (3 cm³), wodoronadtlenek alkilowy (1.150 mmol), katalizator PTC (0.115 mmol) oraz przepuszczano argon. Następnie dodawano 60% wodny roztwór wodorotlenku sodu (1.150 mmol) w postaci jednej porcji. Zawartość reaktora mieszano z szybkością powyżej 1200 obr./min. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą RP HPLC, oznaczając w ten sposób powstające nadtlenki i produkty uboczne oraz za pomocą chromatografii gazowej, oznaczając bromek alkilowy. Po zakończeniu reakcji oznaczano nieprzereagowaną wodoronadtlenkową sól metalu i powstały nadtlenek dialkilowy metodą jodometryczną.

5.1.3. Otrzymywanie nadtlenków organicznych z bromków alkilowych i soli sodowych wodoronadtlenków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego na skalę preparatywną. Procedura generalna

Do reaktora o pojemności 250 cm³ wprowadzałem bromek alkilowy (0.05 mol) w postaci roztworu w 130 cm³ benzenu, sół sodową wodoronadtlenku alkilowego (0.05 mol) i wodorosiarczan tetra-*n*-butyloamoniowy (0.005 mol). Zawartość reaktora mieszałem w temperaturze 50 °C. Czasy reakcji zestawiłem w tablicy 17. Po zakończeniu reakcji zawartość reaktora przemywałem wodą, suszyłem bezwodnym siarczanem magnezu i odparowywałem do sucha pod zmiejszonym ciśnieniem, tak by temperatura w czasie destylacji nie przekraczała 20 °C. Pozostałość w postaci bezbarwnej oleistej substancji rozdzielałem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym o 50/100 mesh. Jako eluent stosowałem roztwór heksan : izopropanol (99:1). Wydzieloną frakcję zawierającą czysty nadtlenek odparowywałem do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem.

5.1.4. Otrzymywanie tetra-alkiloamoniowych soli wodoronadtlenków alkilowych. Procedura generalna

12.5% roztwór wodorotlenku tetra-*n*-butyloamoniowego w metanolu (28 cm³, 3.41 g, 13.13 mmol) lub 20% roztwór wodorotlenku tetra-*n*-propyloamoniowego w wodzie (13.38 cm³, 2.67 g, 13.13 mmol) lub 20 % roztwór wodorotlenku tetra-etyloamoniowego w wodzie (9.67 cm³, 1.93 g, 13.13 mmol) wkraplałem w ciągu 15 min do kolby o pojemności 250 cm³, zawierającej wodoronadtlenek kumylu (1.99 g, 13.13 mmol) lub wodoronadtlenek *tert*-butylu (0.97 g, 13.13 mmol) w postaci roztworu w metanolu (10 cm³). Zawartość kolby utrzymywałem w temperaturze 0 °C. Reakcję prowadziłem w atmosferze argonu. Następnie zawartość kolby mieszałem jeszcze przez 15 min, po czym odparowywałem rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem tak, by temperatura mieszaniny nie przekraczała 10 °C.

Surowy produkt oczyszczałem przez kilkukrotne rozpuszczanie w heksanie (10 cm³) i wymrażanie w temperaturze -20°C. Rozpuszczalnik dekantowałem znad produktu. który początkowo przyjmował postać gęstej, bezbarwnej szklistej masy, a w końcu krystalizował w postaci białych kryształów. Kryształy te topiły się w temperaturze powyżej -10 °C. W końcu produkt suszyłem pod próżnią. Uzyskiwane sole występowały w postaci jasnożółtych lub bezbarwnych, bardzo higroskopijnych olejów.

5.1.5. Otrzymywanie nadtlenków organicznych z bromków alkilowych i tetraalkiloamoniowych soli wodoronadtlenków alkilowych. Procedura generalna

Do roztworu bromku alkilu (2.36 mmol) w toluenie (10 cm³) dodawałem roztwór tetraalkiloamoniowej soli wodoronadtlenku organicznego (1.96 mmol) w toluenie (10 cm³). Zawartość kolby utrzymywałem w stałej temperaturze. Przez kolbę reakcyjną przepuszczałem argon. Czasy i temperatury reakcji przedstawiłem w tablicy 12. Mieszaninę poreakcyjną sączy-

łem, suszyłem bezwodnym siarczanem magnezu i odparowywałem do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt w postaci bezbarwnej oleistej substancji oczyszczałem za pomocą chromatografii kolumnowej.

5.2. Metody analityczne

5.2.1. Analiza nadtlenków organicznych z zastosowaniem wysoko sprawnej chromatografii cieczowej (HPLC)

Wśród problemów chemii substancji nadtlenowych ciągle jeszcze niedostatecznie rozwiązane jest zagadnienie analizy. Mieszaniny zawierające nadtlenowe substancje organiczne są z różnych powodów trudne do analizy za pomocą konwencjonalnych technik. Chromatografia gazowa (GC) [323-327] jest w tym przypadku mało przydatna, gdyż większość substancji nadtlenowych jest trudno lotna oraz nietrwała. Chromatografia cienkowarstwowa (TLC) [328,329] oraz konwencjonalna chromatografia kolumnowa [330,331] są technikami niedostatecznie dokładnymi i stosunkowo długotrwałymi. Czasami stosowana w tym celu spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H NMR) [332] jest niedostatecznie dokładna. Spektroskopia w zakresie podczerwieni (IR) [333], polarografia [334] oraz miareczkowanie jodometryczne [335,336] pozwalają na oznaczanie tylko niektórych składników analizowanych mieszanin.

Największe szanse w tym zakresie daje wysoko sprawna chromatografia cieczowa (HPLC) [337-340]. Jest to technika prosta, dokładna i w miarę szybka. Co ważniejsze, pozwala analizować substancje trudno lotne i nietrwałe.

W naszych poprzednich pracach nad różnymi problemami związanymi z syntezą wodoronadtlenków organicznych zauważyliśmy, że można je oznaczać z zadowalającą dokładnością za pomocą HPLC z zastosowaniem "normalnej" chromatografii adsorpcyjnej (LiChrosorb Si 60 5 µm) [341]. Równocześnie stwierdziliśmy, że w tych warunkach nie można oznaczać nadtlenków dialkilowych, ponieważ substancje te praktycznie nie ulegają rozdziałowi. Znaczenie lepsze wyniki uzyskuje się stosując chromatografię z fazami odwróconymi - *reversed-phase high-performance liquid chromatography* (RP-HPLC). W ramach niniejszych badań opracowano metodę oznaczania nadtlenków organicznych z zastosowaniem tej techniki. W szczególności badania obejmują dwa podstawowe problemy związane z:

- analizą jakościową nadtlenków dialkilowych. W ramach tego zagadnienia opracowałem warunki prowadzenia analizy w aspekcie uzyskiwania najlepszej rozdzielczości oraz przeprowadziłem próby powiązania retencji analizowanych substancji z ich budową.
- analizą ilościową nadtlenków dialkilowych.

.....

122

5.2.1.1. Analiza jakościowa

Najczęściej stosowanym eluentem w RP HPLC jest roztwór metanol - woda. Taki też układ zastosowałem w niniejszych badaniach. Rozdziały prowadziłem na typowych szklanych kolumnach firmy Merck o długości 150 mm i średnicy 2 mm, wypełnionej LiChrosorbem RP - 18 10 µm. W celu dokonania doboru odpowiedniego stężenia eluentu wyznaczyłem zależności logarytmu współczynnika retencji k' (log(k')) od składu eluentu. Uzyskane wyniki przedstawiłem na rysunku 34. Parametry krzywych uzyskane metodą regresji liniowej przedstawiono w tablicy 23.



- Rys. 34. Zależność pomiędzy log(k') badanych nadtlenków a stężeniem metanolu w eluencie. 1 -Nadtlenek etylowo-kumylowy; 2- nadtlenek n-propylowo-kumylowy; 3 - nadtlenek izopropylowo-kumylowy; 4 - nadtlenek n-butylowo-kumylowy; 5 - nadtlenek izobutylowo-kumylowy; 6 - nadtlenek sec-butylowo-kumylowy; 7 - nadtlenek tertbutylowo-kumylowy; 8 - nadtlenek allilowo-kumylowy; 9 - nadtlenek benzylo kumylowy; 10 - nadtlenek dikumylowy [268]
- Fig. 34. Relationship between ln(k') of selected organic peroxides and concentration of methanol in the mobile phase. 1 Ehyl cumyl peroxide; 2 n-Propyl cumyl peroxide; 3 iso-Propyl cumyl peroxide; 4 n-Butyl cumyl peroxide; 5 iso-Butyl cumyl peroxide; 6 sec-Butyl cumyl peroxide; 7 tert-Butyl cumyl peroxide; 8 Allil cumyl peroxide; 9 Benzyl cumyl peroxide; 10 Dicumyl peroxide

124 Tablica 23

Parametry prostej opisującej zależność $\log(k')$ od stężenia metanolu w eluencie $(\log(k') = b + a^*x; x - stężenie etanolu w eluencie [%]) [368]$

Liczba punktow	/ kalibracji dla	kazdej substanc	ji, n = 5;	hczba	powiorzed	nastrzyków,	m = 7
						1	

Nadtlenek	Przesunięcie b	Nachylenie prostej a	Współczynnik korelacji R	Błąd stan- dardowy S.E.
Etylowo-kumylowy	7.291±0.205	-0.079±0.003	0.998	0.0405
n-Propylowo-kumylowy	9.219±0.303	-0.098±0,004	0.998	0.0597
izo-Propylowo-kumylowy	9.912±0.402	-0.110±0.005	0.997	0.0792
n-Butylowo-kumylowy	10.810±0.610	-0.076±0.008	0.993	0.1203
120-Butylowo-kumylowy	10.725±0.508	-0.113±0.006	0.995	0.0999
sec-Butylowo-kumylowy	10.794±0.500	-0.115±0.006	0.996	0.0979
tert-Butylowo-kumylowy	8.872±0.091	-0.097±0.001	0.999	0.0179
n-Heksylowo-kumylowy	12.352±0.766	-0.124±0.087	0.995	0.0978
n-Heptylowo-kumylowy	14.076±1.047	-0.147±0.012	0.993	0.1345
n-Oktylowo-kumylowy	101.780±1.241	-6.596±0.534	0.993	0.9000
n-Nonylowo-kumylowy	102.288±1.352	-5.794±0.496	0.993	0.9500
Allilowo-kumylowy	6.651±0.442	-0.071±0.006	0.991	0.0868
Benzylowo-kumylowy	10.345±0.274	-0.111±0.003	0.998	0.0540

Uzyskane w ten sposób dane mają również znaczenie dla analizy ilościowej. Można na ich podstawie dobrać skład eluentu zapewniający najlepsze dokładności oznaczeń. Taki eluent powinien umożliwiać spełnianie warunku: 1 < k' < 10. Jeżeli współczynnik k' wyznaczony dla badanej substancji jest mniejszy od jedności, wówczas obserwuje się słabą rozdzielczość mieszanin, jak również uzyskane piki na chromatogramach mają nieregularne kształty, co utrudnia ich integrację. Jeżeli k' jest większy od 10, to piki są bardzo rozmyte, co prowadzi do znacznych błędów analizy. Z uzyskanych danych wynika, że warunki te są spełnione dla eluentu zawierającego 75% metanolu. Czasy retencji i współczynniki k' dla badanych substancji przedstawiono w tablicy 24. Na rysunku 35 przedstawiono typowe chromatogramy badanych nadtlenków.

Tablica 24

Czasy retencji i wartości współczynników k' badanych nadtlenków organicznych [368]

Lp.	Nadtlenek	Czas retencji [s]	k'
1	Etylowo-kumylowy	170	3.857
2	n-Propylowo-kumylowy	243	6.189
3	izo-Propylowo-kumylowy	224	5.488
4	n-Butylowo-kumylowy	349	8.977
5	izo-Butylowo-kumylowy	353	9.170
6	sec-Butylowo-kumylowy	338	8.627
7	tert-Butylowo-kumylowy	219	5.112
8	Allilowo-kumylowy	185	4.264
9	Benzylowo-kumylowy	305	7.668
10	Dikumylowy	618	10.608





- Rys. 35. Typowe chromatogramy HPLC badanych nadtlenków dialkilowych. 1 -Nadtlenek etylowo-kumylowy; 2- nadtlenek n-propylowo-kumylowy; 3 - nadtlenek izo-propylowokumylowy; 4 - nadtlenek n-butylowo-kumylowy; 5 - nadtlenek izo-butylowo-kumylowy; 6 - nadtlenek sec-butylowo-kumylowy; 7 - nadtlenek tert-butylowo-kumylowy; 8 - nadtlenek allilowo-kumylowy; 9 - nadtlenek benzylo kumylowy; 10 - nadtlenek dikumylowy [368]
- Fig. 35. Typicals HPLC chromatograms of investigated organic peroxides. 1 Ehyl cumyl peroxide; 2 n-Propyl cumyl peroxide; 3 iso-Propyl cumyl peroxide; 4 n-Butyl cumyl peroxide; 5 iso-Butyl cumyl peroxide; 6 sec-Butyl cumyl peroxide; 7 tert-Butyl cumyl peroxide; 8 Allil cumyl peroxide; 9 Benzyl cumyl peroxide; 10 Dicumyl peroxide

5.2.1.2. Korelacja pomiędzy budową nadtlenku a jego czasem retencji

We współczesnej wysoko sprawnej chromatografii cieczowej ważną rolę odgrywają studia nad zależnością retencji wyrażanej za pomocą log(k') a parametrami opisującymi budowę cząsteczki [342]. Mają one znaczenie zarówno teoretyczne, jak i praktyczne. Z jednej strony rozwijają teorię chromatografii cieczowej, z drugiej natomiast umożliwiają przewidywanie lub nawet obliczanie czasów retencji nieznanych substancji. Wpływa to na znaczne skrócenie badań nad opracowaniem warunków analizy, jak również obniża jej koszty. Badania nad zależnością log(k') od różnych parametrów opisujących cząsteczkę - tzw. deskryptorów dla różnych pochodnych związków aromatycznych po raz pierwszy przedstawił Martin [343], a następnie rozwinęli Bate-Smith i Westall [344], Horwath i współpracownicy [345,346], i inni [347,348]. W większości tych prac zależność log(k') od wybranych deskryptorów była badana metodą regresji wielokrotnej. Jako zmiennej niezależnej używano log(k'), a jako zmienne zależne różne parametry empiryczne, półempiryczne oraz nieempiryczne badanych substancji. Dobór deskryptorów zależy od rodzaju stosowanej techniki chromatograficznej. Bardzo szczegółowe informacje na ten temat przedstawił Kaliszan [349-351]. Badania te dotyczyły kilkuset związków chemicznych, brak było dotychczas doniesień na ten temat dla nadtlenowych substancji organicznych.

Ostatnie studia nad korelacjami log(k') z różnymi deskryptorami przeprowadzone dla RP HPLC wykazały, że istnieje silne powiązanie pomiędzy retencją i własnościami zarówno o charakterze elektrostatycznym, jak i hydrofobowym [352-354]. W moich pracach referowanych w niniejszym opracowaniu zainteresowały mnie zależności log(k') od tzw. deskryptorów elektronowych, tzn. tych parametrów opisujących cząsteczkę, które można uzyskać w wyniku obliczeń kwantowochemicznych. Większość z nich ma charakter elektrostatyczny. Wybrane deskryptory obliczyłem metodą MINDO/3. Jak wykazałem wcześniej, deskryptory wyliczone tą metodą były najsilniej skorelowane z log(k') [355]. Przedstawione przeze mnie badania dotyczą grupy wybranych nadtlenków dialkilowych. Wyliczone parametry cząstek korelowałem z wartościami log(k') wyliczonymi na podstawie danych z tablicy 24 dla stężenia metanolu wynoszącego 82.5 %.

Dla każdego nadtlenku wyliczyłem te parametry, które moim zdaniem mogły wpływać na czas retencji, jak również, które charakteryzowały badane substancje. W szczególności były to: całkowita energia cząsteczki (ETOTAL), ciepło tworzenia, ładunki na atomach tlenu wiązania nadtlenowego (O1, O2), moment dipolowy cząsteczki, kwadrat z momentu dipolowego cząsteczki (DIP²), kąt torsyjny pomiędzy atomami C1-O1-O2-C2 (rysunek 36), energia orbitali LUMO (ELUMO) i HOMO (EHOMO).



Rys. 36. Cząsteczka nadtlenku etylowo-kumylowego zoptymalizowana metodą MINDO/3 [355]

Fig. 36. Molecular structure of ethyl-cumyl peroxide optimised with MNDO semiempirical method

Wartości poszczególnych deskryptorów przedstawiłem w tablicy 25.

Uzyskane parametry korelowałem z obliczonymi na podstawie tablicy 24 wartościami log(k'). Korelację przeprowadziłem metodą regresji wielokrotnej. W wyniku eliminacji zmiennych słabo skorelowanych metodą Ridgea stwierdziłem, że log(k') badanych substancji zależy w istotny sposób od energii całkowitej cząsteczki (E_{TOTAL}), energii orbitali cząsteczkowych $(E_{HOMO} i E_{LUMO})$ oraz kwadratu z momentu dipolowego cząstek (DIP)². Odpowiednie równanie korelacyjne przedstawia się następująco:

 $\log k^* = -49.6814 - 0.0026 (\pm 0.0002)^* E_{TOTAL} - 4.5693 (\pm 1.65418)^* E_{HOMO}$ $3.0164(\pm 0.92318)^*E_{LUMO} + 0.6366(\pm 0.13483)^*(DIP)^2$ (1)

 $p < 1 \, 10^{-5}$ F = 89.386, R = 0.9900,

W nawiasach podałem wartości odchylenia standardowego, R - współczynnik korelacji, F wartość statystyki Fishera, p.

Można zauważyć, że uzyskany współczynnik korelacji R jest zbliżony do jedności, co świadczy o dobrym skorelowaniu zmiennych. Współczynniki korelacji cząstkowych wskazują natomiast, że zasadniczą rolą w równaniu odgrywa deskryptor ETOTAL. Jest on ściśle powiązany z wielkością cząsteczki.

Fablica 25 meto-

2	1
	5
•	- 3€
	0
	- 0-0
	<u> </u>
	The second
	12
	-
	>
	5
	9
	X
	0
	3
	P
	9
	-
	2
	G
	S
	- 5
	62
	-Q
	2
	5
	2
	2
	3
	5
	2
	.5
	Se la
	N
	-
	5
	Ê
	H
	-
	_
	0
	- 23
	5
	- F
	- 0
	- F
	~
	jan .
	0
	- 5
	- 12
	- 💥
	- 5
	- 5
	- 3
	-
	- ×
	6
	<u> </u>
	- 'B
	5
	6
	- 10
	0
	2
	5
	2
	12
	0
	-1
	T
	C
	1
	5
	Ē
	2
	P
	-
	- 73
	C
	0
	0
	5
	5
	C
	4
	2
	.2
	-
	F
	6
	~
	Ľ
	ĉ
	7
	5
	C
	4
	ă

Deskryptory opisujące cząsteczki t dą MINDO/3 [355]	oadanych naduenko	w organicznych	uzyskane w w	ynuku optyma	THINKING IGORATI	y uauanyon nu		
	Energia cal-	Ciepło two-	Kat torsyj-	Ładunek	Ładunek	Energia	Energia	Kwadrat
Nadtlenek	kowita cząstki	rzenia	h	na atomie	na atomie	orbitalu	Orbitalu	Z momentu
	ETOTAL			02	10	OMOH	TUMO	dipolowego
	[eV]	[kJ/mol]	[deg]	[@]	[<i>e</i>]	EHOMO [eV]	ELUMO [eV]	cząstki (DIP) ² [Debye]
Finlowo-laimvlowv	-2251.71	13.15	-130.792	-0.2272	-0.2376	-9.1755	0.6025	1.3456
n-Pronviowo-frimviowv	-2408.40	-74.88	-129.044	-0.2290	-0.2366	-9.1755	0.5834	1.5092
izo-Pronvlowo-kumvlowv	-2408.31	-65.50	-129.817	-0.2431	-0.2414	-9.1568	0.6102	1.0899
n-Butvlowo-kumvlowv	-2564.99	-92.48	-131.981	-0.2180	-0.2388	-9.0437	0.8365	0.7772
izo-Butvlowo-kumvlowv	-2564.60	-54.27	-132 167	-0.2393	-0.2162	-8.9996	0.9544	0.7807
sec-Butvlowo-kumvlowy	-2564 97	-89.79	-130.218	-0.2450	-0.2417	-9.1586	0,5990	1.0829
tert-Butylowo-kumvlowv	-2564.50	-44.70	-177.302	-0.2682	-0.2576	-9.1319	0.6319	0.2642
n-Heksvlowo-kumvlowv	-2878 42	-150.74	-131.266	-0.2253	-0.2371	-9.1714	0.5840	1.3675
n-Hentviowo-kumvlowv	-30.4.95	-166.93	-132.438	-0.2255	-0.2375	-9.1726	0.5896	1.3718
n-Oktvlowo-kumvlowv	-3191.78	-203.17	-131.719	-0.2373	-0.2255	-9.1713	0.5840	2.7386
wolvowo-kumvlowv	-3348 28	-212.45	-132.529	-0.2258	-0.2375	-9.1795	0.5815	1,4195
Alidowo-kumvlowy	-2377.56	58.8814	-130.700	-0.2257	-0.2417	-9.1447	0.5889	1.1881
Benzylowo-kumylowy	-2913.85	125.53	-139.372	-0.2220	-0.2488	-8 9623	0.7062	0.4019

Takie silne powiązanie retencji z wielkością cząsteczki jest charakterystyczne dla RP HPLC. Oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami analizowanej substancji z adsorbentem rośnie ze wzrostem ich geometrycznych rozmiarów. Deskryptory E_{HOMO} i E_{LUMO} opisują zdolność oddziaływania cząstek badanej substancji z cząstkami eluentu na poziomie oddziaływań elektrono-donorowo-akceptorowym. Na podstawie niniejszych badań można wnioskować, że oddziaływania takie wpływają w niewielkim stopniu na retencję.

Współczynnik $(DIP)^2$ określa zdolność oddziaływań badanych substancji z fazą zarówno ruchomą, jak i stacjonarną w układach typu dipol-dipol i dipol-dipol indukowany. Udział tych zależności w równaniu korelacyjnym jest podobny jak udział współczynników E_{HOMO} i E_{LUMO}

Nie zauważyłem natomiast istotnego wpływu takich współczynników, jak: kąt torsyjny C1-O1-O2-C2, ładunki na atomach tlenów nadtlenowych O1 i O2 i ciepła tworzenia.

Rysunek 37 ilustruje skorelowanie wyselekcjowanych deskryptorów z log(k'). Jak widać, uzyskane równanie dobrze nadaje się do przewidywania retencji nadtlenków dialkilowych.





- Rys. 37. Zależność pomiędzy wyznaczonymi eksperymentalnie przy użyciu RP HPLC parametrami retencji (log k') badanych nadtlenków dialkilowych (faza stacjonarna LiChrosorb RP 18 10 μm; faza ruchoma : metanol : woda = 82 : 18) oraz wyliczonymi z zastosowaniem deskryptorów uzyskanych metodą MINDO/3. 1 - Nadtlenek etylowo-kumylowy; 2 - nadtlenek alilowo-kumylowy; 3 - nadtlenek *izo*-propylowo-kumylowy; 6 - nadtlenek benzylokumylowy; 7 - nadtlenek *sec*-butylowo-kumylowy; 8 - nadtlenek *n*-butylowo-kumylowy; 11 - nadtlenek *n*-hetylowo-kumylowy; 12 - nadtlenek *n*-hetsylo kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 14 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 14 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 14 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 14 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 14 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 14 - nadtlenek *n*-oktylowo-kumylowy; 13 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 14 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 14 - nadtlenek *n*-nonylo kumylowy; 15 - nadtlenek *n*-nonylo kumylow; 15 -
- Fig. 37. Relationship between the retention parameters of organic peroxides (log k') determined experimentally by RP HPLC and calculated using MINDO/3. 1 Ethyl cumyl peroxide; 2 allil cumyl peroxide; 3 iso-propyl cumyl peroxide; 4 tert-butyl cymyl peroxide; 5 n-propyl peroxide; 6 benzyl cumyl peroxide; 7 sec-butyl cumyl peroxide; 8 n-butyl cumyl peroxide; 9 iso-butyl cumyl peroxide; 10 hexyl cumyl peroxide; 11 heptyl cumyl peroxide; 12 octyl cumyl peroxide; 13 nonyl cumyl peroxide

Powyższe badania są na tyle interesujące, że warte kontynuacji, zwłaszcza w aspekcie korelacji współczynników retencji z deskryptorami empirycznymi. Prace na ten temat będą kontynuowane.

5.2.1.3. Analiza ilościowa

Test wpływu wypełnienia na analizowane substancje

Organiczne substancje nadtlenowe są szczególnie aktywnymi związkami chemicznymi, łatwo ulegającymi rozkładowi pod wpływem różnych czynników. W związku z tym istotne było zbadanie, czy w trakcie kontaktu z wypełnieniem kolumny chromatograficznej nie ulegają one rozkładowi. Test, który miał to wykazać, przeprowadziłem na przykładzie nadtlenku etylowo-kumylowego i LiChrosorbu RP-18 (10 μm). W tym celu 1 g nadtlenku rozpuściłem w 5 cm³ metanolu i tak uzyskany roztwór mieszałem z 1 g LiChrosorbu RP-18 (10 μm) przez 10 godzin w temperaturze pokojowej. W trakcie doświadczenia mierzyłem stężenie nadtlenku metodą jodometryczną i z zastosowaniem RP HPLC. Nie stwierdziłem zmian stężenia nadtlenku oraz produktów jego rozpadu.

Procedura prowadzenia oznaczeń

Pomiary prowadziłem metodą standardu zewnętrznego, stosując odpowiednią opcję integratora. Do oznaczeń stosowałem pełną objętość pętli zaworu dozującego (20 µl). Przed i po pomiarze próbki o nieznanym stężeniu nadtlenku analizowałem próbki wzorcowe. Stężenie jednej z nich było nieznacznie niższe, a drugiej nieznacznie wyższe niż oczekiwane stężenie próbki analizowanej.

Ocena metody

W wyniku przeprowadzonych pomiarów stwierdziłem, że w zakresie stężeń 1-10 mg/cm³ istnieje liniowa zależność pomiędzy polem powierzchni piku a stężeniem próbki. Parametry równań opisujących tę zależność dla wybranych nadtlenków dialkilowych przedstawiłem w tablicy 26.

Provide hants a state manifes to send the sense of the se

Township subsets 1151

132

The willow providence or providence without will

Denotes one of a print of the second second

Tablica 26

Zależność pola powierzchni piku od stężenia nastrzyknietej próbki nadtlenku dialkilowego uzyskana w wyniku zastosowania metody standardu zewnętrznego [368]

Liczba punktów kalibracji	i dla każdej substancj	i, n=7; liczba	powtórzeń	nastrzyków	dla każdego	punktu	pomia-
rowego, m=5							

Nadtlenek	Zakres (mg)	Nachylenie prostej kali- bracyjnej, a	Przesunięcie prostej kali- bracyjnej, b	Współczynnik korelacji, <i>R</i>
Etylowo-kumylowy	1.0-10.0	1.9873 *109	-1792	0.9959
n-Propylowo-kumylowy	1.0-10.0	1.7835*109	-2381	0.9947
izo-Propylowo-kumylowy	1.0-10.0	1.7221*109	-2832	0.9955
n-Butylowo-kumylowy	1.0-10.0	1.2763*109	-1793	0.9998
izo-Butylowo-kumylowy	1.0-10.0	1.1964*109	-3189	0.9995
sec-Butylowo-kumylowy	1.0-10.0	1.1746*109	1301	0.9997
tert-Butylowo-kumylowy	1.0-10.0	1.1021*109	752	0.9975
Allilowo-kumylowy	1.0-20.0	3.4521*109	-2312	0.9921
Benzylowo-kumylowy	1.0-20.0	6.5483*109	-1872	0.9934
Dikumylowy	1.0-20.0	7.9827*109	-2132	0.9992

W tablicy 27 przedstawiłem ocenę statystyczną dokładności metody.

Z danych tych wynika, że metoda jest zadowalająco czuła dla wszystkich nadtlenków, które zawierają w cząsteczce pierścień benzenowy. Związki te wykazują znaczną absorbancję w zakresie 267 nm, co ma wpływ na czułość i dokładność metody. Proponowana metoda analizy nadtlenków jest ponadto łatwa w stosowaniu i w miarę szybka.

Concerning the U.X. Street Children approximation in strends of Alert and Alert 1993 and 19

na drodze RP HPLC [368] unicznych orga nadtlenków go dla analizy wybranych Ocena metody standardu zewnętrzn

27

Tablica

Liczba nastrzyków dla każdego oznaczenia, m=8.

Nadtlenek	Wnrowa-	Znalezio	c.n	C S C	Wanna			
	dzono (me)	no śred-	(gm)	(%)	-Eword dzono	Lnalezio- no śred-	S.D. (mg)	R.S.D. (%)
	(9m)	(gm)			(gu)	DIO		
						(mg)		
Etylowo-kumylowy	1.01	1.00	0.023	2.30	10.11	10.01	0.131	1.31
n-Propylowo-kumylowy	1.03	1.01	0.031	3.07	9.35	9.64	0.291	3.02
izo-Propylowo-kumylowy	860	1.01	0.033	3.27	10.11	10.84	0.192	1.77
n-Butylowo-kumylowy	1.02	1.05	0.028	2.70	10.01	9.87	0.145	1.47
tzo-Butylowo-kumylowy	1.01	0.98	0.030	3.06	9.85	9.85	0.137	1.39
sec-Butylowo-kumylowy	0.93	1.03	0.027	2.62	10.37	10.27	0.123	1.20
tert-Butylowo-kumylowy	1.02	1.01	0.025	2.48	11.32	11.38	0.212	1.86
Allilowo-kumylowy	1.00	0.95	0.031	3.26	19.21	20.03	0.218	10.9
Benzylowo-kumylowy	1.03	1.00	0.037	3.70	18.45	17.58	0.199	1.13
Dikumylowy	0.95	1.01	0.021	2.08	17.25	18.03	0.205	1.14

134

5.2.2. Analiza nadtlenków organicznych z zastosowaniem miareczkowania jodometrycznego

Występujące w trakcie badań substancje nadtlenowe analizowano metodą miareczkowania jodometrycznego. Obserwowana różnica w reaktywnościach wodoronadtlenków alkilowych i ich soli oraz nadtlenków dialkilowych umożliwia oznaczanie tych substancji obok siebie. Szczegółowe badania na ten temat przedstawiliśmy wcześniej [356].

- Wodoronadtlenki alikilowe i ich sole oznaczałem metodą miareczkowania jodometrycznego, prowadzonego w temperaturze pokojowej. Odważoną próbkę w ilości około 0.1 g wprowadzałem do kolby jodowej, zawierającej 25 cm³ lodowatego kwasu octowego i po przedmuchaniu argonem dodawałem około 1.0 g stałego jodku sodu. Próbkę pozostawiałem w ciemni na okres 30 min i następnie po dodaniu 25 cm³ wody miareczkowałem mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu wobec skrobi. Zawartość substancji nadtlenowej obliczałem według znanych wzorów.
- W celu oznaczenia nadtlenków organicznych odważoną próbkę w ilości około 0.1 g wprowadzałem do kolby jodowej, zawierającej 25 cm³ lodowatego kwasu octowego i 1.5 cm³ wody. Przez kolbę przepuszczałem argon. Następnie do kolby wprowadzałem około 3 g stałego jodku sodu. Kolbę ogrzewałem następnie na łaźni wodnej w temperaturze 100 °C przez około 30 min, a następnie po dodaniu 25 cm³ wody miareczkowałem mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Zawartość substancji nadtlenowej obliczałem według znanych wzorów. W celu oznaczenia zawartości nadtlenków organicznych, występujących obok nieprzereagowanych wodoronadtlenków lub ich soli, w pierwszym kroku oznaczałem zawartość wodoronadtlenków według procedury pierwszej, następnie zawartość sumy wodoronadtlenków i nadtlenków według procedury drugiej. Zawartość nadtlenków dialkilowych wyliczałem jako różnicę wyniku próby pierwszej i drugiej.

5.2.3. Analizy instrumentalne

Widma ¹H i ¹³C NMR *tetra*-alkiloamoniowych soli wodoronadtlenków alkilowych oraz nadtlenków dialkilowych zarejestrowano za pomocą spektrometru masowego Varian VXR-300, pracującego w przypadku rezonansu ¹H z częstotliwością pola 300 MHz, a w przypadku rezonansu ¹³C 75 MHz. Próbki badano w postaci roztworów w C₆D₆. Przesunięcia chemiczne (w ppm) mierzono w stosunku do tetrametylosilanu (TMS) stosowanego jako standard wewnętrzny.

Widma IR mierzono w postaci filmu za pomocą spektrometru firmy Beckman.

Analizy metodą HPLC prowadzono z zastosowaniem wysoko sprawnego chromatografu cieczowego typu LX firmy Phillips, wyposażonego w detektor UV-VIS typu XPD (λ =256 nm), kolumny chromatograficzne Merck Glass Cartridge Column wypełnione LiChrosorbem RP 18 lub LiChrosorbem Si 60 (150X2 mm, 5 µm) stosując jako eluenty roztwory odpo-

wiednio metanol : woda (75:25, 1.0 cm3/min) lub heksan : izopropanol (99.25:0.75, 1.0 cm3/min).

Widma masowe rejestrowano za pomocą spektrometru masowego typu IMS-D 100 firmy Jeol-Jap.

Widma EPR rejestrowano za pomocą spektrometru firmy Bruker.

Analizę elementarną prowadzono z zastosowaniem aparatu firmy Perkin Elmer.

5.3. Substancje użyte w doświadczeniach

Wodorotlenki tetra-n-butyloamoniowy, tetra-n-propyloamoniowy i tetra-etyloamoniowy, bromki n-butylu, *izo*-butylu, *sec*-butylu, etylu, n-propylu i *izo*-propylu firmy Merck, Darmstadt; wodoronadtlenek kumylu, wodoronadtlenek *tert*-butylu oraz ich sole sodowe i potasowe otrzymano według znanych procedur. Eluenty do HPLC - handlowe produkty firmy Merck Darmstad o czystości HPLC.

5.4. Charakterystyka produktów reakcji

Nadtlenek etylowo-kumylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 0.98 (t, J = 7.0, 3H, -CH₃), 1.61 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2.79 (q, J = 7.0, 2H, O-CH₂-) (m 5H, C₆H₅); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 145.62, 128.45, 128.11, 127.86 (C₆H₅), 82.61 ((CH₃)₂C-OO), 70.21 (C-O), 13.13 (CH₃). Anal. wyliczono dla C₁₁H₁₆O₂: C, 73.30; H, 8.95. Znaleziono: C, 73.11; H, 9.00. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 17.75%. Oznaczono 17.65%.

Nadtlenek n-propylowo-kumylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 0.84 (t, J = 7.0, 3H, -CH₃), 1.33 (br m, 2H, -CH₂-), 1.77 (s, 6H, -C(CH₃)₂), 2.96 (br t, 2H, O-CH₂-), 7.36 (m, 5H, C₆H₅); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 145.72, 128.34, 127.82, 126.77 (C₆H₅), 82.61 ((CH₃)₂C-OO), 77.07 (-C-OO), 26.62 ((CH₃)₂), 21.23 (CH₂), 10.52 (CH₃). Anal. Anal. wyliczono dla C₁₂H₁₈O₂: C, 74.19; H, 9.34. Oznaczono: C, 75.99; H, 9.25. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 16.47%. Oznaczono 16.63%.

Nadtlenek izo-propylowo-kumylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 0.84 (d, J = 7.0, 6H, -CH₃), 1.77 (s, 6H, -C(CH₃)₂), 2.96 (br t, 1H O-CH-), 7.36 (m, C₆H₅); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 144.82, 128.34, 127.82, 126.77, 83.73 ((CH₃)₂C-OO), 77.83 (C-OO), 26.91 ((CH₃)₂), 21.65 (CH₂), 10.67 (CH₃). Anal. wyliczono dla C₁₂H₁₈O₂: C, 74.19; H, 9.34. Oznaczono: C, 74.25; H, 9.21. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 16.47%. Oznaczono 17.01%. **Nadtlenek** *n*-butylowo-kumylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 0.76 (t, J=6.4, 3H, -CH₃), 1.07 (m, 2H -CH₂-), 1.39 (m, 2H, -CH₂-), 1.57 (s, 6H, -C(CH₃)₂), 3.80 (t, 2H, O-CH₂-), 7.13 (m, 5H, C₆H₅-); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 147.28, 128.24, 127.67, 127.75, 127.67, 128.15, 82.75 (C-OO), 60.03 (C-O), 27.05 ((CH₃)₂, -CH₂-), 15.66 (-CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. wyliczono dla C₁₃H₂₀O₂: C, 74.96; H, 9.68. Oznaczono: C, 74.12; H, 9.43. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 15.36%. Oznaczono 15.01%.

Nadtlenek izo-butylowo-kumylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 0.78 (d, J=6.6, 6H, (-CH₃)₂), 1.57 (s, 6H, -C(CH₃)₂), 3.61 (d, J=6.6, O-CH₂-), 7.37 (m, C₆H₅-); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 147.28, 128.24, 127.67, 127.75, 127.67, 128.15, 82.75 (C-OO), 60.03 (C-O), 27.05 ((CH₃)₂, -CH₂-), 15.66 (-CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. Wyliczony dla C₁₃H₂₀O₂: C, 74.96; H, 9.68. Oznaczono: C, 74.07; H, 9.56. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 15.36%. Oznaczono 15.75%.

Nadtlenek sec-butylowo-kumylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 0.71 (t, J=6.6, 3H -CH₃), 1.09 (d, J=6.6, 3H -CH₃), 1.17 (quin, 2H, -CH₂-), 1.58 (s, -(CH₃)₂) 3.79 (sextet, J=6.6, 1H, O-CH-), 7.15 (m, 5H, C₆H₅-); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 147.28, 128.24, 127.67, 127.67, (C₆H₅), 82.75 (C-OO), 60.03 (C-O), 27.05 ((CH₃)₂, -CH₂-), 15.66 (-CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. Wy-liczony dla C₁₃H₂₀O₂: C, 74.96; H, 9.68. Oznaczono: C, 74.18; H, 9.39. Aktywny tlen nad-tlenowy. Obliczono: 15.36%. Oznaczono 14.93%.

Nadtlenek allilowo-kumylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 4.87 (m, J=6.6, 1H -CH=), 4.29 (d, J=6.4, 2H =CH₂-), 3.54 (d, J=6.4, 2H, -O-CH₂-), 1.58 (s, -(CH₃)₂) 6.95 (m, 5H, C₆H₅-); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 145.44, 128.63, 128.21, 128.02, (C₆H₅), 82.93 (C-OO), 76.03 (C-O), 26.62 ((CH₃)₂, -CH₂-), 124.39 (-CH₂) 118.57 (CH). Anal. Wyliczono dla C₁₂H₁₆O₂: C, 74.97; H, 8.39. Oznaczono: C, 74.88; H, 8.21. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 16.64%. Oznaczono:15.19%.

Nadtlenek benzylowo-kumylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 1.52 (s, -(CH₃)₂), 5.11 (s, 2H, O-CH₂-), 7.15 (m, 10H, 2C₆H₅-); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 147.28, 128.24, 127.67, 127.67, 2 (C₆H₅), 82.96 (C-OO), 60.03 (C-O), 27.05 ((CH₃)₂, -CH₂-), 15.66 (-CH₂), Anal. Wyliczono dla C₁₆H₁₈O₂: C, 79.31; H, 7.49. Oznaczono: C, 79.21; H, 7.39. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 13.21%. Oznaczono: 12.11%.

Nadtlenek *n*-butylowo-*tert*-butylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 0.76 (t, J=6.4, 3H, -CH₃), 1.07 (m, J=6.4, 2H, -CH₂-), 1.39 (m, J=6.4, 2H, -CH₂-), 1.57 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 3.81 (t, 2H, O-CH₂-), ¹³C NMR (CDCl₃) σ 147.28, 128.24, 127.67, 127.75, 127.67, 128.15, 82.75 (C-OO), 60.03 (C-O), 27.05 ((CH₃)₂, -CH₂-), 15.66 (-CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. Wyliczono dla C₈H₁₈O₂: C, 65.71; H, 12.41. Oznaczono: C, 65.59; H, 12.39. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 21.88%. Oznaczono 22.35%. Nadtlenek izo-butylowo-tert-butylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 0.78 (d, J=6.6, 6H, (-CH₃)₂), 1.57 (s, 6H, -C(CH₃)₂), 3.61 (d, J=6.6, O-CH₂-), 7.37 (m, C₆H₅-); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 147.28, 128.24, 127.67, 127.75, 127.67, 128.15, 82.75 (C-OO), 60.03 (C-O), 27.05 ((CH₃)₂, -CH₂-), 15.66 (-CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. Wyliczono dla C₁₃H₂₀O₂: C, 74.96; H, 9.68. Oznaczono: C, 74.07; H, 9.56. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 15.36%. Oznaczono:15.75%.

Nadtlenek sec-butylowo-tert-butylowy: ¹H NMR (CDCl₃) σ 0.71 (t, J=6.6, 3H -CH₃), 1.09 (d, J=6.6, 3H -CH₃), 1.17 (quin, 2H, -CH₂-), 1.58 (s, -(CH₃)₂) 3.79 (sextet, J=6.6, 1H, O-CH-), 7.15 (m, 5H, C₆H₅-); ¹³C NMR (CDCl₃) σ 147.28, 128.24, 127.67, 127.67, (C₆H₅), 82.75 (C-OO), 60.03 (C-O), 27.05 ((CH₃)₂, -CH₂-), 15.66 (-CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. Wyliczono dla C₁₃H₂₀O₂: C, 74.96; H, 9.68. Oznaczono: C, 74.18; H, 9.39. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: .36%. Oznaczono: 39%.

Tetra-n-butyloamoniowa sól wodoronadtlenku kumylu: ¹H NMR (C_6D_6) σ 0.89 (t, J=7.2, 12H, -CH₃), 1.35 (m, 16H, -CH₂CH₂-), 1.74 (s, 6H, -C(CH₃)₂), 2.94 (br t, 8H, N-CH₂-), 7.37 (m, 5H, C₆H₅-); ¹³C NMR (C_6D_6) σ 147.28, 128.24, 127.67, 127.67, (C₆H₅), 82.75 (C-OO), 60.03 (C-N), 27.05 ((CH₃)₂, -CH₂), 15.66 (-CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. Wyliczony dla C₂₅H₄₇NO₂: C, 76.27; H, 12.04; N, 3.56. Oznaczono: C, 77.89; H, 11.32; N, 3.01. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 8.13%. Oznaczono 9.01%.

Tetra-n-propyloamoniowa sól wodoronadtlenku kumylu: ¹H NMR (C_6D_6) σ 0.84 (t, J=7.0, 12H, -CH₃), 1.33 (br m, 8H, -CH₂-), 1.77 (s, 6H, -C(CH₃)₂), 2.96 (br t, 8H, N-CH₂-), 7.36 (m, 5H, C_6H_5); ¹³C NMR (C_6D_6) σ 149.72, 128.34, 127.82, 127.70 (C_6H_5), 80.73 (C-OO), 59.83 (C-N), 27.91 ((CH₃)₂), 15.65 (CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. Wyliczony dla $C_{21}H_{39}NO_2$: C, 74.72; H, 11.65; N, 4.15. Oznaczono: C, 72.71; H, 10.98; N, 3.99. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 9.48%. Oznaczono 9.53%.

Tetra-etyloamoniowa sól wodoronadtlenku kumylu: ¹H NMR (C_6D_6) σ 0.89 (t, J = 7.4, 12H, -CH₃), 1.76 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2.89 (q, J=7.4, 8H, N-CH₂-), 7.41 (m, 5H, C₆H₅); ¹³C NMR (C_6D_6) σ 149.72, 128.34, 127.82, 127.70 (C_6H_5), 81.45 (C-OO), 51.90 (C-N), 28.06 ((CH₃)₂) 7.39 (CH₃). Anal. Wyliczony dla C₁₇H₃₁NO₂: C, 72.55; H, 11.10; N, 4.98. Oznaczono: C, 70.91; H, 10.54; N, 4.02. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 11.37%. Oznaczono 11.47%.

Tetra-butyloamoniowa sól wodoronadtlenku *tert*-butylu: ¹H NMR (C_6D_6) σ 0.90 (t, J=7.2, 12H, -CH₃), 1.46 (m, 16H -CH₂CH₂-), 1.74 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 3.15 (br t, 8H, N-CH₂-); ¹³C NMR (C_6D_6) σ 78.25 (C-OO), 58.63 (C-N), 27.49 ((CH₃)₂, -CH₂-), 14.00 (-CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. Wyliczony dla $C_{20}H_{45}NO_2$: C, 72.45; H, 13.68; N, 4.22. Ozna-

czono: C, 71.11; H, 13.21; N, 4.01. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 9.65%. Oznaczono 9.52%.

Tetra-propyloamoniowa sół wodoronadtlenku *tert*-butylu: ¹H NMR (C₆D₆) σ 0.91 (t, J = 7.4, 12H, -CH₃), 1.33 (br q, 8H, -CH₂-), 1.71 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 2.86 (br t, 8H, N-CH₂-); ¹³C NMR (C₆D₆) σ 76.76 (C-OO), 59.97 (C-N), 27.45 ((CH₃)₂), 15.81 (CH₂), 11.07 (CH₃). Anal. Wyliczony dla C₁₆H₃₇NO₂: C, 69.76; H, 13.54; N, 5.08. Oznaczono: C, 68.54; H, 12.89; N, 4.97. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 11.62. Oznaczono 11.54%.

Tetra-etyloamoniowa sól wodoronadtlenku *tert*-butylu: ¹H NMR (C₆D₆) σ 0.98 (t, J = 7.0, 12H, -CH₃), 1.61 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.79 (q, J = 7.0, 8H, N-CH₂-); ¹³C NMR (C₆D₆) σ 78.25 (C-OO), 52.21 (C-N), 27.50 ((CH₃)₂), 12.45 (CH₂), 7.39 (CH₃). Anal. Wyliczony dla C₁₂H₂₉NO₂: C, 65.70; H, 13.32; N, 6.39. Oznaczono: C, 64.23; H, 12.98; N, 6.02. Aktywny tlen nadtlenowy. Obliczono: 14.45%. Oznaczono 14.51%.

5.5. Metody obliczeniowe

Obliczenia kwantowo-chemiczne były prowadzone z zastosowaniem półempirycznych metod MINDO/3 [356], MNDO [357], AM1 [358] i PM3 [359] zawartych w pakiecie MOPAC wersja 6.0. Program był zainstalowany na komputerze VAX 4800 pracującym pod systemem VMS 5.4. Krzywe minimalnej energii układu (MERP) uzyskałem na podstawie obliczeń prowadzonych metodą współrzędnej reakcji [361], gdzie jako współrzędne przyjmowałem wiązania pomiędzy atomem atakowanym i atomem odchodzącym oraz pomiędzy atomem atakowanym i atomem atome atomem atomem atome atomem a

Symulacja technologii otrzymywania nadtlenków organicznych została przeprowadzona z zastosowaniem systemu komputerowego CHEMCAD III firmy ChemStation Co. Program został zainstalowany na komputerze klasy PC 486, pracującym pod systemem DOS 6.2.

LITERATURA

- Schumb W. C., Satterfield C. N., Wenteorth R. L., Hydrogen Peroxide, Reinold, New York, 1955
- 2. Weigert W. M., Wasserstoffperoxid und seine Derivate, Chemie und Anwendungen, Huthih Verlag, Heidelberg, 1978
- 3. Tobolsky A. V., Merobian R. B., Organic Peroxides, Interscience, New York, 1954
- 4. Davies A. G., Orgnic Peroxides, Butterworths, London, 1961
- 5. Hawkins E. G. E., Organic Peroxides, Van Norand, Pincerton, 1961
- Mageli O. L., Sheppard C. S., in *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd ed., Vol 14 (Eds. Kirk K. E. i Othmer D. F.), John Wiley and Sons, New York, 1967
- Swern D., Organic Peroxides, Volumes I, II i II, Wiley-Interscience, New York-London, 1971
- 8. Kropf. H., Organishe Peroxo-Verbindungen, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band E, Vols. 1 and 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988
- 9. Sheldon R. A., Synthesis and Uses of Alkyl Hydroperoxides and Dialkyl Peroxides, Chem. Peroxides, 1983, 161, Ed. Patai S., J. wiley and Sons, New York, 1983
- 10. Waters W. A., Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, Methuen, London, 1964
- 11. Weiberg K. B., Oxidation in Organic Chemistry, Part A. Academic Press, New York, 1965
- 12. Kochi J. K., Free Radicals, Vol 1. J. Wiley and Sons, New York 1973
- Emannuel N. M., Ivanov K. L., Usp. Chim. Org. Perekisnych Soedin. i Autookislenia, Ed. Chimia, Moskov, 1969
- 14. Kearns K. B., Chem. Rev., 71, 395 (1981)
- 15. Wasserman H. H., Murray R. W., Singlet Oxygen, Academic Press, New York, 1979
- 16. Frimer A. A., Chem. Rev., 79, 359 (1979)
- 17. Bailey P. S., Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 1, Olefinic Compounds, Academic Press, New York, 1978

- 18. Benson S. W., Nangia P. S., Acc. Chem. Res., 12, 223 (1979)
- 19. Edwards O. E., Curci R., Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Vol. 14 (Eds. Kirl K. E., Othmer D. F.), John Wiley and Sons, New York, 1967
- 20. Turro N. J. Lechtken P., Pure Appl. Chem., 33, 363 (1973)
- 21. Adam W., Acc. Chem. Res., 12, 390 (1979)
- 22. Demerjian K. L., Kerr J. A., Cavert J. G., Advan. Environ. Sci. Technol., 4, 1 (1973)
- 23. Seinfeld J. H., Air Pollution, Physical and Chemical Fundamentals, McGraw-Hill, New York, 1975
- 24. Kaplan M. L., Trozzolo A. M., in Singlet Oxigen (Eds. Wasserman H. H., Murray R. W.), Academic Press, New Yoork, 1979
- 25. Rodgers M. A., Powers E. L., Oxygen and Oxy-Radical in Chemistry and Biology, Academic Press, New York, 1981
- 26. Jones R. D. Summerville D. D., Basolo F., Chem. Rev., 79, 139 (1979)
- 27. Sanderson R. T., Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York, 1971
- 28. Pauling L., The Nature of the Chemical Bonds, Cornell University Press, Ithaca, 1969
- 29. Batt L., McCullough R. D., Intern. J. Chem. Kinet. 8, 911 (1976)
- 30. Shaw D. H., Pritchard H. O., Can. . Chem., 46, 2622 (1968)
- 31. Batt L., Christie K., Milne R. T., Summers A. J., Intern. J. Chem. Kinet., 6, 877 (1974)
- 32. Walker R. F., Phillips L., J. Chem. Soc., (A), 1968, 2103 (1968)
- 33. Lewis D. K., Can J. Chem., 54, 581 (1976)
- 34. Perona M. J., Golden D. M., Intern. J. Chem. Kinet., 5, 55 (1973)
- 35. Bevington J. C., Ebdon J. R., Develop. Polym 2, 1 (1979)
- 36. Piirma I., Lee-Pei Chou H., J. Appl. Polym. Sci., 24, 2051 (1979)
- 37. Bunesin B. Z., Pirma I., J. Appl. Polym. Sci., 26, 3103 (1981)
- 38. Sheppard C., Bamford R. A., MacLeay R. E., Patent USA, 4 088 642 (1978)
- 39. Schulz V. M., West G., J. Prakt. Chem., 316, 581 (1974)
- 40. Yerigova S. G., Inanchev S. S., Vysokomol. Soedin., 11, 2377 (1969)
- 41. Shaikh A. S., Dumitriu S., Comanita E., Polymer Bull., 3, 363 (1980)
- 42. Chem. Mark. Rep., 241, 20 (1992); File CIN form STN International, AN 21 (12): 11041y
- 43. Chem. Mark. Rep., 245, 20 (1994); File CIN form STN International, AN 23 (16): 16409a
1.5.2

- 44. Chem. Mark. Rep., 245, 23 (1994); File CIN form STN International, AN 23 (15): 15287x
- 45. Chem. Wkly, 34, 59 (1989); File CIN form STN International, AN 18 (12): 11169j
- 46. Jpn. Chem. Week, 1 May 1989 p. 7; File CIN form STN International, AN 9 (21): 20475x
- 47. Jpn. Chem. Week, 33, 8 (1992); File CIN form STN International, AN: 21 (38):38360p
- 48. Ned. Chem. Ind., 6, 7 (1991). File CIN form STN International, AN 20 (20): 20569h
- 49. Eur. Chem. News, 60, 6 (1993). File CIN form STN International, 22 (39): 39445c
- 50. Dickey F. H., Bell F. R., Patent USA, 2 403 709 (1946)
- 51. Milas N. A., Surgenor D. M., J. Am. Chem. Soc., 68, 206 (1946)
- 52. Rust F. F., Seubold F. H., Waugh W. E., J. Am. Chem. Soc., 72, 338 (1950)
- 53. Campbell T. W., Coppinger G. M., J. Am. Chem. Soc., 73, 1789 (1951)
- 54. Cookson P. G., Roberts B. P., Davies A. G., Patent Brytyjski, 1 588 870 (1956)
- 55. Campbell T. W., Coppinger G. M., J. Am. Chem. Soc., 73, 1788 (1951)
- 56. Welch F., Williams H. R., Mosher H. S., J. Am. Chem. Soc., 77, 551 (1955)
- 57. Starks C. M., Liotta C., Phase transfer Catalysis Principles and Techniques, Academic Press, New York 1978
- 58. Hideo N., Vashiko S., Hirohiko N., Patent Japonski, 51 110 502, (1973)
- 59. Bourgeois M.-J., Montaudon E., Maillard B., Synthesis, 1989, (9) 700
- 60. Moulines J., Bourgeois M.-J., Campangole M., Limidey A.-M., Maillard B., Montaudon E., Synth. Commun., 1990, 20, 349
- 61. Sokolov N. A., Aleksandrov J. A., Usp. Khim., 47, 307 (1978)
- 62. Huttel R., Ross H., Ber., 89, 2641, 2644 (1956)
- 63. Huttel R., Schmid H., Ross H., Ber., 92, 699 (1959)
- 64. Cookson P. G., Davies A. G., Roberts B. P., J. Chem. Soc., 1976, 1022 (1976)
- 65. Frimer A. A., J. Org. Chem., 42, 3194 (1977)
- 66. Porter N. A., Gilimore D. W., J. Am. Chem. Soc., 99, 3503 (1977)
- 67. Patent Włoski 619 409 (1962)
- 68. Gomberg M., Cone L. H., Ber. Disch. Chem. Ges., 37, 1626 (1904)
- 69. Hiatt R., Organic Peroxides, Vol 3, Ed. Svern D., John Wiley and Sons, New York 1979
- Matsugo S., Dialkyl Peroxides in Organic Peroxides, Ed. Ando W., John Wiley and Sons, New York 1992
- 71. Patent USA, 3 803 363 (1970)

- 72. Ol'delop Yu. A., Beresnevich L. B., Moiseichuk K. L., Shirokij V. L., Vest. Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk., 2, 60 (1983) 73. Campbell T. W., Coppinger G. M., J. Am, Chem. Soc., 73, 1788 (1951) 74. Rust F. F., Scubold F. H., Vavghan W. E., J. Am. Chem. Soc., 72, 338 (1950) 75. Kornblum N., De La Mare H. E., J. Am. Chem. Soc., 74, 3079 (1952) 76. Ivanov K. I., Blagova T. A., Zh. Obshch. Khom., 22, 184 (1952) 77. Patent USA, 2 813 127 (1957) 78. Mitchell J. A., Heaton S., Porter N. A., Tetrahedron Lett., 25, 3769 (1984) 79. Schulz M., Rombach J., Z. Chem., 21, 404 (1981) 80. Baj S., Kulicki Z., Prezentowane na Dorocznym Zjeździe PTCh, Gliwice. Wrzesień 6-9, 1989 81. Baj S., Pol. J. App. Chem., 1991, 30, 137 82. Baj S., Pol. J. Appl. Chem. w druku 83. Baj S., Polish J. Chem., 67, 1967 (1993) 84. Baj S., . Prezentowane na Dorocznym Zjeździe PTCh, Kraków. Wrzesień 6-9, 1991 85. Baj S., Polish J. Chem., 68, 1559 (1994) 86. Davies A. G., Foster R. V., White A. M., J. Chem. Soc., 1953, 1541 (1953) 87. Davies A. G., Foster R. V., White A. M., J. Chem. Soc., 1954, 2200 (1954) 88. Bassey M., Bunton C. A., Davies A. G., Lewis T. A., Llewellyn D. R., J. Chem. Soc. 1955, 2471 (1955) 89. Patent Francuski, 1 343 360 (1963)
- 90. Anderson G. H., Smith J. G., Can. J. Chem., 46, 1561 (1968)
- 91. Hedaya E., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., 89, 1661 (1967)
- 92. Panchenko Y. N., Krupei I. F., Zh. Org. Khim., 23, 1844 (1987)
- 93. Panchenko Y. N., Krupei I. F., Vestn. Lvov. Politekh. Inst., 201, 49 (1986)
- 94. Cadogan J. I. G., Hey D. H., Sanderson W. A., J. Chem. Soc., 1958,4498 (1958)
- 95. Hey D. H., Stirling C. J. M., Williams G. H., J. Chem. Soc., 1957, 1054 (1957)
- Panchenko Y. N., Petrovskaya G. H., Puchin V. A., Vileskaya M. R., Zh. Org. Khim. 22, 1786 (1986)
- 97. Patent USA, 2 668 1880 (1954)
- 98. Dikii M. A., Puchin V. A., Vaida M. S., Mamchur L. P., Korpenko A. N., Zh. Org. Khim. 11 1902 (1975)
- 99. Cadogan J. I. G., Hey D. H., Sanderson W. A., J. Chem. Soc., 1961, 5236 (1961)

- 100. Milas W. A., Mageli O. L., J. Am. Chem. Soc., 74, 1471 (1952)
- Burgeous H. J., Montaudon E., Maillard B., Tetrahedron, 49, 2477 (1993) 101.
- 102. Petrovskaya G. A., Vilenskaya M. R., Kushnir L. V., Karpenko A. N., Puchin V. A., Zh. Org. Chem., 17, 1822 (1981)
- Petrovskaya G. A., Vilenskaya M. R., Panchenko Y. V., Kushnir L. V., Puchin V. A., 103. Zh. Org. Chem., 20, 1148 (1984)
- 104. Petrovskaya G. A., Vilenskaya M. R., Pauchenko Y. V., Kushnir L. V., Puchin V. A., Zh. Org. Chem., 22, 428 (1986)
- 105. Gevus O. F., Dikii M. A., Puchin V. A., Zh. Org. Khim., 22, 2111 (1986)
- 106. Kharash M. S., Burt J. G., J. Org. Chem. 16, 180 (1951)
- 107. Fmelin Y. D., Vlasova T. V. Zvonareva Y. T., Ostroumova T. V., Lyashenko O. K., Zh. Org. Khim., 10, 2546, (1974)
- 108. Dikii M. A., Gevus O. F., Puchin V. A., Zh. Org. Khim., 17, 1512 (1981)
- 109. Dikii M. A., Gevus O. F., Puchin V. A., Zh. Org. Khim., 22, 381 (1986)
- 110. Baeyer A., Villiger V., Ber., 34, 738 (1901)
- 111. Kirk A. D., Can. J. Chem., 43, 2236 (1965)
- 112. Milas N. A., Perry L. H., J. Am. Chem. Soc., 68, 1938 (1946)
- 113. Kochi J., J. Am. Chem. Soc., 84, 1143 (1962)
- 114. Williams H. R., Mosher H. S., J. Am. Chem. Soc., 76, 2984 (1954)
- 115. Dykstra S., Mosher H. S., J. Am. Chem. Soc., 79, 3474 (1957)
- Wawzonek S., Klimstra P. D., Gallio R. E., J. Org. Chem. 25, 621 (1960) 116.
- 117. Welch F., Williams H. R., Mosher H. S., J. Am. Chem. Soc., 77, 551 (1955)
- 118. Pryor W. A., Huston D. M., Fike T. R., Pickering T. L., Ciuffarin E., J. Am. Chem. Soc. 86, 4237 (1964)
- 119. Pryor W. A., Huston D. M., J. Org. Chem., 29, 512 (1964)
- 120. Pryor W. A., Pultinas E. P., J. Am. Chem. Soc., 85, 133 (1963)
- 121. Kropf H., Amirabadi H. M., Mosebach M. Torkler A., von Wallis H., Synthesis, 1983. 587 (1983)
- 122. Druliner J. D., Synth. Commun. 13, 115 (1983)
- 123. Salomon M. F., Salomon R. G. J. Am. Chem. Soc., 101, 4290 (1979)
- 124. Salomon M. F., Salomon R. G. Gleim R. D., J. Org. Chem., 41, 3983 (1976)
- 125. Patent USA, 2 860 144 (1958)
- 126. Davies A. G., Feld R., J. Chem. Soc., 1956, 4669 (1956)

- 127. Davies A. G., White A. M., J. Chem. Soc., 1952, 3300 (1952) Richardson W. H., Smith R. C., J. Org. Chem., 33, 3882 (1968) 128. Barusch M. R., Payne J. Q., J. Am. Chem. Soc., 75, 1987 (1953) 129. Kropf H., Ball M, Schroder H., Witte R., Tetrahedron, 30, 2943 (1974) 130. Kropf H., Torkler A., J. Chem. Res., Synop., 9, 304 (1985) 131. Chimielewski M., Jurczak J., Maciejewski S., Carbohydr, Res., 165, 111 (1987) 132. Schreiber S. L., J. Am. Chem. Soc., 102, 6163 (1980) 133. Rieche A., Bischoff C., Chem. Ber., 96, 77 (1963) 134. Beresnevich L. B., Moiseichuk K. L., Ol'olekop Yu. A., Vesti Acad. Navuk BSSR, Ser. 135. Khim. Navuk, 4, 50 (1987) 136. Yuvachenko A. P., Bereshnevich L. B., Zhukovskaya N. A., Kozlov N. G., Moiseichuk K. L., Ol'dekop Yu. A., Zh. Org. Khim., 24, 1889 (1988) Dussault P., Sahli A., Tetrahedron Lett. 31, 517 (1990) 137. 138. Dussault P., Sahli A., J. Org. Chem., 57, 1009 (1992) 139. Dussault P., Lec F. Q., J. Am. Chem. Soc., 115, 6458 (1993) Davies A. G., Foster R. V., White A. M., J. Chem. Soc., 1953, 1341 (1953) 140. 141. Griegee R., Metz K., Ber., 89, 1714 (1986) Rieche A., Angew. Chem., 73, 57 (1961) 142. 143. Schulz M., Rieche A., Kirschke K., Ber., 100, 370 (1967) 144. Kopecky K., Van de Sande J., Murmford C., Can. J. Chem., 46, 25 (1968) Leminger O., Farsky M., Weigner J., Chem. Prum. 17, 269 (1967); CA: 67; 53575 145. (1967) Batog A. E., Romantsevich M. K., Zh. Prikl. Khim., 1968, 1149 (1968) 146. Bloodwoth A. J., Loveitt M. E., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1977, 1031 (1971) 147. Bloodworth A. J., Covertneidge J. L., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 1797 148. (1982)Kropf H., Ball M., Hofmann K., Justus Liebigs Ann. Chem., 1976, 2316 (1976) 149. Kropf H., Ball M., Tetrahedron, 28, 1391 (1972) 150. Antonovskii V. L., Emelin Y. M., Zh. Org. Khim., 1, 1391 (1965) 151. Davies A. G., Foster R. V., White A. M., J. Chem. Soc., 1954, 3200 (1954) 152. Ballard D. W., Bloodworth A. J., Bunce R. J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 312, 30 153.
- Sokolov V. I., Rentov O. A., Zh. Org. Khim., 5, 174 (1969) 154.

(1970)

- 155. Schmitz E., Riecke A., Brede O., J. Prakt. Chem., 313, 30 (1970)
- 156. Bloodworth A. J., Bunce R. J., J. Chem. Soc., C, 1971, 1453 (1971)
- 157. Bloodworth A. J., Bunce R. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1970, 753 (1970)
- 158. Rieche A., Schmitz E., Beyer E., Ber., 92, 1212 (1958)
- 159. Hoft E., Rieche A., Angew. Chem., Intern. Ed., 4, 524 (1965)
- 160. Kropf H., Bernet C. R., Dahlenburg L., Tetrahedron, 26, 3279 (1970)
- 161. Kropf H., Winter R., J. Chem. Res. Synop., 4, 129 (1992)
- 162. Bach A. N.; J. R. F. Ch. O.; 29, 373 (1897)
- 163. Engler G.; Ber., 30, 660 (1897)
- Farmer E. H., Bloonfield G. F., Sunderalingam A., Sutton D. A.; Tran. Faraday Soc., 38, 348 (1942)
- 165. Bateman L., Gee G., Proc. Roy. Soc., (London), 19A, 391 (1948)
- 166. Bolland J. L., Quart. Revs., 3, 1 (1949)
- 167. Bateman L., Bolland J, L., Gee G., Trans. Taraday Soc., 47, 274 (1951)
- 168. Bateman L., Gee G., Trans. Taraday Soc., 47, 155 (1951)
- 169. Farmer E. G., Sutton D. A., J. Chem. Soc., 1946, 10 (1946)
- 170. Bateman L., Quart. Revs, 8, 147 (1954)
- Semenov N. N., "O niekotorych problemach chimiczeskoj kinetiki i reakcionnoj sposobnosti", Izd. Ak. Nauk SSSR, Moskva 1958
- 172. Kerezin I, V., Denisov E. T., Emanuel' N. M., "Voprosy chimiczeskoj kinetiki, kataliza i reakcionnoj sposobnosti", Izd. Ak. Nauk SSSR, Moskva 1955
- 173. Knorre D. G., Majzus Z. K., Obuchova L. K., Emanuel' N. M. Usp. Chim. 26, 416 (1957)
- Emanuel' N. M., Denisov E. T., Majzus Z. K., "Cepnje reakcji okislenija uglevodorodov z zidkoj faze", Izd. Nauka, Moskva 1965
- 175. Hoch H., Kropf H., J. Pract. Chem., 13, 20 (1961)
- 176. Zavgorodnii S. V., Russian Chem. Rev., 30, 133 (1961)
- 177. Kamiya Y., Beaton S., Lafortune A., Ingold K. V., Can. J. Chem., 41, 2020 (1963)
- 178. Russel G., Bemis A. G., J. Am. Chem. Soc., 88, 5491 (1966)
- 179. Hawthorne M. F., Hammond G. S., J. Am. Chem. Soc., 77, 2549 (1955)
- 180. Sprinzak Y. J. Am. Chem. Soc., 80, 5449 (1958)
- 181. Avramoff M., Sprinzak Y., Proc. Chem. Soc. 1962, 150 (1962)
- 182. Rust F. F., J. Am. Chem. Soc., 79, 4000 (1957)

147 Bell E. R., Dickey F. H. Raley J. H., Rust F. F., Vaughan W. E., Ind. Eng. Chem., 41, 183. 2597 (1949) Grane H. R., Pat. USA, 3 478 108, (1969) 184. 185. Mayo F. R., Acc. Chem. Res., 1, 193 (1968) 186. Patent USA, 3 259 661, (1966) Pritzkov W., Grobe K. H., Chem. Ber., 93, 2156 (1960) 187. Graham A., in Proceedings of the 7th World Petroleum Congress, Mexico, 1967, El-188. sevier, New York, 1967, s 341 Schonberg A., Mustafa A., J. Chem. Soc., 1945, 657 (1945) 189. Schonberg A., Preparative Organic Photochemistry, Springer Verlag, Berlin-190. Heidelberg-New York, 1968 191. Treibs W., Mann G., Chem. Ber., 91, 1910 (1958) Guthrie R. D., Weisman G. R., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, 1316 (1969) 192 Gomberg M., Ber. Dtsch. chem. Ges., 33, 3150 (1900) 193. Bowden S. T., Clarke D. L., J. Chem. Soc., 1940, 883 (1940) 194. 195. Conant J. B., Sloan A. W., J. Am. Chem. Soc., 47, 572 (1925) Conant J. B., Small L. F., Sloan A. W., J. Am. Chem. Soc., 48, 1743 (1926) 196. Courtneidge J. L., Bush M., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 12, 1539 (1992) 197. Courtneidge J. L., Bush M., Loh L. S., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 9, 1539 (1992) 198. Schench G. O., Becker H. D., Shultz-Elte K. H., Krauch C. W., Ber., 96, 509 (1963) 199. Ivanov K. I., Sovinova V. K., Mikhailova E. G., Zh. Obszcz. Kchim., 16, 1003 (1946) 200. 201. Crigee R., Angew. Chem., 62, 120 (1950) 202. Schenck G. O., Becker H. D., Angew. Chem., 70, 504 (1958) Richardson W. H., Steed R. F., J. Org. Chem., 32, 771 (1967) 203. 204. Pritzkow W., Ber., 88, 572 (1955) Kohler E. P., Thompson R. B., J. Am. Chem. Soc., 59, 887 (1937) 205. Fuson R. G., Jackson H. L., J. Am. Chem. Soc., 72, 1637 (1980) 206. 207. Witkop B., Patrick J. B., J. Am. Chem. Soc., 73, 2188 (1951) 208. Griegee R., Lohaus G., Ber., 84, 219 (1951) Pausacker K. H., J. Chem. Soc., 1950, 3478 (1950) 209. 210. Wasserman H., Floyd M. B., Tetrahedron Letters, 29, 2009 (1963) McCapra F. F., Chang Y. C., Chem. Commun., 1966, 522 (1966) 211. Parcell R. F., Hauck F. P., J. Org. Chem., 28, 3468 (1963) 212.

θH

- 213. Sagar B. E., J. Chem. Soc., B. 1967, 428 (1967)
- 214. Collazo L., Guziec F. S., Hu W., Munoz A., Wei D., Alvaro M., J. Org. Chem., 58, 6169 (1993)
- 215. Walling C., Buckler S. A., J. Am. Chem. Soc., 77, 6032 (1955)
- 216. Wilke G., Heimbach P., Ann., 652, 7 (1962)
- 217. Farrissey Jr., W. J., J. Org. Chem., 27, 3065 (1962)
- 218. Davies A. G. Hare D. G., White R. F., J. Chem. Soc. 1960, 1040 (1960)
- 219. Nishinaga A., Shimizu T., Fujii T., Matsuura T., J. Org. Chem., 45, 4997 (1980)
- 220. Muller E., Mayer R., Heilmann V., Scheffler K., Justus Liebigs Ann. Chem., 645, 66 (1961)
- 221. Muller E., Schick A., Scheffler K., Chem. Ber., 92, 474 (1959)
- 222. Nishinga N., Watanabe K., Matsuura T., Tetrahedron Lett., 1974, 1291 (1974)
- 223. Shulpin G. B., Nizova G. V., React. Kinet. Catal. Lett., 48, 333 (1992)
- 224. Patent USA, 2 994 719 (1961)
- 225. Patent ZSRR, 136 350 (1961)
- 226. Kropf H., Ivanov S. K., Ziuk I., Justus Leibigs Ann. Chem., 1974, 2055 (1974)
- 227. Kropf H., Spongenberg J., Gunst A. Hinrichsen J., Justus Leibigs Ann. Chem., 1980, 1923 (1980)
- 228. Kropf H., Beinert E.-R., Justus Leibigs Ann. Chem., 751, 109 (1971)
- 229. Zawadiak J., Zesz. Nauk. Pol. Sl., 126, 1 (1991)
- 230. Kulicki Z., Baj S., Zawadiak J., Pol. J. Chem., 54, 2337 (1980)
- 231. Watanbe Y., Ohta K., Suyama S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 2063 (1992)
- 232. Kharasch M. S., Pauson P., Nudenberg W., J. Chem. Soc., 18, 322 (1953)
- 233. Kharasch M. S., Fono A., J. Chem. Soc., 24, 72 (1959)
- 234. Shelton J. R., Henderson N. J., J. Chem. Soc., 26, 2185 (1961)
- 235. Filliatre C., Villenave J. J., Manigand C., J. Heterocycl. Chem. 16, 513 (1979)
- 236. Pat. Europejski, 549 068
- 237. Kharasch M. S., Fono A., J. Chem. Soc., 23, 324 (1958)
- 238. Nishinaga A., Rindo K., Matsuura T., Synthesis, 1986, 1038 (1986)
- 239. Kavarova-Lerchova J., Pospisil J., Eur. Polym. J., 13, 975 (1977)
- 240. Bourdon J., Calvin J., J. Org. Chem., 22, 101 (1957)
- 241. Pospisil J. Adv. Polym. Sci., 36, 69 (1980)
- 242. Lerchova J., Pospisil J., Chem. Ind. (London), 1975, 516 (1975)

- Taimr L., Pospisil J., Angew. Makromol. Chem., 38, 191 (1974) 243. 244 Koch J., Angew. Macromol. Chem., 20, 7 (1971) 245. Koch J., Angew. Macromol. Chem., 21, 35 (1971) Riecke A., Dreher E.-L., Geisel H., Khalfta M. H., Synthesis, 1978, 851 (1978) 246. 247. Kropf H., Goschenhofer D., Tetrahedron Lett. 1968, 239 (1968) Ito Y., Matsuura A., Otani R., Matsuura T., Fukuyama K., Katsube Y. J. Am. Chem. 248. Soc., 105, 5699 (1983) 249. Patent USA, 2 703 816 (1955) 250. Hock H., Kropf H., Chem. Ber., 88, 1544 (1955) 251. Kropf H., Bernert C.-R., Dahlenburg L., Tetrahedron, 26, 3279 (1970) 252. Nishinaga A., Shimizu T., Matsuura T., Chem. Lett., 1977, 547 (1977) 253. Johnson R. A., Nidy E. G., Merritt., J. Am. Chem. Soc., 100, 7960 (1978) 254. Johnson R. A., Nidy E. G., J. Org. Chem., 40, 1680 (1975) 255. Druliner J. D., Synth. Commun. 13, 115 (1983) Dehmlov E. V., Dehmlov S. S., Phase Transfer Catalysis, Verlag Chimie, Weinheim, 256. 1983 257. Makosza M., Ferodyński M., Adv. Catal. 1987, (35), 375 (1987) Gallo R., Makosza M., Dou H. J.-M., Hassanly P., Adv. Heterocycl. Chem., 36 75 258. (1984)Sokolov N. A.; Perechugov, G. Y.; Morozov, O. S. J. Gen. Chem. USSR, 1979, 1633 259. (1979)Sokolov N. A.; Perechugov, G. Y. Tr. Khim. Khim. Tekhnol., 1973 29 (1973) 260. 261. Lapshin N. M.; Erykalova M. F.; Nikulina N. R.; Sokolov N. A. J. Org. Chem. USSR, 1970, 2032 (1970) 262. Ingold C. K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1969 263. Manger F. M., J. Chem. Soc., 92, 5965 (1970) 264. Starks C. M., Owens R. M., J. Am. Chem. Soc., 95, 3613 (1973) Wang Maw-Ling, Yang Hung-Ming, J. Mol. Catal., 62, 135 (1990) 265. Rabinovitz M., Cohen Y., Halpern M., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, 960 (1986) 266. Richardson W. H., Hodge V. F., J. Am. Chem. Soc., 93, 3996 (1971) 267.
- 268. Richardson W. H., Hodge V. F., J. Org. Chem., 35, 5012 (1970)
- 269. Richardson W. H., 'Acidity, hydrogen bonding and complex formation' w

- 270. Baj S., Dawid M., Polish J. Chem., 67, 1779 (1993)
- 271. A. Rieche and J. Dahlmann, Lieb, Ann. Chem. 1964, 675 19
- 272. Steward J. J. P., J. Comp. Chem., 10, 209 (1989)
- 273. Steward J. J. P., J. Comp. Chem., 10, 209 (1989)
- 274. Berthier G., David D. J., Veillard A., Theor. Chim. Acta, 14, 329 (1969)
- 275. Kost D., Aviran K., J. Am. Chem. Soc., 108, 2006 (1986)
- 276. Minkin V., I., Simkins B., Y., Minayers R. M., "Quantum Chemistry of Organic Compounds - Mechanism and Reactions", Springer-Verlag, Berlin 1990
- Dedieu A., Veillard A., Chem. Phys. Lett., 5, 328 (1970) 277.
- 278. Keil F., Ahlrichs R., J. Am. Chem. Soc., 98, 4787 (1976)
- 279. Carrion F., Dewar M. J. S., J. Am. Chem. Soc., 106, 3531 (1984)
- 280. Bohme D. K., Young L. B., J. Am. Chem. Soc., 92, 7354 (1970)
- 281. Olmstead W. N., Brauman J. I., J. Am. Chem. Soc., 96, 4027 (1974)
- 282. Pellerite M. J., Brauman J. I., J. Am. Chem. Soc., 102, 5993 (1980)
- 283. De Puy C. H., Della E. W., Filley J., Grabowski J. J., Bierbaum V. M., J. Am. Chem. Soc., 105, 2481 (1983)
- 284. Albery W. J., Annu. Rev. Phys. Chem., 31, 227 (1980)
- 285. Albery W. J., Kreevoy M. M., Adv. Phys. Org. Chem., 87, 16 (1978)
- 286. Baj S., Dawid M., J. Mol. Struc. (Theochem), 306, 67 (1994)
- 287. Dougherty R. C., Dalton J., Roberts J. D., Org. Mass. Spectrom., 8, 77 (1974)
- 288. Dougherty R. C., Org. Mass. Spectrom., 8, 85 (1974)
- 289. Dewar M. J. S., The Electronic Theory of Organic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1949
- 290. Fleming L, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Ed. J. Wiley and Sons, New York, 1978
- 291. Kolthoff I. M., Miller J. K., J. Am. Chem. Soc., 84, 16 (1962)
- 292. Buchler C. A., Hart H., J. Am. Chem. Soc., 85, 2177 (1963)
- 293. Edwards I. O., Peroxide Reaction Mechanisms, Interscience, New York, 1978
- 294. Hjelmeland L. M., Loew G., Tetrahedron, 33, 1029 (1977)
- 295. Plesnicar B., Tasevski M., Azman A., J. Am. Chem. Soc., 100, 743 (1978)
- 296. Kresze G., Schramm W., Cleve G., Chem. Ber., 94, 2060 (1961)
- 297. Pryor W. A., Binckey H. T., J. Org. Chem., 37, 2885 (1972)
- 298. Titov E. V., Alaev Y. N., Luk'yanenko L. V., Theor. Eksp. Khim., 21, 623 (1985)

- Lloyd J. R., Lowther N., Hall C. D., J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 245 (1985) Adam W., Huckmmann S., Vargas F., Tetrahedron Lett., 30, 6315 (1989) 300. Adam W., Andler S., Heil M., Voerckel V., J. Am. Chem. Soc., 57, 2680 (1992) 301. 302. Tokumaru K., Chem. Lett., 4, 523 (1992) 303. Pryor W. A., Hendrickson W. H., J. Am. Chem. Soc., 105, 7114 (1983) Adam W., Heil M., J. Am. Chem. Soc., 114, 5591 (1992) 304. Waters W. A., Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, Methuen, London 305. 1964 Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume B4, s. 87-120, VCH Verlags-306. gesellschaft mbH, Weinheim, 1992 307. Bunnet J. F., Zahler R. E., Chem. Revs., 49, 272 (1951) Bunnet J. F., Zahler R. E., J. Am. Chem. Soc. 79, 1385 (1957) 308. Miller J., 'Aromatic Nuclephilic Substitution', Elsevier, Amsterdam 1968 309. Makosza M., Polish J. Chem., 66, 3 (1992) 310. Ritchie C. D., Sawada M., J. Am. Chem. Soc., 99, 3754 (1977) 311. 312. McIsaac Jr. J. E., Subbaraman L. R., Subbaraman J., Mulhausen H. A., Behrman E. J., J. Org. Chem., 37, 1037 (1972) 313. Heller R. A., Weiler R., Can. J. Chem., 65, 251 (1987) Makosza M., Sienkiewicz K., J. Org. Chem., 55, 4979 (1990) 314. Kropf H., Ball M., Siegfriedt K. H., Wagner S., J. Chem. Res., (S) 1981, 339; (M) 315. 1981, 4001 Davies A. G., Sutcliffe R., J.Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 1512 316. Kropf H., Mirzai Amirabadi H., Tetrahedron, 34, 1231 (1978) 317. 318. Zwollenik J., J. Phys. Chem., 71, 2469 (1986) Hilledbrand D., Moraru S., Volenschi V., Rev. Roum. Chim., 32, 11 (1987) 319. Kucer P., Onejba T., Teor. Eksp. Khim., 19, 23 (1983) 320. 321. Zwollenik J., J. Phys. Chem., 71, 2469 (1986) Sawaki Yasuhiko, 'Peroxy Acid and Peroxy Esters' from Organic Peroxides, John 322. Wiley and Sons, New York, 1992 323. Shumilov NV, Bugai TI, Yablokova AS (1973) Mater Nauchno-Tekh Konf Kazan Khim-Tekhnol Inst Kazan Zavoda Org Sint, 2nd, 1972 324. Pies R., Sibaiova V., Sulik V., Ropa Uhlie, 17, 233 (1975)
 - 325. Kirchenko G. S., Palmova L. K., Zh. Anal. Khim., 35, 1799 (1980)

299.

- 152
- 326. Kirchenko G. S., Palmova L. K., Zh. Anal. Khim., 35, 758 (1980)
- 327. Bruk A. Yu., Gaishun K. A., Godynskaya R. I., Markova V. A., Neftopererab Neftokhim., 9, 30 (1983)
- 328. Novitskaya L. P., Zh. Anal. Khim., 44, 1138 (1989)
- 329. Ivanienko P. R., Walga A. S., Zavod. Lab., 7, 707 (1964)
- Graham A., in Proceedings of the 7th World Petroleum Congress, Mexico, 1967, Elsevier, New York, 1967, s 341
- 331. Ward G. A., Int. Lab., 1, 72 (1971)
- 332. Cavalli L., Cancellieri G., Anal., 41, 46 (1969)
- Landauer O., Matescu C., Porausanu V., Bul Inst Politeh "Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucuresti, 38, 25 (1976)
- 334. Gregorowicz Z., Cebula J., Górka P., Fresenius'. Z. Anal. Chem., 284, 287 (1977)
- 335. Kolthof J. M., Medalia A. J., J. Am. Soc., 71, 3781 (1949)
- 336. Zawadiak J., Gilner D., Kulicki Z., Baj S., Analyst, 118, 1081 (1993)
- Topolova L., Dimitrov Kh., Aleksandrova M., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 19, 520 (1986)
- 338. Patel C. P., Lilly S., LC-GC, 6, 424 (1988)
- 339. Beltra B. J., Beltran de Havedia, Afinidad, 46, 185 (1989)
- 340. Van Tilborg W., J. Chromatog., 115, 616 (1975)
- 341. Baj S, and Kulicki, Z J Chromatog., 588, 33 (1991)
- 342. Hanai T., J. Chromatogr., 550, 313 (1991)
- 343. Martin A. J. P., Biochem. Soc. Symp., 3, 4 (1949)
- 344. Bate-Smith E. C., Westall R. G., Biochem. Biophys. Acta, 4, 427 (1950)
- 345. Molnar I., Horvath Cs., J. Chromatogr., 145, 371 (1978)
- 346. Chen B. K., Horvath Cs., J. Chromatogr., 171, 15 (1979)
- 347. Riley C. M., Tomlinson E., Jefferies T. M., J. Chromatogr., 185, 197 (1979)
- 348. Tomlinson E., Poppe H., Kraak J. C., Int. J. Pharmacol., 7, 225 (1981)
- Kaliszan R., Quantitative Structure-Chromatographic Retention Relationships (Chemical Analysis, Vol. 93), Ed. J. D. Winefordner, Wiley, New York, 1987
- 350. Kaliszan R., Ośmiałowski K., J. Chromatogr., 506, 3 (1990)
- 351. Kaliszan R., Kaliszan A., Noctor T. A. G., Purcell W. P., Wainer I. W., J. Chromatogr.,
 609, 68 (1992)
- 352. Zou H., Zhang Y., Lu P., J. Chromatogr., 265, 171 (1983)

- 353. Zou P., Lu H., Zhang Y., Microchim. Acta Part III, 35 (1990)
- 354. Liu H., Cantwell F. F., Anal. Chem., 63, 2032 (1991)
- 355. Baj S., Dawid M., J. Liquid Chrom., 17, 3933 (1994)
- 356. Zawadiak J., Gilner D., Kulicki Z., Baj S., Analyst, 118, 1081 (1993)
- 357. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H., J. Am. Chem. Soc., 97, 1285, 1294, 1302, 1307 (1975)
- 358. Dewar M. J. S., Thiel W., J. Am. Chem. Soc., 99, 4899 (1977)
- 359. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Heal E. F., Stewart J. J. P., J. Am. Chem. Soc., 107, 3902 (1985)
- 360. Stewart J. J. P., J. Comp. Chem., 10, 209 (1989)
- 361. Dewar M. J. S., Kirschner S., J. Am. Chem. Soc., 93, 4290 (1971)
- 362. Fletcher R., Comp. J., 13, 317 (1970)
- 363. McIver J. W., Komornicki A., J. Am. Chem. Soc., 94, 2625 (1972)
- 364. McIver J. W., Komornicki A., Chem. Phys. Lett., 10, 303 (1977)
- 365. Pople J.A., Nesbet R.K., J. Chem. Phys., 22, 571 (1954)
- 366. Kornblum N., De La Mare H. E. J. Am. Chem. Soc., 1952, 3079 (1952)
- 367. Baj S., Dawid M., Pol. J. Chem., 68, 1743 (1994)
- 368. Baj S., Frescenius J. Anal. Chem., 350, 159 (1994)

Zon P. La Burder C. Stand Communication of the second secon

ZAŁĄCZNIK I

Raport z obliczeń dokonanych za pomocą systemu CHEMCAD III instalacji otrzymywania nadtlenku n-butylowo-kumylowego z bromku n-butylu i soli sodowej wodoronadtlenku kumylu wobec wodorosiarczanu tetra-butyloamoniowego jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego.

10.0000

781.1400

101. 3250

20.0000

1.000

817.7

0.000

inf

79.1140

10.0000

78.1140

40.0000

78.1140

876.397

3.5652

5

3124.5602

3.409

inf

781.1400

Numer strumienia Nazwa - - Cały układ - -" Molowe natężenie przepływu kmol/h Masowe natężenie przepływu kg/h Temperatura C Ciśnienie kPa Frakcja parowa Entalpia MJ/h Średni ciężar molowy Bieżąca gęstość kg/m Obiętościowe natężenie przepływu m3/h - - Frakcja parowa - -Molowe natężenie przepływu kmol/h Masowe nateżenie przepływu kg/h Średni ciężar molowy Bieżąca gęstość kg/m3 Obiętościowe natężenie przepływu m3/h - - Frakcja ciekła - -Molowe natężenie przepływu kmol/h Masowe natężenie przepływu kg/h Średni ciężar molowy Bieżąca gęstość kg/m3 Obiętościowe natężenie przepływu m3/h Cp J/kmol-K

Numer strumienia Nazwa - - Cały układ - -Molowe natężenie przepływu kmol/h Masowe nateżenie przepływu kg/h Temperatura C Ciśnienie kPa Frakcja parowa Entalpia MJ/h Średni ciężar molowy Bieżąca gęstość kg/m3 Obiętościowe natężenie przepływum3/h - - Frakcja parowa - -Molowe nateżenie przepływu kmol/h Masowe natężenie przepływu kg/h Średni ciężar molowy Bieżąca gęstość kg/m3 Obiętościowe natężenie przepływum3/h - - Frakcja ciekła - -Molowe natężenie przepływu kmol/h Masowe natężenie przepływu kg/h Średni ciężar molowy Bieżąca gęstość kg/m3 Obietościowe natężenie przepływum3/h

212.5000 18425.9923 20.0000 101.325 2.500E-009 8324. 86.7106 920.626 20.0146 0.0000 0.0000 79.4868 3.469 0.0000 201.0000

3

40.5000

20.0000

101.3250

1944.

81.1296

849.349

3.8686

0.0000

0.0000

78.1140

4.260

0.0000

21.0000

2288.3489

108.9690

1102.921

2.0748

2.500E-009

3285.7492

21.0000

20.0000

101.3250

-1123.

2.0748

0.0000

0.0000

97.2230

0.0000

108.9690 1102.921

2.500E-009

2288.3489

51.0000

20.0000

101.3250

2643.

98.8332

977.185

5.1582

0.0000

0.0000

78.1140

3.409

0.0000

40.0000

78.1140

876.397

3.5652

3124.5599

135293.6460 135293.6460 145033.0764

2.500E-009

5040.4947

201.0000 16348.8685 81.3377 902.337 18.1184

the second se						
Numer strumienia		9	10	11	12	
Nazwa						
Caly uklad						
Molowe natężenie przepływu kmol/h		213.1349	195.4263	17.7086	13.4572	
Masowe natężenie przepływu kg/h		18390.0344	16551.2029	1838.8299	2373.8285	
Temperatura C		20.0000	20.0000	20.0000	80.0000	
Ciśnienie kPa		101.3250	101.3250	101.3250	7.9993	
Frakcja parowa		2.500E-009	0.000	0.000	0.000	
Entalpia MJ/h		7472.	7077.	395.3	-1411.	
Średni ciężar molowy		86.2836	84.6928	103.8385	176.3983	
Bleżąca gęstość kg/m3		955.648	921.950	1424.200	1253.365	
Obiętościowe natężenie przepływum	3/h	19.2435	17.9524	1.2911	1.8940	
Std lig m3/h		19.1001	17.8135	1.2866	1.7687	
Std vap 0 C m3/h		4777.1294	4380.2162	396.9134	301.6250	
Frakcja parowa						
Molowe natężenie przepływu kmol/h		0.0000				
Masowe natężenie przepływu kg/h		0.0000				
Średni ciężar molowy		63.4388				
Bieżaca gestość kg/m3		2.741				
Obietościowe nateżenie przepływum	3/h	0.0000				
Frakcia ciekla						
Molowe nateżenie przepływu kmol/h		201.6349	195.3113	6 3236	13 3422	
Masowe nateženie przepływu ko/b		17073 4882	16538 0374	535 4492	2360 6630	
Średni cieżar molowy		84 6753	84 6753	84 6753	176 9320	
Bietaca gestość ko/m3		021 585	021 505	021 585	1251 152	
Objetościowe pateżenie przepłusum	3/h	19 5262	17 0452	0 6010	1 0060	
opreconcrowe margzenie brzebiywum	3/11	10.0202	11.7432	0.0010	1.0000	

Numer strumienia			13	14	15	16
Nazwa	01 V1					
Caly uklad -	-					
Molowe natezenie	przepływu km	ol/h	181.9691	13.4572	13.4572	113.4572
Masowe natężenie	przepływu kg.	/h	14177,3750	2373.8285	2373.8285	10991.5292
Temperatura C			7.4486	20.0000	20.0945	20,0117
Ciśnienie kPa			5.3329	7.9993	101.3250	101.3250
Frakcja parowa			1,000	0.000	2.500E-009	2,500E-009
Entalpia MJ/h			1.466E+004	~1561.	-1560.	-2.149E+00
Średni ciężar mo:	lowy		77,9109	176.3983	176.3983	96.8782
Bieżąca gęstość I	kg/m3		0.179	1335.837	1335,713	740,651
Obietościowe nati	eżenie przepł	ywum3/h	79385.2813	1.7770	1.7772	14.8404
Frakcja parov	wa	and the second				
Molowe natężenie	przepływu km	ol/h	181.9691		0.0000	0.0000
Masowe natężenie	przepływu kg	/h	14177.3750		0.0000	0.0000
Średni ciężar mo.	lowy		77.9109		79.9782	86.0508
Bieżąca gestość	kg/m3		0.179		3.490	3.820
Obietościowe nate	eżenie przepł	ywum3/h	79385.2813		0.0000	0.0000
Frakcja ciek.	ła – –					
Molowe natężenie	przepływu km	ol/h		13.3422	13.3422	113.3422
Masowe natężenie	przepływu kg	/h		2360.6630	2360.6630	10978.3637
Średni ciężar mo.	lowy			176.9320	176.9320	96.8603
Bieżaca gęstość	kg/m.3			1333.812	1333.688	740.122
Obiętościowe nat	ężenie przepł	ywum3/h		1.7699	1.7700	14-8332

and all hand it men and				
Numer strumienia	17	18	19	20
Nazwa	A2 M 01 00			
Caly uklad"				
Molowe natężenie przepływu kmol/h	10.8486	0.1597	113.2975	99.4571
Masowe natężenie przepływu kg/h	861.54704	17.4916	10974.0366	8555.7443
Temperatura C	20.0000	20.0117	20.0117	10.9628
Ciśnienie kPa	101,3250	101.3250	101.3250	10.6658
Frakcja parowa	2.500E-009	0.000	0.000	1.000
Entalpia MJ/h	-1.993E+004	-6.816	-2.148E+004	-1.626E+004
Średni ciężar molowy	86.1770	109.5385	96.8603	86.0244
Bieżąca gęstość kg/m3	659.698	1342.541	740.122	0.391
Obietościowe natężenie przepływum3/h	1.34631	0.0130	14.8273	21874.5091
Frakcja parowa				
Molowe natężenie przepływu kmol/h	0.0000			99.4571
Masowe natężenie przepływu kg/h	0.0000			8555.7443
Średni ciężar molowy	86.1770			86.0244
Bieżąca gęstość kg/m3	3.827			0.391
Obietościowe natężenie przepływum3/h	0.0000			21874.5091
Frakcja ciekła				
Molowe natężenie przepływu kmol/h	10.8486	0.0448	113.2974	
Masowe natężenie przepływu kg/h	861.54704	4.3393	10974.0234	
Sredni ciężar molowy	86.1770	96.8603	96.8603	
Bieżąca gestość kg/m3	659.698	740.122	740.122	
Obiętościowe natężenie przepływum3/h	1.34631	0.0059	14.8273	
and the second sec				

Numer strumienia "		21	22	23
Nazwa ""		**		
Cały układ				
folowe natężenie przepływu kmol/h		13.8404	13,8404	13.8404
lasowe natężenie przepływu kg/h		2418.2921	2418.2921	2418.292
lemperatura C		80.0000	20.0000	20.0883
Ciśnienie kPa		13.3322	13.3322	101.3250
Frakcja parowa		0.000	0.000	2.500E-009
Intalpia MJ/h		-1966.	-2128.	-2128.
Sredni ciężar molowy		174.7273	174.7273	174.7273
Bieżąca gęstość kg/m3		1101.457	1264.124	1264.008
Obiętościowe natężenie przepływum3	/h	2.0469	1.9130	1.9132
 Frakcja parowa 				
folowe natężenie przepływu kmol/h				0.0000
lasowe natężenie przepływu kg/h				0.0000
redni ciężar molowy				85.7171
Bieżąca gęstość kg/m3				3.785
Obiętościowe natężenie przepływum3	/h			0.0000
Erakcja ciekła				
folowe natężenie przepływu kmol/h		13.8403	13.8403	13.8403
asowe natężenie przepływu kg/h		2418.2789	2418.2789	2418.2789
Sredni ciężar molowy		174,7278	174.7278	174.7278
Bieżąca gestość kg/m3		1181.455	1264.122	1264.006
Obiętościowe natężenie przepływum3	/h	2.0469	1.9130	1.91329131

Jumer strumienia	25	27	28
Nazwa	***	et et	
Cały układ			
Molowe nateżenie przepływu kmol/h	100.0000	9.9457	89.5114
dasowe nateżenie przepływu kg/h	8617.7004	855.5744	7700.1699
Temperatura C	20.0000	68.9207	68.9207
Ciénienie kPa	101.3250	101.3250	101.3250
Frakcia parova	2,5008-009	0.981	0.981
Entsinis MJ/h	-1,993E+004	-1553.	-1.397E+004
Średpi ciętar molowy	86,1770	86.0244	86.0244
Dietara costość kg/m3	659 698	3.255	3.255
Obistofalove pateresis przeplywum3/b	13,0631	262.8267	2365.4407
Opietosciowe natężenie przeprywamown	1510051		
riakcja palowa	0.0000	9,7586	87.8274
Morowe natezenie przepływu kmot/n	0.0000	839,4772	7555.2950
Asodai aiotas malau	86 1770	86.0244	86.0244
Distance sectoria kg/p2	3 827	3.194	3,194
Bieząca gęstosc ky/ms	0.0000	262 8006	2365.2055
Ubletosciowe natężenie przeprywums/n	0.0000	1.0110000	
Frakcja ciekła	100 0000	0 1873	1 6840
Molowe nateżenie przepływu kmol/h	100.0000	16 0073	144 8749
Masowe natężenie przepływu kg/h	8617.7004	10.03/3	96 0298
Sredni ciężar molowy	86.1770	60.0200	616 112
Bieżąca gestość kg/m3	659.698	0 0261	0 2351
Obiętościowe natężenie przepływum3/h	13.0631	0.0201	0.2551
Numer strumienia	29		33

Nazwa			
- Caly uklad			
folowe natężenie przepływu kmo	l/h	95.43571	99.4571
lasowe natezenie przepływu kg/	'n	8555.7434	
emperatura C		68.6217	68.9207
liśnienie kPa		101.3250	101.3250
Frakcia parowa		0.813	0.981
Intalpia MJ/h		-1.433E+004	-1.553E+004
Sredni cieżar molowy		85.0134	86.0244
Rieżąca gestość kg/m3		3.134	3.255
bietościowe nateżenie przepły	/wum3/h	2763.1261	2628.2677
- Frakcia parova			
volowe nateżenie przepływu kmo	al/h	93.221	97.5860
dasowe natetenie przepływu kd/	/h	83453.1434	8394.7714
Średni ciężar molowy		84.1244	86.0244
Dietaca cestość ko/m3		3.2112	3.194
Obietoćciove patetenie przenły	wum3/h	2541.3402	2628.0064
Erstein nickla	,		
Flakcja Clekia	al/h	1.7923	1.0711
Molowe hatezenie przepływa ka	/h	156 7281	160,9721
Masowe natezenie przepiywu wy	/ 11	84 288	86.0288
Sredni cięzar morowy		656.112	616.112
Bieząca gęstosć Kg/mJ	n.c.m.2 /h	0 2432	0.2613
opiérosciowe ustézenie bizebi	AMONOVII	0.2152	

Numer strumienia	1	2	3	4
Nazwa "" "		** **		*1
Temperatura C	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000
Ciśnienie kPa	0.0000	101.3250	101.3250	101.3250
Entalpia MJ/h	817.74	2642.8	1944.0	-1123.0
Frakcja parowa	1.0000	2.5000E-009	2.5000E-009	2.5000E-00
Sumarycznie kmol/h	10.0000	51,0000	40,5000	21.0000
Nateżenie przepływu w kmol/h				
Sól sodowa wodoronadtlenku kumylu	0.0000	11.0000	0 0000	0 0000
Bromek sodu	0.0000	0 0000	0.0000	0.0000
2-Fenylo-2-propagol	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
L renyio z propenor	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nedtleesk butuleus busuleus	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nadcienek bucytowo-kumyidwy	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-mexsan	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Biomek tetrabutyloamoniowy	0.0000	0.0000	0.5000	0.0000
1-Bromobutan	0.0000	0.0000	0.0000	11.0000
Benzen	10.0000	40.0000	40.0000	10.0000
Woda	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Numer strumienia	5			
Nazwa "" ""				
Temperatura C	20 0000			
Ciénienie kPa	101 3260			
Entalnia MJ/b	0222 7			
Encarpia norm	0 50000 000	and share the second		
Flakeja parowa	2.5000E-009			
Sumarycznie kmol/h	212.5000			
Natezenie przepływu w kmol/h				
Sol sodowa Wodoronadtienku kumylu	11.0000			
Bromek sodu	0.0000			
2-Fenylo-2-propanol	0.0000			
Acetofenon	0.0000			
Nadtlenek butylowo-kumylowy	0.0000			
n-Heksan	0.0000			
Bromek tetrabutyloamoniowy	0.5000			
1-Bromobutan	11.0000			
Benzen	190.0000			
Woda	0.0000			
Numer strumienia	9	10	11	12
Nazwa ""	10 09	41 P1		
Temperatura	20,0000	20.0000	20,0000	80.0000
Ciśnienie kPa	101.3250	101.3250	101.3250	7,9993
Entalpia MJ/h	7472.4	7077.1	395.28	-1411.3
Frakcia narowa	2 50005-009	0 0000	0 0000	0 0000
Sumarucania kmol/h	213 1349	105 4262	17 2096	13 4572
Natodonio przeplanu u kral/h	213,1349	193.4203	17.7000	13.4372
Watezenie przeprywu w kmol/h				
Sol sodowa wodoronadtienku kumylu	0.3300	0.0033	0.3267	0.0033
Bromek sodu	10.6700	0.1067	10.5633	0.1067
2-Fenylo-2-propanol	0.5335	0.5168	0.0167	0.5168
Acetofenon	0.1014	0.0982	0.0032	0.0982
Nadtlenek butylowo-kumylowy	10.0351	9.7204	0.3147	9.7204
n-Heksan	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Bromek tetrabutyloamoniowy	0.5000	0.0050	0.4950	0.0050
1-Bromobutan	0.3300	0.3197	0.0103	0.3197
Benzen	190.0000	184.0413	5.9587	2.6872
Woda	0.6349	0.6150	0.0199	0.0000

Numer strumienia	13	14	15	16
Nazwa ** **				
Temperatura C	7.4486	20.0000	20.0945	20.0117
Ciśnienie kPa	5.3329	7.9993	101.3250	101.3250
Entalpia MJ/h	14657,	-1560.6	-1560.4	-21487.
Frakcja parowa	1.0000	0.0000	2.5000E-009	2.5000E-009
Sumarycznie kmol/h	181,9691	13.4572	13.4572	113.4572
Natężenie przepływu w kmol/h				
Sól sodowa wodoronadtlenku kumylu	0.0000	0.0033	0.0033	0,0033
Bromek sodu	0.0000	0.1067	0.1067	0.1067
2-Fenylo-2-propanol	0.0000	0.5168	0.5168	0.5168
Acetofenon	0.0000	0.0982	0.0982	0.0982
Nadtlenek butylowo-kumylowy	0.0000	9.7204	9.7204	9.7204
n-Heksan	0.0000	0.0000	0.0000	100.0000
Bromek tetrabutyloamoniowy	0.0000	0.0050	0.0050	0.0050
1-Bromobutan	0.0000	0.3197	0.3197	0.3197
Benzen	181.3541	2.6872	2.6872	2.6872
Woda	0.6150	0.0000	0.0000	0.0000

Numer strumienia	17	18	19	20
Nazwa "" ""	et 10	ei 99		
Temperatura C	20.0000	20.0117	20.0117	10.9628
Ciśnienie kPa	101.3250	101.3250	101.3250	10.6658
Entalpia MJ/h	-19927.	-6.8165	-21480.	-16257.
Frakcja parowa	2.5000E-009	0.0000	0.0000	1.0000
Sumarycznie kmol/h	100.0000	0.1597	113.2975	99.4571
Natężenie przepływu w kmol/h				
Sól sodowa wodoronadtlenku kumylu	0.0000	0.0033	0.0000	0.0000
Bromek sodu	0.0000	0.1066	0.0001	0.0000
2-Fenylo-2-propanol	0.0000	0.0002	0.5166	0.0000
Acetofenon	0.0000	0.0000	0.0981	0.0000
Nadtlenek butylowo~kumylowy	0.0000	0.0038	9.7166	0.0000
n-Heksan	13.0000	0.0395	99.9605	97.5752
Bromek tetrabutyloamoniowy	0.0000	0.0050	0.0000	0.0000
1-Bromobutan	0.0000	0.0001	0.3195	0.0000
Benzen	0.0000	0.0011	2.6861	1.8819
Woda	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Numer strumienia	21	22	23	
Natua "" ""			23	
Temperatura C	80.0000	20.0000	20.0883	
Ciśpienie kPa	13.3322	13.3322	101.3250	
Entalpia MJ/h	-1966.2	-2128.4	-2128.2	
Frakcia parowa	0.0000	0.0000	2.5000E-009	
Sumarycznie kmol/b	13 8404	13 8404	13 8404	
Nateżenie przepławu w kmol/h	10.0101	1010404	1010101	
SAL sodowa wodoronadtlenku kumulu	0 0000	0 0000	0 0000	
Bromek sodu	0.0001	0.0001	0.0001	
2-Fenulo-2-propagal	0.5166	0.5166	0.5166	
2 renyio z propanoi	0.0981	0.0991	0.01991	
Nadtlanek butulawa-kumulauu	0.7166	0.7166	0.0301	
nadcienek butylowo-kunylowy	2 3852	2 3952	2 3852	
Bromek tetrabutuloamoniowy	0.0000	0 0000	0 0000	
1-Bromobutan	0 31 95	0 3195	0 3195	
Benzen	0 8042	0 8042	0 8042	
Woda	0.0000	0 0000	0 0000	
1000	010000	010000	0.0000	

				160
Numer strumienia	25		27	20
Nazwa ""	 		21	28
Temperatura C	20 0000		60.0007	
Ciśnienie kPa	101 3250		101 2050	68.9207
Entalpia MJ/h	-19927		101.3250	101.3250
Frakcja parowa	2 50005-0	0.9	-1552.7	-13974.
Sumarycznie kmol/h	100 0000	09	0.9812	0.9812
Natężenie przepływu w kmol/h	100.0000		9.9457	89.5114
Sól sodowa wodoronadtlenku kumvlu	0 0000		0.0000	
Bromek sodu	0.0000		0.0000	0.0000
2-Fenylo-2-propanol	0.0000		0.0000	0.0000
Acetofenon	0.0000		0.0000	0.0000
Nadtlenek butylowo-kumylowy	0.0000		0.0000	0.0000
n-Heksan	100 0000		0.0000	0.0000
Bromak tetrabutyloamoniowy	0.0000		9.7575	87.8177
1-Bromobutan	0.0000		0.0000	0.0000
Benzen	0.0000		0.0000	0.0000
Woda	0.0000		0.1882	1.6937
	0.0000		0.0000	0.0000
Numer strumienia			-	
Nazwa **	 29		33	
Temperatura C				
Ciśnienie kPa	21.4617		68.9207	
Entalpia MJ/b	101.3250		101.3250	
Frakcia parova	1656.9		-15527.	
Sumarycznie kmol/h	1.0000		0.9812	
Nateżenie przepływu w kmol/h	95.43571		99.4571	
Sól sodowa wodoronadtionku kumulu				
Bromek sodu	0.0000		0.0000	
2-Fenvle-2-propagel	0.0000		0.0000	
Acetofenon	0.0000		0.0000	
Nadt lenek but vlovoskumulau	0.0000		0.0000	
n-Heksan	0.0000		0.0000	
Bromek tetrabutulaanaaluuu	0.0000		97.5752	
1-Bromobutan	0.0000		0.0000	
Renzen	0.0000		0.0000	
Woda	18.1354		1.8819	
	0.0615		0.0000	

STUDIUM SYNTEZY NADTLENKÓW ORGANICZNYCH Z WODORONADTLENKOWYCH SOLI METALI ALKALICZNYCH I HALOGENKÓW ALKILOWYCH W WARUNKACH KATALIZY PRZENIESIENIA MIĘDZYFAZOWEGO

Streszczenie

Przedmiotem badań niniejszej pracy było opracowanie metody otrzymywania nadtlenków organicznych z wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych i halogenków organicznych w warunkach katalizy międzyfazowej.

Zbadano proces otrzymywania nadtlenków z udziałem soli sodowej i potasowej wodoronadtlenków kumylu i tert-butylu oraz różnych bromków alkilowych. Określono wpływ różnych parametrów na przebieg procesu, w tym budowy reagentów, katalizatorów i środowiska reakcji. Stwierdzono, że badany proces umożliwia otrzymywanie różnych nadtlenków z wydajnościami w granicach od 60-90 %.

Badano mechanizm procesu. Stwierdzono, że w trakcie reakcji katalizowanej solami tetraalkiloamoniowymi powstają odpowiednie wodoronadtlenkowe sole tetraalkiloamoniowe jako produkty pośrednie. Sole takie zostały zsyntezowane, a następnie zastosowane jako odczynniki nukleofilowe w reakcji z halogenkami alkilowymi. Produktami były odpowiednie nadtlenki otrzymywane z wysokimi wydajnościami w bardzo łagodnych warunkach. Dla pogłębienia informacji o mechaniźmie procesu przeprowadzono obliczenia kwantowochemiczne ścieżek reakcji tworzenia nadtlenków z zastosowaniem metod półempirycznych.

Dyskutowano problemy trwałości nadtlenków w zastosowanym układzie reakcyjnym.

Na podstawie badań laboratoryjnych dyskutowano o sposobie realizacji procesu w dużej skali. Dokonano symulacji instalacji do produkcji nadtlenków metodą ciągłą. Symulację przeprowadzono z zastosowaniem systemu CHEMCAD III firmy ChemStation. Badano reakcję wodoronadtlenkowych soli metali alkalicznych z halogenkami arylowymi. Głównymi produktami były odpowiednie fenole. Uściślono mechanizm reakcji z zastosowaniem metody EPR.

Badano reakcję wodoronadtlenkowych soli metali z chlorkami kwasowymi.

Opracowano oryginalną metodę analizy nadtlenków z użyciem wysoko sprawnej chromatografii cieczowej.

Otrzymano szereg nowych, nie opisanych dotychczas substancji nadtlenowych.

Hit pressure have been been proved optimization or product trained proves to thing that the Distance proves of the providence proves of the providence proves of the providence providence

STUDY OF THE SYNTHESIS OF MIXED DIALKYL PEROXIDES FROM METAL ALKYL PEROXIDE AND ALKYL HALIDE BY PHASE TRANSFER CATALYSIS

Summary

The present work deals with the synthesis method of dialkyl peroxides from sodium and potassium organic peroxides in a two-phase solid/organic solvent system by phase transfer catalysis. The effect of various parameters including temperature, structure of the reagents, catalysts and reaction conditions on the progress of the reaction are discussed. The yield of this process is in range 60-90 %.

The mechanism of investigated process has been examined. When the tetrabutylammonium salts was used as a catalyst the tetra-butylammonium alkyl peroxide has bee found as by products. The reaction of tetraalkylammonium alkylperoxides with alkyl halides has been reported. Mixed dialkyl peroxides has been found as products of these reaction.

The quantum chemical calculations were conducted to investigate the reaction of synthesis of selected organic peroxides. As a reaction model was proposed nucleophilic substitution Sn2 mechanism.

Decomposition of investigated peroxides has been discussed.

The calculations were done by using the MNDO method as contained in the MOPAC v 6.0 package.

The S_NAr reaction of sodium cumyl peroxide with selected haloaromatic compounds under phase transfer catalysis conditions has been studied. Corresponding phenols have been obtained. The mechanism of the reaction has been proposed.

Basing on the laboratory results the simulation of the large scale process has been realised using computer software CHEMCAD III.

A method has been developed for the analysis of several important dialkyl peroxides. The method involves the use of high-performance liquid chromatography (HPLC) in reversed-phase mode, with a mixture of methanol and water as the mobile phase. The assurance and sensitivity limits for each of the peroxides have been given. The proposed method is fast, and simple with good precision.

Several peroxides not described in the literature are reported.

UNTERSUCHUNGEN DER SYNTESE DER ORGANISCHEN PEROXIDE AUS ALKALIMETALL-ALKYLPEROXIDE UND ALKYLHALOGENIDE UNTER BEDINGUNGEN DER KATALYSE DER ZWISCHENPHASENÜBERTRAGUNG

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Ausarbeitung der Synthese von organischen Peroxiden aus Alkalimetall-alkylperoxide und Alkylhalogenide unter Bedingungen der Katalyse der Zwischenphaseübertragung.

Es wurde der Prozeß der Synthese von Peroxiden unter Beteiligung von Natrium- und Kalisaltz der Kumyl- und Tert-Butylhydroperoxide wie auch verschiedener Alkylbromide untersucht. Es wurde der Einfluß verschiedener Parameter auf den Verlauf des Prozesses bestimmt, darunter der Strukture von Reagenten, Katalysatoren und des Reaktionsmedium. Es wurde festgestellt, daß der untersuchte Prozeß das Erhalten verschiedener Peroxide mit einer Ausbeute in den Grenzen von 60-90% ermöglicht.

Der Mechanismus des Prozesses wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß im Verlauf der durch tetraalkylammonionsalze katalysierten Reaktion entsprechende Tetraalkylammonium -alkylperoxide als Zwischenprodukte entstehen. Diese Salze wurden synthetisiert, und später als Nukleophilreagenz in Reaktion mit Alkylhalogeniden verwendet. Die produkte waren entsprechende Peroxide, die mit hoher Ausbeute unter sehr milden Bedingungen erhalten wurden. Zwecks genauerer Erörterung des Prozessesmechanismus wurden Quantumchemische Berechnungen der Reaktionwege der Bildung von Peroxiden unter Anwendung halbempirischer Methoden durchgeführt.

Es wurde das Problem der Beständigkeit der Peroxide im angewandten Reaktionssystem disskutiert.

Anhand der durchgeführten Laboruntersuchungen wurde über die Art und Weise der Realisation des Prozesses in Makroskala disskutiert. Es wurde eine Simulation der Anlagen zur Herstellung der Peroxide mittels der kontinuirlichen methode und Anwendung des Systems CHEMCAD III der Firma ChemStation durchgeführt.

Es wurde auchh die Reaktion Alkalimetall-alkylperoxide mit Arylhalogeniden untersucht. Hauptprodukte waren entsprechende Phenole. Der Mechanismus der Reaktion unter Anwendung der Methode EPR wurde näher bestimmt.

Es wurde die Reaktion der Alkalimetall-alkylperoxide mit Säurechlorid untersucht. Es wurde eine originelle Methode der Analyse von Peroxiden unter Anwendung der HPLC bearbeitet.

Es wurde eine Reihe neuer Peroxidsubstanzen erhalten.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej P.3346 195 3

