

Nowe hydrazonowe kompleksy Cu(II) oraz ich zastosowanie w procesie utleniania alkoholi I-rzędowych

Przedmiotem wynalazku są nowe, hydrazonowe kompleksy Cu(II) oraz zastosowanie w
5 procesie utleniania alkoholi.

Katalityczne, selektywne utlenianie alkoholi do odpowiadających im aldehydów lub ketonów odgrywa kluczowe znaczenie w nowoczesnym przemyśle chemicznym. Tradycyjnie w tego typu procesach najczęściej stosuje się stechiometryczne ilości tradycyjnych utleniaczy
10 nieorganicznych (np. KMnO_4 czy K_2CrO_4) czy też organicznych (np. nadjodan Dess-Martina czy odczynnik Sterna). W procesach tych stosowane są toksyczne i niebezpieczne reagenty, a także powstają duże ilości odpadów chemicznych. Ze względu na konieczność ochrony środowiska naturalnego coraz większą uwagę poświęca się, wykorzystaniu jako utleniacza w tego typu
15 reakcjach, tlenu cząsteczkowego bądź też nadtlenu wodoru. Jak wykazały badania z ostatnich kilkudziesięciu lat, niektóre związki kompleksowe Cu(II) okazały się aktywnymi katalizatorami w oksydacji alkoholi. W 1984 roku Sammelhack [M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortes, C. S. Chou J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 3374-3376] zaproponował wykorzystanie układu katalitycznego składającego się z CuCl i rodnika nitroksylowego (tzw. TEMPO: (2,2,6,6-tetrametylopiperidyn-1-ylo)oksyl) w utlenianiu alkoholi pierwszorzędowych w DMF. Jak
20 wykazały przeprowadzone eksperymenty, układ ten umożliwiał utlenianie pierwszorzędowych alkoholi benzyloowych i alilowych już w 25°C z 25-100% wydajnością, jednak nie był równie wydajny w przypadku alkoholi alifatycznych. Rodnik nitroksylowy jest szeroko stosowanym

utleniaczem. Reakcje utleniania należy prowadzić w atmosferze tlenu, co powoduje dodatkowe utrudnienie oraz koszty. Reakcje utleniania tą metodą jest prowadzona w dimetyloformamidzie (DMF), który jest rozpuszczalnikiem o właściwościach silnie toksycznych, co ogranicza jej przydatność przemysłową.

Jednym z najczęściej stosowanych na skalę przemysłową aldehydów aromatycznych jest benzaldehyd, stosowany m.in. w przemyśle perfumeryjnym, farmaceutycznym, produkcji barwników, a także w przemyśle agrochemicznym. W procesach jego otrzymywania jako katalizatory są stosowane kompleksy metali szlachetnych takich jak: pallad, platyna lub związek chromu na szóstym stopniu utleniania (Cr_3O). Katalizatory z metalami szlachetnymi zalicza się do kosztownych reagentów, natomiast tlenek chromu (VI) zawiera atom chromu, który jest toksyczny. Z uwagi na czynniki ekonomiczne oraz środowiskowe, w procesach utleniania alkoholu benzyloвого oraz jego pochodnych, należy zwrócić szczególną uwagę na dobór katalizatora. Istotnym ograniczeniem znanych metod jest tendencja do dalszego utlenienia aldehydów do kwasów karboksylowych co wymusza stosowanie bardzo rygorystycznych reżimów technologicznych oraz konieczność usuwania licznych produktów ubocznych w szczególności kwasów karboksylowych.

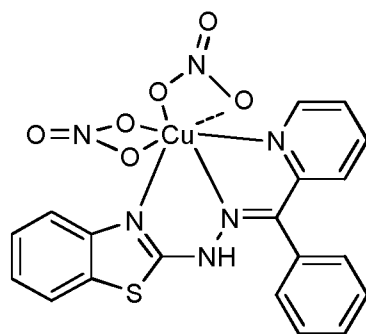
Zhang [G. Zhang, E. Liu, C. Yang, L. Li, J. A. Golen, A. L. Rheingold, Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 939], opisał zastosowanie monometalicznych oraz bimetalicznych kompleksów miedzi z ligandem terpirydynowym jako katalizatorów w procesie utleniania alkoholu benzyloвого oraz jego pochodnych do odpowiednich aldehydów. Istotnym utrudnieniem w przemysłowym stosowaniu tych kompleksów jest wysoki koszt syntezy liganda terpirydynowego oraz toksyczność reagentów stosowanych w syntezie.

45

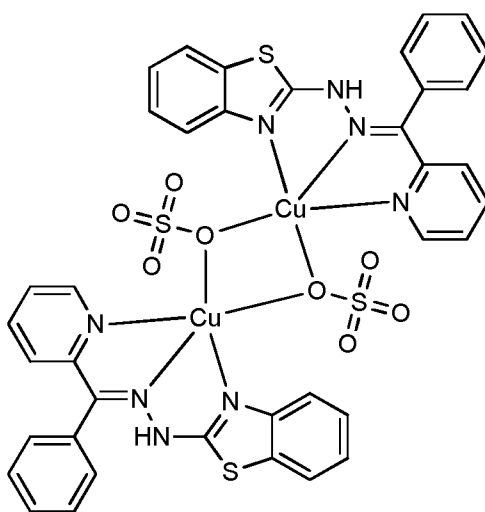
Celem wynalazku było opracowanie nowych hydrazonowych kompleksów Cu(II) przydatnych w szczególności w katalitycznych procesach utleniania alkoholi pierwszorzędowych.

Przedmiotem wynalazku są nowe krystaliczne kompleksy miedzi(II) o wzorach **1 – 5**:

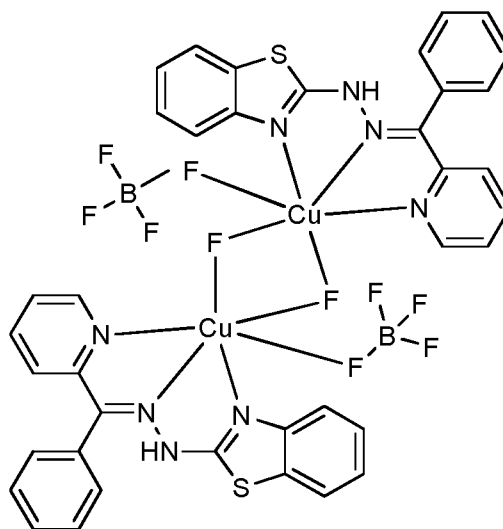
50



(1)

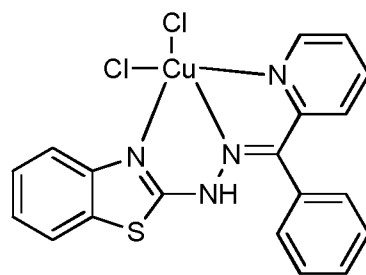


(2)

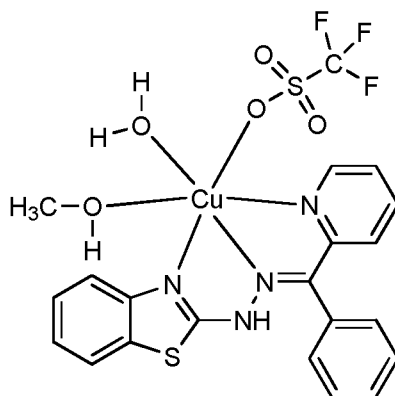


(3)

55

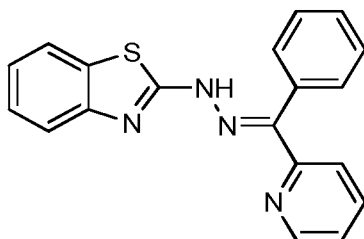


(4)



(5)

60 w których ligandem jest związek o wzorze 6 (L):



(6)

Wzorem 1 przedstawiono cząsteczkę kompleksu monordzeniowego $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]$. Jon centralny (Cu) jest koordynowany przez trzy atomy azotu pochodzące od liganda, dwa atomy tlenu pochodzące od jednej z grup azotanowych(V). Dodatkowo jon Cu(II) tworzy słabe wiązanie, o
 65 długości ok. 2,6 Å z jednym atomem tlenu pochodzącym z drugiej grupy azotanowej(V) oraz z drugim atomem tlenu pochodzącym z tej samej grupy azotanowej(V). Strukturę kompleksu potwierdzono w badaniach krystalograficznych. Kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1.

Wzorem 2 przedstawiono cząsteczkę kompleksu homodwurdzeniowego
 70 $[\text{Cu}(\text{L})(\mu\text{-SO}_4)_2\text{Cu}(\text{L})] \cdot \text{MeOH}$. Oba jony Cu(II) w kompleksie przyjmują liczbę koordynacyjną równą pięć i każdy z nich jest koordynowany przez trzy atomy azotu liganda L oraz przez dwa

atomy tlenu, które pochodzą od dwóch mostkujących grup siarczanowych(VI). Strukturę kompleksu potwierdzono w badaniach krystalograficznych. Kompleks krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$.

75 Wzorem 3 przedstawiono cząsteczkę kompleksu $[(Cu(L)(\mu-F)_2Cu(L))(BF_4)_2]$ (3). Jony Cu(II) przyjmują liczbę koordynacyjną równą sześć i każdy z nich jest koordynowany w przez trzy atomy azotu, pochodzące od liganda L, przez dwa mostkujące atomy fluoru oraz przez grupę BF_4 . Strukturę kompleksu potwierdzono w badaniach krystalograficznych. Kompleks krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$.

80 Wzorem 4 przedstawiono cząsteczkę kompleksu monordzeniowego $[Cu(L)Cl_2]$. Jon Cu(II) przyjmuje liczbę koordynacyjną równą pięć i jest koordynowany przez trzy atomy azotu, pochodzące od liganda L oraz przez dwa atomy chloru. Strukturę kompleksu potwierdzono w badaniach krystalograficznych. Kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1.

85 Wzorem 5 przedstawiono cząsteczkę kompleksu $[Cu(L)(OH)(CF_3SO_3)(CH_3OH)] \cdot (CF_3SO_3)$. Jon Cu(II) przyjmuje liczbę koordynacyjną równą sześć i jest koordynowany przez trzy atomy azotu pochodzące od cząsteczki liganda L oraz przez trzy atomy tlenu, pochodzące od grupy hydroksylowej, jonu trifluorometanosulfonowego oraz grupy metanolanowej. Strukturę kompleksu potwierdzono w badaniach krystalograficznych. Kompleks krystalizuje w układzie jednoskośnym,
90 w grupie przestrzennej $P2_1/c$.

Kompleksy według wynalazku, otrzymuje się według znanych sposobów tworzenia kompleksów. W rozpuszczalniku sporządza się roztwór liganda o wzorze 6 oraz w zależności od rodzaju otrzymywanego kompleksu odpowiedniej wybranej soli miedzi(II) z grupy: azotanu(V),
95 siarczanu(VI), tetrafluoroboranu, chlorku lub trifluorometanosulfonianu miedzi(II)). Reakcję prowadzi się w zakresie stosunków molowych od 0,6 do 1,4, korzystnie w stosunku molowym wynoszącym 1:1. Reakcje prowadzi się w temperaturze min. $10^\circ C$, ale nie wyższej niż $100^\circ C$, korzystnie w temperaturze $25^\circ C$ oraz w rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników, w których w co najmniej jednym z nich rozpuszcza się ligand i co najmniej w jednym z nich

100 rozpuszcza się sól miedzi(II) przy czym można stosować roztwory reagentów w szerokim zakresie stężeń pod warunkiem, że w przypadku stosowania mieszaniny rozpuszczalników ich stosunek musi gwarantować pełną rozpuszczalność liganda. Stosunek objętościowy mieszaniny rozpuszczalników powinien być dobrany w ten sposób, aby nie dopuścić do wytrącenia liganda. Kolejność wprowadzania substratów jest dowolna. Reakcje prowadzi się w rozpuszczalnikach z 105 grupy: halogenki alifatyczne, węglowodory alifatyczne lub aromatyczne, nityle, alifatyczne związki nitrowe, alkohole alifatyczne, amidy alifatyczne, aldehydy alifatyczne, ketony alifatyczne lub w ich mieszaninie. Po dodaniu roztworów liganda i soli, reakcję prowadzi się w czasie od 24 do 72 godzin, mieszając. Po upływie 24 godzin, w celu wytrącenia kompleksu do roztworu dodaje się eter, przy czym ze względu na niewielką różnicę rozpuszczalności produktu w mieszaninie 110 reakcyjnej oraz w eterze wskazane jest, aby przed przystąpieniem do procesu wytrącania związku, zateńczyć mieszaninę reakcyjną w celu zmniejszenia ilości eteru potrzebnej do wytrącenia osadu. Produkt izoluje się poprzez jego wytrącenie w wyniku dodania eteru z grupy eterów dialkylowych, a następnie odsączenie produktu.

W przykładach 1-5 przedstawiono przykładowy proces syntezy poszczególnych 115 kompleksów, które zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem metod spektroskopowych (IR), spektrometrycznych (ESI-MS) oraz na drodze analizy elementarnej oraz rentgenograficznej. Analizy zostały wykonane na następującej aparaturze:

- ESI-MS – spektrometr **Varian Gemini 300**
- IR – Spektrofotometr **Bruker FT-IR IFS 66/s**
- 120 • Analiza rentgenograficzna - dyfraktometr **Agilent Technologies Xcalibur** z detektorem Eos CCD (dla kompleksu **1, 2, 4, 5**); Dyfraktometr **SuperNova** z detektorem CCD Atlas (dla kompleksu **3**);
- Analiza elementarna – Analizer elementarny **Vario EL III**

125 W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania aromatycznych alkoholi I-rzędowych do odpowiadających im aldehydów z zastosowaniem jako katalizatorów kompleksów Cu(II) według wynalazku o wzorach 1-5.

Sposób według wynalazku polega na reakcji odpowiedniego alkoholu pierwszorzędowego z rodnikiem TEMPO w obecności jednego z kompleksów stanowiących przedmiot wynalazku. Katalizator stosuje się w ilości nie mniejszej niż 0,25 mmol korzystnie nie mniejszej niż 0,5 mmol w stosunku do utlenianego alkoholu. Rodnik TEMPO stosuje się w ilości nie mniejszej niż 0,025 mmol korzystnie nie mniejszej niż 0,05 mmol w stosunku do utlenianego alkoholu. Reakcję prowadzi się w środowisku alkalicznym. Kolejność dodawania reagentów nie ma wpływu na przebieg testu katalitycznego. W celu uzyskania środowiska alkalicznego stosuje się dodatek zasad lub węglanów metali alkalicznych. Reakcje prowadzi się w temperaturze nie niższej niż 40°C. W przypadku prowadzenia reakcji w niższej temperaturze wydajność reakcji jest niższa, natomiast reakcje prowadzone w temperaturze wyższej niż 40°C nie wpływają znacząco na podwyższenie wydajności. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną zobojętnia się roztworem kwasu nieorganicznego np. HCl lub H₂SO₄. Produkt izoluje się znanymi metodami, np., ekstrakcji eterami czy destylacji.

W celu sprawdzenia właściwości katalitycznych kompleksów **1** – **5**, zostały przeprowadzone reakcje utleniania alkoholi pierwszorzędowych, których przebieg i wyniki opisano w przykładach 6-22.

Oznaczenie kompleksów

1 oznacza kompleks o wzorze - [Cu(L)(NO₃)₂]

2 oznacza kompleks o wzorze - [Cu(L)(μ-SO₄)₂Cu(L)]

3 oznacza kompleks o wzorze - [(Cu(L)(μ-F)₂Cu(L))(BF₄)₂]

4 oznacza kompleks o wzorze - [Cu(L)Cl₂]

5 oznacza kompleks o wzorze - [Cu(L)(OH)(CF₃SO₃)(CH₃OH)]

W wyniku przeprowadzonych prób, których część została zaprezentowana w przykładach 6-22, stwierdzono, że w przypadku aromatycznych alkoholi pierwszorzędowych, wszystkie kompleksy (1-5) wykazują wysoką aktywność katalityczną i umożliwiają przeprowadzenie reakcji z wysoką konwersją w tj. 63 -100 %. W szczególności wysoką konwersję uzyskuje się w przypadku stosowania homodwurdzeniowych kompleksów **2** (90%) i **3** (100%).

Kompleksy Cu(II), będące przedmiotem wynalazku, cechują się szeregiem zalet w stosunku do obecnie stosowanych katalizatorów w procesach utleniania alkoholi:

- Niższy koszt produkcji
- Ich synteza nie wymaga stosowania toksycznych reagentów
- 160 • Synteza liganda oraz kompleksów nie wymaga stosowania wysokiego ciśnienia oraz temperatury – niższe nakłady energetyczne w stosunku do syntezy tradycyjnych katalizatorów

Przykład 1

165 [Cu(L)(NO₃)₂]

Mieszania Cu(NO₃)₂ (11 mg, 58 μmol) i liganda L (20 mg, 58 μmol) w rozpuszczalniku MeOH:CH₂Cl₂ w stosunku objętościowym 2:1 (10 mL) mieszano w temperaturze pokojowej przez 24h. Produkt wyizolowano przez odparowanie rozpuszczalnika i rekrytalizację pozostałości z minimalnej objętości MeOH poprzez stopniowe dodawanie eteru dietylowego w celu wytrącenia kompleksu 1 w postaci zielonej stałej substancji. Wydajność reakcji: 78 % (24 mg).

170 ESI-MS: m/z (%) = 345 [H+L]⁺ (100), 367 [Na+L]⁺ (35); 407 [Cu(L-H)]⁺ (90); 469 (CuL(NO₃))⁺ (85); IR (KBr): ν(C-H)imin. 3045; ν(CH₃) 2946; ν(C-H)alif. 2864; ν(C=N)imin.1522; ν(C=C)ar. 1592, 1573, 1565, ν(C-N) 1461, 1442; ν(C=N)ar. 1293, 1283, ρ(C-H)ar. 1161,1144, 1129; γ(C-H)ar. 865, 792, 752, 584 cm⁻¹; Analiza elementarna obliczona dla [Cu(C₂₀H₁₆N₄S)(NO₃)₂] (531.43): C, 45,15; H, 3,03; N, 15,8; znaleziono: C. 45,17; H, 3,02; N, 15,9 %. Dane krystalograficzne zostały zamieszczone w Tabeli 1.

Przykład 2

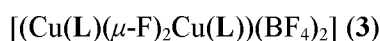
180 [Cu(L)(μ-SO₄)₂Cu(L)]·MeOH (2)

Mieszanina Cu(SO₄)₂ (9.3 mg, 58 μmol) i liganda L (20 mg, 58 μmol) w MeOH (10 mL) mieszano w temperaturze pokojowej przez 24h. Produkt wyizolowano przez odparowanie rozpuszczalnika i rekrytalizację pozostałości z minimalnej objętości MeOH poprzez stopniowe dodawanie eteru

dietylowego w celu wytrącenia kompleksu **2** w postaci zielonej stałej substancji. Wydajność
185 reakcji: 63 % (38 mg).

ESI-MS: m/z (%) = 345 $[H+L]^+$ (70), 407 $[Cu(L-H)]^+$ (10), 442 $[CuLCl]^+$ (100.); IR (KBr): $\nu(C-H)$ imin. 3027; $\nu(CH_3)$ 2952; $\nu(C-H)$ alif. 2872; $\nu(C=N)$ imin. 1532; $\nu(C=C)$ ar. 1572, 1552, 1549, $\nu(C-N)$ 1473, 1438; $\nu(C=N)$ ar. 1283, 1253, $\rho(C-H)$ ar. 1184, 1164, 1121; $\gamma(C-H)$ ar. 885, 799, 749, 572 cm^{-1} ; Analiza elementarna obliczona dla $[Cu_2(C_{20}H_{16}N_4S)_2(SO_4)_2] \cdot CH_3OH$ (1038.01): C, 47,34; H, 3,49; N, 10,77; znaleziono: C, 47,36; H, 3,48; N, 10,78 %. Dane krystalograficzne zostały zamieszczone w Tabeli 1.

Przykład 3



Mieszanin $Cu(BF_4)_2$ (9.3 mg, 58 μmol) i liganda **L** (20 mg, 58 μmol) w CH_2Cl_2 (10 mL) mieszano
195 w temperaturze pokojowej przez 24h. Produkt wyizolowano przez odparowanie rozpuszczalnika i
rekrytalizację pozostałości z minimalnej objętości MeOH poprzez stopniowe dodawanie eteru
dietylowego w celu wytrącenia kompleksu **3** w postaci zielonej stałej substancji. Wydajność
reakcji: 76 % (38 mg). Dane krystalograficzne zostały zamieszczone w Tabeli 1.

ESI-MS: m/z (%) = 345 $[H+L]^+$ (30), 442 $[CuLCl]^+$ (90). IR (KBr): $\nu(C-H)$ imin. 3041; $\nu(CH_3)$
200 2959; $\nu(C-H)$ alif. 2877; $\nu(C=N)$ imin.1537; $\nu(C=C)$ ar. 1565, 1545, 1529, $\nu(C-N)$ 1479, 1431;
 $\nu(C=N)$ ar. 1281, 1259, $\rho(C-H)$ ar. 1188, 1173, 1137; $\gamma(C-H)$ ar. 865, 783, 738, 563 cm^{-1} ; Analiza
elementarna obliczona dla $[Cu_2(C_{20}H_{16}N_4S)_2F_2(BF_4)_2]$ (1027.56): C, 46,75; H, 3,14; N, 10,90;
znaleziono: C, 46,74; H, 3,16; N, 10,92%. Dane krystalograficzne zostały zamieszczone w Tabeli
1.

205 Przykład 4

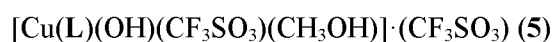


Mieszanina $CuCl_2$ (7.8 mg, 58 μmol) i liganda **L** (20 mg, 58 μmol)
w rozpuszczalniku MeOH: CH_2Cl_2 w stosunku objętościowym 1:1 (10 mL) mieszano w
temperaturze pokojowej przez 24h. Produkt wyizolowano przez odparowanie rozpuszczalnika i
210 rekrytalizację pozostałości z minimalnej objętości MeOH poprzez stopniowe dodawanie eteru

dietylowego w celu wytrącenia kompleksu **4** w postaci zielonej stałej substancji. Wydajność reakcji: 85 % (23 mg).

ESI-MS: m/z (%) = 407 [Cu(L-H)]⁺ (10), 442 [CuLCl]⁺ (90). IR (KBr): ν (C-H)imin. 3041; ν (CH₃) 2959; ν (C-H)alif. 2877; ν (C=N)imin. 1537; ν (C=C)ar. 1579, 1537, 1518, ν (C-N) 1488, 1422; 215 ν (C=N)ar. 1261, 1245, ρ (C-H)ar. 1196, 1184, 1149; γ (C-H)ar. 873, 795, 748, 571 cm⁻¹; Analiza elementarna obliczona dla [Cu(C₂₀H₁₆N₄S)Cl₂] (478.88): C, 50,16; H, 3,37; N, 11,70; znaleziono: C, 50,17; H, 3,39; N, 11,70 %. Dane krystalograficzne zostały zamieszczone w Tabeli 1.

Przykład 5



220 Mieszanina Cu(CF₃SO₃)₂ (20.9 mg, 58 μ mol) i liganda **L** (20 mg, 58 μ mol) w rozpuszczalniku MeOH:CH₂Cl₂ w stosunku objętościowym 1:1 (10 mL) mieszano w temperaturze pokojowej przez 24h. Produkt wyizolowano przez odparowanie rozpuszczalnika i rekrytalizację pozostałości z minimalnej objętości MeOH poprzez stopniowe dodawanie eteru dietylowego w celu wytrącenia kompleksu **5** w postaci zielonej stałej substancji. Wydajność 225 reakcji: 82 % (36 mg).

ESI-MS: m/z (%) = 345 [H+L]⁺ (100) 407 [Cu(L-H)]⁺ (90). IR (KBr): ν (C-H)imin. 3053; ν (CH₃) 2972; ν (C-H)alif. 2877; ν (C=N)imin. 1553; ν (C=C)ar. 1581, 1547, 1525, ν (C-N) 1488, 1422; ν (C=N)ar. 1279, 1235, ρ (C-H)ar. 1187, 1172, 1137; γ (C-H)ar. 891, 782, 723, 551 cm⁻¹; Analiza elementarna obliczona dla [Cu(C₂₀H₁₆N₄S)(CF₃SO₃)(CH₃O)]·(CF₃SO₃) (737.15): C, 37,47; H, 230 2,60; N, 7,60; znaleziono: C, 37,47; H, 2,63; N, 7,58 %. Dane krystalograficzne zostały zamieszczone w Tabeli 1.

Tabela 1. Szczegółowe dane krystalograficzne hydrazonowych kompleksów Cu(II)

Compound	1	2	3	4	5
Formula	$2(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CuN}_6\text{O}_6\text{S}) \cdot 1.25\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_{10}\text{N}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{S}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{CuF}_3\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2^+ \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ $\cdot 3(\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})^-$
Mass	1114.54/c	1072.14	1091.64	478.87	756.16
Crystal system	1114.54	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{P}2_1/\text{n}$	P-1	$\text{P}2_1/\text{c}$
a(Å)	12.876(2)	10.3976(2)	10.1657(2)	10.1311(6)	9.2537(9)
b(Å)	14.4195(14)	13.2346(4)	14.4830(2)	10.1526(6)	17.4509(14)
c(Å)	15.1026(13)	16.3284(4)	15.3609(3)	10.5497(7)	18.8030(16)
$\alpha(^{\circ})$	104.722(8)	90	90	108.715(6)	90
$\beta(^{\circ})$	93.101(11)	91.989	90.959(2)	105.031(6)	98.420(9)
$\gamma(^{\circ})$	113.815(13)	90	90	94.185(5)	90
$V(\text{Å}^3)$	2441.8(6)	2245.57(10)	2261.27(10)	978.00(11)	3003.7(5)
Z	2	2	2	2	4
$D_x(\text{g cm}^{-3})$	1.52	1.59	2.81	1.63	1.67
F(000)	1138	1100	1108	486	1532
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1.03	1.20	1.176	1.51	1.03
Θ range ($^{\circ}$)	2.82 – 28.25	2.88 – 25	2.87 – 67.5	2.91 – 26.5	3.02 – 25
Reflections:					
collected	13781	8550	14873	6687	20968
unique (R_{int})	13781	3941 (0.0296)	4068 (0.0433)	3706 (0.0229)	5284 (0.1332)
with $I > 2\sigma(I)$	6677	2976	3828	2888	2795
R(F) [$I > 2\sigma(I)$]	0.077	0.04	0.0565	0.0349	0.1392
wR(F ²) [$I > 2\sigma(I)$]	0.211	0.0888	0.168	0.0745	0.3367
R(F) [all data]	0.143	0.061	0.0582	0.054	0.1985
wR(F ²) [all data]	0.196	0.095	0.164	0.0827	0.38
Goodness of fit	0.95	1.07	1.05	1.02	1.15
max/min $\Delta\rho$ (e \AA^{-3})	1.97/-1.39	0.45/-0.30	1.10/-0.56	0.29/-0.35	1.71/-1.10

Przykład 6

W kolbie reakcyjnej umieszczono 1 mmol alkoholu benzyłowego 0,01 mmol $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]$ jako katalizatora – tzn. w ilości odpowiadającej 1 mol% w odniesieniu do alkoholu i, 0,05 mmol TEMPO (5 mol%), oraz 3,33 mL wodnego roztworu K_2CO_3 (o stężeniu 1 mol/dm^3). Reakcja była prowadzona przez 24 godziny, w temperaturze 40°C . Po upływie tego czasu mieszaninę reakcyjną zubożono przy użyciu roztworu HCl o stężeniu 1 mol/dm^3 , a następnie dodawano 5 mL eteru dietylowego w celu ekstrakcji produktu. Rozdzieloną fazę organiczną analizowano z wykorzystaniem technik chromatograficznych. Dane dotyczące wydajności i selektywności podano w tabeli 2

250 Przykłady 7-8

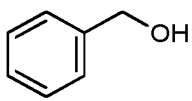
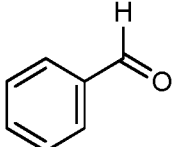
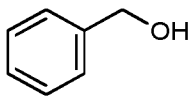
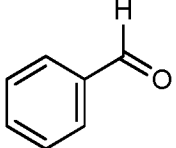
Postępując jak w przykładzie 6 przeprowadzono reakcje utleniania alkoholu benzyłowego, z użyciem jako katalizatora soli CuSO_4 i $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$. Przykłady te stanowią bazę porównawczą dla reakcji katalitycznych w użyciu kompleksów według wynalazku. Dane dotyczące wydajności i selektywności podano w tabeli 2

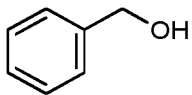
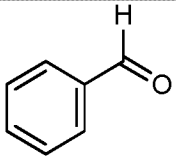
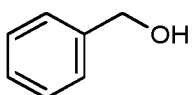
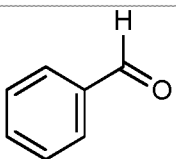
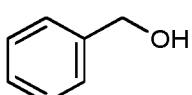
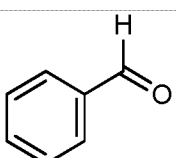
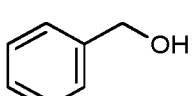
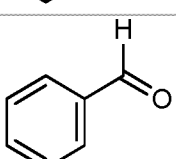
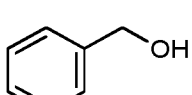
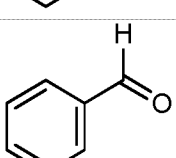
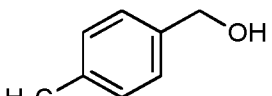
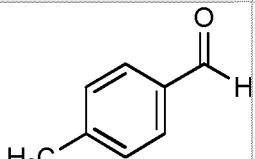
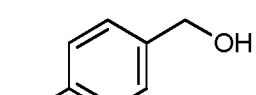
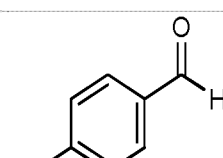
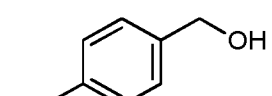
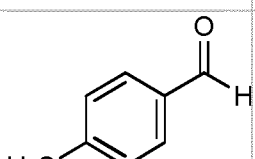
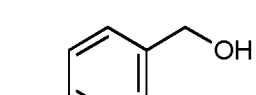
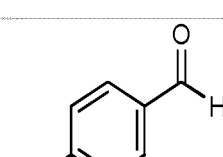
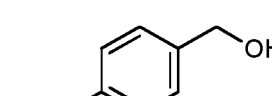
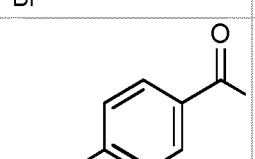
Przykłady 9 – 22

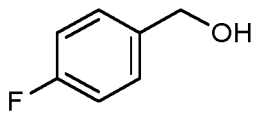
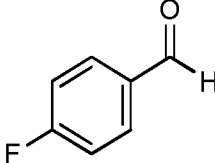
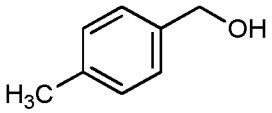
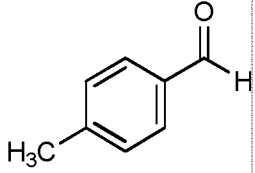
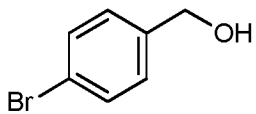
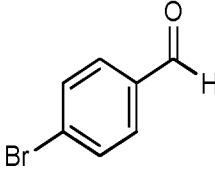
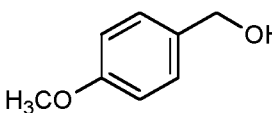
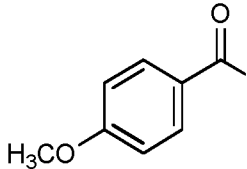
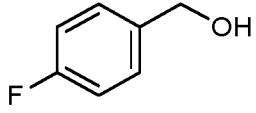
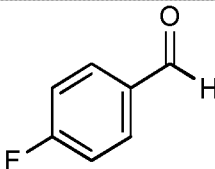
Postępując jak w przykładzie 6 przeprowadzono reakcje utleniania wybranego alkoholu z użyciem jako katalizatora jednego z kompleksów według wynalazku. W tabeli 2 podano rodzaj użytego kompleksu, rodzaj alkoholu oraz dane dotyczące wydajności i selektywności.

260

Tabela 2. Utlenianie alkoholi benzyłowych, cyklicznych i allilowych z wykorzystaniem kompleksów 1 - 5 jako katalizatorów.

Test	Katalizator	Substrat	Produkt	Konwersja [%]	Selektywność
7	CuSO_4			50	100
8	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$			33	100

6	1			63	100
9	2			90	100
10	3			100	100
11	4			92	100
12	5			75	100
13	1			64	100
14	1			60	100
15	2			90	100
16	2			83	100
17	2			98	100

18	2			80	100
19	3			80	100
20	3			87	100
21	3			98	100
22	3			99	85.9