

УДК 544.03; 544.4

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.032>

Каталітичне окиснення ароматичних альдегідів на Se-модифікованих мікрогелях

Анастасія С. Павлюк, Володимир В. Івасів, Роман В. Небесний

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79013, Україна, e-mail: anastasiia.s.pavliuk@lpnu.ua

Мета роботи полягає в дослідженні каталітичної активності Se-модифікованих мікрогелів у процесах гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів. В ході досліджень випробувано гетерофазні системи з об'ємним співвідношенням органічний розчинник : вода = 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1. Досліджено залежність виходу бензойної кислоти від температури реакції в інтервалі від 20 °С до 60 °С. Встановлено, що синтезовані селен-модифіковані мікрогелеві каталізатори з 3D полімерною структурою дозволяють забезпечити вихід бензойної кислоти 87.0 % (при селективності 89.4 %) в процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню при співвідношенні бензол : вода = 1 : 1 та температурі реакції 50 °С. Досліджено процеси каталітичного окиснення низки ароматичних альдегідів: бензальдегід, коричний альдегід, анісовий альдегід, вератровий альдегід у двофазній системі органічний розчинник/вода. В результаті окиснення ароматичних альдегідів отримано цінні продукти фармацевтичної та косметичної промисловості, зокрема ароматичні кислоти, мехінол, гідрокумарин та 3,4-диметоксифенол. Синтезовані Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють забезпечити м'які умови процесу, високі показники виходу і селективності, що дозволяє підвищити ефективність процесу, зменшити вплив на довкілля, а також підвищити якість кінцевого продукту.

Ключові слова: каталіз, процеси окиснення, гетерофазні системи, ароматичні альдегіди, мікрогелеві каталізатори

Вступ

Процеси окиснення відіграють ключову роль як у багатотонній хімічній промисловості, так і у виробництві високочистих продуктів фармацевтичної та харчової галузі [1]. Низка важливих хімічних речовин отримується шляхом окиснення органічних сполук, зокрема такі ароматичні альдегіди як бензойний, коричний, анісовий та вератровий альдегіди використовують як вихідні сполуки для синтезу ароматичних кислот, спиртів, фармацевтичних препаратів, ароматизаторів і барвників. Окиснення також застосовується у виробництві адипінової кислоти, капролактаму, фенолу та терефталевої кислоти, які є основою для виробництва пластмас, волокон і плівок. Ці процеси забезпечують отримання сировини для створення широкого спектра кінцевих продуктів, від будівельних матеріалів до лікарських препаратів, що є критичним для багатьох галузей економіки [2,3].

Однак, на сьогодні в промисловості часто застосовують окисники (дихромат/сульфатна кислота, оксиди хрому, перманганат, оксиди осмію або хлору та важкі метали), використання яких спричиняє утворення великої кількості токсичних відходів, що має негативний екологічний вплив [4, 5]. Крім того, реакції окиснення в більшості випадків проводять за високих температур та, відповідно, з низькою селективністю цільового продукту, що створює труднощі у відділенні цільового продукту та, в результаті, зниження ефективності виробництва в цілому. Оскільки продукти тонкої хімії вирізняються термічною нестабільністю, більшість складних структурних реакцій необхідно проводитись в рідкій фазі за середніх температур, що вимагає використання спеціальних каталізаторів з високою активністю, хемо-, регіо- та стереоселективністю за м'яких

умов реакції. Основні завдання вдосконалення процесів окиснення сфокусовані на розробці нових типів каталізаторів, використанні екологічно безпечних окисників, таких як пероксид водню, та проведенні реакції в м'яких умовах з мінімальною кількістю побічних продуктів.

Гетерогенний каталіз може відігравати ключову роль у розробці екологічно чистих процесів хімічних реакцій у нафтовій та хімічній промисловості [6-8]. На сьогодні гетерогенні каталізатори використовуються частіше через численні переваги над гомогенними каталізаторами, такі як легкість розділення, регенерація та повторне використання. З іншого боку, гомогенні каталізатори забезпечують вищу доступність до каталітичних центрів і високу селективність продукту [9]. Альтернативним підходом для полегшення розділення та очищення продуктів є проведення реакції у двофазному середовищі («вода-олія»), коли вихідні реагенти знаходяться в одній фазі, а продукти – в іншій. Оскільки органічні речовини, що використовуються як вихідні матеріали, не розчиняються у воді, для інтенсифікації цього типу реакцій часто використовуються поверхнево-активні речовини. Проте недоліком цього підходу є проблема розділення поверхнево-активної речовини з продуктом і каталізатором, а також можливість її повторного використання для наступного циклу реакції [10-12].

Отже, важливим науковим і технічним завданням є розробка нового типу каталізатора, який міг би поєднати переваги гетерогенних і гомогенних каталізаторів. Зокрема, на сьогодні було зроблено кілька спроб функціоналізувати вуглецеві нанотрубки каталітично активними ділянками, такими як наночастинки Pt, Ru та Pd [13, 14]. Однак, незважаючи на те, що ці каталізатори демонструють обнадійливі результати, їх каталітичні характеристики залишаються незадовільними: конверсія, селективність і вихід продуктів реакції низькі. Серед недоліків таких каталітичних систем можна виділити їх низьку стабільність, зниження каталітичної активності після кількох циклів і складність регенерації без втрати ефективності.

Високі перспективи використання мають так звані мікрогелеві каталізатори. Мікрогелі є унікальними системами, що відрізняються від звичайних колоїдів, таких як жорсткі наночастинки, гнучкі макромолекули, міцели або везикули. Відкрита структура мікрогелів створює можливість для поглинання і вивільнення активних речовин, а також сприяє вибірковій інтеграції функціональних елементів, таких як реакційні групи, заряди або маркери, через постмодифікацію. Їх унікальна здатність зберігати колоїдну стабільність і набухати як у воді, так і в органічних розчинниках дозволяє використовувати різні хімічні речовини для модифікації мікрогелів. Здатність мікрогелів змінювати свою форму та об'єм у відповідь на зовнішні фактори, такі як температура, іонна сила, склад, рН, електрохімічні стимули, тиск чи світло, дозволяє гнучко та оборотно налаштовувати їх фізико-хімічні властивості [17, 18]. Завдяки своїй чутливості до різних стимулів, мікрогелі можуть, наприклад, регулювати стабільність емульсій, що є важливим в контексті гетерофазних систем. Раніше ми повідомляли про синтез і характеристику селен-модифікованих мікрогелів з 3D полімерною мережевою структурою мікрогелів PVCL (полі(N-вінілкапролактама)) з ензимоподібною активністю в процесі гомогенного окиснення акролеїну перекисом водню. В результаті ми отримали акрилову кислоту та метилакрилат з високим виходом і селективністю [19]. У даній роботі ми демонструємо каталітичну активність селен-модифікованих мікрогелів у процесах окиснення ароматичних альдегідів в двофазній системі органічний розчинник/вода для виробництва цінних продуктів фармацевтичної та харчової промисловості.

Експеримент

Матеріали та методи

У нашій попередній роботі ми повідомляли про синтез мікрогелю на основі полі-N-вінілкапролактаму (ПВХЛ) зі звичайним зшивачем N,N'-метилєнбіс(акриламід) (BIS), 1.5 % моль, та диселєнідним зшивачем, 2 % моль, що містить диселєнідні функціональні групи (Se2.0). Активація такої каталітичної системи відбувалася пероксидом водню та супроводжувалася розривом Se-Se селєнового зшивача з утворенням відповідних каталітично активних груп [20]. Процес супроводжувався певною зміною морфології каталізатора (мікрогелю). При подальшому вдосконаленні Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів було синтезовано ізоселєназольний мікрогелевий каталізатор (iSe), на основі полі(N-ізопропілакриламід) (pNIPAm) та ізоселєназольного мономеру з зшивачами BIS та α -аміно-3-гідрокси-5-метил-4-ізоксазолпропіоновою кислотою (AMPA). Вміст Se аналогічний як і в попередніх каталізаторах.

Як реагенти використовували ароматичні альдегіди: бензальдегід, коричний альдегід, анісовий альдегід, вератровий альдегід (99.9 % ч.д.а.), Across; пероксид водню (60 % ч.д.а.), Across. Як розчинники використовували бензол, октанол, етилацетат, хлороформ (99 % ч.д.а.), Across. Випробовували мікрогелевий каталізатор з диселєнідним зшивачем та ізоселєназольний мікрогелевий каталізатор.

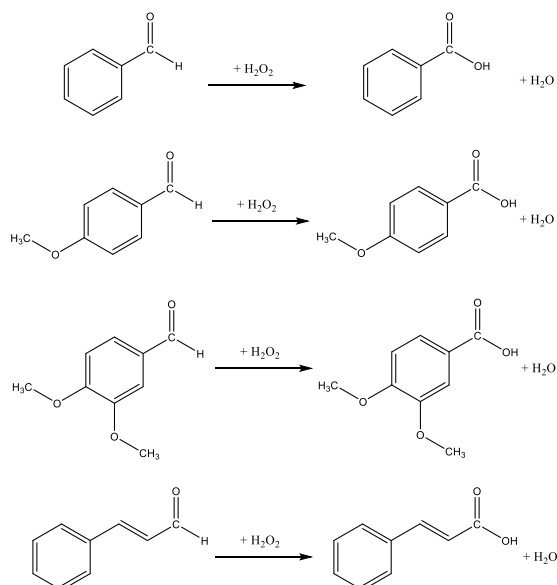
Для оцінки здатності Se-модифікованого мікрогелю стабілізувати емульсії було приготовано кілька емульсій бензолу (Б) та води (В) з різним об'ємним співвідношенням фаз, зокрема 4 : 1; 1 : 1 та 1 : 4 (умовні позначення Б4В1, Б1В1 Б1В4 відповідно).

Реакцію проводили в реакторі періодичної дії об'ємом 25 мл при постійному перемішуванні. Об'єм реакційної суміші становив 2 мл. Концентрація каталізатора, $C = 4$ мг/мл. Реакційну суміш готували з додаванням органічного розчинника, ароматичного альдегіду, $C = 2$ ммоль/мл, та окисника, водного розчину пероксиду водню, $C = 2.6$ ммоль/мл.

Результати досліджень аналізували методом газової хроматографії на хроматографі Agilent 6890 з колонкою Restek Stabilwax-DA.

Результати та їх обговорення

Досліджували гетерофазне окиснення бензальдегіду, анісальдегіду, вератральдегіду та коричного альдегіду до відповідних кислот:



Процес гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів здійснювали на каталітичних системах Se-модифікованих мікрогелів.

Під час дослідження окиснення бензальдегіду було випробувано різні гетерофазні системи з об'ємним співвідношенням органічний розчинник : вода = 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1. Реакції проводили в інтервалі температур від 20 °С до 60 °С (рис. 1). Каталітична активність мікрогелевих каталізаторів, модифікованих Se, зростає зі збільшенням температури реакції до 50 °С. Подальше підвищення температури призводить до зниження виходу бензойної кислоти. Це корелює з термочутливістю мікрогелю у воді, а саме при температурі вище 40 °С гідродинамічний радіус мікрогелю у воді в 2 рази менший (91 нм), ніж при 20 °С (178 нм), що може впливати на дифузію реагентів усередині частинок мікрогелю та нівелювати зростання кінетичної швидкості реакції з температурою. При здійсненні реакції в середовищі з великим надлишком води на каталізаторі Se2.0, вихід бензойної кислоти (рис. 2 а) був досить низьким. Це явище можна пояснити інгібуючим впливом води на реакції окиснення. Крім того, під час проведення реакції візуально спостерігалось зниження стабільності емульсії мікрогелю Se2.0 у воді, що може спричинити його обмежену доступність для реагентів. Результати окиснення бензальдегіду, отримані на каталізаторі iSe, виявились суттєво кращими у порівнянні з каталізатором Se2.0. Навіть в реакційних системах з надлишком води (Б1В1 та Б1В4), отримано високі показники виходу і селективності бензойної кислоти. Це свідчить про те, що каталізатор iSe сприяє покращенню стабільності емульсії у воді, що позитивно впливає на дифузію реагентів всередині частинок мікрогелю. Найвищі виходи було отримано при співвідношенні Б4В1 з великим надлишком органічного розчинника (95.6 % та 97.0 % при 50 °С на Se2.0 та iSe каталізаторах відповідно). При співвідношенні Б1В1 вихід бензойної кислоти є дещо нижчим (85.0 % при 50 °С на обох каталізаторах), однак, завдяки використанню суттєво меншої кількості органічного розчинника, це співвідношення може бути більш оптимальним з огляду на перспективи зниження екологічного впливу, полегшення розділення продуктів і підвищення безпечності реакційних умов.

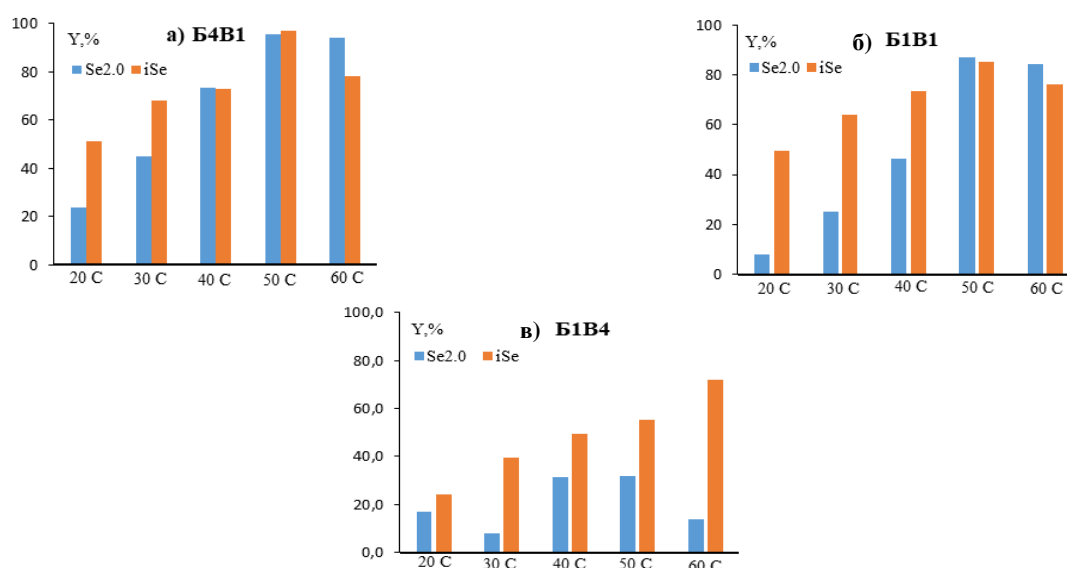


Рис. 1. а) Вплив температури реакції на вихід бензойної кислоти (Y), при співвідношенні бензолу і води 4 : 1 (Б4В1). Каталізатор - Se2.0 та iSe; б) Вплив температури реакції на вихід бензойної кислоти (Y), при співвідношенні бензолу і води 1 : 1 (Б1В1). Каталізатор - Se2.0 та iSe; в) Вплив температури реакції на вихід бензойної кислоти (Y), при співвідношенні бензолу і води 1 : 4 (Б1В4). Каталізатор - Se2.0 та iSe

Ефективність мікрогелевих каталізаторів Se 2.0 та iSe також досліджено в інших розчинниках окрім бензолу: хлороформ, етилацетат та 1-октанол в емульсіях з водою зі співвідношенням органічний розчинник : вода 4 : 1 (рис. 2). В таких реакційних системах вихід бензойної кислоти є нижчий порівняно з системою бензол/вода: 70.9 % та 80.1 %, на Se 2.0 та iSe відповідно в системі хлороформ/вода; 53.6 % та 85.7 % – в системі етилацетат/вода; 25.5 % та 91.8 % – в системі 1-октанол/вода. Важливим є той факт, що мікрогелевий каталізатор iSe показує вищу ефективність в процесі окиснення бензальдегіду в усіх досліджених реакційних системах, у порівнянні з мікрогелевим каталізатором Se 2.0. Висока ефективність iSe каталізатора може свідчити про те, що структура мікрогелю, а саме наявність ізоселеназольної групи, суттєво впливає на перебіг досліджуваного процесу.

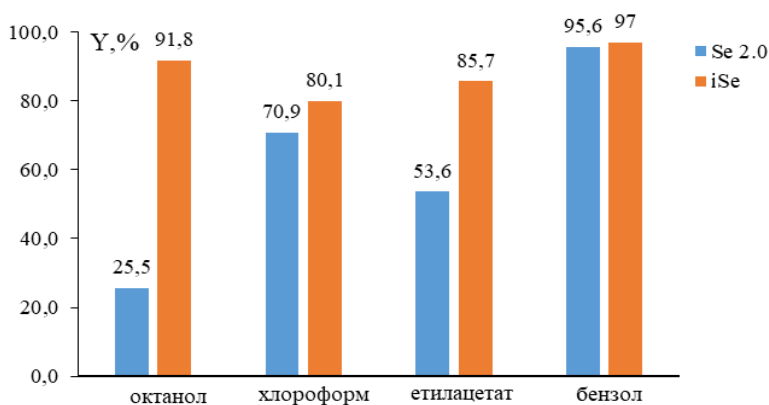


Рис. 2. Вплив природи розчинника на вихід бензойної кислоти (Y). Співвідношення органічний розчинник : вода = 4 : 1. Температура реакції - 50 °С. Час реакції – 8 год

В роботі також досліджено окиснення ще кількох альдегідів — коричневого, анісальдегіду та вератральдегіду в реакційній системі бензол/вода (4 : 1), продукти окиснення яких мають високу цінність в хімічній промисловості (рис. 3). Se-мікрогелеві каталізатори є активними в окисненні коричневого, анісальдегіду та вератральдегіду, але на відміну від окиснення бензальдегіду, забезпечують дещо нижчу селективність утворення відповідних кислот, проте сприяють утворенню інших цінних продуктів тонкого органічного синтезу (табл. 1).

Таблиця 1. Продукти окиснення ароматичних альдегідів на каталітичних системах Se-модифікованих мікрогелів

Альдегід	Продукт 1	Y, %		Продукт 2	Y, %	
		Se2.0	iSe		Se2.0	iSe
Коричний альдегід	Корична кислота	29.8	12.0	Гідрокумарин	9.8	6.7
Анісальдегід	Анісова кислота	28.5	11.6	Мехінол	35.2	5.6
Вератральдегід	Вератрова кислота	0.9	11.2	3,4-диметоксифенол	39.0	26.5

Окиснення коричневого альдегіду забезпечує вихід коричневої кислоти 29.8 % на каталізаторі Se2.0 та 12.0 % на каталізаторі iSe. Крім того, одержано побічний продукт гідрокумарин, цінний своїми антиоксидантними, протизапальними та антимікробними властивостями, що робить його корисним у фармакології та косметичній галузі. Окиснення коричневого альдегіду забезпечує вихід гідрокумарину 9.8 % на каталізаторі Se2.0 та 6.7 % на каталізаторі iSe. В процесі окиснення анісальдегіду одержано 28.5 % та 11.6 % анісової кислоти на мікрогелевих каталізаторах Se2.0 та

iSe відповідно. Крім того, одержано мехінол, цінний продукт косметичної галузі, 35.2 % на каталізаторі Se2.0 та 5.6 % на каталізаторі iSe. Окиснення вератральдегіду, з іншого боку, майже не дало вератрової кислоти на мікрогелевому каталізаторі Se2.0 (вихід 0.9 %). Основним продуктом був 3,4-диметоксифенол, відомий своїми антиоксидантними та антисептичними властивостями, цінний у фармацевтиці та косметичній галузі (вихід 39.0 %). На каталізаторі iSe отримано вихід вератрової кислоти 11.2 % та 26.5 % 3,4-диметоксифенолу. Загалом, ми можемо спостерігати, зниження селективності кислотоутворення із ростом кількості замісників в ароматичних альдегідах. Крім того, окиснення вератрового альдегіду до вератрової кислоти є складним і протікає з утворенням великої кількості побічних продуктів. Це можна пояснити особливостями його молекулярної структури, зокрема наявністю двох замісників першого роду (метокси-груп), розташованих у пара- та метаположеннях. Завдяки цим замісникам відбувається зростання електронної щільності в молекулі, що призводить до підвищення її реакційної здатності. Як наслідок, збільшується швидкість перебігу реакцій, однак це також впливає на розширення варіативності її перебігу.

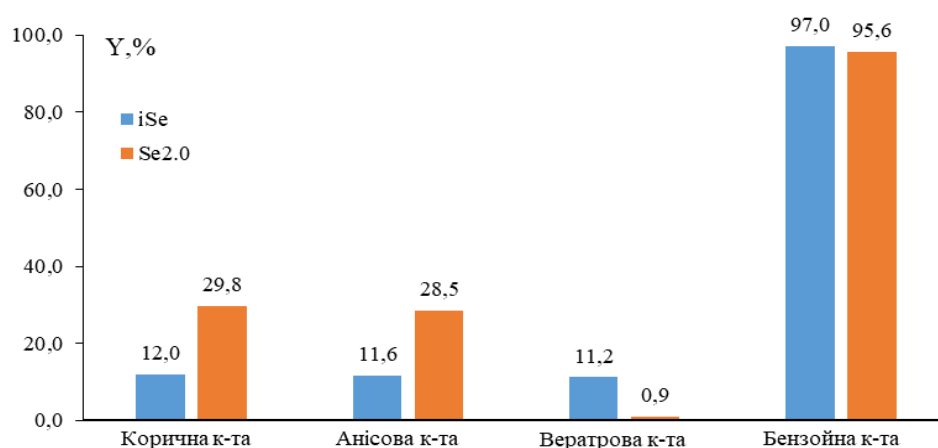


Рис. 3. Вплив активності мікрогелевих каталізаторів на вихід ароматичних кислот. Співвідношення бензол : вода = 4 : 1. Температура реакції – 50 °С. Час реакції - 8 год

Висновки

В результаті дослідження каталітичних систем Se-модифікованих мікрогелів, було зроблено висновок про те, що синтезовані Se-вмісні мікрогелі являються ефективними каталізаторами гетерофазного окиснення низки ароматичних альдегідів, а саме бензальдегіду, коричневого альдегіду, анісальдегіду та вератральдегіду. Застосування Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів забезпечує високих показників виходу і селективності ароматичних кислот та цінних продуктів тонкого органічного синтезу (в результаті досліджень одержано такі сполуки як гідрокумарин, мехінол, 3,4-дметоксифенол) за м'яких умов реакції, з використанням водного розчину пероксиду водню як екологічно безпечного окисника. В ході досліджень випробувано різні гетерофазні системи з об'ємним співвідношенням органічний розчинник : вода = 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1. Встановлено, що Se-вмісні мікрогелеві каталізатори демонструють відмінні властивості регулювати стабільність емульсій органічний розчинник/вода, що є важливим в контексті гетерофазних систем. Зокрема мікрогелевий каталізатор iSe дозволяє отримати вихід бензойної кислоти 87.0 % (при селективності 89.4 %) в процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню в реакційній системі бензол/вода у співвідношенні 1 : 1 при температурі 50 °С.

Література

1. Beller M., Bolm C. Transition Metals for Organic Synthesis. *Wiley-VCH*, 2004, 437–439.
2. Szmant H.H. Organic Building Blocks of the Chemical Industry. *Wiley*, 1989, 347–349.
3. Leung T., James B.R., Dolphin D. Catalytic oxidation of hydrocarbons using iodosylbenzene in the presence of a ruthenium(III) porphyrin complex. *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **79**, 180–181.
4. Pocklanova R., Rathi A.K., Gawande M.B., Datta K.K.R., Ranc V., Cepe K., Petr M., Varma R.S., Kvittek L., Zboril R. Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and Application in oxidation reactions under benign conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **424**, 121–127.
5. Sheldon R.A., Kochi J.K. Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds. *Academic Press*, 1981, **1**, 350.
6. Rathi A.K., Gawande M.B., Pechousek J., Tucek J., Aparicio C., Petr M., Tomanec O., Krikavova R., Travniecek Z., Varma R.S., Zboril R. Maghemite decorated with ultra-small palladium nanoparticles ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pd}$): applications in Heck-Mizoroki olefination, Suzuki reaction and allylic oxidation of alkenes. *Green Chem.*, 2016, **18**, 2363–2373.
7. Yokoi T., Yoshioka M., Ima H., Tatsumi T. Diversification of RTH-Type Zeolite and Its Catalytic Application. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 9884–9887.
8. Pal N., Bhaumik A. Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. *RSC Adv.*, 2015, **5**(31), 24363–24391.
9. Samanta S., Mal N.K., Bhaumik A. Mesoporous Cr-MCM-41: An efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **236**(1–2), 7–11.
10. Binks B.P. Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**(1–2), 21–41.
11. Crossley S., Faria J., Shen M., Resasco D.E. Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface. *Science*, 2010, **327**, 68–72.
12. Tan H., Zhang P., Wang L., Yang D., Zhou K. Multifunctional amphiphilic carbonaceous microcapsules catalyze water/oil biphasic reactions. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(43), 11903–11905.
13. Li G.Y., Li N., Wang Z.Q., Li C.Z., Wang A.Q., Wang X.D., Cong Y., Zhang T. Synthesis of high-quality diesel with furfural and 2-methylfuran from hemicellulose. *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1958–1966.
14. Huang F., Li W., Lu Q., Zhu X. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Bio-Oil and Related Model Aldehydes with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. *Chem. Eng. Technol.*, 2010, **33**(12), 2082–2088.
15. Thaiboonrod S., Milani A.H., Saunders B.R. Doubly crosslinked poly(vinyl amine) microgels: hydrogels of covalently inter-linked cationic microgel particles. *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**(1), 110–119.
16. Pinschmidt R.K. Polyvinylamine at Last. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 2257–2283.
17. Wiese S., Spiess A.C., Richtering W. Microgel-Stabilized Smart Emulsions for Biocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 576–579.
18. Lyon L.A., Meng Z.Y., Singh N., Sorrell C.D., John A.S. Thermoresponsive microgel-based materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 865–874.
19. Tan K.H., Xu W., Stefka S., Demco D.E., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Petrovskii V.S., Potemkin I.I., Pich A. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(29), 9791–9796.
20. Nebesnyi R., Ivasiv V., Pikh Z., Kharandiuk T., Shpyrka I., Voronchak T., Shatan A.B. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts. *Chem. Chem. Technol.*, 2019, **13**(1), 38–45.

References

1. Beller M., Bolm C. Transition Metals for Organic Synthesis. *Wiley-VCH*, 2004, 437–439.
2. Szmant H.H. Organic Building Blocks of the Chemical Industry. *Wiley*, 1989, 347–349.

3. Leung T., James B.R., Dolphin D. Catalytic oxidation of hydrocarbons using iodosylbenzene in the presence of a ruthenium(III) porphyrin complex. *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **79**, 180–181.
4. Pocklanova R., Rathi A.K., Gawande M.B., Datta K.K.R., Ranc V., Cepe K., Petr M., Varma R.S., Kvittek L., Zboril R. Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and Application in oxidation reactions under benign conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **424**, 121–127.
5. Sheldon R.A., Kochi J.K. Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds. *Academic Press*, 1981, **1**, 350.
6. Rathi A.K., Gawande M.B., Pechousek J., Tucek J., Aparicio C., Petr M., Tomanec O., Krikavova R., Travnicek Z., Varma R.S., Zboril R. Maghemite decorated with ultra-small palladium nanoparticles ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pd}$): applications in Heck-Mizoroki olefination, Suzuki reaction and allylic oxidation of alkenes. *Green Chem.*, 2016, **18**, 2363–2373.
7. Yokoi T., Yoshioka M., Ima H., Tatsumi T. Diversification of RTH-Type Zeolite and Its Catalytic Application. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 9884–9887.
8. Pal N., Bhaumik A. Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. *RSC Adv.*, 2015, **5**(31), 24363–24391.
9. Samanta S., Mal N.K., Bhaumik A. Mesoporous Cr-MCM-41: An efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **236**(1–2), 7–11.
10. Binks B.P. Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**(1–2), 21–41.
11. Crossley S., Faria J., Shen M., Resasco D.E. Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface. *Science*, 2010, **327**, 68–72.
12. Tan H., Zhang P., Wang L., Yang D., Zhou K. Multifunctional amphiphilic carbonaceous microcapsules catalyze water/oil biphasic reactions. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(43), 11903–11905.
13. Li G.Y., Li N., Wang Z.Q., Li C.Z., Wang A.Q., Wang X.D., Cong Y., Zhang T. Synthesis of high-quality diesel with furfural and 2-methylfuran from hemicellulose. *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1958–1966.
14. Huang F., Li W., Lu Q., Zhu X. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Bio-Oil and Related Model Aldehydes with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. *Chem. Eng. Technol.*, 2010, **33**(12), 2082–2088.
15. Thaiboonrod S., Milani A.H., Saunders B.R. Doubly crosslinked poly(vinyl amine) microgels: hydrogels of covalently inter-linked cationic microgel particles. *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**(1), 110–119.
16. Pinschmidt R.K. Polyvinylamine at Last. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 2257–2283.
17. Wiese S., Spiess A.C., Richtering W. Microgel-Stabilized Smart Emulsions for Biocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 576–579.
18. Lyon L.A., Meng Z.Y., Singh N., Sorrell C.D., John A.S. Thermoresponsive microgel-based materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 865–874.
19. Tan K.H., Xu W., Stefska S., Demco D.E., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Petrovskii V.S., Potemkin I.I., Pich A. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(29), 9791–9796.
20. Nebesnyi R., Ivasiv V., Pikh Z., Kharandiuk T., Shpyrka I., Voronchak T., Shatan A.B. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts. *Chem. Chem. Technol.*, 2019, **13**(1), 38–45.

Надійшла до редакції 07.11.2024

Catalytic Oxidation of Aromatic Aldehydes on Se-Modified Microgels

Anastasiia S. Pavliuk, Volodymyr V. Ivasiv, Roman V. Nebesnyi

Lviv Polytechnic National University

12 S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: anastasiia.s.pavliuk@lpnu.ua

The aim of this work is to investigate the catalytic activity of Se-modified microgels in the heterogeneous oxidation of aromatic aldehydes. The study tested heterogeneous systems with organic solvent-to-water volume ratios of 1 : 4, 1 : 1, and 4 : 1. The dependence of benzoic acid yield on reaction temperature was examined across a range from 20 °C to 60 °C. It was established that the synthesized selenium-modified microgel catalysts with a 3D polymer structure enable a benzoic acid yield of 87.0 % (with selectivity of 89.4 %) in the heterogeneous oxidation of benzaldehyde with hydrogen peroxide, at a benzene-to-water ratio of 1 : 1 and a reaction temperature of 50 °C. The catalytic oxidation processes of several aromatic aldehydes – benzaldehyde, cinnamaldehyde, anisaldehyde, and veratraldehyde – were studied in a biphasic organic solvent/water system. The oxidation of aromatic aldehydes resulted in valuable products for the pharmaceutical and cosmetic industries, including aromatic acids, mequinol, hydrocoumarin, and 3,4-dimethoxyphenol. The synthesized Se-containing microgel catalysts enable mild process conditions, high yields, and high selectivity, which enhance process efficiency, reduce environmental impact, and improve the quality of the final product.

Keywords: catalysis, oxidation processes, heterogeneous systems, aromatic aldehydes, microgel catalysts