

WIKTOR KASPRZYK, MATEUSZ GALICA, SZCZEPAN BEDNARZ,
DARIUSZ BOGDAŁ*

ZASTOSOWANIE POLIOKSOMETALANU
 $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ZnW}_9\text{O}_{34}]_2$
JAKO KATALIZATORA REAKCJI UTLENIANIA ALKOHOLI
W POLU PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO

APPLICATION OF $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ZnW}_9\text{O}_{34}]_2$
POLYOXOMETALATE AS A CATALYST IN OXIDATION
OF ALCOHOLS UNDER MICROWAVE IRRADIATION

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki reakcji utleniania alkoholi katalizowanych przez $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ZnW}_9\text{O}_{34}]_2$ (ZnPOM). Reakcje te przeprowadzono w mikrofalowym reaktorze ciśnieniowym stosując acetonitryl jako rozpuszczalnik oraz 30% nadtlenek wodoru jako utleniacz. Z przeprowadzonych badań wynika, że alkohole I-rzędowe utleniają się do odpowiednich kwasów, alkohole II-rzędowe do ketonów, w przypadku dioli okazało się, że II-rzędowe grupy –OH utleniają się w pierwszej kolejności.

Słowa kluczowe: polioksometalany, utlenianie, promieniowanie mikrofalowe, nadtlenek wodoru

Abstract

In this paper the results of oxidation of alcohols under microwave irradiation using $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ZnW}_9\text{O}_{34}]_2$ (ZnPOM) as a catalyst was shown. These reactions were conducted in microwave high-pressure reactor using acetonitrile as organic solvent and 30% hydrogen peroxide as oxidant. Under reaction conditions primary alcohols were oxidized to appropriate acids, secondary alcohols were oxidized to ketones. In case of diols it was found that secondary –OH groups were oxidized in the first instance.

Keywords: polyoxometalates, oxidation, microwave irradiation, hydrogen peroxide

* Mgr inż. Wiktor Kasprzyk, mgr inż. Mateusz Galica, dr Szczepan Bednarz, prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał, Katedra Biotechnologii i Materiałów Odnawialnych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Pomimo licznych restrykcji związanych z ochroną środowiska wiele procesów syntezy substancji organicznych wciąż prowadzonych jest z wykorzystaniem klasycznych stechiometrycznych metod produkcji, co niejednokrotnie wiąże się z powstawaniem znaczących ilości odpadów, których dalsze przetwarzanie i/lub neutralizacja przekłada się na obniżenie ekonomiki całego procesu. W związku z powyższym trendy w współczesnej syntezie organicznej zmierzają do wykorzystywania obojętnych dla środowiska, wysoce selektywnych, efektywnych i relatywnie tanich donorów tlenu, takich jak nadtlenek wodoru czy wodoro-nadtlenek tert-butylu [1, 2]. Jednak ze względu na względnie małą reaktywność tych utlenia-czy wobec substratów organicznych wymagają one stosowania odpowiednich katalizatorów aktywiających.

W ostatnich latach zainteresowanie wielu badaczy skupiło się na polioksometalanach; anionowych klastarach tlenowych zbudowanych z atomów wolframu, wanadu, niobu, tanta-lu bądź molibdenu, a ściślej rzecz biorąc na pochodnych tych klastarów podstawionych ligandami metali przejściowych. Związki te okazały się obiecującymi katalizatorami selektywnego utleniania substratów organicznych przy użyciu różnorodnych donorów tlenu w tym także nadtlenku wodoru [3]. Jedne z pierwszych reakcji utleniania katalizowanych przez polioksometalany zostały przeprowadzone przez Ishiiego, który w swoich pracach z lat 1984–1995 opisał on katalityczne właściwości fosforowolframianu $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ w reakcjach utleniania alkenów, alkoholi, dioli, alkinów, amin oraz sulfidów [4]. W tym samym czasie inni badacze udowodnili, że aktywna katalitycznie w tych układach jest forma nadtlenkowa fosforowolframianu $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ [5]. Forma ta została wcześniej otrzymana i opisana przez Venturello i wsp. [6], dlatego też związki te nazywane są często układami Ventu-rello-Ishii. Ponadto wiele różnych układów polioksometalanów zostało już przebadanych pod kątem wykorzystania jako katalizatorów reakcji utleniania, jak np. układ Prandiego; $\{[WO(O_2)_2]_2O\}^{2-}$. Stosunkowo duża aktywność katalityczna powyższych układów jest zwią-zana z powstawaniem kwasu solnego podczas ich syntezy, co znacząco zwiększa aktywność takich układów natomiast po izolacji oraz neutralizacji ich aktywność maleje [7]. Wpływ kwasowego charakteru układu katalizującego na jego aktywność widoczny jest także na przykładzie układu Noyoriego, w którym zależnie od źródła atomów wolframu (Na_2WO_4 lub H_2WO_4) podczas syntezy katalizatora otrzymuje się układy o znacząco różnej aktywności [7]. Na uwagę zasługuje także stosunkowo nowa grupa polifluorooksometalanów, a szczególnie $[Ni(H_2O)NaH_2W_{17}O_{55}F_6]^{9-}$ o strukturze Wellsa-Dawsona, który także okazał się względnie aktywnym katalizatorem epoksydacji alkenów i alkoholi allilowych [8]. Jednak jak do tej pory najaktywniejszymi katalizatorami spośród polioksometalanów są $[WZn_3(H_2O)_2]$ $[ZnW_9O_{34}]_2^{12-}$ o strukturze „kanapkowej” [9, 10]. Z ich wykorzystaniem przeprowadza się reakcje utleniania alkoholi I- i II-rzędowych, cyklicznych i alifatycznych, dioli, cyklicznych amin trzecirzędowych, pochodnych aniliny, a także epoksydacje alkenów i alkoholi allilo-wych w nadtlenku wodoru przy czym osiągnęte wydajności i selektywności są relatywnie wysokie [11, 12]. Ponadto wysoka aktywność katalityczna tych polioksometalanów jest zachowana na tym samym poziomie niezależnie od tego czy katalizator był przygotowany *in situ* czy też izolowany ponieważ kwas azotowy używany podczas syntezy jest całkowicie neutralizowany [13]. Kolejną zaletą stosowania tego typu polioksometalanów w reakcjach utleniania jest to, że katalizator ten nie ulega rozkładowi podczas reakcji utleniania, a jego

aktywność katalityczna nie zmienia się nawet po szeregu reakcji. Co więcej, związek ten jest rozpuszczalny w wodzie, co znacznie upraszcza jego wydzielenie z mieszaniny reakcyjnej, przyczyniając się w ten sposób do zwiększenia ekonomiki całego procesu [7].

Niniejszy artykuł przedstawia alternatywny sposób prowadzenia reakcji utleniania związków organicznych z użyciem polioksometalanu $[WZn_3(H_2O)_2][ZnW_9O_{34}]^{12-}$ oraz nadtlenu wodoru jako utleniacza. Reakcje te prowadzono w polu promieniowania mikrofalowego co miało na celu skrócenie czasu reakcji.

2. Eksperyment

2.1. Materiały

Do badań użyto odczynników firmy Sigma-Aldrich: wolframian sodu dwuwodny, azotan cynku sześciowodny, alkohol benzylowy, cykloheksanol, 2-metylocykloheksanol, fenyloetanol, 1-oktanol, 2-oktanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 2-etylo-1,3-heksanodiol, 2,5-heksanodiol, 8-hydroksychinolina, 1,2-cykloheksanodiol, 1,4-cykloheksanodiol, fenylo-1,2-etanodiol, cyklookten, cyklododeken, 1-deken, 1-dodeken oraz pochodzących z firmy POCH S.A.: kwas azotowy (V) stężony, siarczan magnezu bezwodny, dichloroetan, acetonitryl, nadtlenek wodoru 30%.

2.2. Metody

Syntezę katalizatora prowadzono zgodnie z preparatyką stosowaną w pracach innych badaczy [14]; reakcje prowadzono w trójściennej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, pompę infuzyjną oraz termometr oraz mieszadło magnetyczne, kolbę z mieszaniną reakcyjną ustawiono na łaźni olejowej. Najpierw rozpuszczono 16,5 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (50 mmoli) w 45 ml wody destylowanej w temperaturze 85°C, dodano 3,3ml stęż. HNO_3 (48 mmoli) po czym podniesiono temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 95°C. Następnie przy intensywnym mieszaniu wdroplono roztwór azotanu cynku [3,91 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (13 mmoli) w 15 ml wody destylowanej] za pomocą pompy infuzyjnej. Wkraplanie prowadzono przez około 4 godziny w ten sposób, by roztwór pozostawał klarowny do samego końca. Następnie roztwór schłodzono do około 50°C i w tej temperaturze pozostawiono do krystalizacji. Tak otrzymane kryształy ZnPOM pozostawiono do charakterystyki oraz dalszych badań. Otrzymany produkt charakteryzowano za pomocą spektrofotometru FT-IR BIORAD FTS-165 oraz spektrofotometru UV-VIS T80+ firmy PG Instruments Ltd.

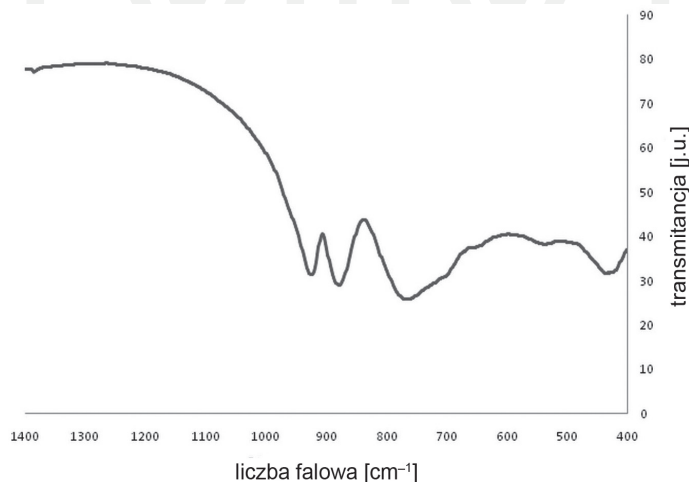
Reakcje utleniania

Substrat, nadtlenek wodoru oraz ZnPOM zmieszano w stosunku molowym 1:3:0,004, tak by objętość tej mieszaniny była równa 6 ml, po czym dodano 9 ml acetonitrylu. Mieszaninę reakcyjną przeniesiono w naczyniu teflonowym do mikrofalowego reaktora ciśnieniowego (MAGNUM II firmy ERTEC). Reakcje utleniania prowadzono w temperaturze 130° pod ciśnieniem 3 bar przez 15 minut. Po zakończeniu reakcji mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej, po czym dodano 3 ml dichloroetanu w celu ekstrakcji fazy organicznej. Do identyfikacji produktów reakcji zastosowano chromatograf gazowy Agilent 6850 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). W przypadku badania możliwości wielokrotnego

użycia katalizatora po ekstrakcji dichloetanem faza organiczna była usuwana z układu dwufazowego, a następnie faza wodna była całkowicie odparowywana, pozostawiając w naczyniu reakcyjnym jedynie kryształy ZnPOMu. Następnie do tego naczynia dodawano kolejną porcję nadtlenu wodoru, substratu oraz acetonitrylu w takich samych ilościach jak przy pierwszej szarży, po czym ponownie prowadzono reakcję utleniania w mikrofalowym reaktorze ciśnieniowym. Przeprowadzono cztery powtórzenia na tej samej próbce katalizatora.

3. Dyskusja wyników i wnioski

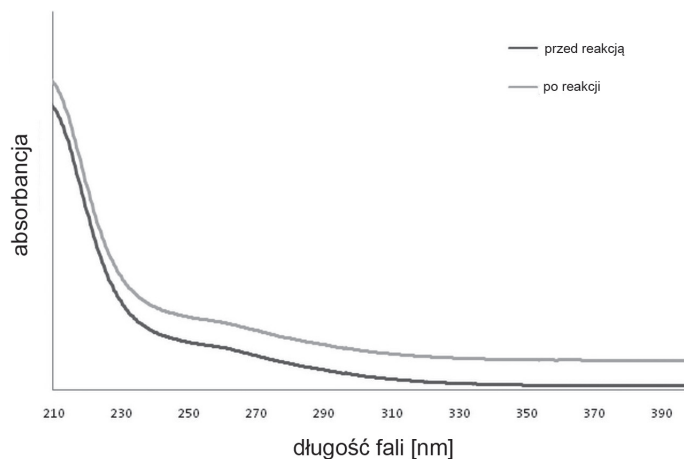
Na rys. 1 przedstawiono widmo FT-IR dla próbki otrzymanego ZnPOMu. Na widmie tym można zauważyć trzy pasma charakterystyczne otrzymanego produktu, tj. przy 925 cm^{-1} pochodzące od grupy W=O, 879 cm^{-1} oraz 767 cm^{-1} pochodzące od ugrupowania W–O–W. Pasma te zgadzają się z danymi literaturowymi [15]. W widmie UV otrzymanego ZnPOMu widać charakterystyczne pasmo przy $\sim 260\text{ nm}$ (rys. 2) związane z transferem elektronów $W \rightarrow O$ [15]. Pasma te widoczne jest zarówno w przypadku „świeżego” ZnPOMu, jak i w przypadku ZnPOMu wydzielonego z mieszaniny reakcyjnej po reakcji utleniania, co świadczy o zachowaniu integralności struktury użytego katalizatora.



Rys. 1. Widmo FT-IR ZnPOM

Fig. 1. FT-IR spectrum of ZnPOM

Wyniki reakcji utleniania przeprowadzonych z użyciem otrzymanego ZnPOMu jako katalizatora przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że I-rzędowe alkohole alifatyczne w warunkach reakcji utleniają się głównie do odpowiednich kwasów karboksylowych, natomiast taka zależność nie występuje w przypadku alkoholu benzyłowego. Metoda okazała się wysoce efektywna w przypadku alkoholi II-rzędowych, gdyż alkohole zarówno alifatyczne, jak i cykliczne zostały utlenione



Rys. 2. Widmo UV/VIS ZnPOM przed i po reakcji utleniania

Fig. 2. UV/VIS spectrum of ZnPOM before and after oxidation reaction

Tabela 1

Utlenianie alkoholi za pomocą ZnPOM. Stosunek molowy substrat: H_2O_2 :ZnPOM 1:3:0,004. Reakcja prowadzona w mikrofalowym reaktorze ciśnieniowym w temperaturze $130^\circ C$ pod ciśnieniem 3 bar przez 15 minut jako rozpuszczalnik zastosowano acetonitryl

Substrat	Wydajność [%]	Selektywność [%]
alkohol benzytowy	~100	benzaldehyd 60 kwas benzoesowy 40
fenyloetanol	~100	acetofenon 100
cykloheksanol	~100	cykloheksanon 100
2-metylocykloheksanol	~100	2-metylocykloheksanon 100
1-pentanol	87	pentanal 9 kwas pentanowy 91
1-oktanol	85	oktanal 12 kwas oktanowy 88
2-pentanol	~100	2-pentanon 100
2-oktanol	~100	2-oktanon 100
2,5-heksanodiol	~100	2,5-hekadiol 98
2-etylo-1,3-heksanodiol	~100	2-etylo-3-okso-1-heksanol 80
1,2-cykloheksanodiol	~100	kwas adypinowy 45 1,2-cykloheksanodion 35
1,4-cykloheksanodiol	~100	1,4-cykloheksanodion 70 1-okso-4-cykloheksanol 30
Fenylo-1,2-etanodiol	~100	kwas benzoesowy 62 benzaldehyd 16 fenylo-1-okso-2-etanol 22

do odpowiednich ketonów z wydajnością około 100% i równie wysoką selektywnością. Ponadto diol o dwóch II-rzędowych grupach hydroksylowych również uległ pełnej konwersji do odpowiedniego diketonu. W przypadku diolu, w którym występują I- i II-rzędowe grupy hydroksylowe, obserwuje się znacznie większą konwersję grup II-rzędowych co świadczy o chemoselektywności tej reakcji. W przypadku cyklicznych dioli, w których grupy hydroksylowe znajdują się przy sąsiadujących węglach w warunkach reakcji, obserwuje się pękanie łańcucha węglowego i utworzenie odpowiednich kwasów i aldehydów liniowych bądź cyklicznych, w reakcjach tych otrzymuje się także α -hydroksy ketony (np. fenylo-1-okso-2-etanol) jako półprodukt reakcji utleniania. Przeprowadzono także próby utleniania wybranych substratów bez dodatku ZnPOMu, lecz osiągnięte wydajności w warunkach prowadzenia reakcji nie przekroczyły 5%, a w przypadku warunków konwencjonalnych prowadzenia tych reakcji w zależności od substratu podobne wydajności osiągnano po 1–5 godzinach.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki utleniania 2-pentanolu z użyciem tej samej próbki ZnPOM, wyniki te pozwalają stwierdzić, że wydajność reakcji nie ulega znaczącym zmianom w miarę powtarzania reakcji, co więcej selektywność tych reakcji także nie ulega zmianie. Prawdopodobnie ZnPOM nie ulega rozkładowi w warunkach prowadzenia reakcji dzięki czemu jego wysoka aktywność katalityczna zostaje zachowana nawet przez kilka cykli.

Tabela 2

Wielokrotne utlenianie 2-pentanolu przy użyciu tej samej próbki ZnPOM, stosunek molowy 2-pentanol:H₂O₂:ZnPOM 1:3:0,004, temperatura 130°C, ciśnienie 3 bar, czas 15 minut

	Wydajność [%]	Selektywność [%]
Pierwsze utlenianie	~100	100
Drugie utlenianie	97	100
Trzecie utlenianie	~100	100
Czwarte utlenianie	98	100

4. Wnioski

Z przedstawionych wyników można wnioskować, że metoda mikrofalowa prowadzenia reakcji utleniania z wykorzystaniem ZnPOMu jako katalizatora prowadzi do otrzymania wysokich stopni konwersji substratów przy relatywnie wysokiej selektywności i krótkim czasie trwania reakcji utleniania. Co więcej, katalizator nie ulega rozkładowi w warunkach prowadzenia reakcji i można go w stosunkowo łatwy sposób wydzielić z mieszaniny reakcyjnej, przez co staje się bardzo atrakcyjny z punktu widzenia ekonomiki procesu.

Literatura

- [1] Klenk H., Götz P.H., Siegmeier R., Mayr W., *Peroxy Compounds*, Organic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [2] Franz G., Sheldon R.A., *Oxidation*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [3] Hill C.L., Prosser-McCarthy C.M., *Coord. Chem. Rev.*, 1995, 143, 407-455.
- [4] Matoba Y., Ishii Y., Ogawa M., *Synth. Commun.*, 1984, 14, 865.
- [5] Csanyi L.J., Jaky K., *J. Mol. Catal.*, 1990, 61, 75.
- [6] Venturello C., D'Aloiso R., Bart J.C., Ricci M., *J. Mol. Catal.*, 1985, 32, 107.
- [7] Witte P., Alsters P., *Org. Process Res. Dev.*, 2004, 8, 524-531.
- [8] Ben-Daniel R., Khenkin A.M., Neumann R., *Chem. Eur. J.*, 2000, 6, 3722.
- [9] Neumann R., Gara M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 5509-5510.
- [10] Bösing M., Nöh A., Loose I., Krebs B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 7252-7259.
- [11] Adam W., Alsters P.L., Neumann R., Saha-Müller C.R., Sloboda-Rozner D., Zhang R., *Synlett*, 2002, 12, 2011-2014.
- [12] Adam W., Alsters P.L., Neumann R., Saha-Müller C.R., Sloboda-Rozner D., Zhang R., *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 1721-1728.
- [13] Sloboda-Rozner D., Witte P., Alsters P.L., Neumann R., *Adv. Synth. Catal.*, 2004, 346, 339-345.
- [14] Tourné C.M., Tourné G.F., Zonnevijlle F., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 143-151.
- [15] Sankar M., Tarte N.H., Manikandan P., *Applied Catalysis A: General*, 2004, 276, 217-222.

