

Oplosmiddelvrye-transformasie van bensielalkohol na bensaldehyd oor koper- en sink-gemodifiseerde fosfomolibdeensuur-katalisators by kamertemperatuur

Outeurs:

Jhansi Pedada
Holger B Friedrich
Sooboo Singh

Affiliaties:

Skool vir Chemie en Fisika,
Universiteit van KwaZulu-
Natal, Durban, Suid-Afrika,
4000

Korresponderende outeur:

Sooboo Singh
Epos: singhso@ukzn.ac.za

Datums:

Ontvang: 19/02/21
Aanvaar: 28/04/21
Gepubliseer: 06/07/21

Hoe om hierdie artikel aan te haal:

Jhansi Pedada, Holger B Friedrich, Sooboo Singh, Oplosmiddelvrye-transformasie van bensielalkohol na bensaldehyd oor koper- en sink-gemodifiseerde fosfomolibdeensuur-katalisators by kamertemperatuur, *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* 40(1) (2021). <https://doi.org/10.36303/SATNT.2021.40.1.842>

An English copy of this paper is available online at <http://www.satnt.ac.za/index.php/satnt/article/view/842>

Kopiereg:

© 2021. Authors.
Licensee: *Die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns*. Hierdie werk is onder die Creative Commons Attribution License gelisensieer.

Koper- en sinkuitgeruilde heteropolisuurkatalisators is gesintetiseer en gekarakteriseer deur verskeie tegnieke soos X-straaldiffraksie (XSD), infrarooispektroskopie (IR), piridiengeadsorbeerde infrarooispektroskopie, BET-oppervlakanalise, ^{31}P KMR-spektroskopie en Induktief Gekoppelde Plasma Optiese Emissiespektroskopie (IGP-OES) om die fisies-chemiese eienskappe daarvan te ondersoek. Poeier-X-straaldiffraktogramme het getoon dat kristalliete van die Keggin-ioon van die heteropolisuur teenwoordig was en dat dit behoue gebly het na metaalmodifikasie. Piridiengeadsorbeerde infrarooispektroskopie het aangedui dat die Brønsted/Lewis-suurplekverhouding toegeneem het in die metaaluitgeruilde fosfomolibdeensuur-katalisators, terwyl daar 'n afname was in hierdie verhouding vir die gemodifiseerde fosfowolframsuurkatalisators. ^{31}P NMR-spektra het getoon dat die metaal suksesvol met protone uitgeruil is en nie geïnkorporeer is in die primêre struktuur van heteropolisuurkatalisator nie; dus is die Keggin-ioon behou. In die oksidasie van bensielalkohol deur metaaluitgeruilde katalisators, het die Zn-uitgeruilde fosfomolibdeensuur-katalisators hoër oksidasie-aktiwiteit getoon wat goed gekorreleer het met die suurheid van die katalisators.

Trefwoorde: PMA, PTA, bensielalkohol, bensaldehyd, TBHP

Solvent free transformation of benzyl alcohol to benzaldehyde over copper and zinc modified phosphomolybdic acid catalysts at room temperature: Copper and zinc exchanged heteropolyacid catalysts were synthesised and characterised by various techniques such as X-ray diffraction, infrared spectroscopy, pyridine adsorbed infrared spectroscopy, BET surface studies, ^{31}P NMR spectroscopy and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy to investigate its physico-chemical properties. Powder X-ray diffractograms showed that crystallites of the Keggin ion of the heteropolyacid were present and were retained after metal modification. Pyridine adsorbed infrared indicated that the Brønsted/Lewis acid site ratio increased in the metal exchanged phosphomolybdic acid catalysts, whereas there was a decrease in this ratio for the modified phosphotungstic acid catalysts. ^{31}P NMR spectra showed that the metal was successfully exchanged with protons and was not incorporated in the primary structure of heteropolyacid catalyst, thus maintaining the Keggin ion. In the oxidation of benzyl alcohol over metal exchanged catalysts, the Zn exchanged phosphomolybdic acid catalysts showed higher oxidation activity and correlated well with the acidity of the catalysts.

Keywords: PMA, PTA, benzyl alcohol, benzaldehyde, TBHP

Inleiding

Die omskakeling van bensielalkohol in bensaldehyd onder omgewingsvriendelike toestande bly gewild en is 'n uitdaging vir die akademiese sektor en die chemiese industrie as gevolg van die belangrikheid van bensaldehyd in basiese en toegepaste navorsing (Fey et al., 2001; Franz et al., 1991; Regen en Koteel, 1977; Sheldon, 1991; Xia et al., 2005). Bensaldehyd is 'n veelsydige aromatiese karbonielverbinding wat in die parfuum-, skoonheids- en landbouchemiese nywerhede gebruik word. Verskeie katalitiese materiale is ontwikkel om bensaldehyd uit bensielalkohol te produseer deur homogene en heterogene oksidasiekatalise (Bordoloi et al., 2008; Chen et al., 2014; Farsani et al., 2014; Nadealian et al., 2012; Nikbakht et al., 2015; Pathan

en Patel, 2104; Tundo et al., 2010). By homogene katalise word probleme ondervind met die herwinning van die katalisator en is groot hoeveelhede oplosmiddels nodig wat duur en nie omgewingsvriendelik is nie. As gevolg hiervan het oplosmiddelvrye heterogene katalisators meer aandag gekry weens die maklike herwinning en herwinbaarheid. Van die verskillende materiale wat bestudeer is, het vastesuurkatalitiese materiale, soos heteropolisure, gewild geword weens die bifunksionele suur- en redokskaracter daarvan (Choi et al., 2014; Choudhary et al., 2009; Fan et al., 2016; Farhadi and Zaidi, 2009; Haimov en Neumann, 2002; Hasannia en Yadollahi, 2015; Ma et al., 2017; Palermo et al., 2014; Park et al., 2015; Zhao et al., 2013). Daarbenewens is dit 'n groot voordeel dat die suur-basis- en redokseienskappe ingestel kan word deur eenvoudige uitruil van protone met metale.

Zn- en Cu- uitgeruilde heteropolisuurkatalisators is bestudeer met betrekking tot verskeie reaksies, soos die Knoevenagel-kondensasiereaksie, oksidasiereaksies en suurgekataliseerde organiese transformasies (Jagadeeswaraiyah et al., 2014; Patil et al., 2014; Rao et al., 2012; Pope, 1991; Viswanadham et al., 2016). Khabazzadeh et al. (2009) het $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en $\text{Cu}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ herbruikbare en doeltreffende katalisators ontwikkel vir die bereiding van 1-amidoalkiel-2-naftole, terwyl Patil et al. (2014) die laetemperatuur-aktivering van metaan oor 'n Zn-uitgeruilde heteropolisuur bestudeer het wat gelei het tot die selektiewe vorming van metanol en asynsuur tydens die reaksie. Jagadeeswaraiyah et al. (2014) het aangetoon dat die toevoeging van Zn^{2+} ione in die sekondêre struktuur van heteropolisure doeltreffend was tydens gliserolkarbonaatsintese uit gliserol en ureum, terwyl Rao et al. (2012), wat niobia ondersteun op Zn-uitgeruilde fosfowolframsuur berei het, opgemerk het dat die katalisators goeie aktiwiteit getoon het tydens die omskakeling van furfurielalkohol na butiellervulinaat en dit in verband gebring het met die suurposisies van katalisators. In 'n studie wat gedoen is met behulp van Cu-fosfomolibdeensuur (Cu-PMA), het die outeurs bevind dat die Cu-katalisator beter katalitiese werkverrigting toon as die blanko, dit wil sê fosfomolibdeensuur (PMA). Hierdie beduidende toename in die aktiwiteit van die katalisator is gekorreleer met sy strukturele en suureienskappe.

Die doel van die huidige ondersoek was om verskeie Cu- en Zn-uitgeruilde heteropolisuurkatalisators te ontwikkel vir die oksidasie van bensielalkohol en om die invloed van verskillende reaksieparameters soos reaksietemperatuur, katalisatorbelading, molverhouding van reaktant tot oksidant, verskillende oksidante, "tyd-in-stroom" en regenerasie vir hierdie reaksie te verstaan.

Eksperimenteel

Katalisatorvoorbereiding

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, sinksulfaathidraat, kopersulfaat-hidraat en bariumhidroksied is van Sigma-Aldrich (RSA)

verkry. Die Zn- en Cu-uitgeruilde katalisators is volgens 'n metode wat vroeër beskryf is (Pope, 1991), gesintetiseer. In 'n tipiese sintese is 0.10 M bariumhidroksied by 'n waterige mengsel van 0.22 M fosfomolibdeensuur in 5 mL gedistilleerde water gevoeg. Daarna is 0.15 M van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bygevoeg om barium met koper te vervang deur die neerslag van die barium as BaSO_4 . Die $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ vastestof is deur sentrifugering herwin en vir 10 uur by 100 °C in 'n oond gedroog. Dié katalisator is aangedui as Cu-PMA. Op dieselfde wyse is die ander katalisators, naamlik $\text{Cu}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Zn}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en $\text{Zn}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, onderskeidelik aangedui as Cu-PTA, Zn-PMA en Zn-PTA, gesintetiseer.

Katalisatorkarakterisering

Poeier-X-straaldiffraksiepatrone van geselekteerde katalisators is verkry met behulp van 'n Bruker D8 Advance-diffraktometer met 'n gekoppelde Lynxeye-detektor, wat toegerus is met 'n Cu K_α -stralingsbron ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) by 40 kV en 30 mA. Die 2θ -metings is in stappe van 0.045° met 'n telyd van 0.5 s in die gebied 5° tot 40° opgeneem. Die oppervlak-area is met behulp van N_2 -adsorpsie-isoterme by 196 °C deur die multipunt BET metode bepaal met 0.162 nm^2 as die deursnee-area. Voor hierdie eksperimente is die materiale oornag by 200 °C in 'n heliumvloeï met behulp van 'n Micrometrics Flow Prep 060 ontgasser ontgas en alle eksperimente is uitgevoer teen 'n relatiewe drukbereik (P/P_0) van 0.05 tot 0.9. Infrarooi (IR) spektra is op 'n Perkin Elmer opgeneem, toegerus met 'n universele diamant-ATR-monsterbykomstigheid. Die verpoeierde materiaal is op die diamantkristal geplaas en 'n krag van 120 psi is aangelê om behoorlike kontak tussen die materiaal en die kristal te verseker. Die spektra is met behulp van Spectrum 100-sagteware geanaliseer. Ex-situ piridien geadsorbeerde FT-IR eksperimente is uitgevoer op 'n Perkin Elmer ATR spektrometer by kamertemperatuur. Piridienadsorpsie-eksperimente is voor analise uitgevoer deur 'n druppel piridien op 'n klein hoeveelheid van die katalisator te plaas, gevolg deur evakuering vir 1 uur in lug om die omkeerbaar geadsorbeerde piridien te verwyder. Die metaalinhoud is bepaal deur IGP-OES-analise met behulp van 'n Perkin Elmer Optima 5300 DV-spektrometer, terwyl ^{31}P -KMR-spektra op 'n Bruker Advance 400 MHz-spektrometer opgeneem is, waar chemiese verskuiwings gerapporteer is relatief tot 85% H_3PO_4 in D_2O . Laasgenoemde is gebruik as eksterne standaard by 298 K.

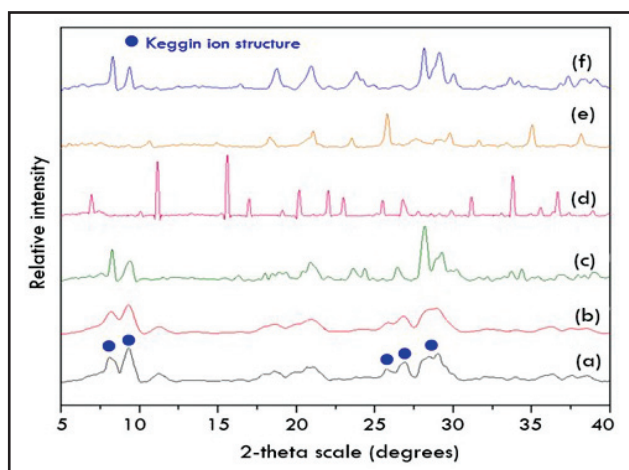
Die oplosmiddelvrye oksidasie van bensielalkohol is in 'n 10 ml rondebolfles by kamertemperatuur bestudeer. In 'n tipiese eksperiment is 10 mmol bensielalkohol, 10 mmol 70% TBHP en 0.05 g van die katalisator onder roering in die fles geplaas. Die reaksie is voortdurend gemonitor deur 'n Perkin Elmer Auto-gaschromatograaf wat toegerus was met 'n vlamionisasiedetektor (GC-VID), en TurboMatrix™ sagteware is gebruik. Die katalisator is herwin en weer gebruik vir die reaksie deur herhaling van die beskryfde prosedure.

Resultate en bespreking

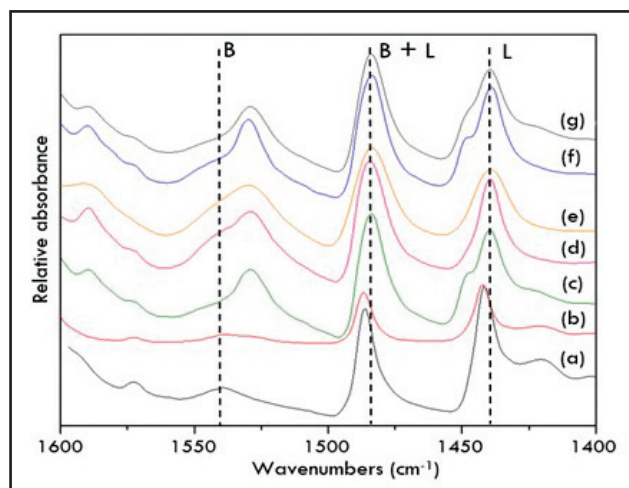
Karakterisering van katalisators

X-straaldiffraksieprofiel van die stam (PMA) en die metaal uitgeruilde heteropolisuurkatalisators word in Figuur 1 getoon. Die suiwer fosfomolibdeensuur (PMA), Cu-PMA- en Zn-PMA- katalisators vertoon verskillende diffraksiepieke by $2\theta = 8.2^\circ, 9.1^\circ, 26.5^\circ$ en 28.8° en verteenwoordig kenmerkende diffraksiepieke van die primêre struktuur van 'n Keggin-ioon (Viswanadham et al., 2016). Daarteenoor, in die geval van PTA-, Cu-PTA- en Zn-PTA-katalisators het die kenmerkende Keggin-ioon van die stam PTA egter ongeskonde gebly na belading van Cu en Zn. Infrarooispektroskopie bevestig ook die primêre struktuur van die Keggin-ioon. Ex-situ piridienstudies is uitgevoer om die relatiewe suurheid van die katalisators te bepaal. Die infrarooibande by $1529\text{-}1538, 1483\text{-}1487, 1439\text{-}1442\text{ cm}^{-1}$ verteenwoordig onderskeidelik Brønsted (B), Brønsted + Lewis (B + L) en Lewis (L) suurposisies (Figuur 2).

Die B/L suurposisieverhouding het aansienlik toegeneem vir die metaaluitgeruilde PMA-katalisators, maar het

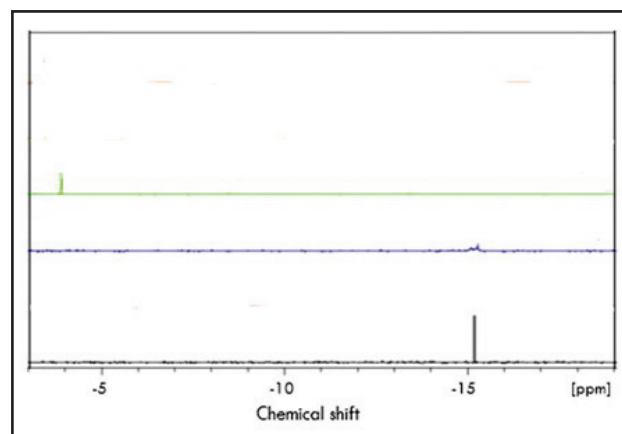


FIGUUR 1: Poeier-XSD-profiel van (a) PMA-, (b) Cu-PMA-, (c) Zn-PMA-, (d) PTA-, (e) Cu-PTA- en (f) Zn-PTA-katalisators.



FIGUUR 2: Piridien-vingerafdruk-infrarooispektra van (a) PMA, (b) Cu-PMA, (c) Zn-PMA, (d) PTA, (e) Cu-PTA, (f) Zn-PTA en (g) geregenereerde Zn-PMA katalisators (B = Brønsted en L = Lewis).

afgeneem in die geval van PTA-katalisators. ^{31}P NMR-spektra van die stam, Cu en Zn metaaluitgeruilde heteropolisuurkatalisators toon die teenwoordigheid van 'n enkele sein by -3.89 ppm weens die fosforatome in die PMA, terwyl dit by PTA waargeneem is by -15.20 ppm (Figuur 3).



FIGUUR 3: ^{31}P NMR spektra van (a) PMA, (b) 0.5CuPTA en (c) PTA

Na die uitruil van die Cu met Zn vertoon die katalisators 'n effense verskuiwing in die piek, maar dit het geen noemenswaardige effek in die fosforomgewing wat gehandhaaf word nie. Hierdie resultate stem goed ooreen met studies wat deur ander navorsers gedoen is (Rao et al., 2012; Viswanadham et al., 2016). IGP-analises en BET-oppervlakareas van die metaaluitgeruilde heteropolisuurkatalisatore se resultate word in Tabel 1 getabelleer.

TABEL 1: BET oppervlakarea, elementsamestelling en B/L suurposisies van Cu- en Zn- uitgeruilde heteropolisuurkatalisators

| Katalisator | Oppervlakte (m^2/g) | Cu/Zn-belading Bereken. (%) | Cu/Zn-belading Expt. (%) | B/L verhouding |
|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------|
| PMA | 2.5 | – | – | 0.44 |
| Cu-PMA | 6.9 | 1.5 | 1.42 | 0.46 |
| Zn-PMA | 2.1 | 1.5 | 1.46 | 0.59 |
| PTA | 4.5 | – | – | 0.60 |
| Cu-PTA | 7.5 | 1.5 | 1.45 | 0.54 |
| Zn-PTA | 1.8 | 1.5 | 1.49 | 0.55 |
| Zn-PMA (regen.) | 2.0 | 1.5 | 1.44 | 0.58 |

B / L = Brønsted / Lewis

Hierdie bevindinge toon aan dat die teoretiese metaalbelading van die uitgeruilde katalisators goed ooreenstem met eksperimentele waardes. Die geregenereerde katalisator toon minimale verandering in die metaalinhoud. Daar was 'n toename in die oppervlakarea van koper-uitgeruilde katalisators in vergelyking met die oorspronklike, terwyl 'n afname vir die Zn-katalisators waargeneem is; waarskynlik as gevolg van die metaalgrootte.

Die ^{31}P KMR-spektra van die stam, Cu- en Zn-metaal-uitgeruilde heteropolisuurkatalisators toon die teenwoordigheid van 'n enkele sein by -3.89 ppm weens die fosforatome in die PMA, terwyl vir PTA dit waargeneem is by -15.20 ppm . Na uitruiling met Cu en Zn vertoon die

katalisators 'n geringe skuif in die piek, wat geen effek op die fosforomgewing het, wat behoue bly. Hierdie resultate kom goed ooreen met studies van ander navorsers (Rao et al., 2012; Viswanadham et al., 2016).

Katalitiese toetsing

Die katalitiese eienskappe is bestudeer met inagneming van verskillende reaksieparameters, soos die aard van die katalisator, die katalisatorbelading, TBHP*-konsentrasie, die tipe oksidant, konsentrasie van die reaktant en die reaksietemperatuur. "Tyd-in-stroom" en regenerasie-eksperimente is ook uitgevoer. Die katalitiese oksidasie van bensielalkohol is uitgevoer oor die Cu- en Zn-uitgeruilde heteropolisuurkatalisators onder 'n stikstofatmosfeer. Die resultate word in Tabel 2 weergegee. (TBHP* = tersbutielhidroperoksied)

Blanko eksperimente wat onder soortgelyke reaksietoestande uitgevoer is, het 'n bensielalkoholomskakeling van 8,0% getoon met hoë selektiwiteit teenoor bensaldehyd. Die stam-heteropolisuur, fosfomolibdeensuur het 'n 14,5% omskakeling getoon, terwyl fosfotungstenuur 'n 13,5% omskakeling getoon het. In beide gevalle was bensaldehyd die belangrikste produk, wat met baie hoë selektiwiteit verkry is. Onder die Cu- en Zn-uitgeruilde heteropolisuurkatalisators het Zn-PMA katalisators effens beter gevaar in vergelyking met stam- en ander metaal-uitgeruilde heteropolisuurkatalisators; waarskynlik as gevolg van 'n effens hoër B/L-suurposisieverhouding.

Die katalitiese eienskappe van verskillende hoeveelhede Zn-PMA-katalisators is bestudeer en die resultate word in Tabel 3 weergegee.

TABEL 2: Katalitiese resultate van die oksidasie van bensielalkohol oor stam- en metaal-uitgeruilde heteropolisuurkatalisators

| Katalisator | Omskakeling (%) | Selektiwiteit (%) | | TON |
|-------------|-----------------|-------------------|------------|-----|
| | | Bensaldehyd | Bensoësuur | |
| Blanko | 8 | 94 | 6 | – |
| PMA | 15 | 96 | 4 | 30 |
| Cu-PMA | 23 | 95 | 5 | 48 |
| Zn-PMA | 25 | 85 | 15 | 53 |
| PTA | 14 | 98 | 2 | 28 |
| Cu-PTA | 22 | 96 | 4 | 46 |
| Zn-PTA | 24 | 94 | 6 | 50 |

Reaksietoestande: bensielalkohol (10 mmol), TBHP (10 mmol), katalisator (0,1 g), reaksietemperatuur = kamertemperatuur, reaksietyd = 24 uur, TON = aantal mol produkte/aantal mol katalisator. (Eksperimente in drievoud uitgevoer).

TABEL 3: Katalitiese resultate van bensielalkoholoksidasie oor verskillende katalitiese hoeveelhede Zn-uitgeruilde PMA katalisators.

| Katalisator hoeveelheid (g) | Omskakeling (%) | Selektiwiteit (%) | |
|--------------------------------|-----------------|-------------------|------------|
| | | Bensaldehyd | Bensoësuur |
| 0,025 | 23 | 76 | 24 |
| 0,05 | 40 | 83 | 17 |
| 0,1 | 25 | 85 | 15 |
| 0,2 | 26 | 86 | 14 |

Reaksietoestande: bensielalkohol (10 mmol), TBHP (10 mmol), reaksietemperatuur = kamertemperatuur, reaksietyd = 24 uur. (Eksperimente in drievoud uitgevoer).

Hierdie bevindings dui aan dat die katalitiese aktiwiteit toegeneem het namate die belading van 0.025 tot 0.05 g toegeneem het. Katalisators met hoër beladings het gelei tot 'n effense toename in die katalitiese aktiwiteit. Die optimale katalisatorhoeveelheid was 0.05 g en is gebruik in daaropvolgende studies met ander parameters. 'n Toename in die TBHP-konsentrasie het gelei tot 'n toename in die oksidasie-aktiwiteit, maar 'n afname in die selektiwiteit teenoor bensaldehyd. Daar is tot die gevolgtrekking gekom dat die optimale waarde van die TBHP 10 mmol TBHP was deur inagneming van sowel omskakeling as die selektiwiteit teenoor bensaldehyd (Tabel 4).

Die oksidasievermoë van verskillende oksidante, soos lug, H₂O₂ en TBHP vir bensielalkohol-oksidasie is beoordeel oor Zn-PMA katalisators (Tabel 5).

Hierdie bevindings dui aan dat TBHP die doeltreffendste was tydens die oksidasie-reaksie. Lug was egter selektiewer, hoewel die aktiwiteit relatief swak was by kamertemperatuur. Die effek van die bensielalkoholkonsentrasie op Zn-PMA-katalisators is onder dieselfde reaksietoestande bestudeer en die resultate word in Tabel 6 weergegee. Die omskakeling was die hoogste vir 'n 2%-voermateriaal, maar die selektiwiteit teenoor bensaldehyd was laag en meer bensoësuur is waargeneem.

TABEL 4: Katalitiese resultate van bensielalkohol-oksidasie met verskillende hoeveelhede TBHP oor Zn-uitgeruilde PMA-katalisators.

| TBHP (mmol) | Omskakeling (%) | Selektiwiteit (%) | |
|-------------|-----------------|-------------------|------------|
| | | Bensaldehyd | Bensoësuur |
| 5 | 22 | 98.0 | 2.0 |
| 10 | 40 | 83.5 | 16.5 |
| 20 | 47 | 76.0 | 24.0 |
| 30 | 50 | 74.0 | 26.0 |

Reaksietoestande: bensielalkohol (10 mmol), TBHP (5-30 mmol), katalisator (0,05 g), reaksietemperatuur = kamertemperatuur, reaksietyd = 24 uur. (Eksperimente in drievoud uitgevoer).

TABEL 5: Katalitiese resultate van bensielalkoholoksidasie deur verskillende oksidante oor Zn-uitgeruilde PMA katalisators te gebruik.

| Oksidant | Omskakeling (%) | Selektiwiteit (%) | |
|-------------------------------|-----------------|-------------------|------------|
| | | Bensaldehyd | Bensoësuur |
| Lug | 2 | 94.5 | 5.5 |
| H ₂ O ₂ | 6 | 58.5 | 41.5 |
| TBHP | 40 | 83.5 | 16.5 |

Reaksietoestande: bensielalkohol (10 mmol), katalisator (0,05 g), reaksietemperatuur = kamertemperatuur, reaksietyd = 24 uur. (Eksperimente in drievoud gedoen).

TABEL 6: Katalitiese oksidasieresultate met verskillende konsentrasies bensielalkohol oor Zn-uitgeruilde PMA-katalisators.

| Bensielalkohol (mmol) | Omskakeling (%) | Selektiwiteit (%) | |
|--------------------------|-----------------|-------------------|------------|
| | | Bensaldehyd | Bensoësuur |
| 2 | 75 | 76.0 | 24.0 |
| 4 | 58 | 79.0 | 21.0 |
| 8 | 47 | 80.0 | 20.0 |
| 10 | 40 | 83.5 | 16.5 |

Reaksietoestande: TBHP (10 mmol), katalisator (0,05 g), reaksietemperatuur = kamertemperatuur, reaksietyd = 24 uur. (Eksperimente in drievoud uitgevoer).

Daar was 'n afname in omskakeling by hoër konsentrasies bensiealkohol; waarskynlik as gevolg van verdunning. Die effek van reaksietyd en herwinbaarheid van die katalisator is bestudeer en die resultate word onderskeidelik in Figuur 4A en 4B getoon. Die figuur toon aan dat die aktiwiteit toegeneem met 'n toename in reaksietyd, maar daar was 'n afname in die selektiwiteit teenoor bensaldehyd, waarskynlik as gevolg van oormatige oksidasie na bensoësuur, wat 'n relatiewe toename oor tyd getoon het. Nadat dit weer geregeneer is, is die Zn-PMA-katalisator aan verdere studies onderwerp. Daar is 'n effense afname in die aktiwiteit oor drie siklusse, wat ooreenstem met die suurheid van gebruikte katalisators. Daar is ook 'n minimale verandering in die Zn-inhoud na regenerasie.

Gevolgtrekking

Zn-uitgeruilde heteropolisuur-katalisators vertoon 'n hoër oksidasievermoë as Cu-katalisators in die omskakeling van bensielalkohol na bensaldehyd, wat verband hou met die suurheid van die katalisators. XRD- en infrarooi-resultate bevestig dat die primêre struktuur van die Keggin-ioon behoue bly, selfs nadat metale in die struktuur opgeneem is, terwyl piridien-geadsorbeerde infrarooispektroskopie getoon het dat die inkorporering van metaal in PMA 'n toename in die B/L-suurposisieverhouding tot gevolg gehad het, terwyl dit afgeneem het vir die metaaluitgeruilde PTA katalisators. 31P KMR spektra toon duidelik dat die

fosforomgewing behoue bly, wat daarop dui dat metaal suksesvol met protone uitgeruil is, maar nie die primêre struktuur van heteropolisuur beïnvloed het nie. Die Zn-uitgeruilde PMA-katalisators het 'n 97%-omskakeling van bensielalkohol met 'n 76%-bensaldehyd selektiwiteit opgelewer.

Erkennings

Die outeurs bedank die Universiteit van KwaZulu-Natal, Westville, vir die voorsiening van navorsingsfasiliteite.

Botsende belange

Die outeurs verklaar dat daar geen botsing van belange bestaan nie.

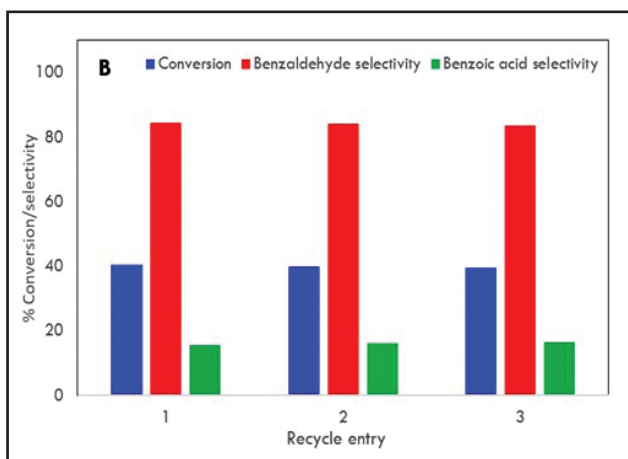
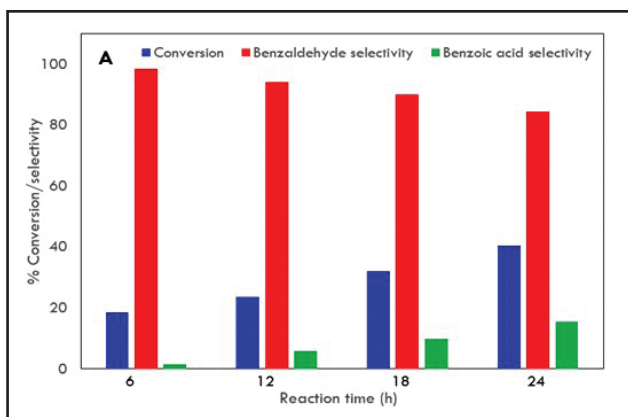
ORCID

Sooboo Singh

<https://orcid.org/0000-0001-5765-1013>

Verwysings

- Bordoloi A, Sahoo S, Lefebvre F, Halligudi SB. 2008. Heteropoly acid-based supported ionic liquid-phase catalysts for the selective oxidation of alcohols. *Journal of Catalysis* 259, 232-239. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.08.010>.
- Chen G, Zhou Y, Long Z, et al. 2014. Mesoporous Polyoxometalates-based ionic hybrid as a triphasic catalyst for oxidation of benzyl alcohol with H₂O₂. *ACS Applied Materials and Interfaces* 6, 4438-4446. <https://doi.org/10.1021/am500175v>.
- Choi JH, Kang TH, Bang Y, Song JH, Song IK. 2014. Electrochemical and UV-Visible spectroscopy studies of K₆As₂W₁₈-xMoxO₆₂ (x = 0-3) and Wells-Dawson heteropolyacid catalysts for oxidative dehydrogenation of benzyl alcohol. *Catalysis Communications* 55, 29-33. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.06.012>.
- Choudhary VR, Dumbre DK, Bhargava SK. 2009. Oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over nanogold supported on TiO₂ and other transition and rare-earth metal oxides. *Industrial Engineering and Chemistry Research* 48, 9471-9478. <https://doi.org/10.1021/ie801883d>.
- Fan J, Pu F, Sun M, et al. 2016. Immobilized bis-layered ionic liquids/peroxotungstates as an efficient catalyst for selective oxidation of alcohols in neat water. *New Journal of Chemistry* 40, 10498-10503. <https://doi.org/10.1039/C6NJ01476C>.
- Farhadi S, Zaidi M. 2009. Polyoxometalate-zirconia (POM/ZrO₂) nanocomposite prepared by sol-gel process: A green and recyclable photocatalyst for efficient and selective aerobic oxidation of alcohols into aldehydes and ketones. *Applied Catalysis A: General* 354, 119-126. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.024>.
- Farsani MR, Jalilian F, Yadollahi B, Rudbari HA. 2014. A comparative study on Keggin and Wells-Dawson Sandwich type polyoxometalates in the oxidation of alcohols with 30% hydrogen peroxide. *Polyhedron* 76, 102-107. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.03.060>.
- Fey T, Fischer H, Bachmann S, Albert K, Bolm C. 2001. Silica-supported TEMPO catalysts: synthesis and application in the anelli oxidation of alcohols. *Journal of Organic Chemistry* 66, 8154-8159. <https://doi.org/10.1021/jo010535q>.
- Franz G, Gerhartz W, Sheldon RA. 1991. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, fifth ed. VCH Weinheim, Germany.
- Haimov A, Neumann R. 2002. Polyethylene glycol as a non-ionic liquid solvent for polyoxometalate catalyzed aerobic oxidation. *Chemical Communications* 876-877. <https://doi.org/10.1039/b200559j>.
- Hasannia S, Yadollahi B. 2015. Zn-Al LDH nanostructures pillared by Fe substituted Keggin type polyoxometalates: Synthesis, characterization and catalytic effect in green oxidation of alcohols. *Polyhedron* 99, 260-265. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.08.020>.
- Jagadeeswarai K, Kumar CR, Prasad PSS, Lingaiah N. 2014. Incorporation of Zn²⁺ ions into the secondary structure of heteropoly tungstate: catalytic efficiency for synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea. *Catalysis Science and Technology* 4, 2969-2977. <https://doi.org/10.1039/C4CY00253A>.
- Khabazzadeh H, Saidi K, Seyedi N. 2009. Cu-exchanged heteropolyacids as efficient and reusable catalysts for preparation of 1-amidoalkyl-2-naphthols. *Journal of Chemical Sciences* 121, 429-433. <https://doi.org/10.1007/s12039-009-0050-7>.



FIGUUR 4: Oksidasie van bensiealkohol oor Zn-PMA-katalisators as 'n funksie van tyd (A) en oor drie siklusse (B).

- Ma W, Tong Q, Wang J, et al. 2017. Synthesis and characterization of titanium(IV)/graphene oxide foam: a sustainable catalyst for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *RSC Advances* 7, 6720-6723. <https://doi.org/10.1039/C6RA27690C>.
- Nadealian Z, Mirkhani V, Yadollahi B, et al. 2012. Selective oxidation of alcohols to aldehydes using inorganic-organic hybrid catalyst based on zinc substituted polyoxometalate and ionic liquid. *Journal of Coordination Chemistry* 65, 1071-1081. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.653965>.
- Nikbakht E, Yadollahi B, Farsani MR. 2015. Green oxidation of alcohols in water by polyoxometalate nano capsule as catalyst. *Inorganic Chemical Communications* 55, 135-138. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.03.030>.
- Palermo V, Villabrille PI, Gvazquez P, et al. 2013. Role of vanadium and pyridine in heteropoly compounds for selective oxidation of alcohols with hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Sciences* 125, 1375-1383. <https://doi.org/10.1007/s12039-013-0523-6>.
- Park DR, Song JH, Lee SH, et al. 2008. Redox properties of H3PMoxW12-xO40 and H6P2MoxW18-xO62 heteropolyacid catalysts and their catalytic activity for benzyl alcohol oxidation. *Applied Catalysis A: General* 349, 222-228. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.042>.
- Pathan S, Patela A. 2014. Keggin type transition metal substituted phosphomolybdates: heterogeneous catalysts for selective aerobic oxidation of alcohols and alkenes under solvent free condition. *Catalysis Science and Technology* 4, 648-656. <https://doi.org/10.1039/C3CY00717K>.
- Patil U, Saih Y, Hamad EA, et al. 2014. Low temperature activation of methane over a zinc-exchanged heteropolyacid as an entry to its selective oxidation to methanol and acetic acid. *Chemical Communications* 50, 12348-12351. <https://doi.org/10.1039/C4CC04950K>.
- Pope MT. 1991. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, thirteenth ed. Springer, Berlin.
- Rao KTV, Rao PSN, Nagaraju P, Sai Prasad PS, Lingaiah N. 2012. Room temperature selective oxidation of toluene over vanadium substituted polyoxometalate catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 358, 67-72.
- Regen SL, Koteel C. 1977. Activation through impregnation. Permanganate-coated solid supports. *Journal of American Chemical Society* 99, 3837-3838. <https://doi.org/10.1021/ja00453a053>.
- Sheldon RA. 1991. Heterogeneous Catalytic Oxidation and Fine Chemicals. *Studies in Surface Science and Catalysis* 59, 33-54. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61106-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61106-4).
- Tundo P, Romanelli GP, Vazquez PG, Arico F. 2010. Multiphase oxidation of alcohols and sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids. *Catalysis Communications* 11, 1181-1184. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.06.015>.
- Viswanadham B, Pedada J, Friedrich HB, Singh S. 2016. The Role of Copper Exchanged Phosphomolybdic Acid Catalyst for Knoevenagel Condensation. *Catalysis Letters* 146, 1470-1477. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1777-7>.
- Xia QH, Ge HQ, Ye CP, Liu ZM, Su KX. 2005. Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation. *Chemical Reviews* 105, 1603-1662. <https://doi.org/10.1021/cr0406458>.
- Zhao H, Zeng L, Li Y, et al. 2013. Polyoxometalate-based ionic complexes immobilized in mesoporous silica as prepared a one-pot procedure: Efficient and reusable catalysts for H2O2-mediated alcohol oxidations in aqueous media. *Microporous and Mesoporous Materials* 172, 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.12.040>.