

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220198
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 49/00

(22) Přihlášeno 21 12 81
(21) (PV 9566-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 10 85

(75)

Autor vynálezu

ŠLOSAR PETR ing., CHRUDIM, NEČAS MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy hexabenzoporfyrizinového komplexu železa

1

2

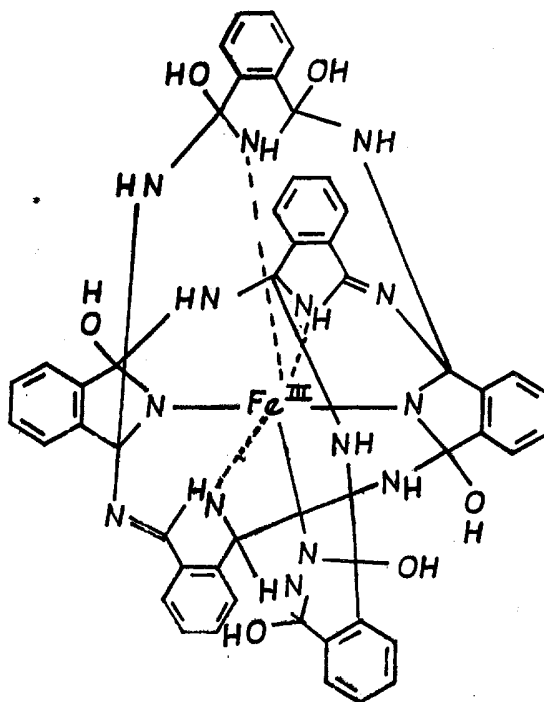
Vynález se týká způsobu přípravy hexabenzoporfyrizinového komplexu železa sumárního vzorce $C_{48}H_{39}N_{14}O_6Fe$, jehož podstata spočívá v tom, že se provede reakce síranu železitoamonného, anhydridu kyseliny ftalové, močoviny a dusičnanu amonného v prostředí organického rozpouštědla při teplotě 160 až 210 °C za přítomnosti 0,1 až 2 % hmotnosti oxidu molybdenového, vztaženo na sůl železitou.

Vynález se týká způsobu přípravy hexabenzoporfyrizinového komplexu železa reakcí soli trojmocného železa, anhydridu nebo dinitrilu kyseliny ftalové a močoviny.

Hexabenzoporfyrizinový komplex železa, který má sumární vzorec $C_{48}H_{30}N_{14}O_6Fe$ a obsahuje 6 hydroxylových skupin, byl popsán v r. 1964 (Kaufmann H. R., Fleiter L.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 66, 819 /1964/). Tato sloučenina vykazuje vynikající katalytické účinky: byla aplikována jako sikativum pro vysychavé oleje, olejové laky, jako urychlovač vytvrzování nenasycených polyesterů a při polymerizaci akrylonitrilu, styrenu a vinylactátu.

Příprava uvedené sloučeniny je velmi obtížná. Kaufmann a Fleiter (viz výše) uvedli ve své práci pouze obecný předpis na přípravu hexabenzoporfyrizinového komplexu $Fe(III)$, spočívající v reakci ftalanhydridu a močoviny se síranem železnatým. Výsledkem syntézy, prováděné podle tohoto postupu, je především tetrabenzoporfyrizinový komplex železa, požadovaná sloučenina vzniká jen ve velmi malém výtěžku (asi 5 % teorie).

Nyní bylo zjištěno, že hexabenzoporfyrizinový komplex $Fe(III)$ strukturního vzorce



lze připravit ve vyšším výtěžku způsobem podle vynálezu tak, že při syntéze se místo síranu železnatého použije sůl trojmocného železa, a provede se tedy reakce anhydridu kyseliny ftalové nebo dinitrilu kyseliny ftalové, soli trojmocného železa, močoviny a dusičnanu amonného v prostředí organického rozpouštědla, při teplotě 160 až 210 stupňů Celsia za katalýzy oxidem molybdenovým v množství 0,1 až 2 % hmotnosti, vztaženo na sůl trojmocného železa, přičemž do reakční směsi se vhání vzduch nebo kyslík.

Výhodou způsobu podle vynálezu jsou 10krát vyšší výtěžky uvedeného komplexu. Při syntéze hexabenzoporfyrizinového komplexu podle vynálezu se vychází buď z anhydridu kyseliny ftalové, nebo z dinitrilu této kyseliny, přičemž výsledek přípravy je pro oba případy stejný. Jako sůl trojmocného železa musí být použit síran železitoamonný, dokonale zbavený krystalové vody.

Reakce je katalyzována oxidem molybdenovým nebo molybdenanem amonným, kte-

rý se do reakční směsi přidá v množství 0,1 až 2 % hmotnosti, vztaženo na sůl železitou.

Příprava se provádí v prostředí organického rozpouštědla, například v 1-chlor-naftalenu, trichlorbenzenu atd., s výhodou v nitrobenzenu. Do reakční směsi se vhání vzduch nebo kyslík, s výhodou přes porézni přepážku. Homogenizace suspenze může být ještě navíc zajišťována použitím míchadla. Reakční směs se udržuje při teplotě 160 až 210 °C po dobu 1 až 8 hodin. Překročení teploty 210 °C vede ke snížení výtěžku a k tvorbě tetrabenzoporfyrizinového komplexu.

Způsob izolace produktu z reakční směsi musí být volen s ohledem na druh organického rozpouštědla, ve kterém byla syntéza prováděna. Tak například při použití nitrobenzenu se reakční směs zfiltruje, filtrát oddestiluje k suchu a z odparku se požadovaný komplex vyextrahuje například dichlormetanem, chloroformem, chloridem uhličitým, trichloretylénem apod. Výtěžky produk-

tu jsou 5 až 10krát větší než postupem podle Kaufmanna a Fleitera.

Způsob přípravy hexabenzoporfyrizinového komplexu Fe(III) podle vynálezu je ilustrativně ukázán v následujících příkladech, kde díly značí díly hmotnostní.

Příklad 1

Do 500 dílů nitrobenzenu bylo za míchání postupně vneseno 20 dílů ftalanhydridu, 36 dílů močoviny, 8 dílů dusičnanu amonného, 18 dílů bezvodého síranu železitoamonného a 0,1 dílu oxidu molybdenového. Do suspenze byl vháněn vzduch a směs byla během 30 min. vyhřáta na 195 °C. Reakce

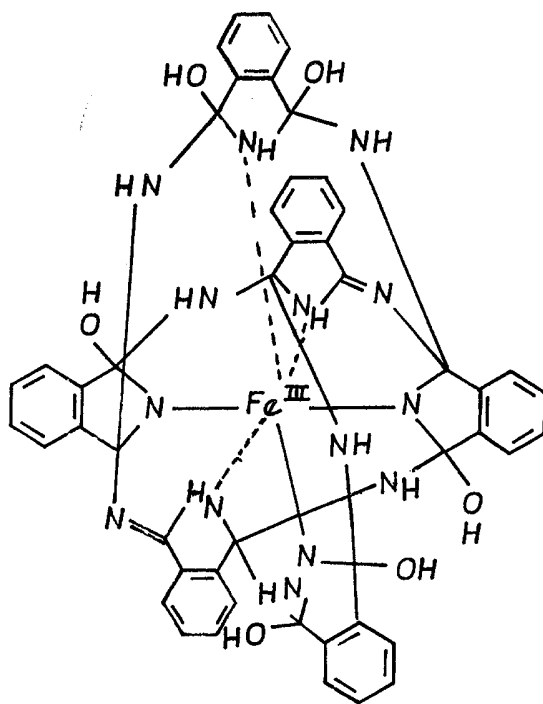
byla prováděna 5 hodin, pak byla suspenze ochlazená na 25 °C a zfiltrována. Filtrát byl oddestilován k suchu za tlaku 2,6 kPa. V Soxhletově přístroji byl surový produkt vyextrahován chloroformem. Po odpaření chloroformu bylo získáno 8,7 g produktu.

Příklad 2

Postupem uvedeným v příkladě 1 byla provedena reakce 8,5 dílu dinitrilu kyseliny ftalové, 20 dílů močoviny, 4,1 dílu dusičnanu amonného, 10 dílů síranu železitoamonného za katalýzy 0,05 dílu oxidu molybdenového ve 240 dílech nitrobenzenu. Bylo získáno 4,3 g komplexu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy hexabenzoporfyrizinového komplexu železa $C_{48}H_{39}N_{14}O_6Fe$ o strukturním vzorci



vyznačený tím, že se provede reakce síranu železitoamonného, anhydridu kyseliny ftalové, močoviny a dusičnanu amonného v prostředí organického rozpouštědla při

teplotě 160 až 210 °C, za přítomnosti 0,1 až 2 % hmotnosti oxidu molybdenového, vztaženo na sůl železitou.