

Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej

30

Seria: Monografie

15

Jacek Skarżewski

Kataliza międzyfazowa i micelarna w utlenianiu
związków aromatycznych jonami metali

Dz. 3

Wrocław 1986

A 3418 I



Jacek SKARŻEWSKI

Phase transfer and micellar catalysis in metal-ion oxidations of aromatic compounds

1. Wprowadzenie	4
2. Reakcje utleniania związków aromatycznych jonami metali	6
3. Bariera oddziaływań hydrofobowych i reakcje w układach dwufazowych	17
4. Kataliza międzyfazowa w reakcjach utleniania związków aromatycznych jonami metali	23
5. Kataliza micelarna w reakcjach utleniania związków aromatycznych jonami metali	36
6. Zastosowanie katalizowanych reakcji utleniania związków aromatycznych jonami metali w syntezie	48
Literatura	56
1. Introduction	4
2. Oxidation of aromatic compounds by metal-ions	6
3. Barrier of hydrophobic interactions and reactions in two-phase systems	17
4. Phase transfer catalysis in oxidation of aromatic compounds by metal ions	23
5. Micellar catalysis in oxidation of aromatic compounds by metal ions	36
6. Synthetic applications of catalyzed oxidation of aromatic compounds by metal ions	48
Literature	56

Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej

30

Seria:
Monografie

15

Jacek Skarżewski

**Kataliza międzyfazowa i micelarna
w utlenianiu związków aromatycznych
jonami metali**



Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 1986

Recenzenci

Mieczysław MAKOSZA

Józef ZIÓŁKOWSKI

Redaktor naczelny

Jerzy CIEKOT

Opracowanie redakcyjne

Janina SURMACZYŃSKA

Korekta

Maria GALIK

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1986

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISSN 0324 – 9816

Nakład 150 + 70 egz. Ark. wyd. 5. Ark. druk. 4. Papier offset. kl. III, 70 g, B1.

Oddano do druku we wrześniu we wrześniu 1986 r. Druk ukończono w listopadzie 1986 r.

Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 3076/86 – Cena zł 75,–

Utlenianie, kataliza przeniesienia fazowego, kataliza micelarna, węglowodory aromatyczne

Jacek SKARŻEWSKI *

KATALIZA MIĘDZYFAZOWA I MICELARNA
W UTLENIANIU ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH
JONAMI METALI

W celu pokonania bariery oddziaływań hydrofobowych separujących od siebie substraty w reakcjach utleniania związków aromatycznych jonami metali zaprojektowano i przeprowadzono syntezy lipofilowych ligandów - katalizatorów przeniesienia fazowego. Stwierdzono, że przenoszone do fazy organicznej pary jonowe są rzeczywście efektywnym utleniaczem i stanowią łagodny odczynnik utleniający. Zastosowanie miceli siarczanu dodecylosodowego (SDS) pozwoliło pokonać barierę oddziaływań hydrofobowych przez przeniesienie aromatycznych substratów do pseudofazy micelarnej. Odkryte stężeniowe efekty katalizy micelarnej wykorzystano do opracowania praktycznych metod syntezy benzaldehydów oraz dwu- i policyklicznych chinonów. Opracowano również katalityczne, dwufazowe utlenianie 2-metylnaftalenu jako techniczny sposób wytwarzania 2-metylo-1,4-naftochinonu.

STOSOWANE SKRÓTY I SYMBOLE

Ac-	grupa acetylowa, $\text{CH}_3\text{CO}-$
Ar-	grupa arylowa
B, BH^+	zasada, sprzężony kwas
CAN	azotan cerowo-amonowy
CAS	siarczan cerowo-amonowy
Cmc	krytyczne stężenie micelarne
CTAB	bromek heksadecylotrójmetyloamoniowy
DMSO	dimetylosulfotlenek

* Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

$E_{1/2}^r$	odwracalny potencjał półfali
ETC	kataliza przeniesienia elektronu
FID	detektor płomieniowo-jonizacyjny
ΔG^C , $\Delta G^\ddagger$	standardowe zmiany energii Gibbsa reakcji, aktywacji
g.l.c.	chromatografia gazowo-cieczowa
HMPA	heksametylotriamid kwasu fosforowego
k , k_ψ , k_ψ^{cat}	stała szybkości reakcji (rzędu pseudopierwszego, katalizowanej)
L	ligand
LAH	wodorek litowoglinowy
Me-	grupa metylowa, CH_3^-
PTC	kataliza międzyfazowa (kataliza przeniesienia fazowego)
py	pirydyna, C_5H_5N
SDS	siarczan dodecylosodowy
S_{ON2}	drugorzędowa oksydacyjna substytucja nukleofilowa
THF	tetrahydrofuran
TOMA ⁺	kation metylotrioktyloamoniowy
TPP	tetrafenyloporfiryne
λ , λ_1 , λ_0	energia reorganizacji (wiązań, sfery solwatacyjnej)

1. WPROWADZENIE

Procesy polegające na utlenianiu związków organicznych zajmują ważne miejsce zarówno w syntezie laboratoryjnej, jak i w chemii przemysłowej. Wśród metod utleniania węglowodorów aromatycznych bardzo istotne są reakcje utleniania jednoelektronowego. Stosunkowo niskie energie jonizacji związków aromatycznych tłumaczą ich znaczną reaktywność powodowaną łatwym usunięciem jednego elektronu z cząsteczki. Właściwości tworzących się, jako produkty pośrednie, rodniko-kationów są, oprócz energii jonizacji, przyczyną godnej uwagi selektywności reakcji. Utleniaczami w tych procesach są z reguły jony metali o wysokich potencjałach redoks. Mogą one przyjmować elektron od organicznego reduktora związanego we wspólnym kompleksie (utlenianie liganda) lub, co zwykle ma miejsce w przypadku węglowodorów, bez wcześniejszego oddziaływania z reduktorem. W tym drugim przypadku oddziaływania hydrofobowe utrudniają spotkanie reagujących indywiduów molekularnych. Przeszkadzają one zbliżeniu się hydrofobowej cząsteczki organicznej do, otoczonego warstwą solwatacyjną (zwykle hydratacyjną), wysoko naładowanego jonu metalu. Dodatkowo małe, polarne cząsteczki w sferze koordynacyjnej utleniacza znacznie zwiększają energię aktywacji procesu przeniesienia elektronu.

Oprócz bariery oddziaływań hydrofobowych zasadniczą przeszkodą w szerszym stosowaniu jednoelektronowego utleniania węglowodorów jonami metali jest bardzo duża ilość utleniacza (2-6 moli na 1 mol reduktora) niezbędna w takiej reakcji. Przeszkodę tę można ominąć, regenerując jonowy utleniacz po reakcji lub prowadząc proces jako katalityczny i odtworzając jonowy utleniacz *in situ*.

Dotychczas barierę oddziaływań hydrofobowych pokonywano przez użycie polarnego rozpuszczalnika, wspólnego dla węglowodoru i soli utleniacza. Sposób ten znacznie utrudniał regenerację utleniacza i eliminował techniczne zastosowania selektywnych reakcji jednoelektronowego utleniania węglowodorów aromatycznych, które są, z drugiej strony, jednym z podstawowych surowców chemicznych.

Oddziaływania hydrofobowe izolują od siebie rozpuszczalne w wodzie jonowe utleniacze i tworzące drugą fazę węglowodory aromatyczne. Oprócz użycia rozpuszczalnika polarnego, rozpuszczającego oba reagenty, istnieje też możliwość prowadzenia reakcji w układzie dwufazowym. Pokonaniu bariery oddziaływań hydrofobowych muszą wówczas służyć odpowiednie katalizatory, umożliwiające efektywny kontakt organicznego substratu z utleniaczem. Warto zauważyć, że poszukiwane efekty katalityczne nie muszą być bardzo znaczne, aby mało efektywne reakcje (45% wydajności) zmienić w procesy w pełni użyteczne w syntezie (dla 90% wydajności $k_{\text{Y}}^{\text{cat}}/k_{\text{Y}} = 11$ wobec konkurencyjnej reakcji prowadzącej do zniszczenia substratu).

Praca ta poświęcona jest poszukiwaniom i badaniom efektów katalitycznych w reakcjach dwufazowego utleniania węglowodorów aromatycznych jonami metali. Źródłem tych efektów może być przeniesienie kationowego utleniacza, jako hydrofobowej pary jonowej, do fazy organicznej ("hydrofobizacja kationu") oraz przeniesienie węglowodoru do polarnego środowiska poprzez jego solubilizację w pseudofazie micelarniej ("hydrofilizacja węglowodoru"). Wymienione efekty znane są jako kataliza międzyfazowa (kataliza przeniesienia fazowego, PTC) oraz kataliza micelarna. Efektywna kataliza micelarna anionowymi surfaktantami pozwoliła na opracowanie użytecznych w syntezie dwufazowych metod utleniania. Rozwiązanie to umożliwiło również przekształcenie dwufazowego utleniania w proces katalityczny względem jonowego utleniacza. Stanowi to podstawę opracowanego technicznego sposobu otrzymywania 2-metylo-1,4-naftochinonu, znanego leku przeciwkrwotocznego.

W rozdziałach 4-6 przedstawiono zasadnicze wyniki tych badań, zaczerpnięte z opublikowanych wcześniej prac. Opisy ważniejszych eksperymentów umieszczono pod tabelami, a pozostałe szczegóły doświadczalne znaleźć można w publikacjach cytowanych w tekście.

Autor serdecznie dziękuje Panu Profesorowi Jackowi Młochowskiemu za wszechstronną pomoc w czasie przeprowadzania przedstawionych badań, a Koleżankom i Kolegom - współautorom omawianych publikacji - dziękuje za współpracę.

2. REAKCJE UTLENIANIA ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH JONAMI METALI

Procesy utleniania i redukcji, rozumiane jako przeniesienie jednego lub więcej elektronów pomiędzy reagującymi indywiduami molekularnymi [1], mają zasadnicze znaczenie w chemii organicznej, nieorganicznej i biochemii. Są one też powszechnie stosowane w syntezie chemicznej zarówno w laboratorium [2-7], jak i w wielkoprzemysłowej technologii chemicznej [8-10].

Utlenianie substratu organicznego można przeprowadzić za pomocą utleniaczy chemicznych (jonowych lub kowalencyjnych), a także elektrochemicznie. Działanie utleniaczy kowalencyjnych (np. nadtlenków, tlenu cząsteczkowego, anionów tlenowych, tlenków metali i niemetalii) polega na uzgodnionym z przeniesieniem elektronów przeniesieniu atomów tlenu lub wodoru. Utlenianie elektrochemiczne oraz inne utleniacze, w tym jonowe, zwykle prowadzą do przeniesienia elektronów i powstania produktów pośrednich, które następnie reagują z rozerwaniem lub utworzeniem wiązań chemicznych.

Generalnie, ze względu na liczbę elektronów przenoszonych w reakcji elementarnej, utleniacze metaliczne można podzielić na jedno- i dwuelektronowe [2]. Utleniaczami jednoelektronowymi są jony o wysokim potencjale redoks pobierające jeden elektron: Ag^{2+} , Co^{3+} , Ce^{4+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , przy czym organiczne produkty przejściowe mają charakter rodnikowy. Utleniaczami dwuelektronowymi są zaś jony metali Pb^{4+} , Tl^{3+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} i inne, utleniające związki organiczne na drodze różnych mechanizmów typu kowalencyjnego [2,6,7].

Jony metali mogą również uczestniczyć w procesach utlenienia jako katalizatory [8,9] homolityczne (jednoelektronowe) lub heterolityczne (utleniacze kowalencyjne). Katalizatory heterolityczne biorą zwykle udział w utlenianiu przez aktywację substratu (np. Pd^{2+} w procesie Wacker) lub przez aktywację kowalencyjnego utleniacza (np. Fe^{2+} w hemoglobinie). Należy zauważyć, że katalizatory ostatniego typu są de facto jednoelektronowymi reduktorami, które aktywują utleniacz stechiometryczny poprzez jego częściową redukcję.

Katalityczne właściwości jonów metali wykorzystuje się również w pośrednich utlenieniach elektrochemicznych, gdzie szybko i selektywnie działający utleniacz jonowy jest regenerowany elektrochemicznie pod-

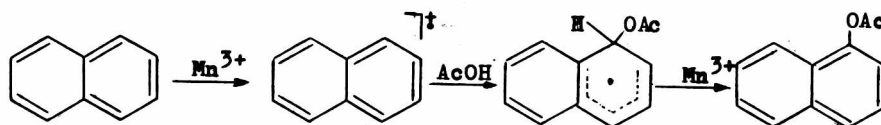
czas (metoda "in-cell") lub po (metoda "ex-cell") reakcji z substratem organicznym [11].

Nowe interesujące pole badań dają dziś reakcje podlegające katalizie przeniesienia elektronu (ETC) [12,13]. Usunięcie jednego elektronu odwraca (Umpolung) i zwiększa reaktywność substratu, czyniąc go w ten sposób podatnym na nowe reakcje. Przemiany te mają charakter łańcuchowy. Utleniona postać produktu jest w końcowym etapie utleniaczem dla następnej cząsteczki substratu.

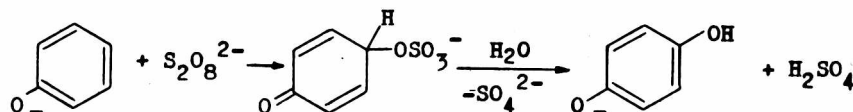
Przykłady wymienionych wyżej typów utlenień podaje schemat 1, a obszerny przegląd zastosowań oraz prac mechanistycznych przynosi cytowana literatura [2-15].

Schemat 1. Przykłady utleniania związków aromatycznych

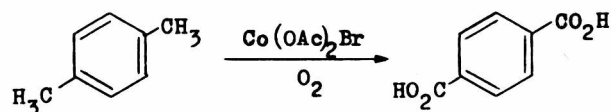
1. Utleniacz jednoelektronowy: acetoksylacja naftalenu



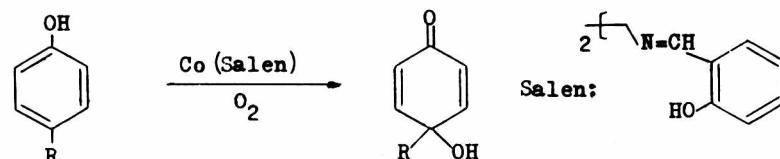
2. Utleniacz wieloelektronowy: reakcja Elbsa

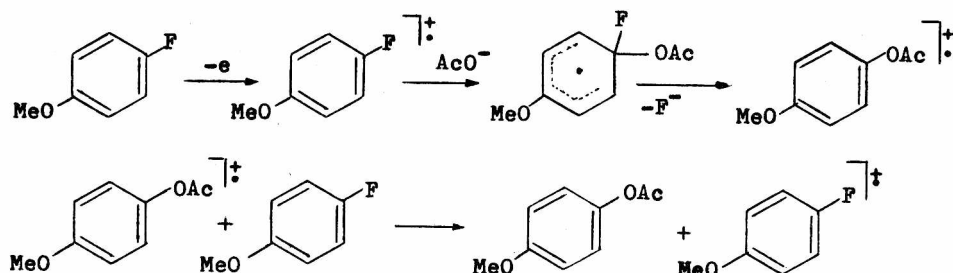


3. Katalizator homolityczny: utlenianie p-ksylenu (Mid-Century proces)

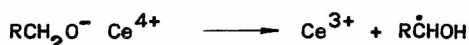
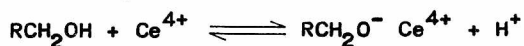


4. Katalizator heterolityczny: utlenianie fenoli

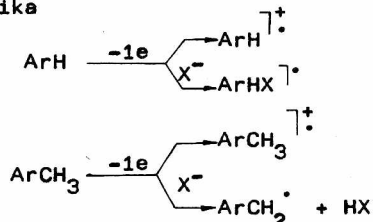


5. Kataliza przeniesienia elektronu (ETC): reakcja $S_{ON}2$ 

Na szczególną uwagę, w kontekście dalszych rozważań, zasługują reakcje jednoelektronowych utleniaczy - jonów metali ze związkami aromatycznymi [14,15]. W zależności od specyficznych właściwości metalu i ligandów w jego otoczeniu, a także typu związku aromatycznego i warunków prowadzenia reakcji proces utleniania przebiega w różny sposób i prowadzi do różnego typu produktów. Gdy w cząsteczce substratu obecne są podstawniki z heteroatomami, reakcja utleniania często poprzedzana jest utworzeniem kompleksu metal-substrat; przeniesienie elektronu następuje wówczas wewnątrz sfery koordynacyjnej kompleksu. Przenoszony elektron pochodzi z orbitali heteroatomu i utleniany jest wtedy fragment cząsteczki, z którym heteroatom jest bezpośrednio związany. Jest to przypadek utleniania liganda i według tego mechanizmu przebiega utlenianie alkoholi jonami cerowymi [6,7]

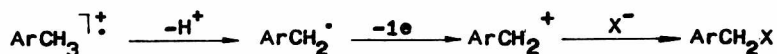
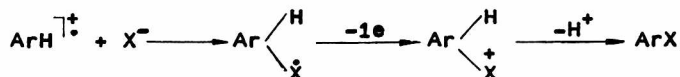


Pod nieobecność kompleksujących podstawników przeniesienie elektronu następuje wprost z układu aromatycznego i prowadzi do powstania rodnika-ko-kationu lub rodnika

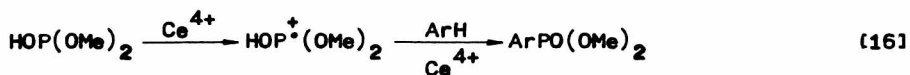


Sam proces przeniesienia elektronu może odbywać się wewnątrz lub na zewnątrz sfery koordynacyjnej utleniacza - jonu metalu (problem ten będzie dyskutowany dalej). Warunki reakcji (utleniacz, rozpuszczalnik,

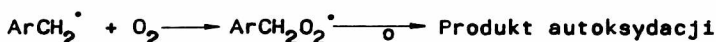
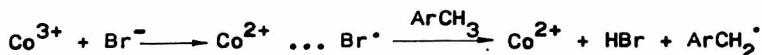
obecność tlenu, katalizatorów) decydują o dalszych przemianach utworzonych produktów pośrednich. Są one, zwykle po etapie reakcji z nukleofilem lub zasadą, dalej utleniane do produktów zamkniętopowłokowych, a całą reakcję określa się mianem ECE, gdzie E - oznacza przeniesienie elektronu, a C - etap reakcji chemicznej (utworzenie lub zerwanie wiązania)



Inną grupę stanowią reakcje polegające na utlenianiu pośrednim, również prowadzące do produktów podstawionych w pierścieniu lub łańcuchu bocznym



Wspomniane wcześniej reakcje katalizowane utleniaczami jednoelektronowymi (schemat 1, przykład 3) wykorzystują powstające produkty pośrednie o charakterze rodnikowym do zainicjowania łańcuchowych reakcji autoksydacji [8]



O ile jako katalizatory homolityczne stosowane są zwykle sole kobaltu (III), o tyle jako stechiometryczne utleniacze jednoelektronowe w syntezie organicznej dominują sole ceru (IV), miedzi (II), żelaza (III) i srebra (II). Powodem takiego stanu rzeczy jest specyfika utleniaczy kobaltowych, często prowadzących bezpośrednio do rodników przez uzgodnione z przeniesieniem elektronu przeniesienie protonu. Z drugiej strony właściwości pozostałych kationów: ceru (IV) - wysoki potencjał redoks i zewnątrzferowy mechanizm utleniania, srebra (II) - wysoki potencjał, zewnątrzferowy mechanizm i właściwości katalizatora reakcji redoks, żelaza (III) - dodatkowa możliwość stosowania w środowisku alkalicznym ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ jako utleniacz fenoli), miedzi (II) - pomimo niskiego potencjału redoks zdolność do szybkiego i selektywnego utleniania pośred-

nich produktów rodnikowych, pozwalają na ich stosowanie jako selektywnych odczynników w syntezie (tab. 1).

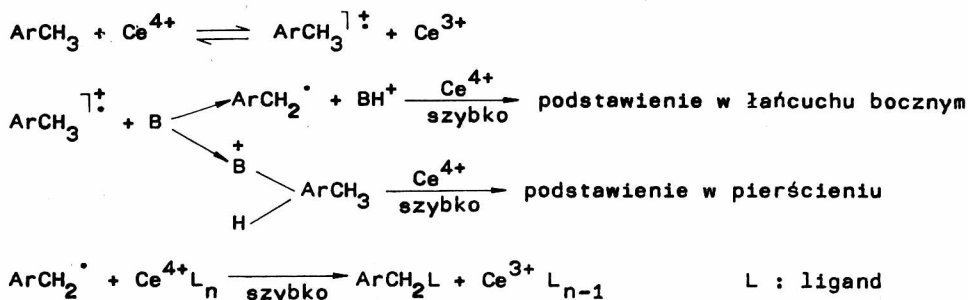
T a b e l a 1

Potencjały redoks utleniaczy jednoelektronowych [19]

Jon metalu	E^0 , V
Ag^{2+}	1,98
Co^{3+}	1,82
Ce^{4+} (HClO_4)	1,70
(HNO_3)	1,61
(H_2SO_4)	1,44
Mn^{3+}	1,509
Fe^{3+}	0,771
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0,36
Cu^{2+}	0,167

Poczynając od ogłoszonych przed dwudziestu laty prac Trahanovsky'ego i Younga [20] oraz Sypera [21] reakcje utleniania związków aromatycznych solami ceru (IV) cieszą się stałym, znacznym zainteresowaniem, zarówno ze względu na ich mechanizm, jak i zastosowania w syntezie organicznej (prace przeglądowe [14,15,22]). Ostatnie prace Baciocchiego i współpracowników [18,23-37] ustalają szczegóły mechanizmu takich reakcji (schemat 2) i określają wyraźne różnice w stosunku do analogicznych utlenień solami kobaltu (III). Są też wśród nich nowe doniesienia o zastosowaniu tych reakcji w syntezie.

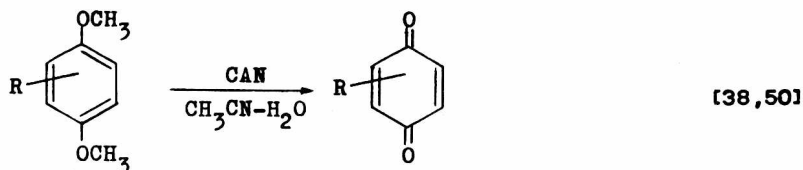
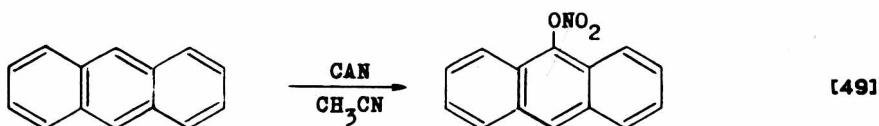
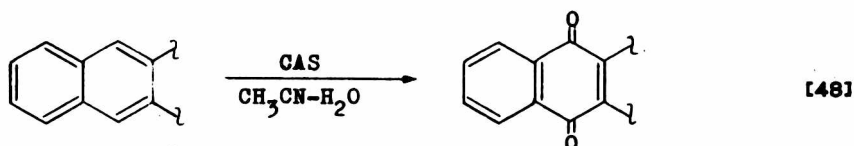
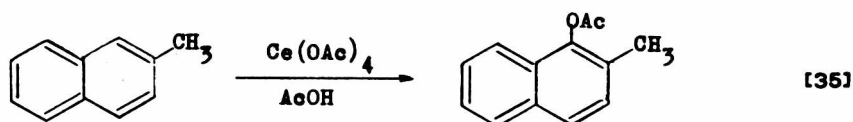
Schemat 2. Mechanizm utleniania węglowodorów aromatycznych solami Ce^{4+}

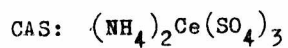
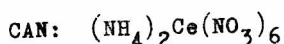
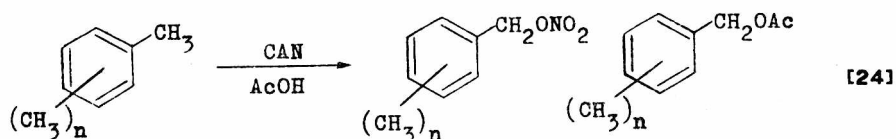
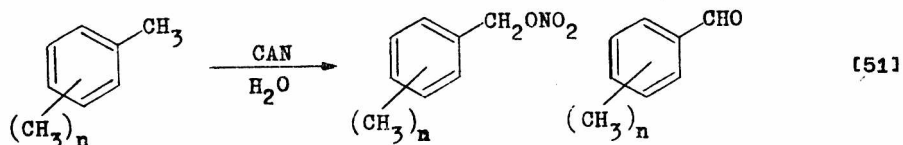


Otrzymany w pierwszym etapie reakcji rodniko-kation może ulegać substitucji nukleofilowej w pierścieniu (pochodne naftalenu, węglowodory policykliczne, aromatyczne pochodne 1,4-dialkoksylowe). Gdy obecny jest łańcuch boczny (pochodne alkilobenzenowe, 1-alkilonaftaleny), rodniko-kation ulega deprotonizacji (często etap mający wpływ na szybkość reakcji) i dalszemu utlenieniu połączonemu z przeniesieniem liganda L z otoczenia jonu Ce^{4+} . O wyborze drogi przekształcenia rodniko-kationu decyduje rozkład gęstości elektronowej w jego cząsteczce, a także bilans właściwości nukleofilowych i zasadowych anionu utleniacza oraz rozpuszczalnika.

W zależności od wprowadzonych w wyniku utlenienia do cząsteczki substratu podstawników zmieniają się jego właściwości redukujące. Otrzymany produkt może być zatem odporny na dalsze utlenienie albo może ulegać dalszej reakcji. Pozwala to na istotne kierowanie procesem utlenienia dla otrzymywania żądanych produktów.

Schemat 3. Reakcje utleniania węglowodorów aromatycznych solami Ce^{4+}





Reakcje utleniania solami cerowymi znalazły też zastosowanie jako ważne etapy syntezy produktów naturalnych. Opracowano syntezy dużej grupy benzo- i naftochinonów, w tym również mena- i ubichinonów, wykorzystując selektywne utlenianie jonami Ce^{4+} pochodnych 1,4-dialkoksylowych [38].

Rodniko-kationowy, a nie rodnikowy, charakter wpływających na szybkość reakcji produktów pośrednich, występujących w reakcjach utleniania jonami Ce^{4+} (schemat 2), decyduje o selektywności tych reakcji. W przeciwieństwie do utlenień jonami Co^{3+} nie występują tu produkty dimeryzacji i innych reakcji ubocznych typowe dla procesów rodnikowych. Różnice w potencjale redoks Ce^{4+} w zależności od anionu (tabela 1) pozwalają na wybór odpowiedniego utleniacza dla danego substratu. Utlenianie solami cerowymi stanowi selektywną względem substratu i regioselektywną metodę funkcjonalizacji dużej grupy związków aromatycznych. Dzięki możliwości bezpośredniego i selektywnego podstawienia w łańcuchu bocznym lub pierścieniu utlenianie to jest jedną z ważniejszych reakcji węglowodorów aromatycznych. Obecnie zastosowanie soli cerowych w syntezie nie jest jednak tak szerokie jak można by oczekiwać. Zasadniczą tego przyczyną jest konieczność stosowania bardzo dużych ilości utleniacza jednoelektronowego, o dużej masie cząsteczkowej, dla utlenienia (w sumie wieloelektronowego) substratu aromatycznego. Problem ten może być rozwiązany przez elektrochemiczną regenerację utleniacza lub katalityczne zastosowanie soli cerowych wobec innego utleniacza stechiometrycznego. Elektrochemiczna regeneracja siarczanu cerowego pozwala utlenić p-ksylen z 30% skutecznością prądową (wydajność aldehydu 8%) [39], "ex-cell" utlenianie p-metoksytoluenu w metanolu z zastosowaniem CAN jako przenośnika elektronów daje 94% aldehydu anyżowego [40], a anodowe utlenianie toluenu i o-chlorotoluenu nadchloranem ceru daje odpowiednie

aldehydy z wydajnością 79 i 82% [41]. Jest też opisana procedura elektrochemicznego utleniania soli Ce^{3+} do Ce^{4+} [42], chociaż sam proces anodowego (Pt) utleniania jonów Ce^{3+} jest elektrochemicznie nieodwracalny [43]. Opisane w literaturze katalityczne zastosowanie jonów Ce^{4+} z innym utleniaczem stechiometrycznym ogranicza się (oprócz prac autora, patrz rozdz. 6) do utleniania alkoholi bromianem sodowym wobec CAN [44, 45]. Znana też jest autoksydacja alkoholi inicjowana solami cerowymi na węglu aktywnym [46] oraz perfluorowanej żywicy jonowymienniej [47].

Jak już wspomniano, sam proces przeniesienia elektronu może odbywać się w sposób wewnątrz- lub zewnątrzsferowy (inner-/outersphere). Wewnątrzsferowe przeniesienie elektronu jest poprzedzone utworzeniem kompleksu, w którym utleniacz i reduktor mają wspólny ligand. Oznacza to pośrednictwo liganda (grupy) mostkowego ułatwiające przeniesienie elektronu. Proces ten zachodzi szybko, zwłaszcza gdy istnieje układ wiązań sprzężonych w ligandzie mostkowym, natomiast powoli, gdy znacznie zmienia się geometria reagujących cząsteczek [52]. Skutecznymi katalizatorami - ligandami mostkowymi w wewnątrzsferowych procesach redoks między jonami metali - są kwasy pirydyno- i pirazynokarboksylowe, łatwo tworzące pośrednie produkty rodnikowe [53]. Reakcje utleniania węglowodorów aromatycznych jonami Co^{3+} uważane są w wielu przypadkach za biegnące według mechanizmu wewnątrzsferowego, a dodatkową przesłanką tego wniosku jest fakt istnienia kompleksów z przeniesieniem ładunku pomiędzy jonami Co^{3+} a licznymi związkami tego typu [54].

W mechanizmie zewnątrzsferowym elektron przenosi się od reduktora do utleniacza bez wcześniejszego podstawienia ligandów w obrębie ich sfer koordynacyjnych. W przypadku reakcji związków organicznych mechanizm ten proponuje się nazywać niewiążącym przeniesieniem elektronu (non-bonded electron transfer) [14]. Szybkość takiego procesu przewiduje teoria Marcusa [14, 52], w której reagujące indywidua molekularne rozpatrywane są jako dwie kule zanurzone w ciągłym dielektryku. Ich spotkanie ("kompleks spotkaniowy") prowadzi do stanu przejściowego poprzez pewną reorganizację wiązań oraz sfer solwatacyjnych. Wymaga tego zachowanie reguły Francka i Condon, mówiącej o znacznie szybszym przeniesieniu elektronu w stosunku do zmiany długości wiązań oraz kątów między nimi. Gdyby przeniesienie elektronu nastąpiło pomiędzy niezaburzonymi rodzajami chemicznymi, byłby to proces niezgodny z pierwszą zasadą termodynamiki. Energia Gibbsa aktywacji $\Delta G^\ddagger$ dla zewnątrzsferowego przeniesienia elektronu z udziałem przynajmniej jednego nienaładowanego rodzaju chemicznego związana jest ze zmianą swobodnej energii Gibbsa procesu ΔG^0 równaniem Marcusa:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 ; \quad \lambda = \lambda_1 + \lambda_0.$$

gdzie λ jest parametrem opisującym energię reorganizacji wiązań λ_1 oraz sfery solwatacyjnej λ_0 . Wartość parametru λ może być oszacowana teoretycznie, a także wyznaczona doświadczalnie.

Zastosowanie modelu Marcusa w chemii związków koordynacyjnych było bardzo owocne, a analiza organicznych reakcji redoks w tych kategoriach stwarza racjonalne podstawy do poszukiwania efektywnych układów utleniających.

Dla substratów umożliwiających delokalizację ładunku (np. związki aromatyczne), zmiana geometrii w stanie przejściowym, a tym samym wartość λ_1 , jest nieduża, znaczna zaś reorganizacja sfery koordynacyjnej jonu metalu (λ_0) powoduje, że właśnie ta ostatnia wartość decyduje o wielkości parametru λ w zewnątrzferowym utlenianiu związków aromatycznych jonami metali. Tezę tę ilustruje analiza zależności Marcusa dla utleniania węglowodorów aromatycznych jonami Ce^{4+} [13,14]. Wyznaczona dla reakcji $\text{Ce}^{4+} + \text{Ce}^{3+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$ w wodzie wartość λ wynosi (238 kJ/mol) 57 kcal/mol, a dla reakcji $\text{ArH}^{\cdot+} + \text{ArH} = \text{ArH} + \text{ArH}^{\cdot+}$ w acetonitrylu λ jest szacowane jako równe (25-50 kJ/mol) 6-12 kcal/mol. Doświadczalna wartość parametru λ dla utleniania węglowodorów aromatycznych w kwasie octowym wynosi (134 kJ/mol) 32 kcal/mol i jest bliska wartości spodziewanej na podstawie złożenia obu reakcji połówkowych (138-172 kJ/mol) 33-41 kcal/mol. Taka zgodność dowodzi, że jony cerowe są w utlenianiu węglowodorów aromatycznych "dobrze się zachowującym utleniaczem zewnątrzferowym" [14]. Widoczny jest też dominujący wkład energii reorganizacji sfery koordynacyjnej/solvatacyjnej utleniacza w całej energii aktywacji procesu. Wysoka wartość parametru reorganizacji λ dla równowagi $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ dobrze koreluje z nieodwracalnym elektrodowo (Pt) charakterem tej równowagi [43].

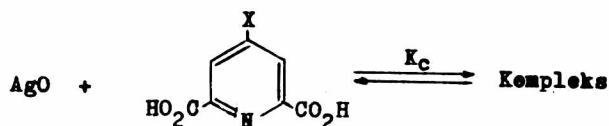
Istotny wniosek wypływa z analizy równania Marcusa: energia aktywacji Gibbsa $\Delta G^\ddagger$ jest możliwie mała, gdy $|\Delta G^0| < \lambda/4$, czyli szybkiemu przeniesieniu elektronu sprzyja mała różnica potencjałów redoks pomiędzy utleniaczem a reduktorem. Wtedy logarytm stałej szybkości przeniesienia elektronu jest w przybliżeniu proporcjonalny do $-\Delta G^0$. Właśnie przy bardzo małych różnicach potencjałów redoks odbywa się bardzo efektywny transport elektronów w łańcuchu cytochromowym [63]. Obliczenia przeprowadzone przy zastosowaniu rozwiniętej teorii Marcusa do przeniesienia elektronu z udziałem kompleksów $\text{hemFe}^{3+/2+}$ w otoczeniu wody lub białka cytochromu c dały odpowiednio (134 kJ/mol) 32 kcal/mol lub (26 kJ/mol) 6,2 kcal/mol jako wartości λ [55]. Wskazuje to wyraźnie na zgodność przewidywań modelu Marcusa z istotnie realizowanymi w przyrodzie sposobami efektywnego przeniesienia elektronów.

Modyfikacja otoczenia utleniającego jonu metalu odpowiednimi ligandami może zatem zmniejszyć energię reorganizacji λ , a także zapewnić

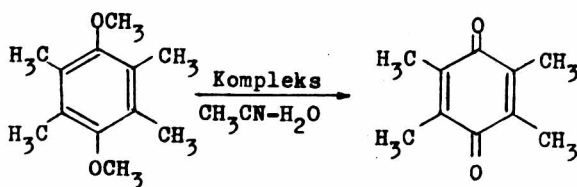
taki potencjał redoks utleniacza, aby przeniesienie elektronu odbywało się w optymalnych warunkach energetycznych. Opierając się na tym stwierdzeniu, można interpretować odkryte w naszym laboratorium katalityczne efekty wykazywane w utlenianiu związków aromatycznych jonami Ce^{4+} i Ag^{2+} przez kwasy pirydynokarboksylowe. Kwasy te, znane jako skuteczne katalizatory wewnątrzsferowych procesów redoks między jonami metali, okazały się także katalizatorami zewnątrzsferowych utlenień 1,4-dialkoksy pochodnych benzenu i naftalenu do odpowiednich benzo- i naftochinonów-1,4 [38,56,57].

Chcąc bliżej poznać mechanizm katalitycznego działania kwasów pirydynodikarboksylowych w takiej reakcji, przeprowadziłem utlenianie 1,4-dimetoksy-2,3,5,6-tetrametylobenzenu do odpowiedniego chinonu za pomocą tlenku srebra (II) i różnych 4-podstawionych kwasów 2,6-pirydynodikarboksylowych. Badałem wpływ podstawników obecnych w pierścieniu pirydynowym na skuteczność katalizatorów [58]. Ponieważ tlenek srebra (II) bez liganda nie działa utleniająco, a tworzenie się kompleksów można obserwować po jego zmieszaniu z niektórymi ligandami, więc otrzymane wyniki można objaśnić za pomocą następującego schematu.

Schemat 4. Utlenianie 1,4-dimetoksy-2,3,5,6-tetrametylobenzenu tlenkiem srebra (II) wobec kwasów 4-X-2,6-pirydynodikarboksylowych [58]

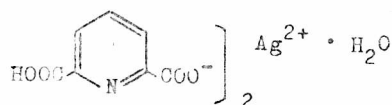


X: H, Cl, COOH, OH, OCH₃, OC₂H₅, NH₂, N(C₂H₅)₂



Wydażność produktu zależy od stężenia i potencjału utleniającego kompleksu. W przypadku dobrze rozpuszczalnych kwasów (X: H, OC₂H₅) postęp reakcji po 5 i 10 min jest taki sam i w tych przypadkach stan równowagi określany stałą K_c decyduje o efekcie utleniania. Dla trudniej rozpuszczalnych kwasów różnice w wydażności mogą również wynikać z kinetyki rozpuszczania kwasu, który dostarcza więcej Kompleksu po dłuższym

czasie. Pierwsza stała jonizacji kwasów zależy bardzo nieznacznie od podstawnika ($pK_1 \sim 2$, niezależnie od X) [59], dlatego nie było znaczących różnic w kwasowości środowiska dla poszczególnych kwasów. Także wyniki uzyskane w warunkach stałego pH, różne w zależności od podstawnika, wskazują, że to nie kwasowość środowiska decyduje o efektywności utleniacza. Utrata przez kwas drugiego protonu wykazuje jednak wyraźny efekt podstawnika i wartość pK_2 zmienia się od 3,7 dla X: Cl do 10,8 dla X: OH, a stałe trwałości kompleksów tych kwasów z metalami są, jak stwierdzono, proporcjonalne do odpowiednich wartości pK_2 [59]. Na tej podstawie można oczekiwać wyższego stężenia Kompleksu dla silnie elektronodonorowych podstawników X. Wiadomo jednak, że mocniejsze kompleksowanie obniża potencjał redoks jonu centralnego [60]. Uzyskane wyniki sugerują, że to raczej potencjał utleniający powstającego Kompleksu, a nie jego stężenie decyduje o efektywności utleniania (wyższe wydajności dla kwasów z podstawnikami elektronoakceptorowymi). Otrzymane rezultaty wskazują też, że najlepsze właściwości utleniające ma układ z niepodstawionym kwasem 2,6-pirydynodikarboksylowym [58]. Nawiązując do terminologii modelu Marcusa, można stwierdzić, że skutecznymi katalizatorami są tu duże, polaryzowalne ligandy eliminujące cząsteczki wody ze sfery koordynacyjnej jonu Ag^{2+} , a tym samym zmniejszające energię reorganizacji tej sfery. Niestety, czynniki, które w ten sposób zmniejszają wartość parametru λ , mają tendencję do zmniejszania również potencjału redoks utleniacza i przez to mogą utrudniać przeniesienie elektronu. Jak zwykle w chemii organicznej, znalezienie optymalnego rozwiązania wymaga znacznej ilości eksperymentów. Praca ta została wykonana i kompleks srebra (II) z kwasem 2,6-pirydynodikarboksylowym oddzielnie otrzymany okazał się najlepszym utleniaczem [56]. Jest on dzisiaj polecany jako selektywny odczynnik do syntezy złożonych układów chinonowych [61].



Oprócz efektów katalitycznych, wynikających ze zmiany sfery koordynacyjnej utleniacza, a przez to zmniejszenia energii jej reorganizacji, zarówno na podstawie analizy zależności Marcusa, jak i z obserwacji rozwiązań istniejących w przyrodzie, można spodziewać się przyspieszenia zewnątrzferowego utleniania przy zmianie właściwości dielektrycznych środowiska reakcji na mniej polarne. Znacznie mniejsze są energetyczne konsekwencje reorganizacji sfery solwatacyjnej związane ze zmianą ładunku elektrycznego jonu metalu dla cząsteczek niepolarnych, np. węglowodoru, niż dla cząsteczek bardziej polarnych (w skrajnym przypadku - wo-

dy). Zjawisko takie jest obserwowane już przy niewielkiej zmianie polarności środowiska w wewnątrzcząsteczkowych przeniesieniach elektronu na duże odległości [62]. Przykładem tego efektu jest też hydrofobowe środowisko transportu elektronów w łańcuchu oddechowym komórki [63].

3. BARIERA ODDZIAŁYWAŃ HYDROFOBOWYCH I REAKCJE W UKŁADACH DWUFAZOWYCH

Oddziaływania hydrofobowe przejawiają się we wzajemnej asocjacji grup/cząsteczek niepolarnych kosztem asocjacji z otaczającymi je cząsteczkami wody. Powodem tych oddziaływań jest obniżenie całkowitej energii swobodnej Gibbsa układu, osiągane głównie przez wzrost entropii towarzyszący uwolnieniu cząsteczek wody związanych z cząsteczką niepolarną [64]. Oddziaływania hydrofobowe odgrywają ważną rolę w układach biomembran, a także decydują o tworzeniu się z cząsteczek surfaktantów agregatów micelarnych [64]. Standardowa zmiana energii swobodnej Gibbsa dla przeniesienia benzenu i toluenu z wody do n-heptanu wynosi odpowiednio (-18,0 i -21,3 kJ/mol) -4,3 i -5,1 kcal/mol [65], a rozpuszczalność obu związków w wodzie wynosi $2,33 \cdot 10^{-2}$ i $6,69 \cdot 10^{-3}$ M w temperaturze 25 °C [66]. Na skutek oddziaływań hydrofobowych rozpuszczalność węglowodorów aromatycznych w wodzie jest bardzo ograniczona i normalnie tworzą one z wodą układy dwufazowe. Ten fakt i rozpuszczalność odczynników jonowych wyłącznie w rozpuszczalnikach polarnych (wodzie) tłumaczy trudności we wzajemnym kontakcie potencjalnych reagentów. Pokonaniu bariery oddziaływań hydrofobowych służyć może wspólny rozpuszczalnik (cosolvent) rozpuszczający hydrofobowy i hydrofilowy substrat, a także wodę. Inny sposób pokonania tej bariery polega na wykorzystaniu możliwości ekstrakcji par jonowych do fazy organicznej lub zgromadzenia ich na powierzchni międzyfazowej. Oznacza to katalizę międzyfazową [67,68].

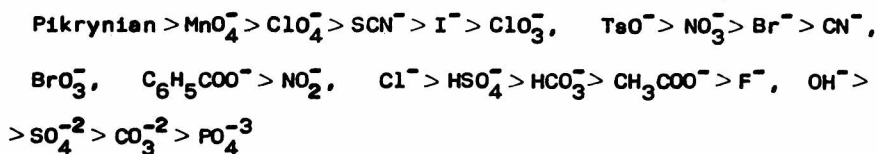
Możliwość prowadzenia reakcji substratów hydrofobowych w wodzie stwarza także kataliza micelarna [69,70]. Solubilizacja substancji hydrofobowych w micelach lub reagentów jonowych w micelach odwróconych pozwala wykorzystać pseudofazę micelarną jako miejsce efektywnego spotkania substratów.

Funkcję wspólnego rozpuszczalnika w reakcjach utleniania węglowodorów aromatycznych jonami metali zwykle pełni acetonitryl lub kwas octowy, a po zakończonej reakcji rozcieńcza się mieszaninę znaczną ilością wody, aby przez ekstrakcję innym rozpuszczalnikiem organicznym wydzielić hydrofobowy produkt reakcji. Konieczność stosowania wspólnego rozpuszczalnika ogranicza, oprócz wspomnianej wcześniej (rozdział 2) bardzo

dużej ilości utleniacza, szersze stosowanie reakcji utleniania jonami Ce^{4+} w syntezie.

Zastosowanie soli amoniowych jako katalizatorów w reakcjach przebiegających w układach dwufazowych (roztwór organiczny/roztwór wodny) dało początek katalizie międzyfazowej. Odkryte efekty (M. Mąkosza [71], C. M. Starks [72], A. Brändström [73]) są szeroko i coraz powszechniej wykorzystane w syntezie (1969 - pierwsze prace, 1979 - 1200 prac, koniec 1981 - 1900 prac) [68]. Kataliza polega zasadniczo na przeniesieniu, utworzonych z udziałem katalizatora, hydrofobowych par jonowych do fazy organicznej (C.M. Starks, A. Brändström) lub na ich udziale w reakcji na granicy faz (M. Mąkosza). Pary takie, jako asocjaty przeciwnie naładowanych jonów, stanowią obojętne elektrycznie indywidua molekularne i dzięki temu mogą być przenoszone do fazy organicznej lub na jej granicę. W zależności od charakteru jonów oraz rozpuszczalnika/li-ganda jony w parach mogą być związane ściśle lub izolowane od siebie. Ma to zasadniczy wpływ na reaktywność anionów jako nukleofili lub zasad ("nagie" aniony). Ekstrakcja par jonowych z roztworu wodnego jest zagadnieniem dobrze znanym z chemii analitycznej [74] oraz zastosowań (hydrometalurgia [75]). Uzależniona ona jest od wielu równowag uwzględniających także możliwość ich asocjacji i dysocjacji w fazie wodnej oraz organicznej. Wartość stechiometrycznej stałej ekstrakcji zależy od użytego rozpuszczalnika oraz rozmiaru i struktury obu jonów. Nawet najbardziej hydrofilowe aniony mogą być przenoszone do fazy organicznej za pomocą wystarczająco hydrofobowych kationów. Istotne znaczenie ma niska stała dielektryczna rozpuszczalnika organicznego zapobiegająca ekstrakcji wody. Zapobiega temu także wysokie stężenie substancji jonowych w wodzie, a z drugiej strony sprzyja ono też ekstrakcji poprzez efekty wysalające. Liczne doświadczenia pozwalają ułożyć szereg anionów o malejącej hydrofobowości. Ten właśnie parametr decyduje, przy stałym kationie, który z uczestniczących w równowadze anionów będzie przenoszony do fazy organicznej lub gromadzony na granicy fazy wodnej i organicznej. Zasadniczo jednak o hydrofobowości par jonowych uczestniczących w katalizie decydują kationy dostarczane przez czwartorzędowe sole amoniowe lub fosfoniowe stosowane jako katalizatory przeniesienia fazowego.

Schemat 5. Szereg hydrofobowości anionów [68]



Innym sposobem "hydrofobizacji" kationu jest kompleksowanie jonów metali (zwykle jonów metali alkalicznych) odpowiednimi ligandami. W 1967 roku C.J. Pedersen [76] wprowadził do chemii etery koronowe, cykliczne ligandy silnie kompleksujące jony Na^+ i K^+ . Od razu znalazły one zastosowanie jako katalizatory przeniesienia fazowego. W następnych latach otrzymano bardzo dużo pochodnych eterów koronowych, także z podstawnikami lipofilowymi i bardzo wiele z tych związków stosowano w katalizie międzyfazowej [77]. Otrzymano również wielopierścieniowe kryptandy [78], o jeszcze silniejszych właściwościach kompleksujących, a także łańcuchowe podandy [79] skutecznie przenoszące pary jonowe do fazy organicznej.

J.-M. Lehn przedstawił [80] ogólną strategię planowania kompleksujących odczynników o pożądanych właściwościach. Zdolność do selektywnego tworzenia kompleksów interpretowana jest jako przeniesienie informacji na poziomie molekularnym. Informacje te dotyczą: topologii liganda (kształtu, rozmiarów, chiralności, konformacji), miejsc wiążących (rodzaju, ładunku, polarności, polaryzowalności, ułożenia, reaktywności), właściwości powierzchniowych (właściwości hydrofobowych - hydrofilowych całej cząsteczki oraz poszczególnych jej fragmentów), właściwości środowiska (efektów solwatacji liganda - gospodarza, gościa, a także utworzonego kompleksu) oraz wpływów przeciwjonu (wpływu oddziaływania kation-anion na stabilność i selektywność kompleksowania oraz wpływu środowiska na te oddziaływania). Ligandy przenoszące jony metali do fazy organicznej powinny, zdaniem Lehna [80], umożliwiać:

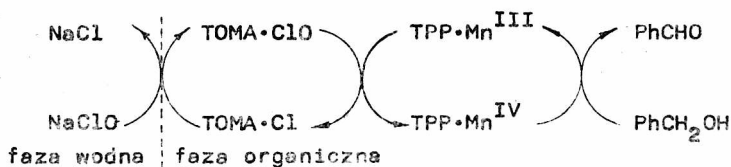
- 1) selektywne tworzenie stabilnych kompleksów,
- 2) szybki proces wymiany,
- 3) hydrofobowy charakter zewnętrznej części cząsteczki,
- 4) nie za duże rozmiary, aby nie utrudniać dyfuzji.

Czynniki 1 i 2 często wymagają przeciwstawnych właściwości liganda, gdyż zwykle ligandy o sztywnej strukturze selektywnie tworzą trwałe kompleksy, a wymiana kationów kompleksowych jest powolna, ligandy zaś o giętkiej strukturze dają kompleksy kinetycznie labilne, lecz także termodynamicznie mniej trwałe. Projektując strukturę katalizatora (szybkość przeniesienia jonu wpływa na szybkość reakcji), należy jednak uwzględnić wymóg szybkiej wymiany, nawet kosztem znacznego spadku stałej trwałości tworzonego kompleksu.

Katalizatory przeniesienia fazowego wykorzystywano w reakcjach utleniania niektórych związków aromatycznych nadmanganianem, chromianem, sześciocyjanożelazianem, nadsiarczanem, nadjodanem, a także podchlorynem [68]. Wszystkie te reakcje dotyczą przeniesienia anionów jako utleniaczy i nie różnią się od odpowiednich utlenień w warunkach homogenicznych. Synergiczny efekt przyspieszenia utleniania alkoholu benzyłowego

do benzaldehydu obserwowali Tabushi i Koga [81], stosując jako stechiometryczny utleniacz podchloryn sodu, a jako katalizatory chlorek metylotrójoktyloamoniowy (TOMA-Cl) i kompleks tetrafenylporfiryny z chlorem manganu (III) ($\text{TPP}\cdot\text{Mn}^{\text{III}}$) w dwufazowym układzie chlorek metyleno-woda. Jest to rzadki i interesujący przypadek skutecznego złożenia oddzielnych efektów katalitycznych: przeniesienia fazowego anionowego utleniacza i przeniesienia elektronu przez efektywny utleniacz.

Schemat 6. Katalityczne utlenianie alkoholu benzylowego podchlorynem sodu wobec TOMA-Cl i $\text{TPP}\cdot\text{Mn}^{\text{III}}$ [81]



Poza pracą autora (rozdział 4) literatura nie przynosi danych o zastosowaniu katalizatorów przeniesienia fazowego w reakcjach utleniania kationami metali.

W wodnych roztworach surfaktantów samorzutnie tworzą się, po przekroczeniu charakterystycznego dla danego związku stężenia, wielocząsteczkowe agregaty - micelle. Wąski przedział stężeń, w którym zaczyna się tworzenie miceli, określa się mianem stężenia krytycznego (Cmc). Dla surfaktantów o pojedynczych długich (co 12 atomów węgla) łańcuchach węglowodorowych wartości Cmc znajdują się zwykle w przedziale 10^{-4} - 10^{-2} M. Tworzące się micelle mają, zgodnie z modelem Hartleya, kilka dobrze zdefiniowanych obszarów: hydrofobowy rdzeń i polarną lub naładowaną elektrycznie powierzchnię, natomiast część jonów przeciwnego do miceli znaku i uporządkowane cząsteczki wody tworzą bezpośrednio otaczającą micellę warstwę Sterna [64]. Układ ten ma jednak charakter dynamiczny i struktura miceli jest w rzeczywistości bardziej otwarta i mniej uporządkowana niż zakładał to statyczny model Hartleya [82]. Potwierdzają to liczne badania z zastosowaniem różnych sond strukturalnych - substancji solubilizowanych przez micelle. Związki te lokowane są zwykle blisko powierzchni micelarnej lub na granicy faz surfaktant-woda [83,84]. Zdolność miceli do solubilizacji i zatężenia wielu różnych substancji prowadzi do zmiany szybkości reakcji z udziałem tych substancji w porównaniu do reakcji w układzie homogenicznym. Układy micelarne stanowią więc specyficzne środowisko do kontroli reaktywności i zjawisk transportu i naśladują w tym funkcje biomembran [69,70,83].

Kataliza micelarna związana jest ze zdolnością miceli do:

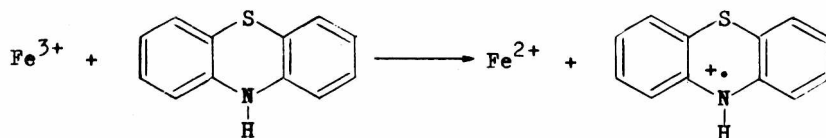
- solubilizowania, zatężania, organizowania, lokalizowania substratów i produktów,

- utrzymywania gradientu stężeń reagentów,
- zmieniania stałych dysocjacji i potencjałów redoks,
- stabilizowania lub destabilizowania substratów, stanów przejściowych i produktów,
- wpływania na sposoby reagowania i szybkości reakcji,
- oddzielania produktów i ładunków [85].

Podstawę katalizy micelarnej stanowi roztwarzanie przez micle związzków, które często nie są rozpuszczalne w masie rozpuszczalnika [86]. Solubilizacja ta wpływa nie tylko na przyspieszenie, lecz także często na kierunek reakcji [87]. Efekty katalityczne środowiska micelnego obserwowano w bardzo wielu różnych reakcjach, w tym także w procesach przeniesienia elektronów [69]. Bardzo dużym zainteresowaniem, jako sposób rozdzielania ładunków podczas fotolizy wody [88], cieszy się kataliza micelarna fotochemicznego utleniania i redukcji. Na całkowity efekt kinetyczny ma wpływ szybkość reakcji w pseudofazie micelarnej oraz stopień podziału substratów pomiędzy masę rozpuszczalnika i tę fazę. Zasadnicze dla katalizy zjawiska solubilizacji i asocjacji badane są często za pomocą widm NMR sond strukturalnych. Wykorzystuje się tu zależność przesunięć chemicznych sygnałów rezonansowych sondy od polarności otoczenia. Ponieważ micela jest układem dynamicznym w skali czasowej NMR, więc rejestruje się uśrednione sygnały sondy i porównuje je z sygnałami sondy w wodzie i rozpuszczalniku niepolarnym [89]. W przypadku miceli siarczanu dodecylosodowego (SDS), cząsteczki benzenu (sonda) są zlokalizowane w środowisku polarnym, a więc w pobliżu powierzchni miceli [84]. Ten sam wniosek przyniosły badania wygaszania luminescencji chromoforów aromatycznych za pomocą zasocjowanych z SDS jonów metali [90]. Z drugiej strony wiadomo, że pseudofaza micelarna jest bardzo dobrym "rozpuszczalnikiem" dla węglowodorów aromatycznych, a stałe asocjacji benzenu i toluenu z micelami SDS wynoszą odpowiednio 77 i 217 [91]. Jeśli stężenie węglowodorów aromatycznych jest większe, micle SDS powiększają się (rośnie liczba agregacji) i stają się bardziej hydrofobowe [92]. Asocjacja jonów metali z polianionem, jakim jest micela SDS, rośnie wraz ze wzrostem ładunku jonu metalu [93]. Często jednak, poza oddziaływaniami elektrostatycznymi, istotne są efekty specyficzne, np. kompleksowanie [90]. Asocjacja ta, poprzez zmianę pola elektrycznego oraz stałej dielektrycznej otoczenia, może zmieniać potencjał jonów metalu. Efekty takie obserwowano [94], badając zmiany odwracalnych potencjałów półfali kompleksów $\text{Os}^{3+/2+}$ i $\text{Fe}^{3+/2+}$ z pochodnymi 2,2'-bipyrydyny i 1,10-fenantroliny przy przejściu od roztworów wodnych do miceli SDS. W obu przypadkach potencjał $E_{1/2}^r$ rośnie o około 100 mV przy przejściu od wody do SDS, a wzrost ten jest jeszcze większy (~140 mV) przy dalszym zwiększaniu hydrofobowego charakteru otoczenia jonu metalu.

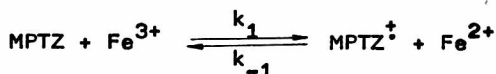
Zmiany otoczenia cząsteczki organicznej wywołane umieszczeniem jej w miceli także wpływają na jej potencjał redoks. Przykładem takich zmian jest przesunięcie potencjału redoks 2,3,5,6-tetrametylobenzochinonu o 160 mV pod wpływem zmiany środowiska z wody na pseudofazę micelną SDS [95].

Wymienione oddziaływania odzwierciedlają się w zmianach szybkości reakcji utleniania związków aromatycznych jonami metali. Badania katalizy micelarnej w zewnątrzsferowym utlenianiu związków aromatycznych zainicjowali, w 1979 r., Pelizzetti i Pramauro [96]. Utlenianie fenotiazyny jonami Fe^{3+} było katalizowane anionowymi micelami SDS ($\times 10^4$), a hamowane kationowymi micelami bromku heksadecylotrójmetyloamoniowego (CTAB) ($\times 10^3$) i niejonowymi (Triton-X-100) ($\times 200$). Zmniejszenie szybkości reakcji w przypadku kationowego i niejonowego surfaktanta tłumaczono odpychaniem jonów Fe^{3+} od dodatnio naładowanej powierzchni miceli i brakiem oddziaływań z micelą niejonową. Drugim czynnikiem hamującym utlenianie fenotiazyny był, zdaniem autorów, wzrost jej potencjału redoks w agregacie micelnym. W przypadku miceli SDS fenotiazyna i jony Fe^{3+} zasocjowane są z anionową powierzchnią miceli, a dodatkowo spadek potencjału redoks fenotiazyny uzupełnia jeszcze efekt stężeniowy.



Jonami Fe^{3+} utleniano również ferroceny i obserwowano znaczne efekty katalityczne ze strony SDS, a silne hamowanie reakcji w roztworach bromku i azotanu cetylotrójmetyloamoniowego [97]. Stwierdzono, że szybkość utleniania w pseudofazie micelarnej jest w przypadku SDS bardzo podobna do szybkości reakcji w wodzie i efekty katalityczne mają tu charakter wyłącznie stężeniowy. Obserwowano [97] też konkurencyjne hamowanie katalizowanej przez SDS reakcji za pomocą obcych jonów. Wzrost stężenia obcych kationów blokował jonom Fe^{3+} miejsce w warstwie Sterna miceli. Hamowanie reakcji przez surfaktanty kationowe objaśniano, jak poprzednio, elektrostatycznym odpychaniem jonów utleniacza przez zasocjowane z ferrocenem dodatnie micelle. Podobne rezultaty przyniosło badanie katalizy micelarnej w reakcji utleniania ferrocenu jonami (1,10-fenantroliina) $_3\text{Co}^{3+}$ [98]. Reakcja była hamowana przez kationowy (CTAB) i niejonowy (Triton-X-100) surfaktant, a w obecności SDS obserwowano 30-krotne przyspieszenie utleniania. Przyspieszenie to ma jednak wyłącznie stężeniowy charakter, a sam proces przeniesienia elektronu w pseudofazie micelarnej jest o około dwa rzędy wolniejszy niż w fazie wodnej. Opu-

blikowane ostatnio wyniki kinetycznego badania wpływu surfaktantów (SDS, CTAB, Triton-X-100) na odwracalne przeniesienie elektronu pomiędzy N-metylofenotiazyną (MPTZ) a jodem Fe^{3+} [99] potwierdziły wcześniejsze rezultaty i pozwoliły na zbadanie wpływu miceli



na partnerów tej równowagi oraz na obie stałe szybkości reakcji. Stwierdzono, że k_1 maleje o dwa rzędy zarówno dla kationowego, jak i niejonowego surfaktanta, natomiast k_{-1} pozostaje w obu przypadkach zasadniczo niezmienną. Micelle SDS zwiększają obie stałe szybkości o około trzy rzędy w stosunku do ich wartości w wodzie. Stała równowagi k_1/k_{-1} maleje nieco przy dodawaniu SDS i może to być skutkiem silniejszej asocjacji $\text{MPTZ}^{\dagger}$ niż MPTZ z anionową micelą. Podsumowując wyniki tej i wcześniejszych prac, autorzy [99] stwierdzają, że jakkolwiek możliwe jest oszacowanie udziału efektów elektrostatycznych i hydrofobowych, to jednak ich wpływu na poszczególne stałe szybkości reakcji nie można przewidzieć, dlatego problem ten jest nadal otwarty dla badaczy.

4. KATALIZA MIĘDZYFAZOWA W REAKCJACH UTLENIANIA ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH JONAMI METALI

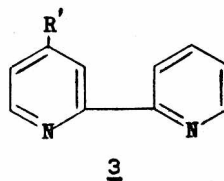
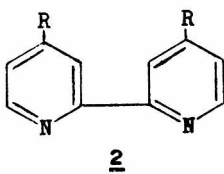
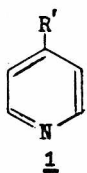
Należący do lantanowców cer tworzy w roztworach jony Ce^{3+} o konfiguracji $\text{Xe}4f^{15}d^06s^0$ oraz jony Ce^{4+} o konfiguracji $\text{Xe}4f^05d^06s^0$ [100]. Potencjał redoks pary $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ zależy od ligandów związanych z jodem metalu i wynosi 1,44–1,70 V [19]. Lantanowce, wśród nich jony ceru, zachowują się jak typowe twarde kwasy i najchętniej kompleksują z ligandami tlenowymi. Kompleksy o stosunkowo słabych oddziaływaniach metal-ligand i zwykle liczbach koordynacji LK (8) tworzą, przy hybrydyzacji $sp^{3,4}$, struktury o symetrii D_{2d} i D_{4d} [100]. Wielkości promieni jonowych, ważne przy projektowaniu specyficznych ligandów, podaje tabela 2 [101].

Źródłem jonów cerowych w roztworach jest siarczan lub azotan cerowy, a zwykle odpowiednie sole podwójne: siarczan cerowo-amonowy (CAS) lub azotan cerowo-amonowy (CAN). Skład wodnych roztworów siarczanu cerowego komplikowany jest wieloma równowagami kompleksowania jonów Ce^{4+} i SO_4^{2-} oraz hydrolizą, a równoczesna obecność jonów Ce^{3+} powoduje wytrącanie się soli μ -okso o mieszanej wartościowości ceru [100]. Dobrze rozpuszczalny w wodzie CAN (58,5% w 25 °C) [102] dysocjuje w przedziale stężeń $[\text{NO}_3^-]=0,5\text{--}10\text{ M}$ na jony $\text{Ce}(\text{NO}_3)^{3+}$ oraz Ce^{4+} [103]. Podobna równowaga istnieje w roztworach azotanu cerowego [104].

Porównanie efektywnych promieni jonowych (EI)
w zależności od liczby koordynacji (LK)

Liczba atomowa	Jon	LK	EI, nm
58	Ce^{3+}	6	0,1034
		8	0,114
58	Ce^{4+}	6	0,080
		8	0,097
3	Li^{+}	4	0,059
		6	0,074
11	Na^{+}	5	0,100
		6	0,102
		7	0,113
19	K^{+}	6	0,138
20	Ca^{2+}	6	0,100
		8	0,112

Opublikowany przegląd związków kompleksowych ceru potwierdza ogólną tendencję tego metalu do tworzenia połączeń koordynacyjnych z ligandami tlenowymi [105]. Ligandy zawierające ugrupowanie P-O znane są jako odczynniki umożliwiające ekstrakcję jonów Ce^{4+} do fazy organicznej [106]. Wskazywało to na możliwość użycia takich ligandów jako katalizatorów w dwufazowym utlenianiu związków aromatycznych jonami Ce^{4+} . Przeprowadzona przeze mnie synteza kwasu dioktylofosfinowego i zbadanie właściwości organicznych ekstraktów zawierających jego kompleks z cerem (IV) wykazały, że jony Ce^{4+} związane w takim kompleksie tracą swoje silne właściwości utleniające [107]. Taki sam skutek miała próba zastosowania fosforanu trój(n-butyloвого) [107]. W obu przypadkach bardzo silne kompleksowanie znacznie obniżało potencjał redoks jonu metalu. Doświadczenia te wyeliminowały znane jonofory fosforoorganiczne z dalszych badań i skierowały moje zainteresowania w stronę ligandów zawierających ugrupowanie N-O. Zwrócił moją uwagę fakt, że zarówno jony Ce^{4+} , jak i Ce^{3+} tworzą z 1,1'-ditlenkiem-2,2'-bipirydyny (L) trwałe kompleksy o stechiometrii $Ce:L = 1:1,2,3,4$ [108]. Zastąpienie takimi dużymi i polaryzowalnymi ligandami anionów azotanowych i cząsteczek wody w sferze koordynacyjnej kationu powinno wydatnie zmniejszyć energię reorganizacji λ (zależność Marcusa, rozdział 2), a tym samym ułatwić przeniesienie elektronu. Równocześnie ukazały się prace opisujące lipofilowe kompleksy pochodnych 2,2'-bipirydyny z rutenem jako potencjalne katalizatory fotolizy wody [109]. Charakter hydrofobowy tych kompleksów zapewnić miało zestryfikowanie grup karboksylowych alkoholem okta-decylo-



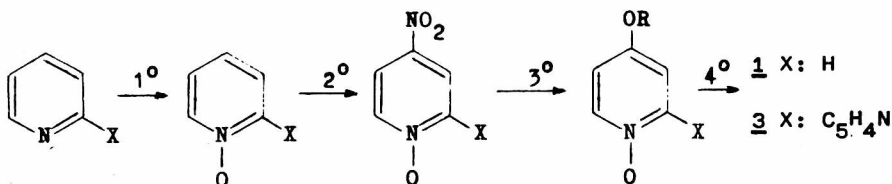
R': a $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, b $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_9$

R: a OC_4H_9 , b $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, c $\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$

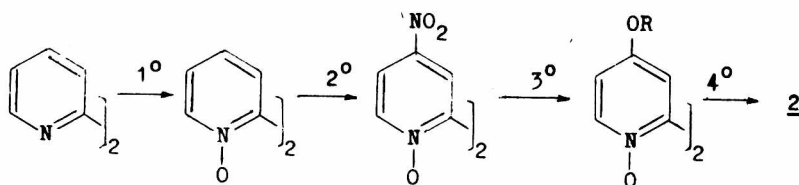
wym ($\text{R}: \text{CO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$). Stwierdzono jednak, że podczas fotolizy następuje hydroliza grup estrowych i w związku z tym Gains i inni [110] sugerowali zastąpienie grup estrowych fragmentem węglowodorowym. Moim zdaniem pochodne alkoksylowe ($\text{R}: \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) powinny być również odpowiednie do takich celów.

Z myślą o obu zastosowaniach podjąłem syntezę nieznanych 4-alkoksypirydyn (1) i 2,2'-bipirydyn (2 i 3). Syntezę tych połączeń oparłem, korzystając z wcześniejszych doświadczeń [111], na reaktywności N-tlenków 4-nitropirydyn. Przeprowadzone reakcje przedstawia schemat 7 [112].

Schemat 7. Synteza 4-alkoksypirydyn i bipirydyn [112]



OR: $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_9$



4 OR: $\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$

OR: OC_4H_9 , $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$

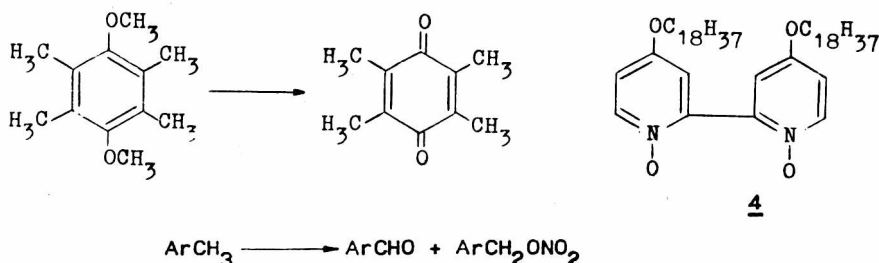
$1^\circ: \text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$, $2^\circ: \text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $3^\circ: \text{RONa}/\text{THF-DMSO}$, $4^\circ: \text{PCl}_3/\text{CHCl}_3$

Wymiana nukleofilowa grup nitrowych w reakcji z alkoholami sodowymi w roztworze THF - DMSO wprost prowadziła do pożądaných N-tlenków 4-alkoksypirydyny i 2,2'-bipirydyny. Mono N-tlenek 2,2'-bipirydyny otrzymywano przez częściowe utlenienie 2,2'-bipirydyny nadtlenkiem wodoru w kwasie octowym. Po odparowaniu kwasu octowego i nadtlenków oraz neutralizacji pozostałości węglanem amonowym wyekstrahowano nadmiar 2,2'-bipirydyny benzenem, a mono N-tlenek ekstrahowano z pozostałego roztworu chloroformem. Związek ten nitrowano, otrzymując jako jedyny produkt 1-tlenek-4-nitro-2,2'-bipirydyny z wydajnością 67% [112]. Procedura ta daje zasadniczą poprawę wydajności w porównaniu z 22% wydajnością opisaną w literaturze [113]. N-tlenki odtleniano trójchlorkiem fosforu w roztworze chloroformowym. Szczegóły eksperymentalne i właściwości otrzymanych związków podane są w oryginalnej pracy [112]. Wszystkie nowe połączenia dawały zadowalające wyniki analizy elementarnej, a ich widma IR oraz ^1H NMR były zgodne z przypisywaną im strukturą. Otrzymane pochodne 2,2'-bipirydyny tworzyły charakterystyczne kompleksy z jonami Fe^{2+} . Kompleksy te, gdy R: 2 a - c i 3 a były rozpuszczalne w benzenie i chloroformie oraz mogły być ekstrahowane z wody za pomocą tych rozpuszczalników. Z wyjątkiem częściowo rozpuszczalnej pochodnej oksyetylenowej R': $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_9$ ligandy były praktycznie nierozpuszczalne w wodzie [112].

Na oddzielne badania zasługiwał wpływ wprowadzonych lipofilowych podstawników na właściwości i strukturę tworzonych kompleksów. Problem ten był istotny, gdyż zastosowanie zmodyfikowanych ligandów opierano na znanych właściwościach kompleksów z ligandami niepodstawionymi. Analiza rezonansowych widm ramanowskich kompleksów $\text{Fe}(\underline{2} \text{ b})_3\text{Cl}_2$ i $\text{Fe}(\underline{2} \text{ c})_3\text{Cl}_2$ wzbudzanych liniami lasera Ar^+ wykazała, że ulegają one podobnym wzbudzeniom oscylacyjnym, jakie obserwowano w przypadku $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$ [114]. Profile wzbudzenia oraz stosunki depolaryzacji pasm ramanowskich wskazują na wzajemne oddziaływanie rezonansowych stanów elektronowych w obu nowych kompleksach [114]. Badania widm w dalekiej podczerwieni kompleksów Fe^{2+} i Cu^{2+} z tymi samymi ligandami 2 b i c, po zastosowaniu podstawienia izotopowego $^{54}\text{Fe} - ^{56}\text{Fe}$ i $^{63}\text{Cu} - ^{65}\text{Cu}$, wykazały, że liczba drgań metal-ligand jest dla kompleksów Fe^{2+} zgodna z symetrią D_3 , taką samą, jak dla kompleksu z niepodstawionym ligandem [115]. Jony Cu^{2+} tworzą kompleksy typu CuLCl_2 o symetrii C_1 , także wspólnej dla niepodstawionego i podstawionych ligandów [115]. Obie prace [114,115] wykazały, że przeprowadzona modyfikacja układu 2,2'-bipirydyny nie zmienia struktury kompleksów tworzonych przez te ligandy. Wniosek ten powinien być również prawdziwy dla układu 1,1'-ditlenku-2,2'-bipirydyny, gdyż wprowadzone podstawniki są tu jeszcze odleglejsze od miejsc kompleksowania, a ogólna symetria liganda także nie uległa zmianie.

Tworzenie przez jony Ce^{4+} i Ce^{3+} trwałych kompleksów z 1,1'-ditlenkiem-2,2'-bipirydyny świadczy, że nowe ligandy powinny mieć odpowiednią topologię oraz miejsca wiążące. Wprowadzone podstawniki zapewniają odpowiednie właściwości powierzchniowe - hydrofobowy charakter zewnętrznej części cząsteczki. Rozważenie wpływu przeciwjonów na możliwość ekstrakcji par jonowych (Schemat 5) wskazuje na azotan (CAN) jako najodpowiedniejszą do tego celu sól cerową. Niska stała dielektryczna, chemiczna bierność i zdolność rozpuszczania związków aromatycznych wskazują na cykloheksan jako na właściwy rozpuszczalnik organiczny. Wydaje się, że przedstawiony tu układ spełnia warunki stawiane przez Lehna [80] katalizatorom przeniesienia fazowego.

Nasycony cykloheksanowy roztwór 1,1'-ditlenku-4,4'-dioktadecyloksy-2,2'-bipirydyny (4) ($2,7 \times 10^{-3}$ M) ekstrahował jony Ce^{4+} (4×10^{-4} M) z równej objętości wodnego roztworu CAN (1,0 M) [116]. Katalityczną aktywność 4 badałem [116], oznaczając postęp reakcji utleniania 1,4-dimektoksy-2,3,5,6-tetrametylobenzenu i pochodnych toluenu wobec i bez katalizatora. Obie reakcje prowadziłem w warunkach dwufazowych w $25^{\circ}C$ i dawały one takie same, odpowiednio, produkty, jak utlenianie w warunkach homogenicznych. Wyniki tych doświadczeń podano w tabeli 3.



Aby poznać właściwości nowego układu utleniającego, badałem [116] rozkład produktów (aldehidów i azotanów) otrzymywanych w dwufazowym utlenianiu pochodnych toluenu. Związki te (5 ml) utleniano roztworem CAN (100 g, ca 10% nadmiar) w wodzie (80 ml) przy efektywnym mieszaniu w ciągu 8 godz., w temperaturze $25^{\circ}C$. Wyniki tych doświadczeń przedstawiono w tabeli 4.

Rezultaty podane w tabeli 3 świadczą, że katalizator 4 kilkakrotnie zwiększa szybkość utleniania. Różnice pomiędzy zużyciem utleniacza a wydajnością produktów mogą być skutkiem złożonej kinetyki utleniania, a także następczego utleniania metanolu tworzonego w oksydatywnej deeteryfikacji. Można zauważyć, że reakcja łatwiej utleniającego się 1,4-dimektoksy-2,3,5,6-tetrametylobenzenu jest nieco bardziej przyspieszana aniżeli utlenianie p-ksylenu. Również wyniki przedstawione w tabeli 4

T a b e l a 3

Wpływ 4 na dwufazowe utlenianie CAN cykloheksanowych roztworów
1,4-dimetoksy-2,3,5,6-tetrametylobenzenu i p-ksylenu^{a)} [116]

Substrat (stż.), M	(<u>4</u>), M	Czas min.	Przereaa- gowanie CAN, %	Wydajność produktów %
1,4-Dimetoksy- -2,3,5,6-tetra- metylobenzen (0,1)	-	6	25	23
	$4,7 \cdot 10^{-4}$	6	47,5	45
	-	40	45	
	$4,7 \cdot 10^{-4}$	40	90	
p-Ksylen (1,0)	-	60	2,91	3,0
	$4,7 \cdot 10^{-4}$	60	11,6	11

a) Roztwór substratu w cykloheksanie mieszano w standardowych warunkach z wodnym 1,0 M roztworem CAN, w 25 °C. Wydajności, na podstawie ilości substratów organicznych, oznaczano jodometrycznie (CAN), spektrofotometrycznie (chinon) oraz za pomocą chromatografii gazowej (aldehyd i azotan).

T a b e l a 4

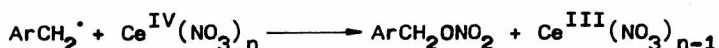
Utlenianie pochodnych toluenu wodnym roztworem CAN^{a)} [116]

Substrat	<u>4</u> dodany mg	Wydajność ^{b)}			
		Azotan mmol	Aldehyd mmol	Całkowita %	Niezmieniony substrat, %
Toluen	-	5,6	7,2	27,2	68
	5	11,5	10,2	46,2	34
o-Ksylen	-	15,4	11,4	65,2	6
	5	17,4	13,3	74,7	13
m-Ksylen	20	22,9	10,6	81,3	3
	-	12,3	13,4	64,2	20
p-Ksylen	5	14,1	12,9	66,4	30
	20	15,9	11,0	66,1	30
	-	13,5	13,6	66,6	8
	5	21,8	12,4	84,2	5
	20	24,0	12,5	89,9	3

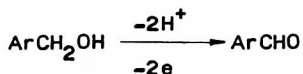
a) Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano chlorkiem metylenu. Ekstrakt prze-mywano roztworami FeSO_4 , NaHCO_3 , wodą, suszono nad bezw. MgSO_4 i od-parowywano pod zmniejszonym ciśnieniem, w 20 °C. Oleistą pozostałość analizowano za pomocą chromatografii gazowej. Jako wzorce stosowano autentyczne azotany i aldehydy.

b) Wydajność całkowitą obliczano jako stosunek liczby moli oznaczanych produktów utleniania (aldehyd i azotan) do liczby moli węglowodoru poddawanego utlenianiu.

wskazują, że katalizator jest skuteczniejszy, gdy substraty są bardziej reaktywne. Reaktywność ta maleje ze wzrostem energii jonizacji [117]: p-ksylen 8,44 eV (814 kJ/mol), o-ksylen 8,56 eV (826 kJ/mol), m-ksylen 8,59 eV (828 kJ/mol), toluen 8,81 eV (850 kJ/mol). W przypadku tych utlenień, oprócz produktów wymienionych w tabeli 4, powstają również odpowiednie pochodne kwasów benzoesowych i ilość ich (poza przypadkiem toluenu) maleje w obecności katalizatora. Wyniki w tabeli 4 wykazują, że niezależnie od użytego substratu katalizator zwiększa ilość odpowiedniego azotanu benzyłowego w produkcie. Związek ten powstaje, zgodnie z mechanizmem dyskutowanym w rozdziale 2 (schemat 2), w wyniku przeniesienia liganda na etapie przeniesienia drugiego elektronu. Wyższa wydajność azotanu



dowodzi, że jony cerowe są przenoszone do fazy organicznej razem z anionami azotanowymi. Jest to zrozumiałe, gdyż przenoszony do fazy organicznej kompleks musi być elektrycznie obojętny (para jonowa). W środowisku wodnym zaś, jak już wspomniano, w otoczeniu jonów Ce^{4+} dominują cząsteczki H_2O [103] prowadzące w analogicznej reakcji do utworzenia alkoholu benzyłowego. Jest on źródłem powstającego w dalszym utlenieniu aldehydu

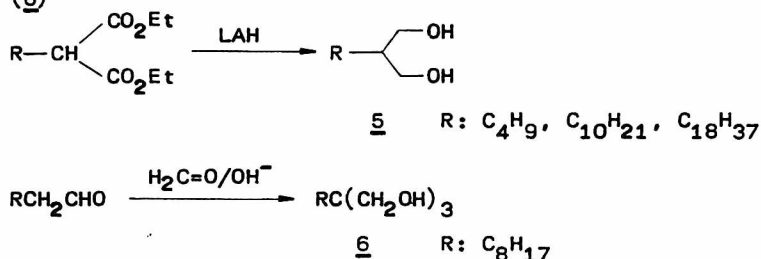


Powstawanie obu produktów (azotanu i aldehydu) można więc przypisać odpowiednio hydrofobowej i hydrofilowej drodze reakcji. Zastosowanie katalizy międzyfazowej wyraźnie faworyzuje drogę hydrofobową. Oddzielne doświadczenie wykazało, że w warunkach reakcji utleniania azotan p-metylobenzyłowy tylko w niewielkim stopniu (< 5%) ulega hydrolizie i utlenieniu do aldehydu. W otoczeniu przenoszonych do fazy organicznej jonów Ce^{4+} , obok anionów azotanowych, znajduje się jedna lub dwie cząsteczki 4. Zastąpienie cząsteczek wody i jonów NO_3^- przez silnie chelatujące ligandy 4 obniża, zgodnie z oczekiwaniem [60], potencjał redoks tak zmodyfikowanego utleniacza. Wyjaśnia to silniejsze efekty katalityczne w stosunku do mocniejszych reduktorów. Zmniejszeniu energii reorganizacji λ i przeniesieniu jonów utleniacza do fazy organicznej towarzyszy tak znaczny spadek jego potencjału redoks, że utleniacz ten wyraźnie "rozróżnia" reduktory o bardzo bliskich wartościach energii jonizacji (kataliza utleniania p-ksylenu i brak efektów katalitycznych w stosunku do m-ksylenu).

Reasumując, należy stwierdzić, że prace ta [116] wykazała zasadność założeń dotyczących przeniesienia utleniających jonów Ce^{4+} do fazy organicznej i wykorzystania tego efektu w katalizie międzyfazowej. Obserwowany spadek potencjału redoks utleniacza związany jest ze zbyt silnymi własnościami kompleksującymi katalizatora, co ogranicza jego zastosowanie. Opracowany katalizator umożliwia jednak łatwą, jednoetapową syntezę niektórych azotanów benzylowych z odpowiednich węglowodorów. Normalnie synteza taka wymaga dwóch oddzielnych reakcji.

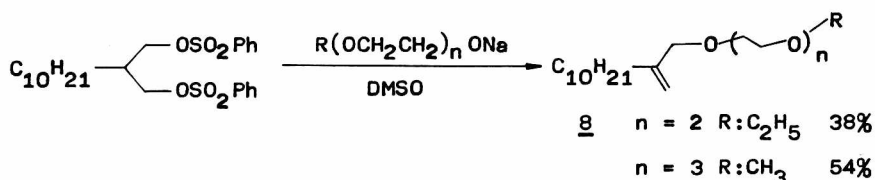
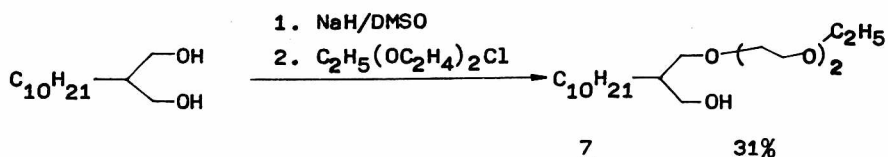
Z powodu zbyt wielkiego obniżenia potencjału redoks jonów Ce^{4+} pod wpływem ligandów N-tlenkowych poszukiwałem nowych, lipofilowych kompleksonów o nieco słabszych właściwościach elektronodonorowych. Podobieństwo promieni jonowych jonów $Ce^{4+}/3+$ i Na^+ (tabela 2) wskazywało na możliwość zastosowania tych samych ligandów typu eteru koronowego. Było to również uzasadnione faktem tworzenia przez lżejsze lantanowce kompleksów z typową dla jonów sodu benzo-15-koroną-5, a także z łańcuchowymi polieterami [79]. Acykliczne analogi eterów koronowych mające giętką strukturę, a tym samym umożliwiające szybką wymianę wiązanego jonu metalu, jeszcze lepiej odpowiadają warunkom stawianym katalizatorom przeniesienia fazowego [80]. Dlatego moją uwagę zwróciły lipofilowe podandy [79], pochodne polialkoholi o długich łańcuchach węglowodorowych.

Syntezę nowych połączeń z tej grupy opracowałem [118], wychodząc z łatwo dostępnych 2-alkilo-1,3-propandiolei (5) i 2,2-bis(hydroksymetylo)dekanolu (6)



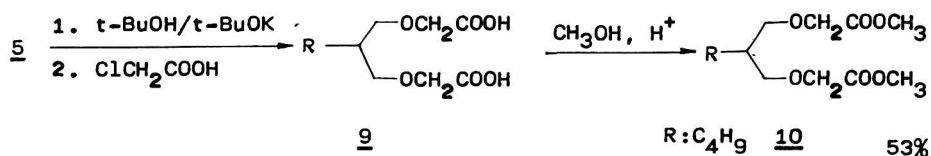
Próby wprowadzenia łańcuchów oksyetylenowych bezpośrednio (schemat 8) zawiodły, a produktami reakcji były wyłącznie pochodne mono-oksyetylenowe 7 i 8. Trudności te pokonałem, alkilując alkohole 5 i 6 kwasem chlorooctowym, a następnie redukując produkty 9-11 wodorkiem litowo-glinowym do alkoholi 12 i 13. Gdy otrzymane kwasy były cieciami, przeprowadzono je w estry metylowe, destylowano, a następnie poddawano redukcji. Otrzymane alkohole 12 i 13 dawały estry kwasów sulfonowych, a te w reakcji substytucji nukleofilowej były przekształcane w pożądane podandy 14 i 15. Diole 12 dawały w reakcji wspomaganej kationem cyklizacji (template effect) lipofilowe etery koronowe 16 (wydajność 50%,

Schemat 8. Próby bezpośredniego wprowadzenia łańcuchów oksyetylenowych [118]

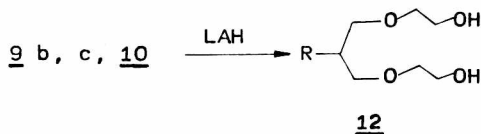
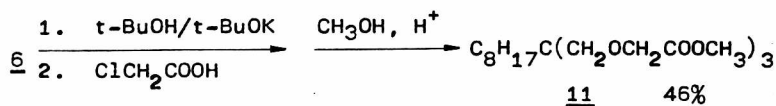


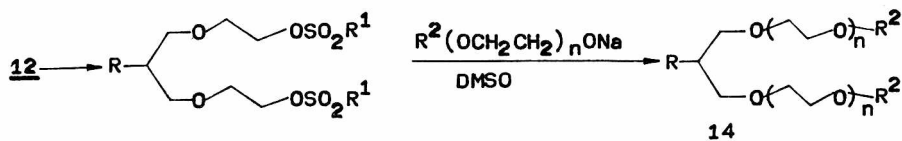
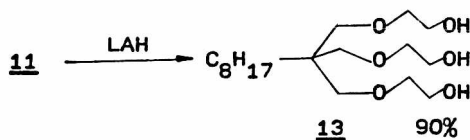
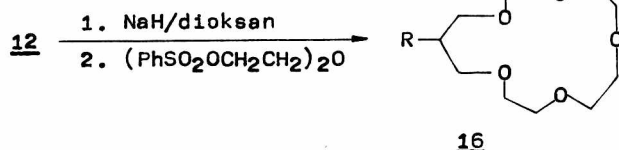
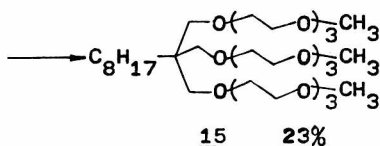
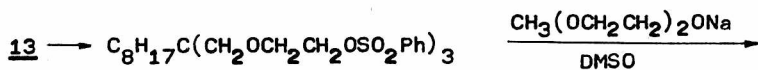
78%). Omówione przemiany przedstawiono na schemacie 9. Opisana tu synteza tripodanda 15 jest znacznym ulepszeniem w porównaniu z opisaną w literaturze [120] bardzo pracochłonną syntezą analogicznego związku. Przedstawiony sposób syntezy lipofilowych kompleksonów (alkilowanie kwasem chlorooctowym i redukcja, a następnie substytucja nukleofilowa) może być uważany za ogólną, dającą dobre wydajności, metodę otrzymywania związków tego typu.

Schemat 9. Synteza polieterów pochodnych 2-alkilo-1,3-propendioli i 2,2-bis(hydroksymetylo)dekanolu [118]



- a R: C₄H₉
 b R: C₁₀H₂₁ 66%
 c R: C₁₈H₃₇ 79%



a R: C₄H₉ 75%b R: C₁₀H₂₁ 70%c R: C₁₈H₃₇ 82%R: C₁₀H₂₁, R¹: Ph 80%R: C₁₈H₃₇, R¹: CH₃ 98%a R: C₁₀H₂₁, R²: Et, n=3, 37%b R: C₁₈H₃₇, R²: Et, n=3, 78%c R: C₁₈H₃₇, R²: Me, n=4, 44%a R: C₄H₉ 78%b R: C₁₀H₂₁ 50%

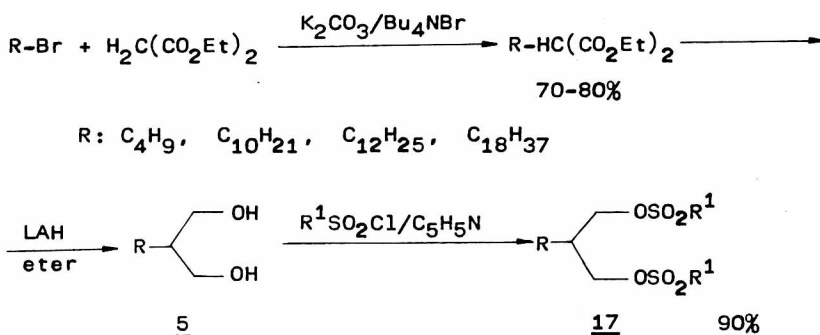
Szczegóły doświadczalne syntezy i własności spektroskopowe produktów podaje oryginalna praca [118].

Otrzymane podandy 14 i 15 zastosowano jako katalizatory w dwufazowym utlenianiu wodnym roztworem CAN. Związki te okazały się inhibitorami utleniania, prawdopodobnie modyfikując granicę faz i w ten sposób utrudniając wzajemny kontakt reagentów. Wyniki tych doświadczeń omówiono w rozdziale 5.

Opracowaną ogólną metodę otrzymywania lipofilowych podandów wykorzystalem do syntezy lipofilowych poliamin [121] - interesujących kompleksonów dla metali przejściowych - także z myślą o zastosowaniu ich jako katalizatorów utleniania związków aromatycznych. Związek tego typu był niedawno z powodzeniem zastosowany do konstrukcji układu syntetycznego przenośnika tlenu [122]. Podobnie jak poprzednio, substratami w tej syntezie były polialkohole 5 i 6 otrzymane odpowiednio poprzez ulepszoną syntezę estrów malonowych [123] i ich redukcję oraz reakcję Tollensa. Alkohole przeprowadzono w sulfoniany, a te poddano substytucji nukleofilowej do aminoetyloamin oraz azydków. Te ostatnie związki były redukowane wodorkiem litowoglinowym do pożądaných amin. Wprawdzie synteza niektórych poliamin z alkoholi, wykorzystująca wspomniane wyżej reakcje, była już opisana [124], jednakże, w przypadkach długołańcuchowych dioli i trioli, metoda ta wymagała innych warunków substytucji nukleofilowej (DMF lub HMPA-Bu₄NCl zamiast glikolu etylenowego). Skuteczna bezpośrednia substytucja etylenodwuaminą di- i trisulfonianów przemawia na rzecz opracowanej metody jako użyteczniejszej i ogólniejszej w porównaniu z opisaną w literaturze [122]. Warto także dodać, że otrzymane aminy mogą być prekursorami innych układów kompleksujących. Przykładem takich związków są pochodne salicylidenowe, otrzymane przeze mnie [121] jako lipofilowe analogi znanych kompleksonów jonów Co²⁺.

Na podkreślenie zasługują dobre wydajności syntezy poliamin, a także prostota wydzielania i oczyszczania produktów. Na schemacie 10 przedstawiono przeprowadzone reakcje, a własności produktów i szczególnie doświadczalne podaje cytowana praca [121].

Schemat 10. Synteza poliamin pochodnych 2-alkilo-1,3-propandiole i 2,2-bis(hydroksymetylo)alkanole [121]

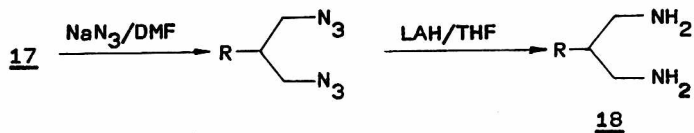


a R: C₄H₉, R¹: Ph

b R: C₁₀H₂₁, R¹: Ph

c R: C₁₂H₂₅, R¹: Me

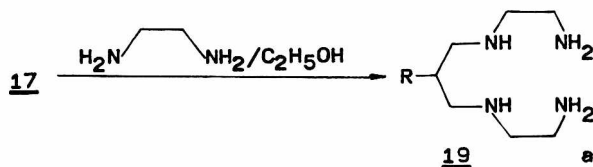
d R: C₁₈H₃₇, R¹: Me



a R: C₄H₉ 69%

b R: C₁₀H₂₁ 72%

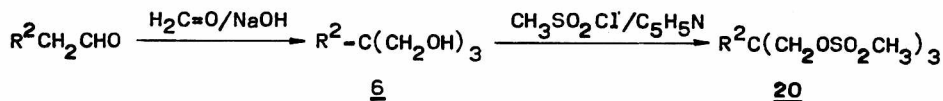
c R: C₁₈H₃₇ 67%



a R: C₁₀H₂₁ 53%

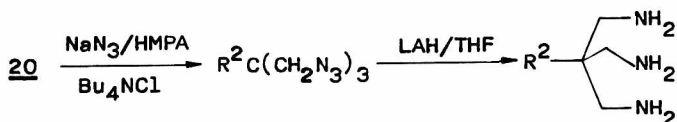
b R: C₁₂H₂₅ 41%

c R: C₁₈H₃₇ 59%



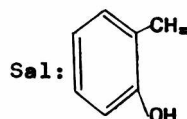
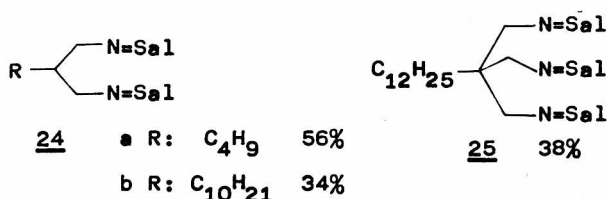
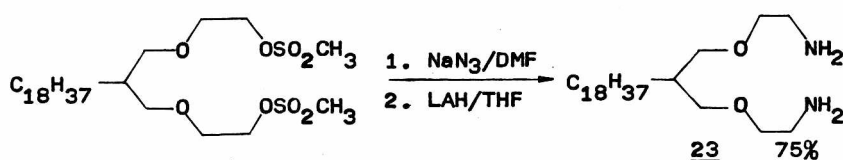
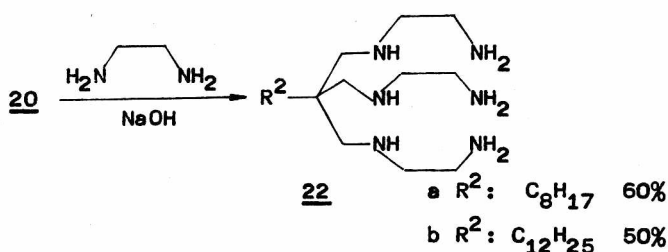
a R²: C₈H₁₇

b R²: C₁₂H₂₅



21 a R²: C₈H₁₇ 75%

b R²: C₁₂H₂₅ 77%



Równocześnie z moimi pracami nad katalizą międzyfazową w reakcjach utleniania jonami Ce^{4+} Hotta i inni [125] opublikowali rezultaty badania wpływ lipofilowego charakteru zmodyfikowanej pirokatechiny na skuteczność hydroksylowania benzenu za pomocą układu Hamiltona [126] (pirokatechina - Fe^{3+} - H_2O_2). Bezpośrednie hydroksylowanie związków aromatycznych ma bardzo duże znaczenie zarówno jako model dla reakcji peroksydaz [127], jak i w syntezie chemicznej [128]. Opublikowana praca zachęciła mnie do zbadania wpływu hydrofobowego charakteru układu hydroksylującego na jego skuteczność [129]. Hydroksylacja klasycznym układem Hamiltona dawała 22% fenolu [129], podobnie do wyników starszych prac [126], a nie, jak opisano, 3% [125]. Wzrost wydajności do 47% osiągnięty dzięki użyciu 4-karboksy-heksylopirokatechiny [129], zgodny z danymi Hotta i innych [125], trzeba zatem uważać za dość umiarkowany. Można go przypisać częściowej "ochronie hydrofobowej" reaktywnego czynnika hydroksylującego przed deaktywacją wodą. Ochrona ta zwiększa efektywność układu hydroksylującego, a stosowane przeze mnie surfaktanty wywierają podobny wpływ na samą pirokatechinę jak wprowadzenie lipofilowego podstawnika do jej pierścienia [129]. Zastosowanie surfaktantów do układu ze zmodyfikowaną, hydrofobową pirokatechiną nie zwiększało efektywności utleniacza [129].

Przeprowadzone badania wykazały, że dzięki odpowiedniej strukturze liganda możliwa jest kataliza międzyfazowa utleniania substratów aromatycznych jonami Ce^{4+} . Przenoszone do fazy organicznej pary jonowe są utleniaczem o potencjale redoks Ce^{4+} obniżonym w stosunku do potencjału w roztworze wodnym. Utworzony łagodny odczynnik pozwalał przekształcać reaktywne pochodne toluenu w odpowiednie azotany benzytowe. Opracowano też ogólną metodę otrzymywania lipofilowych kompleksonów - katalizatorów przeniesienia fazowego. Odkryte efekty katalityczne wykorzystano również w reakcji hydroksylacji benzenu.

5. KATALIZA MICELARNA W REAKCJACH UTLENIANIA ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH JONAMI METALI

Jak już wspomniano, alternatywą dla zastosowania współrozpuszczalnika i katalizy przeniesienia fazowego jest wykorzystanie asocjacji obu reagujących indywiduów chemicznych z pseudofazą micelarną. Możliwość ta jest szczególnie atrakcyjna w przypadku reakcji w układzie dwufazowym, gdzie istnieje bardzo znaczna bariera oddziaływań hydrofobowych pomiędzy reagentami. Jednocześnie takie rozwiązanie powinno zachować wszystkie praktyczne zalety reakcji w układzie dwufazowym. W tych warunkach katalizator micelarny powinien pełnić funkcję trzeciej, fazy, wspólnej dla obu reagentów. Warto dodać, że przedstawiona sytuacja (znaczna bariera oddziaływań hydrofobowych) sprzyja wystąpieniu efektów katalitycznych, które pojawiają się tam, gdzie są potrzebne.

W przypadku dwufazowego utleniania węglowodorów jonami metalu wobec katalizatora micelnego, reakcja może zachodzić na granicy faz, w objętości (masie) fazy wodnej i organicznej oraz w pseudofazie micelarniej. Jeśli katalizator znajduje się w fazie wodnej, to można się spodziewać, że hydrofobowy substrat będzie częściowo solubilizowany w fazie micelarniej i tam spotka się z jonowym utleniaczem. Surfactant umieszczony w fazie organicznej może tworzyć micle odwrócone i w ten sposób przenieść jony metalu do otoczenia substratu.

Niezależnie od efektów stężeniowych micle, jak to wcześniej dyskutowano (rozdział 3), wpływają też na reaktywność zarówno organicznego substratu, jak i jonów metalu. Zmianom ulegać mogą, istotne dla przeniesienia elektronów, potencjały redoks, a także, w związku z innym otoczeniem solwatacyjnym, energie reorganizacji λ . Dodatkowym czynnikiem wzmacniającym potencjalne efekty katalityczne jest wysoka siła jonowa wodnego roztworu utleniacza. Powinna ona zwiększać gęstość ładunku powierzchniowego miceli, a także rozpuszczalność związku lipofilowego w fazie micelarniej.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, poszukiwałem efektów katalitycznych surfaktantów w reakcjach dwufazowego utleniania za pomocą CAN związków aromatycznych [130]. Podobnie jak poprzednio, substratami były 1,4-dimetoksy-2,3,5,6-tetrametylobenzen oraz o-, m-, p-kylen. Obie reakcje prowadziłem w układzie cykloheksan-woda, stosując standardowe warunki mieszania w temperaturze 20 °C. Otrzymywałem te same co poprzednio [116] produkty. W doświadczeniach tych badane były jako katalizatory następujące związki: dipodand 14 b, SDS, azotan dodecylotrójetyloamoniowy oraz, dla porównania, stosowany wcześniej związek 4. Efekty katalityczne tych związków przedstawiono w tabeli 5.

T a b e l a 5

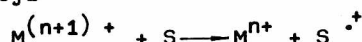
Wpływ surfaktantów na dwufazowe utlenianie przez CAN 1,4-dimetoksy-2,3,5,6-tetrametylobenzenu w cykloheksanie^{a)} [130]

Katalizator (10 ⁶ Liczba moli)	Stopień przereagowania CAN, %	
	po 6 min.	po 40 min.
-	19,1	57
<u>4</u> (1,30)	41,3	-
<u>14</u> b (5,84)	8,0	-
C ₁₂ H ₂₅ NEt ₃ NO ₃ (10,0)	10,2	42
<u>4</u> i C ₁₂ H ₂₅ NEt ₃ NO ₃ (1,30; 10,0)	22,2	74
SDS (6,00)	57	-

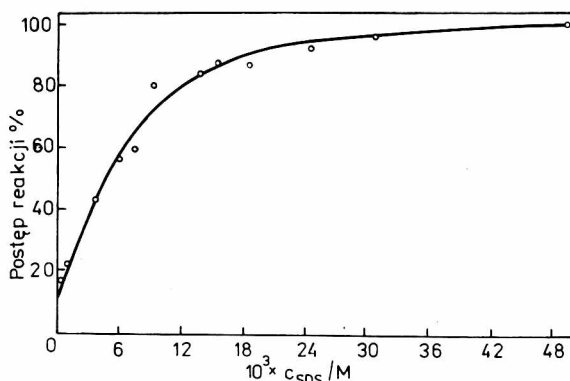
- a) Roztwór organicznego substratu w cykloheksanie (0,10 M, 2 ml) utleniano wodnym roztworem CAN (1,0 M, 1 ml) w obecności katalizatora, w 20 °C. Przereagowanie CAN w stosunku do organicznego substratu oznaczano redoksymetrycznie.

Otrzymane wyniki wskazują, że niejonowy podand i kationowa sól amoniowa hamują utlenianie, natomiast SDS, podobnie jak działający w fazie organicznej związek 4, przyspieszają reakcję. Rezultaty te są zgodne z przedstawionymi wcześniej wynikami badaczy włoskich [96], uzyskanymi w badaniach nad utlenianiem fenotiazyny jonami Fe³⁺. Podobnie jak w ich przypadku, hamowanie reakcji jonu metalu z lipofilowym substratem organicznym można wyjaśnić elektrostatycznym odpychaniem dodatnich lub obojętnych asocjatów substratu i miceli z utleniaczem. Dodatkowy wpływ może też mieć podwyższenie potencjału redoks organicznego substratu. Ponadto hamujący efekt soli amoniowej, obserwowany przeze mnie w obecności katalizatora 4 działającego w fazie organicznej, zdaje się świadczyć o pewnej modyfikacji powierzchni międzyfazowej, utrudniającej przeniesienie jonów Ce⁴⁺ do fazy organicznej. Podobny efekt obserwowałem, stosując tripodand 15 razem z katalizatorem 4.

W obecności anionowych miceli SDS obserwowałem, podobnie jak cytowani wyżej Pelizzetti i Pramauro [96], znaczne przyspieszenie reakcji utleniania. To przyspieszenie było przez nich interpretowane jako rezultat efektów stężeniowych oraz obniżenia potencjału substratu organicznego. Biorąc pod uwagę oddziaływania hydrofobowe i elektrostatyczne ujemnej miceli z organicznym substratem (S) oraz jonami metalu, można łatwo wyjaśnić katalityczny efekt stężeniowy wywierany przez anionowy surfaktant w takiej reakcji



Ewentualne zmiany potencjałów redoks, a także, przy nieznanomości poszczególnych stałych asocjacji, zmiany stałych szybkości reakcji w fazie micelarnej w stosunku do reakcji w objętości fazy wodnej są już znacznie trudniejsze do oceny i interpretacji. Jednak wielkość przyspieszenia $k_{\Psi}^{SDS}/k_{\Psi} = 7$ dla utleniania p-ksylenu przy $c_{SDS} = 6 \cdot 10^{-5} M$ wskazuje, że kataliza w pseudofazie micelarnej powodowana jest w tym przypadku wyłącznie efektami stężeniowymi.

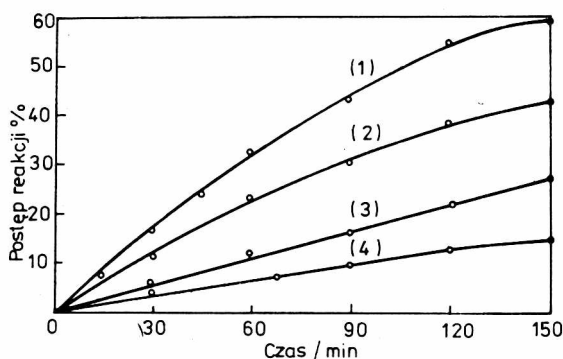


Rys.1. Zależność postępu reakcji dwufazowego utleniania 1,4-dimetoksy-2,3,5,6-tetrametylobenzenu od stężenia SDS (0,1 M roztwór substratu w cykloheksanie; CAN 1,00 M w odpowiednim roztworze SDS; 2:1 obj/obj; 20 °C; 6 min) [130]

Fig.1. The yield of the two-phase oxidation of 1,4-dimethoxy-2,3,5,6-tetramethylbenzene versus the concentration of SDS (substrate 0.1 M in cyclohexane; CAN 1.00 M in an appropriate solution of SDS; 2:1 v/v; 20°; 6 min) [130]

Ponieważ wyłącznie anionowy SDS wykazywał pożądane efekty przyspieszające, więc w następnych doświadczeniach badałem właściwości tego właśnie katalizatora. Na rysunku 1 przedstawiono zależność efektywności katalitycznej SDS od jego stężenia [130]. Pojawienie się efektów katalitycznych następuje, jak widać, gdy stężenia SDS są mniejsze niż jego wartość C_{mc} ($8,1 \cdot 10^{-3} M$). Jest to zgodne z przewidywaniami, ponieważ

pierwsze micelle, pod wpływem bardzo dużej siły jonowej roztworu ($I=12M$) oraz obecności hydrofobowego substratu i rozpuszczalnika, tworzą się dużo wcześniej. Wraz ze wzrostem stężenia SDS zwiększa się ilość miceli, a wraz z nią zwiększa się szybkość utleniania. Fakty te dobrze korelują z micelarnym charakterem wpływu katalizatora. Rysunek 2 przedstawia zależne od czasu efekty katalityczne SDS oraz SDS i 4 w reakcji utleniania p-ksylenu [130]. Katalityczne oddziaływanie miceli SDS jest znacznie silniejsze niż efekty katalizatora przeniesienia fazowego (4), a w razie łącznego ich użycia obserwuje się kompetycyjne hamowanie katalizy. Ten ostatni efekt związany jest, jak się wydaje, z asocjacją z micelami utleniacza o niższym potencjale redoks [$Ce^{IV} \cdot (4)_{1,2}$].

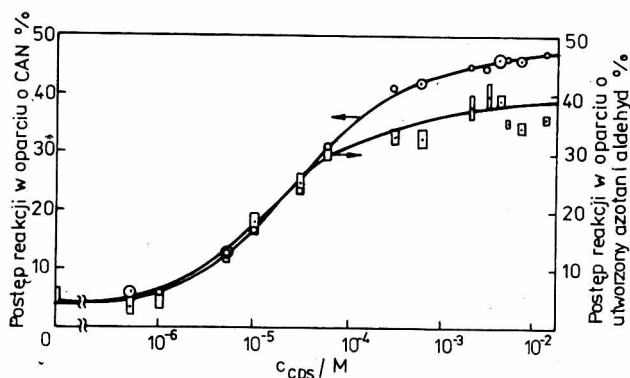


Rys.2. Wpływ SDS ($6.0 \cdot 10^{-5} M$), 4 ($6.0 \cdot 10^{-5} M$) obu katalizatorów stosowanych łącznie na utlenienie p-ksylenu ($1.0 M$) w cykloheksanie za pomocą wodnego roztworu CAN ($1.00 M$) w $20^\circ C$. (1):SDS, (2):SDS+4, (3):4, (4):bez katalizatora [130]

Fig.2. Effects of SDS ($6.0 \cdot 10^{-5} M$), 4 ($6.0 \cdot 10^{-5} M$), and both catalysts on the oxidation of p-xylene ($1.0 M$) in cyclohexane with aqueous CAN ($1.00 M$) at $20^\circ C$. (1):SDS, (2):SDS+4, (3):4, (4):none [130]

Aby poznać właściwości nowego utleniacza, badałem reakcję p-ksylenu ($1 M$ roztwór w cykloheksanie) z wodnym roztworem CAN ($1 M$) wobec SDS, w różnych stężeniach i przy standardowych warunkach mieszania^{*)} (mieszadło magnetyczne, ten sam elipsoidalny wkład, $> 300 \text{ min}^{-1}$). Otrzymywaną mieszaninę analizowano (Ce^{4+} - oksydometrycznie, produkty organiczne - za pomocą chromatografii gazowej) i postępy reakcji oznaczano niezależ-

^{*)} We wszystkich doświadczeniach, również wcześniej tu opisanych, spadek szybkości mieszania poniżej $ca\ 100 \text{ min}^{-1}$ powodował znaczne zmniejszenie wydajności utleniania, a wyniki przestawały być powtarzalne. Wiadomo, że w reakcjach dwufazowych zmniejszenie szybkości mieszania poniżej pewnej granicy prowadzi do uzależnienia szybkości całego procesu od zmiennej powierzchni kontaktu międzyfazowego [131]. Uważa się, że przy szybkości powyżej $250\text{--}300 \text{ min}^{-1}$ zjawiska na granicy rozdziału faz przestają mieć znaczenie [72,132].



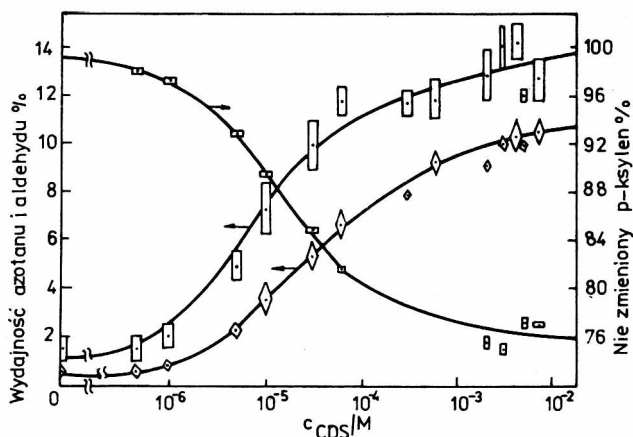
Rys.3. Postępy utleniania p-ksylenu wyznaczone na podstawie stopnia przereagowania CAN ($\odot$) i wydajności azotanu oraz aldehydu ($\square$) w zależności od stężenia SDS (p-ksylen 1,0 M roztwór w cykloheksanie; CAN 1,00 M w odpowiednim roztworze SDS; 1:2 obj/obj, 25 °C, 1 h) [130]

Fig.3. The yields of p-xylene oxidation determined from the CAN consumption ($\odot$) and the yields of nitrate and aldehyde ($\square$) vs. the concentration of SDS (p-xylene 1.0 M in cyclohexane, CAN 1.00 M in the SDS solution, 1:2 v/v, 25 °C, 1 h) [130]

nie na podstawie zużycia utleniacza oraz wydajności otrzymanych produktów (aldehyd i azotan). Wyniki te przedstawiono na rysunku 3 [130]. Wydajności produktów organicznych w zależności od stężenia SDS zilustrowano na rysunku 4 [130]. Doświadczenia prowadzone w atmosferze azotu dawały takie same wyniki, jak przy dostępie powietrza.

Wyniki przedstawione na rysunku 3 ponownie wskazują, że efekty katalityczne występują przy stężeniach znacznie niższych ($\sim 10^{-5}$ M) niż wartość Cmc dla rozcieńczonych roztworów SDS. Odpowiedzialny jest za to efekt wysalający elektrolitu oraz dwufazowy charakter procesu.

Obserwowana przy stężeniach $[\text{SDS}] > 10^{-4}$ M niezgodność pomiędzy zużyciem CAN a wydajnością produktów organicznych wskazywała na możliwość następczego utleniania otrzymanego aldehydu. Wyniki oddzielnych eksperymentów (tabela 6) potwierdzają to przypuszczenie i ilustrują gwałtowny wzrost znaczenia tego procesu, gdy stężenia SDS są wyższe. Analiza rozkładu produktów powstających w czasie utleniania p-ksylenu (rys. 4) wykazuje, że micelarny katalizator zwiększa udział aldehydu w mieszaninie reakcyjnej. Niezależne doświadczenie wykazało, że azotan jest w warunkach dwufazowego utleniania stabilny i zwiększenie udziału aldehydu nie jest skutkiem jego hydrolizy i dalszego utlenienia. Rzeczywiste zwiększenie zawartości aldehydu jest nawet większe niż rejestrowane,



Rys.4. Wydajności azotanu i aldehydu tworzonego w utlenianiu p-ksylenu w zależności od stężenia SDS, ($\square$):aldehyd, ($\diamond$):azotan, ($\circ$):nie zmieniony p-ksylen; warunki jak dla rys. 3 [130]

Fig.4. The yields of nitrate and aldehyde formed in the oxidation of p-xylene vs. the concentration of SDS, ($\square$):aldehyde, ($\diamond$):nitrate, ($\circ$):unchanged p-xylene; conditions as for Fig. 3. [130]

T a b e l a 6

Utlenianie aldehydu p-toluilowego wodnym roztworem CAN^{a)}

c _{SDS} M	Przereagowanie CAN, %
0,0	3,6
5,0·10 ⁻⁵	5,0
5,0·10 ⁻⁴	9,6
5,0·10 ⁻³	39

a) Roztwór aldehydu p-toluilowego (świeżo destylowany) (0,10 M, 5 ml) w cykloheksanie mieszano w atmosferze azotu z wodnym roztworem CAN (1,0 M, 10 ml) przez 1 h w temperaturze 25 °C.

gdyż część tego produktu ulega w warunkach reakcji dalszemu utlenieniu do kwasu.

Wyniki te wskazują, że katalizowana reakcja zachodzi w środowisku hydrofilowym. Oznacza to, że w tym przypadku w sferze koordynacyjnej jonów Ce^{4+} jest więcej cząsteczek wody niż wtedy, gdy reakcja zachodzi w układzie dwufazowym bez katalizatora micelnego. Podobna analiza rozkładu produktów w przypadku katalizatora przeniesienia fazowego 4 (rozdział 4, s. 28,29) wskazywała na ulokowanie reakcji katalitycznej w środowisku hydrofobowym [116].

Wiedomo, że związki aromatyczne solubilizowane przez micelle SDS są lokalizowane na powierzchni micelarnej [83,84]. Z drugiej strony aso-

cja jonów metalu z powierzchnią miceli SDS dyktowana jest właściwościami chemicznymi danego jonu [90]. Jony Ce^{4+} asocjują znacznie mocniej z siarczanami, aniżeli z azotanami [100,103], a jony Ce^{3+} znane są z tworzenia słabszych kompleksów [93,104]. Powyższe fakty sugerują, że miejscem katalitycznej reakcji jest hydrofilowa powierzchnia miceli.

Jak już wcześniej wspomniano, w reakcji dwufazowej surfaktant tworzący w fazie organicznej micelle odwrócone może być odpowiedzialny za efekty katalityczne. W celu zbadania tej możliwości ekstrahowałem 1 M wodny roztwór CAN zawierający $5 \cdot 10^{-3}$ M SDS równą objętością cykloheksanu. Po ustaleniu równowagi próbka oddzielonego cykloheksanu traktowana była równą objętością wodnego roztworu ferroiny ($1 \cdot 10^{-5}$ M). W rezultacie ekstynkcja wodnego roztworu przy 510 nm nie zmniejszyła się. Doświadczenie to wykazało, że w warunkach reakcji do fazy organicznej nie przenosi się istotna ilość utleniających jonów Ce^{4+} . Wynik ten eliminuje lokalizację reakcji katalitycznej w fazie organicznej w ewentualnych micelach odwróconych. Ponieważ w warunkach reakcji jej postęp nie zależy od szybkości mieszania (dla szybkości większych od 300 min^{-1}), przeto również powierzchnia międzyfazowa nie jest miejscem właściwej reakcji katalitycznej. Wszystkie te argumenty potwierdzają lokalizację katalitycznego utleniania na powierzchni miceli SDS w fazie wodnej.

Właściwości utleniające układu CAN-SDS badałem [130], podobnie jak poprzednio właściwości układu CAN-4, oznaczając wydajności azotanów benzytowych i aldehydów otrzymywanych w dwufazowym utlenianiu ksylenów. Rezultaty tych doświadczeń przedstawia tabela 7. Reakcje prowadziłem bez rozcieńczalnika, w obecności i pod nieobecność katalizatora. Energie jonizacji ksylenów służą tu, podobnie jak poprzednio, jako miara reaktywności organicznych substratów. Dzięki temu porównanie efektywności katalizatora względem substratów pozwala oszacować potencjał utleniający jonów Ce^{4+} związanych z micelami SDS. Reakcji utleniania towarzyszyły produkty uboczne - kwasy benzoesowe powstające w następczym utlenianiu aldehydów. W przypadku p-ksylenu wydajność bez katalizatora była stosunkowo wysoka, a dodatek SDS prowadził do utleniania powstałego aldehydu. Katalizator był niemal jednakowo efektywny w stosunku do o- i m-ksylenu. Obserwowany brak selektywności utleniacza dowodzi jego wysokiego potencjału. Potencjał ten jest prawdopodobnie bliski potencjału jonów Ce^{4+} w równowadze z anionami SO_4^{2-} (1,44 V), co dobrze się zgadza z lokalizacją reakcji na powierzchni agregatów siarczanu dodecylosodowego (SDS). Zachowanie wysokiego potencjału redoks utleniacza związane jest więc z obecnością w sferze koordynacyjnej jonu Ce^{4+} siarczanów, azotanów i wody - ligandów wymagających znacznej reorganizacji przed przeniesieniem elektronu. Konsekwencją tego jest duża wartość energii reorganizacji λ , stąd efekt katalityczny jest głównie pochodzenia stężeniowego.

T a b e l a 7

Utlenianie ksylenów wodnym roztworem CAN^{a)} [130]

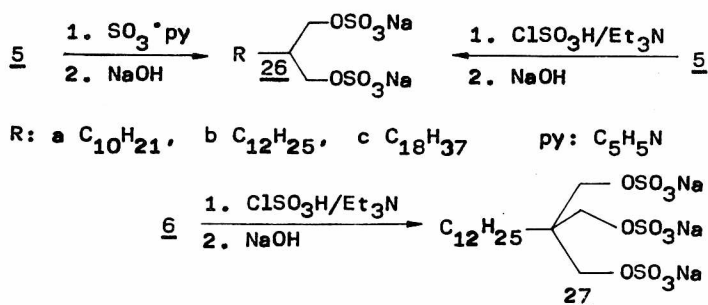
Substrat IP/eV (IP/kJ·mol ⁻¹)	SDS [M]	Wydażność			
		Azotan mmol	Aldehyd mmol	Całko- wita %	Niezmie- niony substrat %
p-Ksylen 8,44 (814)	-	2,7	3,6	78	20
	5·10 ⁻⁴	1,7	3,0	58	0
o-Ksylen 8,56 (826)	-	1,9	1,9	46	41
	5·10 ⁻⁴	3,5	4,1	93	7
m-Ksylen 8,59 (828)	-	1,4	1,4	35	33
	5·10 ⁻⁴	2,7	3,3	74	19

a) Ksylen (1,00 ml) utleniano CAN (20 g, ca 10% nadmiar) w wodzie (16 ml) przy mieszaniu dwufazowego układu przez 6 h w temperaturze 25 °C. Otrzymaną mieszaninę przerabiano i analizowano tak, jak opisano poprzednio (tabela 4).

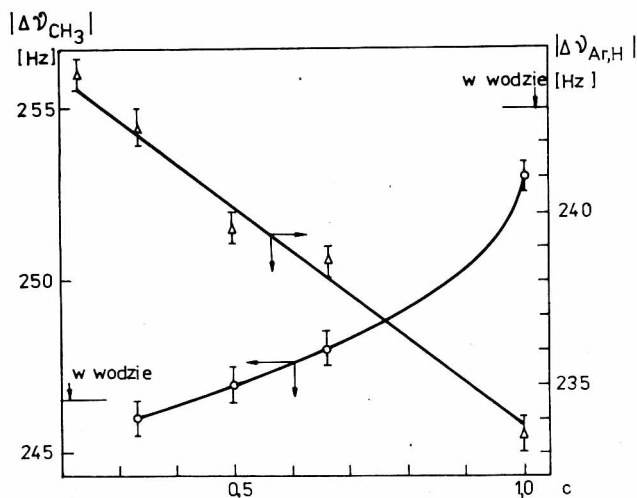
Właściwości katalityczne SDS tworzą, moim zdaniem, perspektywę szerszego, praktycznego zastosowania dwufazowego utleniania substratów aromatycznych jonami metali. Na specjalne podkreślenie zasługuje znaczny potencjał micelnego utleniacza, a także jego aktywność już przy bardzo niskim poziomie stężeń katalizatora. Ten drugi czynnik eliminuje trudności przy rozdzielaniu faz po reakcji. Takie rozdzielanie faz umożliwia łatwe, ponowne utlenienie ceru, a tym samym regenerację utleniacza.

Obserwowane wpływy katalityczne SDS zwróciły moją uwagę na możliwość zastosowania innych surfaktantów anionowych. Przedstawione wyżej wyniki wskazywały, podobnie jak i opublikowane inne prace [96-99], że niewątpliwym źródłem katalitycznego działania SDS jest lokalny wzrost stężeń reagentów na powierzchni miceli. Wzrost ten powodowany jest oddziaływaniem hydrofobowym substratu organicznego oraz elektrostatycznym przyciąganiem wysoko naładowanych jonów Ce⁴⁺ przez anionową powierzchnię miceli. Celowe zatem wydawało się otrzymanie i zbadanie innych surfaktantów anionowych o wyższym niż SDS potencjale powierzchni micelarniej. Można się było spodziewać, że takie micelle będą wiązać więcej jonów Ce⁴⁺, a przez to zwiększą efekt katalityczny. Wzrost wpływów katalitycznych anionowych surfaktantów obserwowano, gdy w reakcjach hydrolizy ortoestrów i acetalu surfaktanty monoanionowe zastąpiono dwuanionowymi [69]. Nowe anionowe surfaktanty syntezowałem, siarczając otrzymane wcześniej diole i triole (schemat 11) [133].

Schemat 11. Synteza siarczanów pochodnych 2-alkilo-1,3-propandiolu i 2,2-bis(hydroksymetylo)tetradekanolu [133]



Wszystkie otrzymane związki wykazywały powierzchniową aktywność, a zależność napięcia powierzchniowego wodnych roztworów 26 b od stężenia surfaktanta wykazuje powstawanie miceli przy $\text{Cmc} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\gamma^{\text{mic}} = 32,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 25°C [133]. Zdolność wodnych roztworów surfaktanta 26 b do solubilizacji węglowodorów aromatycznych badałem, rejestrując widma NMR z transformacją Fouriera micelarnych roztworów zawierających różne stężenia toluenu (rysunek 5).



Rys.5. Solubilizacja toluenu badana metodą ^1H FT NMR. Wykres przesunięć chemicznych protonów aromatycznych (ArH) i grup metylowych (CH_3) w $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ roztworach 26 b w D_2O w zależności od stężenia toluenu ($c_0 = 0,1 \text{ M}$). Zmianę położenia sygnałów mierzono względem sygnału H_2O (5,08 ppm wzgl. $\text{TMS}_{\text{zew.}}$) [133]

Fig.5. ^1H FT NMR study on the solubilization of toluene. A plot of the chemical shifts of the aromatic protons (ArH) and the methyl groups (CH_3) in $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ 26 b solutions in D_2O versus toluene concentration ($c_0 = 0,1 \text{ M}$). The chemical shift change was measured vs. the H_2O signal: 5.08 ppm vs. $\text{TMS}_{\text{ex.}}$ [133]

W miarę zmniejszania się stężenia toluenu (sonda) jego sygnały rezonansowe przesunęły się do wartości typowych dla środowiska hydrofilowego (wody). Wynik ten dowodzi, że miejscem lokalizacji sondy jest hydrofobowa powierzchnia miceli [133]. Zarówno wartość Cmc, jak i zdolność do solubilizacji toluenu oraz jego lokalizacja świadczą o znacznym podobieństwie układów micelarnych związku 26 b i SDS.

Własności katalityczne nowych surfaktantów 26 b i 27 badałem, stosując je w reakcji dwufazowego utleniania p-ksylenu. Oprócz tych katalizatorów stosowałem dodekanosulfonian sodowy jako surfaktant tworzący ściślej upakowane micelle. Wyniki tych doświadczeń przedstawia tabela 8 [134].

T a b e l a 8

Wpływ anionowych surfaktantów na dwufazowe utlenianie p-ksylenu w cykloheksanie przez CAN^{a)} [134]

Katalizator	Produkty, %		Przereagowanie CAN, % ^{b)}
	Azotan	Aldehyd	
-	0,6	2,7	6,0
SDS	3,5	11,4	26,3
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	3,2	9,6	22,4
<u>26</u> b	3,4	11,9	27,2
<u>27</u>	4,1	12,2	28,5

- a) Roztwór p-ksylenu (1,0 M, 5 ml) utleniany wodnym roztworem CAN (1,0 M, 10 ml) wobec katalizatora ($1 \cdot 10^{-4}$ M) w 25 °C przez 1 h.
- b) Obliczono zgodnie ze stechiometrią utleniania grupy metylowej do azotanu i aldehydu.

Surfaktanty o dwóch i trzech grupach anionowych nie wykazują, wbrew oczekiwaniom, znacznie silniejszych efektów katalitycznych niż SDS. Otrzymane wyniki sugerują, że silnie naładowana powierzchnia miceli anionowych zmniejsza szybkość przeniesienia elektronów tak, że pomimo oczywistych efektów stężeniowych całkowity wzrost stopnia przereagowania jest podobny do obserwowanego w przypadku SDS. Słabszy efekt katalityczny wykazywany przez dodekanosulfonian sodowy jest prawdopodobnie powodowany słabszymi właściwościami kompleksującymi sulfonianu w stosunku do anionów siarczanowych. Dodatkowo, tworzone przez sulfonian ściślej upakowane micelle dysponują mniejszą objętością warstwy Sterna, przez co mogą skupić wokół siebie mniej jonów Ce⁴⁺, co zmniejsza efekt stężeniowy. Porównanie właściwości katalitycznych surfaktanta 26 b w stosunku do o- i m-ksylenu (tabela 9) wskazuje, że taki micelarny utleniacz jest, w przeciwieństwie do SDS, nieco efektywniejszy w stosunku do łatwiej utleniaelnego substratu. Jest to spowodowane silniejszym komplek-

T a b e l a 9

Utlenianie orto- i meta-ksylenu wodnym roztworem CAN^{a)}

Substrat IP/eV (IP/kJ·mol ⁻¹)	<u>26</u> b [M]	Wydażność		
		Azotan mmol	Aldehyd mmol	Całkowita %
o-ksylen 8,56 (826)	-	0,77	1,24	23,6
	1·10 ⁻³	0,92	4,81	67,5
m-ksylen 8,59 (828)	-	0,58	1,24	22,3
	1·10 ⁻³	1,06	2,08	38,8

a) Ksylen (1 ml) utleniano CAN (20 g, ca 10% nadmiar) w wodzie (14,5 ml) w temperaturze 25 °C przez 3 h. Otrzymywaną mieszaninę przerabiano i analizowano, jak opisano poprzednio (tabela 4).

sowaniem jonów Ce⁴⁺ przez micelle dwuanionowego surfaktanta. Oddziaływanie to powoduje pewne obniżenie potencjału utleniającego odzwierciedlone różną efektywnością katalizatora w stosunku do o- i m-ksylenu.

Aby szerzej ocenić katalityczną aktywność miceli SDS, poddałem utlenianiu różnie podstawione pochodne toluenu. Otrzymane rezultaty przedstawia tabela 10 [134].

Otrzymane wyniki wskazują, że energia jonizacji nie jest tu jedynym czynnikiem kontrolującym reaktywność substratów. Reaktywność oraz skuteczność katalizatora zależy również od położenia, objętości i hydrofobowego charakteru podstawników. W przypadku orto-podstawionych halogenopochodnych hamowanie utleniania zwiększa się wraz ze wzrostem objętości podstawnika. o-Fluorotoluen, ze względu na bardzo wysoką energię jonizacji, utlenia się jednak trudniej niż pochodna chlorowa. Wśród związków para-podstawionych reaktywność zależy od energii jonizacji i hydrofobowego charakteru podstawnika. Wysoka reaktywność p-fluorotoluenu nie koresponduje z jego energią jonizacji. Wynik ten można interpretować jako rezultat specyficznych oddziaływań kationowego utleniacza z silnie elektroujemnym podstawnikiem. Nie można zatem w tym przypadku wykluczyć zmiany mechanizmu przeniesienia elektronu na wewnątrzferowy. Wpływ miceli SDS na wydajność utleniania zdaje się być związany z przyjmowaną lokalizacją i orientacją solubilizowanego substratu organicznego. Gdy bardziej hydrofobowy podstawnik w szeregu orto jest bardziej pogrążony w hydrofobowej strefie miceli, wówczas również grupa metylowa jest silniej osłonięta od utleniacza znajdującego się przy hydrofilowej powierzchni miceli. Efekt ten powoduje oczywiście hamowanie utleniania. Gdy podstawniki znajdują się w położeniu para, umieszczenie lipofilowej grupy w strefie hydrofobowej powoduje, że grupa metylowa znajduje się przy powierzchni miceli, wystawiona na wpływ utleniacza. Taka orienta-

T a b e l a 10

Utlenianie pochodnych toluenu roztworem wodnym CAN
wobec i pod nieobecność SDS^{a)} [134]

X-Podstawiony toluen IP/eV (IP/kJ·mol ⁻¹)	c _{SDS} , M	Azotan mmol	Aldehyd mmol	Wydajność całkowita %
p-CH ₃ 8,44 (814)	- 1·10 ⁻³	1,85 3,95	2,10 3,10	47,1 91,1
o-CH ₃ 8,56 (826)	- 1·10 ⁻³	0,77 2,92	1,24 3,10	23,6 71,0
p-Br 8,67 (836)	- 1·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³	0,28 0,38 0,40	0,89 1,12 1,56	14,4 17,8 25,0
p-Cl 8,69 (838)	- 1·10 ⁻³	0,05 0,10	0,31 0,53	3,9 7,6
o-Br 8,78 (847)	- 1·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³	- - -	0,05 0,03 0,02	0,63 0,37 0,2
p-F 8,79 (848)	- 1·10 ⁻³	1,70 1,80	2,40 2,46	43,4 46,6
o-Cl 8,83 (852)	- 1·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³	0,15 - -	0,10 0,04 0,01	3,00 0,51 0,17
m-Cl 8,83 (852)	- 1·10 ⁻³	- -	0,02 0,01	0,22 0,11
o-F 8,92 (860)	- 1·10 ⁻³	0,061 0,064	0,026 0,034	0,94 1,07

a) Utlenianie przeprowadzono, mieszając wodny roztwór CAN (55,5% w/w) z pochodnymi toluenu w 25 °C przez 3 h. Wydajność obliczano względem odważonej ilości organicznego substratu.

cja substratu prowadzi do przyspieszenia utleniania. To samo rozumowanie może być powtórzone, gdy rozpatruje się przeniesienie elektronu z układu aromatycznego: grupy orto powodują osłonięcie całego pierścienia, a grupy para, same zanurzone w miceli, wystawiają resztę układu na wpływy powierzchni micelarnej. Brak efektów katalitycznych w przypadku p-fluorotoluenu objaśnić można, oprócz ewentualnej zmiany mechanizmu, niską hydrofobowością podstawnika (parametry Hanscha [135] dla fluorowców: F: 0,14, Cl: 0,71, Br: 0,86), przez co substrat jest stosunkowo słabo związany z micelą.

Dwufazowe utlenianie związków aromatycznych jonami Ce⁴⁺ było przyspieszane przez micelle anionowe, a hamowane przez kationowe i niejonowe.

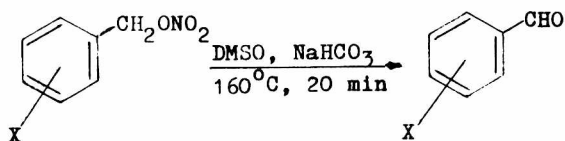
Ustalono, że katalizowana reakcja odbywa się na powierzchni anionowych miceli SDS dzięki asocjacji z nią kationów utleniacza i solubilizacji aromatycznego substratu. Źródłem efektów katalitycznych był lokalny wzrost stężeń reagentów, a micelarny utleniacz odznaczał się wysokim potencjałem redoks. Zastosowanie innych, anionowych, surfaktantów jako katalizatorów oraz użycie różnych związków aromatycznych jako substratów potwierdziło ten wniosek. Niskie stężenie katalizatora, niezbędne do skutecznego przyspieszenia dwufazowego utleniania, zapobiegało tworzeniu się emulsji i pozwalało na łatwe rozdzielanie faz po reakcji.

6. ZASTOSOWANIE KATALIZOWANYCH REAKCJI UTLENIANIA ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH JONAMI METALI W SYNTEZIE

Przedstawione w poprzednim rozdziale katalityczne efekty miceli SDS, a zwłaszcza znaczny potencjał micelnego utleniacza oraz jego aktywność przy niskim poziomie stężeń surfaktanta, powinny umożliwić zastosowanie dwufazowego utleniania jonami Ce^{4+} w syntezie. Taki sposób prowadzenia reakcji, dzięki łatwemu oddzieleniu zużytego utleniacza (warstwa wodna) i jego regeneracji, pozwala usunąć zasadnicze ograniczenia i niedogodności napotymane przy utlenianiu w układach homogenicznych.

Korzystając z obserwowanego przyspieszenia reakcji utleniania pochodnych toluenu, opracowałem metodę prostej syntezy niektórych podstawionych benzaldehydów [134]. Bezpośrednie otrzymywanie aldehydów aromatycznych przez utlenianie grup metylowych związanych z pierścieniem benzenowym jest bardzo rzadkie i zwykle stosuje się w tym celu bardziej złożone metody pośrednie (np. bromowanie NBS, potem utlenienie pochodnej bromometylowej [136]). Niestety, utlenianie metylobenzenów przez CAN daje mieszaniny aldehydów i azotanów, a ich rozdział bez stosowania chromatografii jest często niemożliwy [51].

Fakt ten w sposób zasadniczy ograniczał dotąd zastosowanie tej reakcji w syntezie. H. Kwart i współpracownicy niedawno opisali zachodzące z bardzo wysoką wydajnością wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie azotanów benzytowych do odpowiednich aldehydów [137]. Autorzy wskazywali na potencjalną przydatność tej reakcji w syntezie, ale przeszkodą



był, ich zdaniem, brak dobrej metody otrzymywania wyjściowych azotanów [137]. Łącząc dwufazowe utlenianie metylobenzenów przez CAN z przegrupowaniem otrzymanej mieszaniny produktów (azotan i aldehyd), mogłem łatwo przekształcić wyjściowe pochodne toluenu w odpowiednie benzaldehydy. Wyniki doświadczeń przedstawia tabela 11 [134].

T a b e l a 11

Otrzymywanie X-podstawionych benzaldehydów
z pochodnych toluenu^{a)} [134]

Podstawnik X	Utlenianie czas reakcji h	Całkowita wydajność aldehydu %	Zawartość substratu w surowym produkcie %
H	7	49	50
o-CH ₃	7	65	13
	8	61	1
m-CH ₃	8	50	10
p-CH(CH ₃) ₂	8	20	74
p-F	24	66	2
p-Cl	24	50	16
p-Br	24	50	28
m-OCH ₃	3	5	b)

a) Odpowiednią pochodną toluenu (25 mmol) mieszano magnetycznie z roztworem CAN (60 g, ca 10% nadmiar) w 50 ml wody zawierającej SDS (70 mg) w 25-30 °C przez określoną ilość godzin. Produkty ekstrahowano chlorkiem metylenu (3x20 ml), ekstrakt przemywano wodnym roztworem FeSO₄, wodą, sq. NaHCO₃, wodą, suszono nad CaCl₂ i odparowano rozpuszczalnik (pompka wodna, kąźnia o 20 °C). Otrzymaną pozostałość wstrzykiwano do mieszaniny DMSO (50 ml) i NaHCO₃ (7 g) mieszanej pod azotem w 155-160 °C. Temperaturę tę utrzymywano przez 20 minut, następnie mieszaninę ochładzano i wylewano do wody (ca 100 ml), po czym ekstrahowano eterem naftowym (3x20 ml). Ekstrakt osuszono nad CaCl₂ i odparowano jak poprzednio. Surowy produkt analizowano ze pomocą chromatografii gazowej i destylowano (całkowita wydajność). Chromatografia gazowa: aparat GCHF-18 3.6, Side, 20% Carbowax na Chromosorb W, kolumna o dł. 1 m, w temp. 120 °C, FID, otrzymane produkty porównywano z autentycznymi związkami. Aldehydy identyfikowano dodatkowo poprzez otrzymanie 2,4-dinitrofenylohydrazonów. We wszystkich przypadkach ich t.top. była zgodna z opisaną w literaturze.

b) Otrzymano mieszaninę niezidentyfikowanych produktów smolistych.

Otrzymany surowy produkt zawierał, oprócz aldehydu, pewną ilość nieprze-reagowanego substratu (na podstawie g.l.c.). Benzaldehydy były oczyszczane przez destylację lub surowy produkt mógł być bezpośrednio używany w dalszej syntezie. Doświadczenia wykazały, że, podobnie jak to obserwowałem wcześniej, dłuższe czasy reakcji z CAN powodowały wzrost następczego utleniania aldehydu i obniżały tym samym wydajność.

Warto podkreślić, że opisana tu procedura pokonuje trudności, które napotkali Dust i Gill przy otrzymywaniu aldehydu o-toluilowego przez utlenianie o-ksylenu przez CAN [51].

Utleniacz regenerowano za pomocą prostej procedury elektrolitycznej, odmiennej nieco od opisanej w literaturze [40,42]. Wodny roztwór azotanów ceru (III/IV) (ca 0,5 M i 5% względem kwasu azotowego) utleniano w oddzielonej przestrzeni anodowej na siatce platynowej. Po elektrolizie (24 h, $U=2,8$ V, $i=1,2$ A, $i_{\text{końc.}}=0,8$ A) roztwór odparowywano i produkt krystalizowano (stż. HNO_3), otrzymując CAN o czystości 98%, z wydajnością 91%.

Bardzo ważnym aspektem utleniania węglowodorów aromatycznych jonami Ce^{4+} jest możliwość selektywnej syntezy dwu- i policyklicznych chinonów [48]. Reakcja ta jest tym bardziej istotna, że użycie w niej innych utleniaczy często prowadzi do niezadowolających wyników [138]. Praktyczne zastosowanie utleniania policyklicznych węglowodorów aromatycznych siarczanem cerowo-amonowym (CAS) [48] jest jednak bardzo ograniczone. Proces ten wymaga aż sześciu równoważników jednoelektronowych dla otrzymania jednej tylko cząsteczki chinonu. Jest to więc przypadek, gdzie ograniczenie, wynikające ze stechiometrii reakcji, eliminuje ją jako ogólną metodę syntezy.

Chcąc wykorzystać selektywne utlenianie jonami Ce^{4+} jako metodę syntezy chinonów, starałem się przekształcić tę reakcję w proces katalityczny względem soli cerowej. Ze względu na wysoki potencjał redoks pary $\text{Ce}^{4+}/3+$ liczba potencjalnych utleniaczy chemicznych, nadających się do odtwarzania jonów Ce^{4+} , jest bardzo ograniczona. Dodatkowo zastosowany silny utleniacz stechiometryczny może też bezpośrednio atakować substrat organiczny i niweczyć selektywność reakcji. Biorąc pod uwagę te trudności, wykorzystałem opisaną [139] reakcję utleniania nadsiarczanem jonów cerawych do cerowych wobec jonów Ag^+ jako katalizatora - dodatkowego przenośnika elektronów. Przewidywane reakcje redoks, składające się na cały proces katalityczny, przedstawia schemat 12 [140].

Zaprojektowany układ katalityczny badałem, utleniając 2-metylnaftalen i oznaczając wydajność otrzymywanych 2-metylo- i 6-metylo-1,4-naftochinonów (schemat 12) [140]. Substrat organiczny razem ze stechiometrycznym utleniaczem dodawano stopniowo do mieszanego wodnego roztworu kwasu siarkowego, CAS, AgNO_3 i SDS. Wyniki przedstawione w tabeli 12 otrzymano dla reakcji prowadzonych w warunkach dwufazowych przy zastosowaniu 10% mol. CAS oraz nadsiarczanu amonowego w 20% mol. nadmiarze. Rezultaty tych doświadczeń dowodzą, że

- brak CAS prowadzi jedynie do produktów smolistych,
- brak nadsiarczanu wymaga obecności stechiometrycznej ilości CAS,

Schemat 12. Katalityczne utlenianie węglowodorów aromatycznych do chinonów [140]

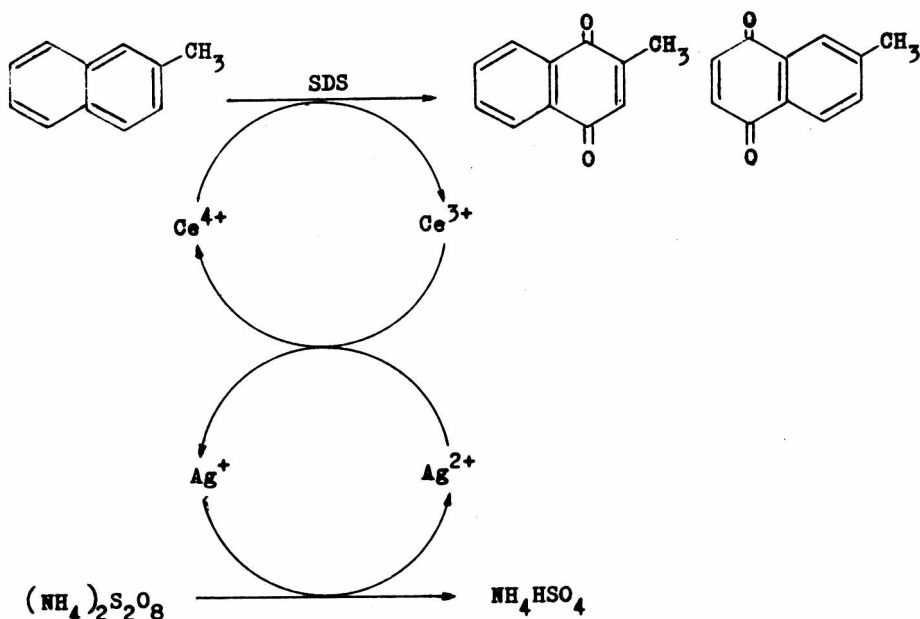


Tabela 12
Efekty katalityczne w utlenianiu 2-metylnaftalenu^{a)} [140]

Nr	Stężenie składników		SDS mM	CAS mM	Wydajność %	Odzyskany substrat %
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g	AgNO_3 mM				
1	-	-	5	100	65 ^{b)}	ślad
2	3,5	12	5	-	c)	-
3	3,5	-	5	100	5	58
4	3,5	12	-	100	56	24
5	3,5	12	5	100	67	-
6	3,5	12	1	100	66	-
7	3,5	30	1	100	73, 73 ^{d)}	-
8	3,5	60	1	100	73	-

- a) 2-Metylnaftalen (4,16 mmola) utleniano wodnym roztworem (25 ml) wymienionych składników w 50 °C przez 5 h. 2-Metylo-1,4-naftochinon i 6-metylo-1,4-naftochinon wydzielano poprzez chromatografię przyspieszoną ("flash chromatography") i oznaczano razem.
- b) Stosowano stechiometryczną ilość CAS.
- c) Otrzymano złożoną mieszaninę produktów smolistych.
- d) Wodny roztwór odzyskany po utlenianiu stosowano powtórnie.

- brak soli srebrowej powoduje zmniejszenie szybkości utleniania jonów Ce^{3+} , które w takim przypadku wytrącają się z roztworu,
- brak SDS czyni utlenianie dwufazowe wolniejszym i w tych warunkach pozostaje niezmienny substrat.

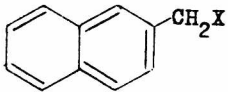
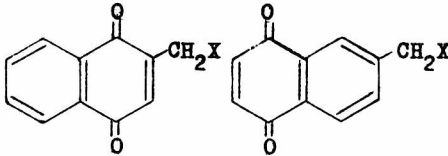
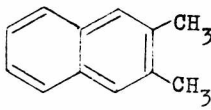
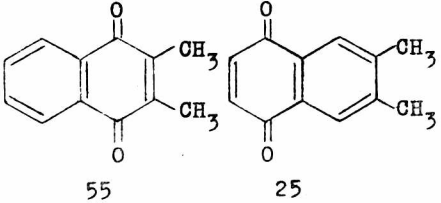
Zbadano również wpływ zmiany stężeń katalizatorów. Ustalono je tak, aby uniknąć wytrącania się nierozpuszczalnych soli ceru, samo utlenianie dwufazowe prowadzić możliwie szybko, a zarazem, aby uniknąć nadmiaru surfaktanta i tym samym komplikacji przy przeróbce mieszaniny reakcyjnej. W optymalnych warunkach stężeń wodny roztwór katalizatorów, użyty ponownie do utleniania następnej porcji 2-metylnaftalenu, dawał w drugiej reakcji taką samą wydajność chinonów (tabela 12, pozycja 7). Okazało się, że szybkość dodawania reagentów do roztworu ma także pewne znaczenie. Gdy dodano je w dwóch dużych porcjach, otrzymano znacznie mniejszą wydajność. Powodem tego jest reakcja samego nadsiarczanu ze związkiem aromatycznym, prowadząca w efekcie do powstania produktów smolistych [141].

Przedstawiony układ katalityczny wykorzystałem najpierw do opracowania technicznego sposobu otrzymywania 2-metylo-1,4-naftochinonu [142]. Związek ten jest stosowany w postaci połączenia bisulfitowego jako lek przeciwkrwotoczny; w Polsce pod nazwą witamina K [143]. Znałe dotychczas sposoby wytwarzania 2-metylo-1,4-naftochinonu polegają na utlenianiu 2-metylnaftalenu, produktu przerobu smoły węglowej, za pomocą związków chromu (VI) lub nadtlenu wodoru [138]. Zasadniczą niedogodnością metod, stosujących związki chromu, jest powstawanie zanieczyszczających środowisko toksycznych i kancerogennych odpadów w postaci soli chromu (III). Również kwas octowy, stosowany w takiej technologii jako rozpuszczalnik, jest tracony. Wadą metody stosującej nadtlenek wodoru jest, oprócz eksplozyjnych i korozyjnych właściwości utleniacza, mała wydajność procesu utleniania.

Istota opracowanego sposobu [142] polega na dwufazowym utlenianiu 2-metylnaftalenu nadsiarczaniem amonowym w obecności jonów Ag^+ , za pośrednictwem CAS i w obecności SDS. Sposób ten nie wymaga użycia rozpuszczalnika organicznego, który byłby w procesie tracony. Zastosowanie nadsiarczanu amonowego jako stechiometrycznego utleniacza i prowadzenie reakcji w układzie dwufazowym pozwala na wielokrotne użycie tego samego roztworu katalizatorów, po uprzednim odsączeniu powstałego produktu. Produkt ten może być oczyszczony przez krystalizację z metanolu, a wydajność czystego 2-metylo-1,4-naftochinonu, otrzymanego według opracowanego sposobu, wynosi 50%. Techniczną zaletą metody jest, oprócz dobrej wydajności, nieskomplikowana aparatura, prostota operacji jednostkowych, praca z wodnymi roztworami oraz brak odpadów.

T a b e l a 13

Utlenianie pochodnych naftalenu i węglowodorów policyklicznych [140]

Nr	Substrat	Czas reakcji h	Produkty, wydajność %
1	Naftalen	3 (5)	1,4-Naftochinon 81 (79)
2	Antracen	5	9,10-Antrachinon 52
3	Fenantren	7	9,10-Fenantrochinon 58
			
4	X: H	5	60 20
5	X: OCOCH ₃	5	28 31
6	X: OCH ₃	5	26,5 28,5
7	X: Cl	6	12, 12 ^{a)} , 27,5 ^{b)} , 10, 26 ^{a)} , 47 ^{b)}
8	2,6-Dimetylnaftalen	3 (5)	2,6-Dimetylo-1,4-naftochinon 68 (78)
9	2,7-Dimetylnaftalen	5	2,7-Dimetylo-1,4-naftochinon 89
10		5	 55 25

a) Homogeniczne utlenianie CAS.

b) Dwufazowe utlenianie CAS.

Opracowany układ utleniający zastosowałem następnie do syntezy różnych chinonów [140]. Wyniki przedstawiono w tabeli 13. Podane wydajności dotyczą analitycznie czystych, wydzielonych produktów, z wyjątkiem 2-metylnaftalenu, gdzie chinony nie rozdzielały się przy stosowaniu chromatografii kolumnowej, a skład mieszanin oznaczano za pomocą chromatografii gazowej i NMR w porównaniu z oryginalnymi związkami. Syntezy prowadzono w skali 4 mmoli, używając cykloheksanowych roztworów organicznych substratów. Otrzymane wydajności były na ogół bardzo dobre, podobne do wydajności otrzymywanych w homogenicznym utlenianiu stechiometryczną ilością CAS. Gdy skalę reakcji powiększano do 0,2 mola, o-

trzymywano jeszcze wyższe wydajności. Warto dodać, że utlenianie podstawionych w łańcuchu bocznym pochodnych 2-metylnaftalenu pozwala na łatwe otrzymywanie ważnych związków bioalkilujących [144]. Metoda ta jest zasadniczym ulepszeniem syntezy w porównaniu ze stosowanym wcześniej utlenianiem węglowodorów trójtlenkiem chromu. W przypadku 2-chlorometylnaftalenu dwufazowe utlenianie stechiometryczną ilością CAS okazało się jednak lepszą metodą, gdyż w układzie katalitycznym jony srebrne były częściowo usuwane jako AgCl , a homogeniczne utlenianie CAS dawało w tym wypadku także gorszą wydajność.

Podczas pracy nad syntezą naftochinonów poszukiwałem prostej metody analitycznej, pozwalającej na oznaczanie tych związków w mieszaninach ich izomerów oraz w mieszaninach z macierzystymi węglowodorami. Opisane w literaturze procedury analityczne, stosujące chromatografię gazową, dotyczyły wyłącznie 2-metylo-1,4-naftochinonu i jego 6-metylo-izomeru [145]. Izomery te rozdzielono jedynie na fazach stacjonarnych XE-60 i OV-17, a w przypadku innych 1,4-naftochinonów ta druga faza dawała wyniki niezadowalające [146]. Wobec tego zbadałem właściwości różnych faz stacjonarnych, analizując izomeryczne naftochinony. Najlepsze rezultaty otrzymałem na QF-1, Dexsilu 300 GC i XE-60 [147]. Stosując 1,4-naftochinon jako wzorzec wewnętrzny, wyznaczyłem względne współczynniki odpowiedzi FID dla wielu chinonów. Współczynniki te odzwierciedlają względną stabilność termiczną analizowanych związków i mogą być stosowane do ilościowej interpretacji analiz chromatograficznych. Ze względu na dimeryzację i oligomeryzację 1,4-naftochinonów powstałe w ten sposób nielotne zanieczyszczenia mogą fałszować wyniki ilościowych analiz. Należy je wcześniej usunąć, filtrując roztwór przez warstwę silikażelu. Tak przygotowane roztwory dawały wyniki analityczne (g.l.c.) zgodne z rzeczywistym składem badanych próbek [147].

Przedstawione wyniki utleniania węglowodorów aromatycznych do chinonów (tabela 13) dowodzą skuteczności zaprojektowanego i badanego wcześniej układu katalitycznego utleniacza, wykorzystującego katalizowaną anionowymi micelami SDS reakcję jonów Ce^{4+} z organicznym reduktorem. Aby poznać zakres użyteczności takiego sposobu utleniania, badałem jego efektywność w stosunku do różnych substratów. Większość tych związków była wcześniej skutecznie utleniana za pomocą CAN albo układu Ce^{4+} - NaBrO_3 . Wyniki doświadczeń (tabela 14) wskazują [140], że układ katalityczny $\text{CAS-SDS-Ag}^+-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ nie jest odpowiednim utleniaczem dla substratów o wyższym potencjale oraz dla związków zawierających atomy tlenu w cząsteczce.

Gorsze wydajności uzyskane przy utlenianiu pochodnych 1,4-dimetoksylowych i alkoholi można przypisać dobrze znanemu kompleksowaniu alkoholi z jonami Ce^{4+} [6,7], które w ten sposób mogą być usuwane z układu ka-

T a b e l a 14

Zastosowanie układu katalitycznego $\text{CAS-SDS-Ag}^+-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
do utleniania różnych związków organicznych^{a)} [140]

Nr	Substrat	Czas reakcji h	Produkt Wydażność
1	Duren	5	2,4,5-Trójmetrylobenzaldehyd 17,5%
2	1,2,4-Trójmetryksynaftalen	3	2-Metoksy-1,4-naftochinon 27,5%
3	1,4-dimetoksy-2,3,5,6-tetrametrylobenzen	3	2,3,5,6-Tetrametrylobenzochinon 22,5%
4	Alkohol benzylowy	5	Benzaldehyd 60%
5	Alkohol α -metrylobenzylowy	5,7	Acetofenon 67%, 62% ^{b)}
6	4-t-Butylocykloheksanol, 25% cis	3,6,12	4-t-Butylocykloheksanon 30%, 55%, 40% ^{b)}
7	1-Dodekanol	5	Brak, odzyskano substrat 85%
8	6-Dodekanol	5	6-Dodekanon 1,7%

a) Dwufazowe utlenienia przeprowadzano z odpowiednimi ilościami utleniaczy (Ce(IV) : 10% mol, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: 20% nadmiar). Wydajność oznaczano za pomocą g.l.c, stosując n-dekan lub n-heksadekan jako wzorzec wewnętrzny. W niektórych przypadkach (Nr 1 i 2) produkty wydzielano.

b) W oddzielnym doświadczeniu potwierdzono następcze utlenienie produktu.

talitycznego. Reasumując, należy stwierdzić, że próby zastosowania opracowanego układu katalitycznego do utleniania innych substratów zawiodły, a układ ten można uznać za specyficzny utleniacz aromatycznych węglowodorów dwu- i wielopierścieniowych.

Opracowana procedura jest dogodnym sposobem praktycznego otrzymywania chinonów z macierzystych węglowodorów i jako taka nadaje się również do zastosowania w technologii chemicznej.

Zastosowanie SDS jako katalizatora micelnego pozwoliło przyspieszyć reakcje pomiędzy węglowodorami aromatycznymi a cerowym utleniaczem, co umożliwiło prowadzenie utleniania w układzie dwufazowym, a także łatwe wydzielanie produktów oraz regenerację utleniacza. Ten ostatni czynnik, zwłaszcza dzięki opracowanej metodzie chemicznego reutleniania jonów cerowych, czyni jednoelektronowe utlenianie węglowodorów aromatycznych jonami Ce^{4+} praktyczną metodą syntezy ważnych grup związków organicznych.

LITERATURA

- [1] "Glosariusz terminów stosowanych w fizycznej chemii organicznej", wyd. PTChem., Ossolineum, Wrocław 1983.
- [2] TURNEY T.A., "Oxidation Mechanisms", Butterworth, London 1965.
- [3] "Oxidation in Organic Chemistry", WIBERG K.B.Ed., vol. A, Academic Press, New York, 1965; "Oxidation in Organic Chemistry", TRAHANOVSKY W.S.Ed., vol. B, D, Academic Press, New York 1975, 1982.
- [4] Houben-Weyl, "Methoden der Organische Chemie", vol. 4/b, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
- [5] "Współczesne metody syntezy organicznej", TIMMONS C.J., Red., PWN, Warszawa 1975.
- [6] BENSON D., "Mechanisms of Oxidation by Metal Ions", Elsevier, Amsterdam 1976.
- [7] BAMFORD C.H., TIPPER C.H.Eds., "Comprehensive Chemical Kinetics", vol. 7, Elsevier, Amsterdam 1972.
- [8] SHELDON R.A., KOCHI J.K., "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, New York 1981.
- [9] DAVIS S.G., "Organotransition Metal Chemistry Applications to Organic Synthesis", Pergamon Press, London 1982.
- [10] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2ed. Ed., J.Wiley, New York 1965-1972.
- [11] CLARKE R., KUHN A., OKOH E., Chem. Brit., 11, 59 (1975).
- [12] CHANON M., TOBE M.L., Angew. Chem. Int. Ed. English, 21, 1 (1982).
- [13] EBERSON L., J. Mol. Catal., 20, 27 (1983).
- [14] EBERSON L., Adv. Phys. Org. Chem., 18, 79 (1982).
- [15] BELETSKAYA I.P., MAKHONKOV D.I., Usp. Khim., 50, 1007 (1981).
- [16] KOTTMANN H., SKARŻEWSKI J., EFFENBERGER F., wyniki niepublikowane.
- [17] KURZ M.E., BARU V., P-NHI., J.Org. Chem., 49, 1603 (1984).
- [18] BACIOCCHI E., ROL C., SEBASTIANI G.V., SERENA B., J. Chem. Res. (S), 1984, 24.
- [19] LATIMER W.M., "Oxidation Potentials", Prentice-Hall, New York 1953.
- [20] TRAHANOVSKY W.S., YOUNG L.B., J. Org. Chem., 31, 2033 (1966).
- [21] SYPER L., Tetrahedron Lett., 1966, 4493.
- [22] HO T-L., Synthesis, 1973, 347.
- [23] BACIOCCHI E., MANDOLINI K., ROL C., Tetrahedron Lett., 1976, 3343.
- [24] BACIOCCHI E., ROL C., MANDOLINI L., J. Org. Chem., 42, 3682 (1977).

- [25] BACIOCCHI E., MEI S., ROL C., MANDOLINI L., *Ibid.*, 43, 2919 (1978).
- [26] MAINI S., MANDOLINI L., ROL C., *Ibid.*, 43, 3236 (1978).
- [27] BACIOCCHI E., MANDOLINI L., ROL C., *Ibid.*, 45, 3906 (1980).
- [28] BACIOCCHI E., ROL C., MANDOLINI L., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7597 (1980).
- [29] BACIOCCHI E., EBERSON L., ROL C., *J. Org. Chem.*, 47, 5106 (1982).
- [30] BACIOCCHI E., ROL C., SEBASTIANI G.V., *Gazz. Chim. Ital.*, 112, 513 (1982).
- [31] BACIOCCHI E., ROL C., *Ibid.*, 113, 727 (1983).
- [32] BACIOCCHI E., ROL C., SEBASTIANI G.V., SERENA B., *Ibid.*, 113, 853 (1983).
- [33] DELLA CORT A., LA BARBERA A., MANDOLINI L., *J. Chem. Res. (S)*, 1983, 44.
- [34] BACIOCCHI E., ROL C., SEBASTIANI G.V., *Ibid.*, 1983, 232.
- [35] BACIOCCHI E., RUZZICONI R., *Chem. Comm.*, 1984, 445.
- [36] DELLA CORT A., MANDOLINI L., *Gazz. Chim. Ital.*, 114, 283 (1984).
- [37] BACIOCCHI E., ROL C., SEBASTIANI G.V., SERENA B., *Tetrahedron Lett.*, 1984, 1945.
- [38] SYPER L., KLOC K., MŁOCHOWSKI J., *Tetrahedron*, 36, 123 (1980).
- [39] RAMASWAMY R., VENKATACHABAPATHY M.S., UDUPA H.U.K., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 35, 1751 (1962).
- [40] TORII S. et al., *J. Org. Chem.*, 47, 1647 (1982).
- [41] KRAMER K., ROBERTSON P.M., IBL N., *J. Appl. Electrochem.*, 10, 29 (1980).
- [42] KOHMAN L., PEREC M., *Przem. Chem.*, 44, 239 (1965).
- [43] RANDLE T.H., KUHN A.T., *J. Chem. Soc. Faraday I*, 79, 1741 (1983).
- [44] HO T.-L., *Synthesis*, 1978, 936.
- [45] TOMIOKA H., OSHIMA K., NOZAKI H., *Tetrahedron Lett.*, 23, 539 (1982).
- [46] HATANAKA Y., IMAMOTO T., YOKOYAMA M., *Ibid.*, 24, 2389 (1983).
- [47] KANEMOTO S., SAIMOTO H., OSHIMA K., NOZAKI H., *Ibid.*, 25, 3317 (1984).
- [48] PERIASAMY M., BAHTT M.V., *Synthesis*, 1977, 330.
- [49] RINDONE B., SCOLASTICO C., *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 2238.
- [50] JACOB B., COLLERY P.S., SHULGIN A.T., CASTAGNOLI N., *J. Org. Chem.*, 41, 3627 (1976).
- [51] DUST L.A., GILL E.W., *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 1630.
- [52] CANNON R.D., "Electron Transfer Reactions", Butterworth, London 1980.
- [53] GOULD E.S., *Acc. Chem. Res.*, 18, 22 (1985).
- [54] SZYMAŃSKA-BUZAR T., ZIÓŁKOWSKI J.J., *J. Mol. Catal.*, 5, 341 (1979).

- [55] CHURG A.K., WEISS R.M., WARSHEL A., J. Phys. Chem., 87, 1683 (1983).
- [56] KLOC K., MŁOCHOWSKI J., SYPER L., Chem. Lett., 1980, 725.
- [57] SYPER L., KLOC K., MŁOCHOWSKI J., SZULC Z., Synthesis, 1979, 521.
- [58] ACHREMOWICZ L., MŁOCHOWSKI J., MORA C., SKARŻEWSKI J., J. prakt. Chem. 324, 735 (1982).
- [59] BLASIUS E., BROZIO B., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 68, 52 (1964); ANDREGG A., BOTTARI E., Helv. Chim. Acta, 48, 887 (1965).
- [60] GUTTMANN V., Struct. Bonding (Berlin), 15, 141 (1973).
- [61] Aldrich Catalog 1984/1985, p. 969.
- [62] MILLER J.R., CALCATERRA L.T., CLOSS G.L., J. Am. Chem. Soc., 106, 3047 (1984).
- [63] ADMAN E.T., Biochem. Biophys. Acta, 549, 107 (1979); HUGHES M.N., "The Inorganic Chemistry of Biological Processes", J. Wiley, New York, 1981.
- [64] TANFORD C., The Hydrophobic Effect", J. Wiley, New York, 1973.
- [65] BEN-NAIM A., WILF J., J. Phys. Chem., 84, 583 (1980).
- [66] HIROSE C., SEPULVEDA L., Ibid., 85, 3689 (1981).
- [67] WEBER W.P., GOKEL G.W., "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer Verlag, Berlin 1977.
- [68] DEHMLow E.V., DEHMLow S.S., "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie, Weinheim, 1 edition 1980; 2 edition 1983.
- [69] FENDLER J.H., FENDLER E.J., "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, 1975.
- [70] BUNTON C.A., Micellar Reactions in "Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry", JONES J.B., SIH C.J., PERELMAN D., Eds. Techniques of Chemistry Series, vol. X, Part 2, J. Wiley, New York, 1976, p. 731.
- [71] MAKOSZA M., Tetrahedron Lett., 1969, 673 i cytowane tamże.
- [72] STARKS C.M., J. Am. Chem. Soc., 93, 195 (1971).
- [73] BRÄNDSTRÖM A. et al., Acta Chem. Scand., 23, 2202, 2203 (1969) i cytowane tamże.
- [74] RAO V.M., SASTRI M.N., J. Sci. Ind. Res., 39, 87 (1980) i cytowane tamże.
- [75] FLETT D.S., Acc. Chem. Res., 10, 99 (1977) i cytowane tamże.
- [76] PEDERSEN C.J., J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).
- [77] STOTT P.E., BRADSHAW J.S., PARISH W.W., Ibid., 102, 4810 (1980); GOKEL G.W., DURST H.D., Synthesis, 1976, 168; BRADSHAW J.S., STOTT P.E., Tetrahedron, 36, 461 (1980); WEBER E., Kontakte (Merck), 1980, 36; 1981, 24; 1982, 24; 1983, 38.
- [78] DIETRICH B., LEHN J-M., SAUVAGE J.P., Tetrahedron Lett., 1969, 2889.

- [79] VÖGTLE F., WEBER E., *Angew. Chem. Int. Ed. English*, 18, 753 (1979).
- [80] LEHN J.-M., *Struct. Bonding (Berlin)*, 16, 1 (1973).
- [81] TABUSHI I., KOGA N., *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3681.
- [82] MENDER F.M., DOLL D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1109 (1984).
- [83] MUKERJEE P., CARDINAL J.R., DESAI N.R. in "Micellization. Solubilization, and Microemulsions", MITTAL K.L., Ed., vol. 1, Plenum Press, New York, 1976, p. 240.
- [84] GANESH K.N., MITRA P., BALASUBRAMANIAN D., *J. Phys. Chem.*, 86, 4291 (1982); 88, 318 (1984).
- [85] FENDLER J.H., *Pure Appl. Chem.*, 54, 1809 (1982).
- [86] ROSEN M.J., "Surfactants and Interfacial Phenomena". J. Wiley, New York 1978.
- [87] SUTTER J.K., SUKENIK C.N., *J. Org. Chem.* 47, 4174 (1982).
- [88] WHITTEN D.G., RUSSELL J.C., SCHMEHL R.H., *Tetrahedron*, 38, 2455 (1982).
- [89] ERIKSSON J.C., GILLBERG G., *Acta Chem. Scand.*, 20, 2019 (1966).
- [90] ZIEMIECKI H., CHERRY W.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4479 (1981).
- [91] YARMCHUK P., WEINBERGER R., HIRSCH R.F., CLINE LOVE L., *Anal. Chem.*, 54, 2233 (1982).
- [92] ALMGREN M., SWARUP S., *J. Phys. Chem.*, 86, 4212 (1982); 87, 876 (1983).
- [93] NEWBERRY J.E., *J. Colloid Interface Sci.*, 74, 483 (1979).
- [94] OHSAWA Y., SHIMAZAKI Y., AOYAGUI S., *J. Electroanal. Chem.*, 114, 235 (1980).
- [95] ALMGREN M., GREISER F., THOMAS J.K., *J. Phys. Chem.*, 83, 3232 (1979).
- [96] PELIZZETTI E., PRAMAURO E., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83, 996 (1979).
- [97] BUNTON C.A., CERICHIELLI G., *Int. J. Chem. Kinetics*, 12, 519 (1980).
- [98] CAVASINO F.P., SBRIZIOLO C., PELIZZETTI E., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87, 843 (1983).
- [99] MINERO C., PRAMAURO E., PELIZZETTI E., MEISEL D., *J. Phys. Chem.* 87, 399 (1983) i cytowne tamze.
- [100] MOELLER T., "The Chemistry of the Lanthanides", Reprinted with Corrections Chapter 44 of *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1973.
- [101] SINHA S.P., *Struct. Bonding (Berlin)*, 25, 69 (1976).
- [102] MELLOR J.W., "Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. 5, Longmans, London 1960, p. 673.
- [103] LEBEDEV J.A., MYASVEDOV B.F., FRENKEL V.Y., *Zhur. Neorg. Khim.*, 18, 3224 (1973).

- [104] CHOPPIN G.R., STRAZIK W.F., *Inorg. Chem.*, 4, 1250 (1965).
- [105] KOPPIKAR D.K., SIVAPULLAIAH P.V., RAMAKRISHNAN L., SOUNDARARAJAN S., *Struct. Bonding* (Berlin), 34, 135 (1978).
- [106] WARF J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3257 (1949); PEPPARD D.F., MASON G.W., LEWEY S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2065 (1965); TOPP N.E., "The Chemistry of the Rare-Earth Elements", Elsevier, Amsterdam 1965, p. 34.
- [107] SKARŻEWSKI J., wyniki niepublikowane.
- [108] MILLER W.V., MADAN S.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3710 (1970); PASTOREK R., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 41, 3256 (1976); BREZINA F., *Ibid.*, 39, 2162 (1974).
- [109] GAINS G.L., VALENTY S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1285 (1977); HARRIMANN A., *Chem. Comm.*, 1977, 777; SEEFELD K.P., MOBINS D., KUHN H., *Helv. Chim. Acta*, 60, 6208 (1977); SPRINTSCHNIK G., SPRINTSCHNIK H., KIRSCH P.P., WHITTEN D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2337 (1976); 99, 4947 (1977).
- [110] GAINS G.L., BEHNKEN P.E., VALENTY S.J., *Ibid.*, 100, 6549 (1978).
- [111] KALINOWSKI M.K., SKARŻEWSKI J., SKROWACZEWSKA Z., TOMASIK P., *Ann. Chim. (Rome)*, 63, 129 (1973).
- [112] SKARŻEWSKI J., MŁOCHOWSKI J., *Heterocycles*, 12, 1403 (1979).
- [113] JONES R.A., RONEY B.D., SASSE W.H., WADE K.O., *J. Chem. Soc. (B)*, 1967, 106.
- [114] KOWAL A.T., SKARŻEWSKI J., *Monatshef. Chem.* 115, 953 (1984).
- [115] KOWAL A.T., SKARŻEWSKI J., *Spectrochim. Acta*, 41A, 563 (1985).
- [116] SKARŻEWSKI J., *J. Chem. Res. (S)*, 1980, 410.
- [117] BLAUNSTEIN R.P., CHRISTOPHOROU L.G., *Radiat. Res. Rev.*, 3, 69 (1971).
- [118] SKARŻEWSKI J., MŁOCHOWSKI J., *Tetrahedron*, 39, 309 (1983).
- [119] DE SOUSA HEALY M., REST A.J., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 21, Academic Press, New York, 1978, p.1.
- [120] FORNASIER R., MONTANARI F., PODDA G., TUNDO P., *Tetrahedron Lett.*, 1976, 1381.
- [121] SKARŻEWSKI J., DANILUK E., *Monatshef. Chem.*, 114, 1071 (1983).
- [122] SIMON J., LE MOIGNE J., MARKOVITSI D., DAYANTIS J., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7247 (1980).
- [123] FEDORYŃSKI M., WOJCIECHOWSKI K., MATA CZ Z., MAKOSZA M., *J. Org. Chem.*, 43, 4682 (1978).
- [124] FLEICHER E.B., GEBALA A.E., LEVEY A., TASKER P.A., *Ibid.* 36, 3042 (1971).
- [125] HOTTA K., TAMAGAKI S., SUZUKI Y., TGAKI W., *Chem. Lett.*, 1981, 789.

- [126] HAMILTON G.A., FRIEDMAN J.P., CAMPBELL P.M., J. Am. Chem. Soc., 88, 5266 (1966); HAMILTON G.A., HANFIN J.W., FRIEDMAN J.P., Ibid., 88, 5269 (1966); HAMILTON G.A., Adv. Enzymol., 24, 55 (1969); HAMILTON G.A., Metal-Ion Dependent Redox Enzymes in "Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry"; JONES J.B., SIH J.B., PERELMAN D. Eds., Techniques of Chemistry Series, vol. X, Part 2, J. Wiley, New York 1976.
- [127] MARTELL A.E., KHAN N.M.T., "Inorganic Biochemistry", EICHORN G.L. Ed., New York 1973, p. 654.
- [128] METELITSA D.I., Usp. Khim., 40, 1175 (1971).
- [129] KUBICZ E., MŁOCHOWSKI J., SKARŻEWSKI J., Pol. J. Chem., 58, 913 (1984).
- [130] SKARŻEWSKI J., CICHACZ E., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 271 (1984).
- [131] MENDER F.N., J. Am. Chem. Soc., 92, 5965 (1970).
- [132] MONTANARI F., LANDINI D., ROLA F., Topics in Curr. Chem., 101, 147 (1982).
- [133] SKARŻEWSKI J., SOKOŁOWSKI A., Proceedings of VIIth School on Biophysics of Membrane Transport, Wrocław, May, 1984.
- [134] SKARŻEWSKI J., MŁOCHOWSKI J., J. prakt. Chem., 327, 693 (1985).
- [135] HANSCH C. et al., J. Med. Chem., 16, 1207 (1973).
- [136] Houben-Weyl, "Methoden der Organische Chemie", vol. 3, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- [137] Houben-Weyl, "Methoden der Organische Chemie", vol. 7/3a, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- [138] KWART H., BRECHBIEL M.W., J. Org. Chem., 47, 461 (1982) i cytowane tamże.
- [139] FROMAEUS S., ÖSTMAN C.O., Acta Chem. Scand., 10, 320 (1956).
- [140] SKARŻEWSKI J., Tetrahedron, 40, 4997 (1984).
- [141] MINISCI F., CITTERIO A., GIORDANO C., Acc. Chem. Res., 16, 27 (1983).
- [142] SKARŻEWSKI J., MŁOCHOWSKI J., Patent PRL, Nr 135757 (17.01.1984).
- [143] NEGWER M., "Organisch-Chemische Arzneimittel und Ihre Synonyma", Akademie Verlag, Berlin 1978.
- [144] ANTONIONI I. et al., J. Med. Chem., 25, 730 (1982).
- [145] CASTELLO G., BRUSCHI E., GHELLI G., J. Chromatogr., 139, 195 (1977); MALIKOWSKA H. et al., Chem. Anal. (Warsaw), 28, 355 (1983).
- [146] HANNAN R.L., BARBER R.B., RAPOPORT H., J. Org. Chem., 44, 2153 (1979).
- [147] NOSAL A., SKARŻEWSKI J., Chromatographia, 20, 19 (1985).

PHASE TRANSFER AND MICELLAR CATALYSIS IN METAL-ION OXIDATIONS OF AROMATIC COMPOUNDS

Although metal-ion oxidations of the aromatic compounds are characterized by a remarkable selectivity, they are relatively seldom used in organic synthesis. A major drawback of their application is very large amount of the one-electron oxidant needed for transformation of an aromatic substrate. A homogeneous mode of the reaction prevents an easy regeneration of the oxidant and, additionally, produces much waste during working-up.

In order to cope with these difficulties, oxidation was carried out in the two-phase system. In this paper the study of catalytic effects which turn such reactions into the effective and useful ones is reported.

Metal-ion oxidations are promoted by an appropriate adjustment of the metal centre environment and this effect was used to facilitate the oxidation of the 1,4-dimethoxybenzene derivatives with the Ag^{2+} ions in the presence of 4-X-pyridine-2,6-dicarboxylic acids (X: H, Cl, COOH, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , NH_2 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). The best results were obtained when the non-substituted compound (X: H) was used.

A key problem to the metal-ion redox reaction with lipophilic aromatic substrate is to bring together both the reacting species, thus to bridge the gap of hydrophobic repulsions. In the first approach to this problem, various lipophilic complexones were designed and synthesized: 4,4'-dialkoxy-2,2'-bipyridine-1,1'-dioxides (4), lipophilic di- and tripodands (14 and 15), crown ethers (16), and their nitrogen analogs - corresponding polyamines (18, 19, 21, 22, 23). From the spectroscopic study (far IR and resonance Raman) of the metal complexes it has been found that the complexing properties of the 2,2'-bipyridine derivatives were not altered by the presence of the hydrophobic groups. Lipophilic complexone 4 extracted the Ce^{4+} -species into the organic phase. This ligand acted as a phase transfer catalyst in the two-phase oxidation of the 1,4-dimethoxybenzene derivatives and xylenes. The mild CAN oxidant formed in this way was useful for oxidation of the reactive toluene derivatives to benzylic nitrates.

In the second approach, a solubilization of the lipophilic substrate in micellar pseudophase was used to bring it to metal-ions in the aqueous phase. The same two-phase oxidation with CAN was accelerated by anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate, SDS) but inhibited by the cationic (ammonium salt) and nonionic (dipodand 14) ones. From the

product distribution study it was concluded that the catalytic action of SDS was due to the binding of aromatic compounds and the Ce^{4+} ions to the surface of the SDS micelles. The local concentration effect was mainly responsible for catalysis. The same conclusion was drawn from the study of the catalytic action of di- and trisulfates (26 and 27).

The developed micellar catalysis was applied in hydroxylation of benzene with the Hamilton system (Fe^{3+} - H_2O_2 - catechol).

The two-phase oxidation of the toluene derivatives with CAN was also catalyzed by SDS. A subsequent thermal rearrangement of the oxidation products offered a facile synthetic route to benzaldehydes. This procedure allowed a simple, electrochemical regeneration of the oxidant.

Micellar catalysis in the two-phase system was used for a practical synthesis of polycyclic quinones from the parent hydrocarbons. The two-phase oxidation of hydrocarbons was accomplished by using ammonium persulfate in the catalytic presence of cerium ammonium sulfate, silver nitrate, and SDS. In this new catalytic system, the Ce^{4+} -oxidant was regenerated in situ by ammonium persulfate in the presence of the Ag^+ ions. The reaction conditions and its scope were studied in detail. This method, after an appropriate amendment, was adopted as the technical preparation of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (menadione, Vit. K_3), a drug used for treatment of hypoprothrombinemia.

During this research, a gas chromatographic method was developed for the analysis of 1,4-naphthoquinones in the mixtures of their isomers and with the parent hydrocarbons. The best results were obtained when using 7.5% XE-60 on Chromosorb W at 180° . Quantitative determination was carried out with 1,4-naphthoquinone as the internal standard.

МЕЖФАЗОВЫЙ И МИЦЕЛЛЯРНЫЙ КАТАЛИЗ В ОКИСЛЕНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Ароматические углеводороды и их производные могут селективно окисляться одноэлектронными окислителями – ионами металлов. Эти реакции не протекают так быстро, как можно было бы ожидать на основе окислительно-восстановительных потенциалов реагентов. Процессу переноса электрона препятствует энергия реорганизации сольватной среды окислителя, а также барьер гидрофобных воздействий, препятствующих взаимной встрече реагентов.

Изменение окружающей среды иона окислителя, заключающееся в замещении в координационной сфере воды и малых анионов большими, поляризуемыми органическими лигандами, ускоряет перенос электрона. Примером наличия этого эффекта является катализ окисления производных 1,4-диметоксибензола ионами Ag^{+2} . Эта реакция была ускорена присутствием кислот 4- X -пиридин-2,6-дикарбоновых кислот (X:H , Cl , COOH , OH , OSn_3 , OS_2H_5 , NH_2 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), а наилучшим катализатором было незамещенное соединение (X:H).

Барьер гидрофобных воздействий, сепарирующий друг от друга реагенты, преодолевался до сих пор посредством использования полярного растворителя, общего для органического субстрата и солей окислителя. Этот способ значительно препятствовал регенерации применяемого в весьма больших количествах окислителя и очень ограничивал применение селективного одноэлектронного окисления в синтезе. Регенерация окислителя возможна, если окисление происходит в двухфазной системе, а простое разделение фаз после реакции позволяет выделить продукты.

Для преодоления барьера гидрофобных воздействий и проведения эффективной реакции в двухфазной системе была запрокирована структура и разработан синтез липофильных лигандов катализаторов. Были получены 1,1'-диокси-4,4'-диалкокси-2,2'-бипиридины (4), липофильные подданды (14, 15), коронные эфиры, а также их азотные аналоги – соответствующие полиамины (18, 19, 21, 22 и 23). Гидрофобная модификация структуры производных 2,2'-бипиридина, как это показали спектроскопические исследования (далёкая инфракрасная область спектра и резонансная раманова спектроскопия), не изменяла их комплексобразующих свойств, а также структуры образуемых комплексов. Липофильные лиганды 1 оказались катализатором фазового переноса, катализирующим двухфазное окисление более реактивных ароматических соединений ионами Ce^{4+} . На ос-

нове селективности каталитических эффектов было отмечено, что гидрофобные ионные пары, переносимые в органическую фазу являются окислителем с окислительно-восстановительным потенциалом ионов Ce^{4+} , пониженным по отношению к потенциалу в водном растворе. Так образованный мягкий реактив позволял преобразовывать производные толуолы в соответствующие нитраты бензила.

Для преодоления барьера гидрофобных воздействий был использован также мицеллярный катализ. Перенос, благодаря солюбилизации в мицеллярной псевдофазе органического субстрата в полярную среду, где находятся ионы окислителя, ускорял, соответственно с намерением, процесс окисления. Двухфазное окисление 1,4-диметокси-2,3,5,6-тетраметилбензола и ксилолов водным раствором нитрата цери-аммония ускорялось анионными мицеллами (сульфат додецилнатрия, СДН), а тормозился катионными (аммонийная соль) и неионными (липофильный поданд) мицеллами. На основе разложения продуктов, полученных в катализированной и некатализированной реакциях было установлено, что каталитическая реакция происходит на поверхности анионных мицелл, с которыми связаны ионы Ce^{4+} и ароматический субстрат (солюбилизация). Источником каталитических эффектов являлось главным образом местное увеличение концентрации обоих реагентов, а мицеллярный окислитель обладал довольно высоким окислительно-восстановительным потенциалом, что давало возможность эффективного катализирования окисления менее реактивных ароматических субстратов. Была также исследована каталитическая активность других анионных поверхностно-активных веществ: додекансульфоната натрия, а также специально запроектированных в качестве катализаторов сульфатов 2 и 3. Додекансульфонат натрия обладал более слабыми, чем СДН каталитическими свойствами, а сульфаты (26 и 27), несмотря на высокую плотность заряда на поверхности их мицелл, не были более эффективными, чем СДН. Так как мицеллярные свойства водного раствора 2 ($C_{mc} = 7,2 \cdot 10^{-3}$ М, исследуемая методом ^1H ГТ НМР локализация солюбилизированного толуола в гидрофильной области мицелл) были сходными со свойствами СДН, а несмотря на большую плотность отрицательного заряда мицелл, катализатор не был значительно эффективнее, то ускорение окисления было связано с концентрионным эффектом, а не с увеличением скорости переноса на поверхности мицелл.

Мицеллярный катализ дал возможность эффективного проведения окисления в двухфазных системах. Этот способ реализации процесса, благодаря легкой регенерации окислителя в наличии или после реакции, дал возможность расширения применения ионных реакций одноэлектронных окислителей в синтезе.

Открытые каталитические эффекты использованы в реакции гидроксирования бензола системой $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$ - пирокатехин. Использование

водного раствора СДН оказывало то же влияние на выход процесса, как описываемая в литературе гидрофобная модификация структуры пирокатехина.

Был разработан метод синтеза некоторых бензальдегидов, применяя катализированные СДН двухфазное окисление нитратом цери-аммония производных толуола, а затем термическую перегруппировку полученных продуктов. Эта процедура дала возможность простой электрохимической регенерации окислителя.

Ускоряемое мицеллами СДН двухфазное окисление ионами Ce^{4+} было применено также в качестве ключевого каталитического окисления ароматических би- и полициклических углеводородов в соответствующие хиноны. Был использован персульфат аммония в качестве стехиометрического окислителя, восстанавливающего в наличии ионы церия, применяемые в каталитическом количестве. Эта регенерация окислителя требовала использования ионов Ag^+ в качестве сокатализатора. Были подробно исследованы условия всего процесса, а также пределы его применения. Возможный, благодаря СДН, двухфазный характер процесса позволяет использовать его для практического синтеза хинонов. Применение этого метода для окисления 2-метилнафталина представляет собой предложение нового технического способа изготовления 2-метил-1,4-нафтохинона, известного противокровоточного лекарства.

Во время этих исследований был разработан простой аналитический метод, позволяющий определять 1,4-нафтохиноны в смесях их изомеров, а также по отношению к маточным углеводородам. Наилучшие результаты были получены, применяя в газовой хроматографии 7,5% ХЕ-60 на хромосборе в при 180°C , а повторяемая количественная процедура была получена, применения 2,4-нафтохинон в качестве внутреннего образца.

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU CHEMII ORGANICZNEJ I FIZYCZNEJ
(wydane w latach 1980—1986)

Nr 20, Monografie nr 6, B. Jakubowski, <i>Rozszerzalność termiczna kryształów molekularnych</i> , Wrocław 1980	20,—
Nr 21, Monografie nr 7, A. Sucharda-Sobczyk, <i>Spektroskopia w podczerwieni układów amidowych</i> , Wrocław 1980	75,—
Nr 22, Konferencje nr 7, <i>Regulation of Insect Development and Behaviour</i> , Wrocław 1981	268,—
Nr 23, Monografie nr 8, L. Achremowicz, <i>Synteza i przemiany metylo-β-nitropirydyn</i> , Wrocław 1981	120,—
Nr 24, Monografie nr 9, A. Olszowski, <i>Własności widmowe i luminescencyjne pseudoazulenów — pochodnych oksalenu</i> , Wrocław 1982	147,—
Nr 25, Monografie nr 10, M.N. Szostak, <i>Sprzężenia wibronowe w widmach oscylacyjnych a nieliniowe własności elektrooptyczne kryształów molekularnych</i> , Wrocław 1983	126,—
Nr 26, Monografie nr 11, M. Samoć, <i>Photogeneration and transport of charge carriers in crystals of organic photoconductors</i> , Wrocław 1984	87,—
Nr 27, Monografie nr 12, Cz. Wawrzeńczyk, <i>Analogi strukturalne hormonów juvenilnych owadów</i> , Wrocław 1985	120,—
Nr 28, Monografie nr 13, Z. Zboiński, <i>Defekty strukturalne jako centra lokalizacji ekscytonów trypletowych i nośników prądu w czystych kryształach antrecenu</i> , Wrocław 1985	65,—
Nr 29, Monografie nr 14, J. Oleksyszyn, <i>Amidoalkilowanie związków trójwartościowego fosforu</i> , Wrocław 1986	90,—

Cena zł 75,—

Subscription should be sent (at any time of the year) to:

„Ars Polona”

Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa
or OR PAN, 00-901 Warszawa, PKiN, POLAND

Bank account number: NBP, VIII OM Nr 1550-6-81574 Warszawa/Poland

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
ma stałe na składzie Księgarnia Wr 49
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
oraz Wojewódzka Księgarnia Techniczna
ul. Świdnicka 8, 50-067 Wrocław

ISSN 0324-9816