

Magdalena Markiton

## **Studies on the Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones to lactones with hydrogen peroxide**

Promotor: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Laktony są ważnymi związkami typu *specialty chemicals*, charakteryzującymi się szerokim spektrum zastosowań. Laktony wykorzystywane są jako dodatki smakowe i zapachowe, rozpuszczalniki, monomery, a także półprodukty do syntezy leków i herbicydów. Ze względu na ich użyteczne właściwości zapotrzebowania na te związki wciąż wzrasta. Na skalę przemysłową laktony mogą być otrzymywane na drodze reakcji utleniania Baeyera-Villigera (BV) cyklicznych ketonów. W standardowej procedurze jako czynnik utleniający wykorzystuje się nadtlenukwas, które są niestabilne, wrażliwe na wstrząsy i generują znaczne ilości odpadów. Dlatego też największy nacisk w aktualnie opracowywanych metodach utleniania BV kładzie się na zastosowanie nadtlenuku wodoru jako czynnika utleniającego, który uważany jest za bezpieczniejszą i przyjazną środowisku alternatywę do nadtlenukwasów. Niestety nadtlenek wodoru jest jednym z najsłabszych utleniaczy i wymaga zastosowania odpowiedniego katalizatora.

Celem badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej było opracowanie nowych metod utleniania BV cyklicznych ketonów do laktonów za pomocą nadtlenuku wodoru. Największym wyzwaniem było zaprojektowanie układów katalitycznych aktywnych w warunkach reakcji utleniania, w szczególności w środowisku reakcyjnym zawierającym wodę.

Wychodząc naprzeciw współczesnym wymaganiom stawianym procesom chemicznym opracowano pięć nowych metod syntezy laktonów. Metody te wykorzystywały następujące systemy katalityczne o charakterze kwasowym: chlorogalanowe (III) ciecze jonowe, triflan galu (III) immobilizowany na krzemionce oraz gal (III) wprowadzony w strukturę krzemionki, a także triflan cyny (III) immobilizowany na wielościennych nanorurkach węglowych. Ponadto opracowano również katalizator enzymatyczny w postaci lipazy B z *Candida antarctica* immobilizowanej na powierzchni wielościennych nanorurek węglowych (CALB-MWCNTs).

Kolejnym celem prac była ocena potencjału aplikacyjnego powyższych metod oraz znalezienie partnera przemysłowego zainteresowanego dalszym ich rozwojem.

Biorąc pod uwagę zalety, takie jak łagodne warunki reakcja, wysoka selektywność procesu czy dostępność komercyjna nośnika, metoda wykorzystująca CALB-MWCNTs wydawała się mieć największy potencjał przemysłowy. Potencjał ten został dostrzeżony także przez firmę Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy S.A. (GAZAP). Współpraca z GAZAP zaowocowała zdobyciem finansowania z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu sektorowego INNOCHEM. Celem projektu było opracowanie technologii otrzymywania  $\epsilon$ -kaprolaktonu z cykloheksanonu i nadtlenuku wodoru.  $\epsilon$ -Kaprolakton jest jednym z najważniejszych laktonów, wykorzystywanym głównie jako monomer do otrzymywania nowoczesnego, biodegradowalnego polimeru – poli( $\epsilon$ -kaprolaktonu). W rezultacie badań realizowanych w projekcie INNOCHEM opracowano nową metodę chemoenzymatycznego utleniania BV z zastosowaniem komercyjnie dostępnego wodnego roztworu lipazy. Zaletą metody była emulsyjna postać mieszaniny reakcyjnej, która ułatwiała transport masy i pozwalała uzyskać wyższe wydajności laktonu w krótszym czasie reakcji w porównaniu do typowych układów dwufazowych. Obecnie prowadzone są prace związane z projektowaniem i budową instalacji pilotowej wyposażonej w 100-litrowy reaktor utleniania. Uruchomienie instalacji zlokalizowanej na terenie GAZAP planowane jest na koniec 2018 roku.