RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **210887** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **389527**

(22) Data zgłoszenia: **10.11.2009**

(51) Int.Cl.
C07C 45/36 (2006.01)
C07C 47/228 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania aldehydów z pierwszorzędowych alkoholi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.05.2011 BUP 11/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.03.2012 WUP 03/12

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
STEFAN BAJ, Gliwice, PL
ANNA CHROBOK, Gliwice, PL
ANDRZEJ JARZĘBSKI, Zabrze, PL
WOJCIECH PUDŁO, Chorzów, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 210887 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aldehydów z pierwszorzędowych alkoholi o budowie ogólnej R^1CH_2OH gdzie R^1 oznacza alkil lub arylalkil; np.: alkohol benzylowy, alkohol 4-nitrobenzylowy, alkohol 3-metoksybenzylowy lub geraniol w reakcji ich selektywnego utleniania tlenem cząsteczkowym wobec rodnika 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylowego (TEMPO) oraz heterogenicznego katalizatora.

Reakcja utleniania alkoholi do aldehydów znajduje szerokie zastosowanie w syntezie organicznej. Znane są tradycyjne układy, w których można stosować do tej reakcji stechiometryczne ilości następujących czynników utleniających takich jak.: $KMnO_4$, MnO_3, CrO_3. Zastosowanie takich utleniaczy wiąże się z wysokimi kosztami i dużymi ilościami kłopotliwych do utylizacji odpadów. Powszechnie uważa się, że najbardziej opłacalna jest metoda utleniania alkoholi tlenem cząsteczkowym, wobec różnych soli metali przejściowych np. kobaltu, miedzi, molibdenu czy niklu. Ponadto w reakcji wykorzystuje się inicjator wolnorodnikowy np. rodnik TEMPO. Proces ten może być prowadzony zarówno w układzie homogenicznym jak i heterogenicznym. Jeden z wariantów umożliwiających homogenizację układu zakłada wykorzystanie wybranych cieczy jonowych, jako rozpuszczalników. W takim rozwiązaniu katalizator reakcji, chlorek miedzi I lub II, wraz z TEMPO i substratem są rozpuszczone w cieczy jonowej. Z punktu widzenia technicznego, interesującym zagadnieniem wydaje się wprowadzenie do niniejszej reakcji stałego heterogenicznego katalizatora, który mógłby być w prosty sposób wydzielany z mieszaniny poreakcyjnej oraz wielokrotnie zawracany do procesu.

Znane są stałe katalizatory, które powstały w wyniku fizycznego osadzania fazy ciekłej na stałym nośniku (SiO_2), w której można rozpuścić homogeniczny katalizator. Jako fazę ciekłą stosuje się np. glikol polietylenowy, wodę lub ciecze jonowe. Zastosowanie takich katalizatorów w syntezie organicznej pozwala na połączenie zalet obydwu układów: homogenicznego i heterogenicznego. Reakcja przebiega w filmie cieczy jonowej osadzonej na nośniku SiO_2 a po reakcji katalizator łatwo oddzielić z układu poprzez prostą filtrację. Katalizatory tego typu zostały zastosowane do reakcji np. hydroformylowania czy redukcyjnego aminowania.

Sposób według wynalazku polega na tym, że katalizatorem jest $CuCl_2/[Y]^+[X]^-_{SiO2}$, który uzyskuje się poprzez rozpuszczenie $CuCl_2$ w cienkim filmie cieczy jonowej o budowie $/[Y]^+[X]^-$ (wzór 1), która zastała naniesiona w sposób fizyczny na stały nośnik SiO_2, oraz zastosowany do reakcji otrzymywania aldehydów w reakcji utleniania tlenem cząsteczkowym pierwszorzędowych alkoholi katalizowanej przez TEMPO.

Ciecze jonowe to sole zawierające w swej strukturze kation organiczny i anion, najczęściej nieorganiczny, posiadające temperatury topnienia poniżej 100°C. Są one wykorzystywane, jako nowe, ekologiczne rozpuszczalniki w syntezie organicznej.

Do roztworu alkoholu w heksanie wprowadza się katalizator $CuCl_2/[Y]^+[X]^-_{SiO2}$ oraz TEMPO korzystnie w stosunku molowym 1: 0.05: 0.1. Następnie układ reakcyjny miesza się w atmosferze tlenu pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 65°C przez 7-14 godzin. W tych warunkach następuje reakcja utleniania alkoholu do odpowiedniego aldehydu. Po odfiltrowaniu katalizatora i zatężeniu warstwy organicznej otrzymuje się odpowiednie aldehydy z wysokimi wydajnościami 80-95%. Po wielokrotnym przemyciu katalizatora eterem dietylowym oraz osuszeniu może on być użyty ponownie.

Sposób według wynalazku stwarza nowe możliwości syntezy aldehydów wobec stałego katalizatora, który w łatwy sposób, poprzez prostą filtrację, może być oddzielony ze środowiska reakcji. Dodatkowo, jeżeli alkohol jest substancją ciekłą nie ma konieczności stosowania dodatkowych rozpuszczalników w reakcji. Czynniki te powodują, że reakcja ta jest przyjazna dla środowiska.

P r z y k ł a d 1.

Metoda syntezy katalizatora $CuCl_2/[bmim]^+[OSO_3Oc]^-_{SiO2}$: w 10 ml 1M HNO_3 rozpuszcza 9 ml tetraetoxysilanu. Po utworzeniu mieszaniny homogenicznej dodaje się 2 g oktylosiarczanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego a następnie całość miesza się w temperaturze pokojowej przez 5 minut. Następnie roztwór poddaje się żelowaniu w temperaturze 40°C, starzeniu przez 10 dni w 40°C i suszeniu przez 4 dni w 60°C. Po odparowaniu rozpuszczalnika powstają białe monolity, które następnie uciera się w moździerzu. Następnie do tak utworzonego nośnika dodaje się dodatkową warstwę cieczy jonowej poprzez zmieszanie 2.00 g nośnika z 1.33 g oktylosiarczanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego w 60 ml metanolu wraz z 0.08 g $CuCl_2$. Po dwóch godzinach mieszania metanol należy odparować na wyparce rotacyjnej a nowo utworzony stały katalizator osuszyć pod próżnią przez 1 dzień w temperaturze 70°C.

P r z y k ł a d 2.

Metoda syntezy benzaldehydu: Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml wprowadza się alkohol (1 mmol), katalizator $CuCl_2/[bmim]^+[OSO_3Oc]^-_{SiO2}$ (0.1 g) oraz TEMPO (0.1 mmol). Następnie układ reakcyjny miesza się przy pomocy mieszadła magnetycznego w atmosferze tlenu pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 65°C przez 7 godzin. Następnie, po odfiltrowaniu katalizatora i dokładnym przemyciu go eterem dietylowym, warstwę eterową przesącza się przez krótkie złoże tlenku krzemu w celu usunięcia TEMPO. Po zatężeniu warstwy eterowej otrzymuje się benzaldehyd z wysoką wydajnością 95%. Po osuszeniu pod próżnią katalizator może być użyty ponownie.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania aldehydów z pierwszorzędowych alkoholi o budowie ogólnej R^1CH_2OH gdzie R^1 oznacza alkil lub arylalkil; w reakcji utleniania tlenem cząsteczkowym wobec rodnika 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylowego (TEMPO) oraz heterogenicznego katalizatora, **znamienny tym**, że katalizatorem jest $CuCl_2/[Y]^+[X]^-_{SiO2}$, który uzyskuje się poprzez rozpuszczenie $CuCl_2$ w cienkim filmie cieczy jonowej o budowie $[Y]^+[X]^-$ (wzór 1), która została naniesiona w sposób fizyczny na stały nośnik SiO_2 a proces prowadzi się w temp. 65°C przez 7h.

Wzór 1

$[Y]^+[X]^-$

Gdzie: $[Y]^+$ to kation dialkiloimidazoliowy, alkil to metyl, butyl, lub heksyl;
lub alkilopirydyniowy, alkil to metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl lub heksyl
lub trialkiloamoniowy, alkil to metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl lub heksyl
$[X]^-$ to anion alkilosiarczanowy, alkil to metyl, etyl lub oktyl
np. $[bmin]^+[OSO_3Oc]^-$ oktylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)