

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2020-246
(22) Přihlášeno: 01.05.2020
(40) Zveřejněno: 10.11.2021
(Věstník č. 45/2021)
(47) Uděleno: 19.07.2023
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 30.08.2023
(Věstník č. 35/2023)

C07C 22/08 (2006.01)
C07B 35/06 (2006.01)
C02F 1/70 (2006.01)
C02F 101/14 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
WEIDLICH, Tomáš; PROKEŠ, Lubomír. Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution. *Open Chemistry*, 2011, 9.4: 590-597. ISSN: 1895-1066; WU, Jingjing; CAO, Song. Nickel-Catalyzed Hydrodefluorination of Fluoroarenes and Trifluorotoluenes with Superhydride (Lithium Triethylborohydride). *ChemCatChem*, 2011, 3.10: 1582-1586. ISSN:1867-3899; AKIYAMA, Takahiko, et al. Hydrodefluorinations of trifluorotoluenes by LiAlH₄ and TiCl₄. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, 152: 81-83. ISSN 0022-1139; TAN, Song-Liang, a kol. Raney Ni-Al alloy-mediated reduction of alkylated phenols in water. *Journal of Chemical Research*. SAGE Publishing, 2009, Vol. 1, p. 5-7, ISSN 1747-5198, schéma 2, str. 6.
CZ 305 586 B6.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ
(72) Původce:
doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D., Lázně Bohdaneč,
CZ
(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Způsob hydrodefluorace aromatických
trifluormethyl derivátů**

(57) Anotace:
Způsob hydrodefluorace aromatických trifluormethyl derivátů v alkalickém vodném prostředí, kdy se při teplotě v rozmezí 0 až 100 °C k vodnému či koloidnímu roztoku aromatických trifluormethyl derivátů přidá:
- složka A, což je slitina obsahující hliník jako redukční činidlo a nikl působící jako hydrodefluorační katalyzátor, přičemž násada hliníku vůči CF₃ je v molárním poměru CF₃ : Al v intervalu 1 mol CF₃ ku 10 a více molům Al a zároveň násada niklu vůči CF₃ je v molárním poměru CF₃ : Ni v intervalu 1 mol CF₃ ku 4,6 a více molům Ni,
- složka B, což je alespoň jeden hydroxid a/nebo uhličitán alkalického kovu v molárním poměru vůči předloženému hliníku ve slitině Al-Ni 2:1 až 6:1, přičemž se použije takové množství, aby hodnota pH výsledného roztoku byla větší než 11.
Vzniklá suspenze se míchá při teplotě v rozmezí 10 až 100 °C po dobu nejméně 60 minut a nejvýše 24 hodin, následně se míchání ukončí. Niklový kal se oddělí od vodné fáze. Hodnota pH oddělené vodné fáze reakční směsi se upraví na pH v rozmezí 6 až 9, přičemž dojde k vyloučení nerozpustných hlinitých solí, které váží případně v reakční směsi rozptýlené mikročástice niklu nebo organických látek, a sraženina se následně oddělí.

Způsob hydrodefluorace aromatických trifluormethyl derivátů

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká chemické degradace aromatických sloučenin s vázanou CF₃ skupinou technikou reduktivní defluorace aromatických trifluormethyl derivátů v alkalickém vodném prostředí za katalýzy Ni.

10

Dosavadní stav techniky

Trifluormethylované aromatické sloučeniny patří mezi průmyslově důležité sloučeniny používané pro výrobu organických pigmentů, pesticidů a léčiv, přitom se jedná o biologicky aktivní (toxické) sloučeniny, které v případě, že kontaminují vody, zvyšují parametr CHSK a obsah organicky vázaného fluoru, přičemž jsou velmi špatně nebo nejsou vůbec biologicky odbouratelné.

Pro rozklad obtížně biologicky odbouratelných aromatických sloučenin v odpadních vodách jsou nejčastěji používány postupy chemické oxidace. Účinné odstranění aromatických trifluormethyl derivátů metodami chemické oxidace, ale vyžaduje aplikaci velkých přebytků těchto oxidačních činidel, protože vazby C-H a C-C bývají mnohem náchylnější k oxidaci než vazby uhlík-fluor (obecně uhlík-halogen). Výsledkem jsou pak neúnosně vysoké náklady na proces vysoce účinné chemické oxidace, přičemž velký přebytek použitých oxidačních činidel (obvykle až stonásobky oproti stechiometrii) nutný pro rozštěpení C-F vazeb kontaminantů vede až k úplné mineralizaci organických kontaminantů na anorganické oxidační produkty (oxid uhličitý, vodu, halogenovodíky či jejich soli, apod.), jak je popsáno např. v: Bruton T.A., Sedlak D.L. Treatment of Aqueous Film-Forming Foam by Heat-Activated Persulfate Under Conditions Representative of *In Situ* Chemical Oxidation. Environmental Science & Technology, 51(23) (2017) 13878-13885.

Reduktivní techniky naproti tomu vedou k přeměně aromatických fluorovaných derivátů na defluorované organické produkty, které jsou obvykle méně toxické (biologicky méně aktivní) a biologicky výrazně lépe odbouratelné, což umožňuje použití mnohem menšího přebytku redukčních činidel oproti oxidačním a následné využití nejlevnějšího biologického postupu odbourání redukovaných produktů běžnými technikami používanými v čistírnách odpadních vod.

35

Proto je využití redukčních postupů velmi účinnou a ekonomicky zajímavou technikou pro odbourávání aromatických trifluormethyl derivátů, její hlavní výhodou je vysoká selektivita (při vhodně zvolených reakčních podmínkách dochází pouze ke štěpení vazby uhlík-halogen), která umožňuje použití i jen malého přebytku účinného redukčního činidla pro požadovanou hydrodefluoraci.

40

V současné době jsou pro hydrodefluoraci polyfluorovaných derivátů zkoumány i postupy založené na aplikaci neušlechtilých kovů ve formě nanočástic. Nanočástice neušlechtilých kovů (např. železa) hydrodefluorují fluorované deriváty jen velmi pomalu a s nízkou konverzí, proto je nutné používat pro účinnou hydrodefluoraci jejich obrovský přebytek, jak je popsáno např. v Arvaniti, O.S., et al.: Reductive degradation of perfluorinated compounds in water using Mg-aminoclay coated nanoscale zero valent iron. Chemical Engineering Journal, 262, (2015) 133-139.

45

Pro reduktivní hydrodefluoraci jsou popsány postupy v bezvodých aprotických rozpouštědlech s použitím hydridů 13. a 14. skupiny prvků (především organokovových sloučenin křemíku, cínu, hliníku), pro provedení této reakce je často nutné použít drahé katalyzátory na bázi platinových kovů (např. Sabater, Sara et al: Hydrodefluorination of carbon-fluorine bonds by the synergistic action of a ruthenium-palladium catalyst. Nature Communications, 4, 3553, 2013), v několika případech jsou jako katalyticky účinné uváděny i některé koordinační sloučeniny niklu (např.: LaPierre, Etienne A. et al.: Redox-state dependent activation of silanes and ammonia with reverse

55

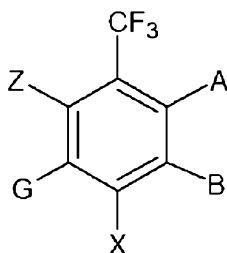
polarity (PCcarbeneP)Ni complexes: electrophilic vs. nucleophilic carbenes. Dalton Transactions, 47(46) (2018) 16789-16797;), někdy ale též i Lewisovy kyseliny neobvyklé struktury (Chitnis, S.S. et al: Catalytic Hydrodefluorination of C-F Bonds by an Air-Stable PIII Lewis Acid. Chemistry - A European Journal, 24(25) (2018) 6543-6546.; Hayatifar, Ardalan et al: Transition metal-free hydrodefluorination of acid fluorides and organofluorines by Ph₃GeH promoted by catalytic [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]. Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 55(73) (2019) 10852-10855).

Všechny výše uváděné postupy hydrodefluorace jsou velmi vzdálené možnosti praktického využití pro dekontaminační procesy.

Přetrvává tedy potřeba nalézt způsob hydrodefluorace aromatických trifluormethylderivátů, který by byl ekonomicky výhodný, poskytoval biologicky odbouratelné produkty a byl účinný.

Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je způsob hydrodefluorace (reduktivního štěpení vazby C-F) aromatických trifluormethyl derivátů vzorce I



(I),

kde A, B, X, G a Z jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, I, Br, F, Cl, CF₃, COOR, NO₂, N=N-R, SO₃R, CH₂R, OR, NR₂, CH₂NR₂;

kde R je H, C₁-C₈ alkyl, C₂-C₁₀ heterocyklus obsahující jeden až čtyři atomy vybrané z O, S, N, nebo C₆-C₁₄ aryl;

v alkalickém vodném prostředí, jehož podstata spočívá v tom, že se při teplotě v rozmezí 0 až 100 °C k vodnému či koloidnímu roztoku sloučeniny vzorce I přidá:

- složka A, což je slitina obsahující hliník (Al) jako redukční činidlo a nikl (Ni) působící jako hydrodefluorační katalyzátor, přičemž násada Al a Ni vůči CF₃ je v molárním poměru CF₃ : Al v intervalu 1 mol CF₃ ku 10 až 75 molů Al a zároveň molární poměr CF₃ : Ni je v intervalu 1 mol CF₃ ku 4,6 až 35 molů Ni,
- složka B, což je alespoň jeden hydroxid a/nebo uhličitán alkalického kovu v molárním poměru vůči předloženému hliníku ve slitině Al-Ni (Al ve složce A) 2:1 až 6:1, přičemž se použije takové množství, aby hodnota pH výsledného roztoku byla větší než 11,

vzniklá suspenze se míchá při teplotě v rozmezí 10 až 100 °C, s výhodou při teplotě v rozmezí 20 až 30 °C, po dobu nejméně 60 minut a nejvýše 24 hodin (s výhodou 4 až 16 hodin), následně se míchání ukončí, niklový kal se oddělí, například sedimentací a následnou filtrací nebo odstředováním; následně se hodnota pH oddělené vodné fáze reakční směsi upraví na pH v rozmezí 6 až 9, s výhodou 6 až 7, přičemž dojde k vyloučení nerozpustných hlinitých solí, které váží

případně v reakční směsi rozptýlené mikročástice niklu nebo organických látek, sraženina se následně oddělí, například sedimentací a/nebo filtrací, případně odstředováním. Vzniklá vodná fáze dle analýzy obsahuje méně než 5 % původního množství sloučeniny vzorce I a organických sloučenin s vazbami C-F.

5

Složkou A je s výhodou Raneyova Al-Ni slitina s hmotnostním poměrem zastoupení Al ku Ni ve slitině jedna ku jedné, tj. 50 % hmotn. Al a 50 % hmotn. Ni, nebo niklová bronz, slitiny obsahující kovy CuAlNiFe, případně také Mn, nejlépe s vzájemným molárním poměrem Al : Ni = 2 : 1 nebo větším, typicky CuAl₁₀Ni₅Fe₄.

10

Složka A se s výhodou přidává po menších podílech, například po dvou nebo třech nebo čtyřech nebo pěti podílech.

V některých provedeních se kromě složek A a B uvedených výše k roztoku sloučeniny vzorce I přidá pomocné redukční činidlo (složka C) pro redukci jiných redukovatelných funkčních skupin než CF₃, vázaných ve sloučenině vzorce I (typicky redukci vazeb C-halogen jiný než fluor, -NO₂, -N=N-, karbonylová skupina, alken (-C=C-)). Přidání pomocného redukčního činidla umožňuje dosáhnout úplné redukce sloučeniny i při nižších poměrech složky A ku sloučenině vzorce I, protože se redukční činidlo A nespotřebává na redukci jiných vazeb než C-F.

20

V případě použití pomocného redukčního činidla (složky C) lze použít jakoukoliv ve vodě rozpustnou bázi (složku B) vybranou ze skupiny hydroxidů a/nebo uhličitánů alkalických kovů. Pokud se nepoužije pomocné redukční činidlo (složka C), je účinnější použít jako složku B hydroxidy alkalických kovů.

25

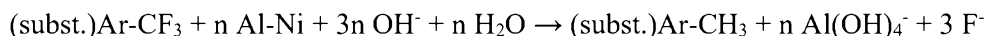
Složka C, tedy pomocné redukční činidlo, je s výhodou vybrána ze skupiny zahrnující tetrahydridoboritany (např. NaBH₄, KBH₄), sekundární C₃-C₆ alkoholy (např. izopropylalkohol), elementární hliník, technické železo (včetně nanoFe), síran železnatý, chlorid železnatý, hořčík, hydrazin a jeho soli s kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou, kyselina fosforečná a její soli s alkalickými kovy, a/nebo redukující sacharidy (např. glukosa).

30

Složka B (báze) je s výhodou vybrána ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitán sodný, uhličitán draselný, a jejich směsi.

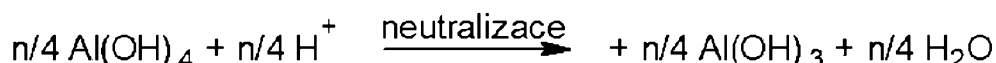
S výhodou se hodnota pH oddělené vodné fáze reakční směsi upraví na pH v rozmezí 6 až 9 kyselé reagujícím činidlem vybraným ze skupiny zahrnující sycení směsí plynů obsahující CO₂ (např. spaliny zbavené pevného podílu), vodný roztok kyseliny sírové, kyseliny chlorovodíkové, kyseliny fosforečné nebo kyseliny dusičné.

Vynález tedy poskytuje postup dehalogenace AOX působením redukčního činidla za katalýzy niklem připravovaným in-situ ze složky A, např. Raneyovy Al-Ni slitiny.



Rozpuštěný hliník spolu s mikročásticemi niklu se následně z vodné fáze odstraní neutralizací (až mírným okyselením) na pH = 6 až 9, s výhodou 6 až 7, dle níže uvedené rovnice.

45



V rámci předkládaného vynálezu bylo zjištěno, že tento postup vede k úplné reduktivní defluoraci sloučenin vzorce I, a zároveň dovoluje efektivně odstranit nezreagovaná činidla. Postup lze snadno využít i ve větším měřítku.

50

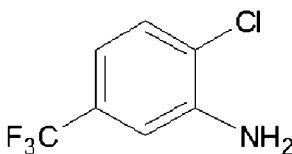
Příklady uskutečnění vynálezu

5 Filtrace byla prováděna s použitím filtračního papíru KA 4, výrobce Papírna Pernštejn, s.r.o. nebo s použitím filtrační tkaniny PP010308 fy. ECE Group.

Srovnávací příklady ukazují použití buď Raneyova niklu s jiným redukčním činidlem nebo pokus o náhradu Al-Ni slitiny použitím jiného hydrodefluoračního činidla.

10 Údaje v % jsou uváděny v hmotnostních %, není-li uvedeno jinak.

Příklad 1



15 Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 5 mmol/l 2-chlor-4-(trifluormethyl)anilinu a 1 mol/l isopropylalkoholu bylo za intenzivního míchání přidáno 0,54 g Raneyovy slitiny Al-Ni a 50 ml vodného 1 mol/l roztoku NaOH. Po 30 minutách míchání bylo přidáno dalších 0,27 g Al-Ni slitiny, po dalších 30 minutách míchání pak ještě 0,27 g Al-Ni slitiny. Po následujících 60 minutách
20 míchání bylo do suspenze přidáno ještě 50 ml 1 mol/l NaOH a suspenze byla dále míchána 8 hodin.

Část filtrátů (100 ml) byla dále extrahována dichlormethanem (3x 25 ml CH₂Cl₂). Následně byl dichlormethanový extrakt zahuštěn a odpařen do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového
25 extraktu pouze 4-methylanilin (*p*-toluidin, tj. produktu hydrodefluorace).

Zbylé filtráty byly neutralizovány 85% kyselinou fosforečnou na pH = 6,86, následně byly podrobeny ICP-OES analýze, která prokázala zbytkový obsah Ni pod 0,1 mg Ni/l a obsah Al pod 0,5 mg Al/l.

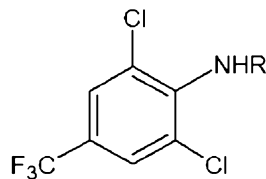
30 Příklad 2 – srovnávací příklad

Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 5 mmol/l 2-chlor-4-(trifluormethyl)anilinu a 1 mol/l isopropylalkoholu bylo za intenzivního míchání přidáno 0,54 g Devardovy slitiny Al-Cu(Zn) a
35 50 ml vodného 1 mol/l roztoku NaOH. Po 30 minutách míchání bylo přidáno dalších 0,27 g Devardovy slitiny Al-Cu(Zn), po dalších 30 minutách míchání pak ještě 0,27 g Devardovy slitiny Al-Cu(Zn). Po následujících 60 minutách míchání bylo do suspenze přidáno ještě 50 ml 1 mol/l NaOH a suspenze byla dále míchána 8 hodin.

40 Část filtrátů (100 ml) byla dále extrahována dichlormethanem (3x 25 ml CH₂Cl₂). Následně byl dichlormethanový extrakt zahuštěn a odpařen do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu pouze nezreagovaný 2-chlor-4-(trifluormethyl)anilin.

45 Zbylé filtráty byly neutralizovány 85% kyselinou fosforečnou na pH = 6,86, následně byly podrobeny ICP-OES analýze, která prokázala zbytkový obsah Cu pod 0,1 mg Cu/l, obsah Al pod 0,5 mg Al/l a obsah Zn pod 1 mg Zn/l.

Příklad 3



kde R = H

5

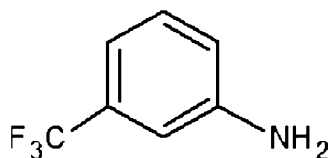
Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 5 mmol/l 2,6-dichlor-4-(trifluormethyl)anilinu a 1 mol/l isopropylalkoholu bylo za intenzivního míchání přidáno 0,54 g Raneyovy slitiny Al-Ni a 50 ml vodného 1 mol/l roztoku NaOH. Po 30 minutách míchání bylo přidáno dalších 0,27 g Al-Ni slitiny, následně vždy po dalších 30 minutách míchání přidáno dalších 0,27 g Al-Ni slitiny, toto bylo opakováno celkem 3krát. Po následujících 60 minutách míchání bylo do suspenze přidáno ještě 80 ml 1 mol/l NaOH a suspenze byla dále míchána 8 hodin.

Část filtrátů (100 ml) byla dále extrahována dichlormethanem (3x 50 ml CH₂Cl₂). Následně byl dichlormethanový extrakt zahuštěn a odpařen do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu pouze 4-methylanilin (*p*-toluidin, tj. produktu hydrodefluorace).

Zbylé filtráty byly neutralizovány 16% kyselinou sírovou na pH = 6,9, následně byly podrobeny ICP-OES analýze, která prokázala zbytkový obsah Ni pod 0,1 mg Ni/l a obsah Al pod 0,5 mg Al/l.

20

Příklad 4



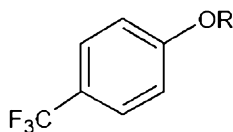
25

Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 3-(trifluormethyl)anilinu bylo za intenzivního míchání přidáno 0,81 g Raneyovy slitiny Al-Ni a po rozmíchání následně během 30 sekund celkem 30 ml 1 mol/l vodného roztoku NaOH (celkem tedy 30 mmol NaOH). Po 4 hodinách míchání bylo přidáno dalších 40 ml 1 mol/l vodného roztoku NaOH. Po následujících 12 hodinách míchání bylo k reakční směsi přidáno 50 ml dichlormethanu, suspenze byla rozmíchána a separována sedimentací. Po odlití kapalného podílu byla dichlormethanová vrstva oddělena pro analýzu obsahu aromatických sloučenin. Sedimentovaná pevná fáze byla extrahována ještě 3krát vždy 25 ml CH₂Cl₂, kapalný podíl byl vždy přidán k vodné fázi, která tvoří horní vrstvu, v dělicí nálevce, kapalná fáze byly vždy 5 minut intenzivně protřepávány a následně odseparovaná spodní dichlormethanová fáze byla přidána k předchozím podílům dichlormethanových extraktů. Následně byly spojené dichlormethanové extrakty zahuštěny a odpařeny do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v deuteriochloroformu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu 3-methylanilin.

Vodná fáze byla neutralizována 16% kyselinou sírovou na pH = 6,9, následně byla vzniklá sraženina odfiltrována a filtráty byly podrobeny ICP-OES analýze, která prokázala zbytkový obsah Ni pod 0,1 mg Ni/l a obsah Al pod 0,5 mg Al/l.

40

Příklad 5



R = H

5

Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 2-chlor-4-(trifluormethyl)fenolu a 100 mol/l NaOH bylo za intenzivního míchání přidáno 0,55 g Raneyovy slitiny Al-Ni a 5,4 g komerčního vodného roztoku NaBH₄ (obsah 12 % hmotn.) v 14 M NaOH. Vzniklá suspenze byla dále míchána 2 hodiny a následně byla temperována až k 80 °C během 90 minut. Po následném ochlazení bylo do suspenze přidáno 50 ml dichlormethanu, následně bylo provedeno okyselení reakční směsi 16% vodným roztokem kyseliny sírové, vzniklá suspenze byla rozmíchána a separována sedimentací. Po odlití kapalného podílu byla dichlormethanová vrstva oddělena pro analýzu obsahu aromatických sloučenin. Sedimentovaná pevná fáze byla extrahována ještě 3krát vždy 25 ml CH₂Cl₂, kapalný podíl byl vždy přidán k vodné fázi, která tvoří horní vrstvu, v dělicí nálevce, kapalně fáze byly vždy 5 minut intenzivně protřepávány a následně odseparovaná spodní dichlormethanová fáze byla přidána k předchozím podílům dichlormethanových extraktů. Následně byly spojené dichlormethanové extrakty zahuštěny a odpařeny do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu pouze organické produkty hydrodefluorace, které neposkytují signál v ¹⁹F NMR spektru.

20

Příklad 6 – srovnávací příklad

Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 2-chlor-4-(trifluormethyl)fenolu a 100 mol/l NaOH bylo za intenzivního míchání přidáno 0,67 g 50% vodné suspenze Raneyova niklu (dodavatel Riedel-de Haen), 0,27 g práškového hliníku a 0,67 g Devardovy Al-Cu-Zn slitiny. Ke vzniklé suspenzi bylo přidáno 9 ml (12,4 g) komerčního vodného roztoku obsahujícího 12 % hmotnostních NaBH₄ v 14 mol/l NaOH a suspenze byla dále míchána 8 hodin.

25

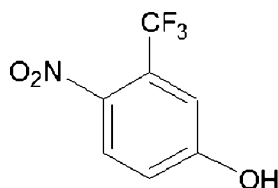
Do suspenze bylo přidáno 50 ml dichlormethanu, následně bylo provedeno okyselení reakční směsi 16% vodným roztokem kyseliny sírové, vzniklá suspenze byla rozmíchána a separována sedimentací. Po odlití kapalného podílu byla dichlormethanová vrstva oddělena pro analýzu obsahu aromatických sloučenin. Sedimentovaná pevná fáze byla extrahována ještě 3krát vždy 25 ml CH₂Cl₂, kapalný podíl byl vždy přidán k vodné fázi, která tvoří horní vrstvu, v dělicí nálevce, kapalně fáze byly vždy 5 minut intenzivně protřepávány a následně odseparovaná spodní dichlormethanová fáze byla přidána k předchozím podílům dichlormethanových extraktů. Následně byly spojené dichlormethanové extrakty zahuštěny a odpařeny do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu pouze nezreagovaný 2-chlor-4-(trifluormethyl)fenol a 4-(trifluormethyl)fenol, v ¹⁹F NMR spektru se dále vyskytují 2 signály v oblasti -61,75 ppm a -68,36 ppm.

30

35

40

Příklad 7



45

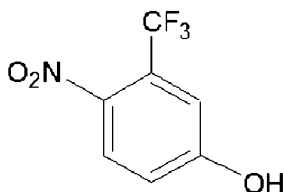
Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 4-nitro-3-(trifluormethyl)fenolu a 100 mol/l NaOH bylo za intenzivního míchání přidáno 70 ml 1M vodného roztoku NaOH a následně po kapkách 30 ml vodného roztoku FeSO₄ o koncentraci 0,5 mol/l a vznikající zelená suspenze byla v reakční nádobě míchána 2 hodiny, následně bylo přidáno 0,54 g Raneyovy slitiny Al-Ni a vzniklá suspenze byla dále míchána 1 hodinu a následně temperována až k 80 °C během 90 minut. Po ochlazení reakční směsi bylo do suspenze přidáno 50 ml dichlormethanu, následně bylo provedeno okyselení reakční směsi 16% vodným roztokem kyseliny sírové, vzniklá suspenze byla rozmíchána a separována sedimentací. Po odlití kapalného podílu byla dichlormethanová vrstva oddělena pro analýzu obsahu aromatických sloučenin. Sedimentovaná pevná fáze byla extrahována ještě 3krát vždy 25 ml CH₂Cl₂, kapalný podíl byl vždy přidán k vodné fázi, která tvoří horní vrstvu, v dělicí nálevce, kapalná fáze byly vždy 5 minut intenzivně protřepávány a následně odseparovaná spodní dichlormethanová fáze byla přidána k předchozím podílům dichlormethanových extraktů. Následně byly spojené dichlormethanové extrakty zahuštěny a odpařeny do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu pouze organické produkty, které neposkytují signál v ¹⁹F NMR spektru.

Příklad 8

Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 4-nitro-3-(trifluormethyl)fenolu a 100 mol/l NaOH bylo za intenzivního míchání přidáno 5 ml hydrazin hydrátu a 30 ml 1M vodného roztoku NaOH a reakční směs byla temperována na 55 °C během 90 minut, následně k ní bylo přidáno 0,55 g Raneyovy slitiny Al-Ni a vzniklá suspenze byla dále při 55 °C míchána 2 hodiny. Po ochlazení reakční směsi bylo do suspenze přidáno 50 ml dichlormethanu, následně bylo provedeno okyselení reakční směsi 16% vodným roztokem kyseliny sírové, vzniklá suspenze byla rozmíchána a separována sedimentací. Po odlití kapalného podílu byla dichlormethanová vrstva oddělena pro analýzu obsahu aromatických sloučenin. Sedimentovaná pevná fáze byla extrahována ještě 3krát vždy 25 ml CH₂Cl₂, kapalný podíl byl vždy přidán k vodné fázi, která tvoří horní vrstvu, v dělicí nálevce, kapalná fáze byly vždy 5 minut intenzivně protřepávány a následně odseparovaná spodní dichlormethanová fáze byla přidána k předchozím podílům dichlormethanových extraktů. Následně byly spojené dichlormethanové extrakty zahuštěny a odpařeny do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu pouze organické produkty, které neposkytují signál v ¹⁹F NMR spektru.

35

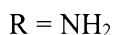
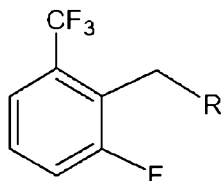
Příklad 9



Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 4-nitro-3-(trifluormethyl)fenolu a 100 mol/l NaOH bylo za intenzivního míchání přidáno 80 ml 1M vodného roztoku NaOH a 2 g monohydrátu glukosy, roztok byl 2 hodiny temperován na 90 °C, následně byl ochlazen na 40 °C a bylo k němu přidáno 0,54 g Raneyovy slitiny Al-Ni a vzniklá suspenze byla dále míchána 1 hodinu a následně temperována až k 80 °C během 90 minut. Po ochlazení reakční směsi bylo do suspenze přidáno 50 ml dichlormethanu, následně bylo provedeno okyselení reakční směsi 16% vodným roztokem kyseliny sírové, vzniklá suspenze byla rozmíchána a separována sedimentací. Po odlití kapalného podílu byla dichlormethanová vrstva oddělena pro analýzu obsahu aromatických sloučenin. Sedimentovaná pevná fáze byla extrahována ještě 3krát vždy 25 ml CH₂Cl₂, kapalný podíl byl vždy přidán k vodné fázi, která tvoří horní vrstvu, v dělicí nálevce, kapalná fáze byly vždy 5 minut

intenzivně protřepávány a následně odseparovaná spodní dichlormethanová fáze byla přidána k předchozím podílům dichlormethanových extraktů. Následně byly spojené dichlormethanové extrakty zahuštěny a odpařeny do sucha. Dle ^1H a ^{19}F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu pouze organické produkty, které neposkytují signál v ^{19}F NMR spektru.

Příklad 10



10

Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 5 mmol/l 2-fluor-6-(trifluormethyl)benzylaminu a 1 mol/l isopropylalkoholu bylo za intenzivního míchání přidáno 0,81 g Raneyovy slitiny Al-Ni a 50 ml vodného 1 mol/l roztoku NaOH. Po 30 minutách míchání bylo přidáno dalších 0,14 g Al-Ni slitiny, po dalších 30 minutách míchání pak ještě 0,14 g Al-Ni slitiny. Po následujících 60 minutách míchání bylo do suspenze přidáno ještě 50 ml 1 mol/l NaOH a suspenze byla dále míchána 8 hodin.

15

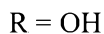
Následně byly po ochlazení získané filtráty extrahovány dichlormethanem (3x 25 ml CH_2Cl_2). Následně byl dichlormethanový extrakt zahuštěn a odpařen do sucha. Dle ^1H a ^{19}F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu 2-methyl-benzylamin, tj. produktu hydrodefluorace).

20

Zbylá vodná fáze po extrakci dichlormethanem byla neutralizována 16% kyselinou sírovou (získanou smícháním 1 objemového dílu koncentrované kyseliny sírové s 10 díly vody) na pH = 6,7, filtráty získané oddělením vzniklé sraženiny byly následně podrobeny ICP-OES analýze, která prokázala zbytkový obsah Ni pod 0,1 mg Ni/l a obsah Al pod 0,5 mg Al/l.

25

Příklad 10



30

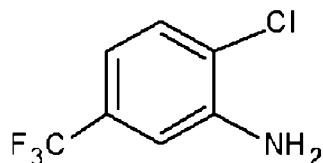
Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího směs 5 mmol/l 4- CF_3 -benzoové kyseliny a 5 mmol/l 2- CF_3 -benzoové kyseliny v 20 mmol/l KOH bylo za intenzivního míchání přidáno 0,55 g Raneyovy slitiny Al-Ni a 30 ml vodného 1 mol/l roztoku KOH. Po 30 minutách míchání bylo do reakční směsi přidáno dalších 0,14 g Al-Ni slitiny a následně ještě 30 ml vodného roztoku NaOH o koncentraci 1 mol/l a suspenze byla dále míchána 4 hodiny.

35

Následně byly po ochlazení získané filtráty okyseleny 16% kyselinou sírovou na pH = 2 až 3, extrahovány dichlormethanem (3x 50 ml CH_2Cl_2). Následně byl dichlormethanový extrakt zahuštěn a odpařen do sucha. Dle ^1H a ^{19}F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v hexadeuteriosulfoxidu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu 2-methylbenzoovou a 4-methylbenzoovou kyselinu, tj. produkty hydrodefluorace).

40

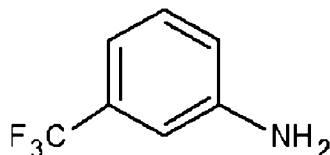
Příklad 11



- 5 Do 100 ml směsného roztoku 1:1 voda:isopropylalkohol obsahujícího 10 mmol/l 2-chlor-5-(trifluormethyl)anilinu byly za intenzivního míchání přidány 4 g komerčního vodného roztoku NaBH₄ obsahujícího 12 % hmotnostních NaBH₄ ve 14 mol/l NaOH, směs byla rozmíchána a následně bylo přidáno 0,81 g Raneyovy slitiny Al-Ni. Po následujících 12 hodinách míchání bylo
- 10 k reakční směsi přidáno 50 ml dichlormethanu, suspenze byla rozmíchána a separována sedimentací. Po odlití kapalného podílu byla dichlormethanová vrstva oddělena pro analýzu obsahu aromatických sloučenin. Sedimentovaná pevná fáze byla extrahována ještě 3krát vždy 25 ml CH₂Cl₂, kapalný podíl byl vždy přidán k vodné fázi, která tvoří horní vrstvu, v dělicí nálevce, kapalně fáze byly vždy 5 minut intenzivně protřepávány a následně odseparovaná spodní dichlormethanová fáze byla přidána k předchozím podílům dichlormethanových extraktů.
- 15 Následně byly spojené dichlormethanové extrakty zahuštěny a odpařeny do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v deuteriochloroformu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu 3-methylanilin.

- Vodná fáze byla neutralizována 16% kyselinou sírovou na pH = 6,9, následně byla vzniklá sraženina odfiltrována a filtráty byly podrobeny ICP-OES analýze, která prokázala zbytkový obsah
- 20 Ni pod 0,1 mg Ni/l a obsah Al pod 0,5 mg Al/l.

Příklad 12



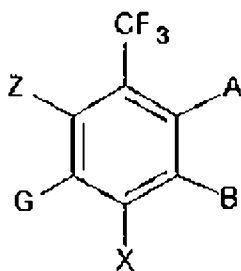
25

- Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 3-(trifluormethyl)anilinu bylo za intenzivního míchání přidáno 0,81 g Raneyovy slitiny Al-Ni a po rozmíchání následně v jedné dávce bylo
- 30 přidáno celkem 6,9 g K₂CO₃ a směs byla zahřáta na 60 °C, poté byl ohřev ukončen. Po následujících 6 hodinách míchání bylo k reakční směsi přidáno 50 ml dichlormethanu, suspenze byla rozmíchána a separována sedimentací. Po odlití kapalného podílu byla dichlormethanová vrstva oddělena pro analýzu obsahu aromatických sloučenin. Sedimentovaná pevná fáze byla extrahována ještě 3krát vždy 25 ml CH₂Cl₂, kapalný podíl byl vždy přidán k vodné fázi, která tvoří horní vrstvu, v dělicí nálevce, kapalně fáze byly vždy 5 minut intenzivně protřepávány a následně odseparovaná spodní dichlormethanová fáze byla přidána k předchozím podílům dichlormethanových extraktů.
- 35 Následně byly spojené dichlormethanové extrakty zahuštěny a odpařeny do sucha. Dle ¹H a ¹⁹F NMR analýzy odparku kvantitativně rozpuštěného v deuteriochloroformu obsahuje tento odparek dichlormethanového extraktu 3-methylanilin.

- 40 Vodná fáze byla neutralizována 16% kyselinou sírovou na pH = 6,9, následně byla vzniklá sraženina odfiltrována a filtráty byly podrobeny ICP-OES analýze, která prokázala zbytkový obsah Ni pod 0,1 mg Ni/l a obsah Al pod 0,5 mg Al/l.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob hydrodefluorace aromatických trifluormethyl derivátů vzorce I



5

(I),

kde A, B, X, G a Z jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, I, Br, F, Cl, CF₃, COOR, NO₂, N=N-R, SO₃R, CH₂R, OR, NR₂, CH₂NR₂;

kde R je H, C₁-C₈ alkyl, C₂-C₁₀ heterocyklus obsahující jeden až čtyři atomy vybrané z O, S, N, nebo C₆-C₁₄ aryl;

10 v alkalickém vodném prostředí, **vyznačující se tím**, že se při teplotě v rozmezí 0 až 100 °C k vodnému či koloidnímu roztoku sloučeniny vzorce I přidá:

– složka A, což je slitina obsahující hliník jako redukční činidlo a nikl působící jako hydrodefluorační katalyzátor, přičemž násada hliníku vůči CF₃ je v molárním poměru CF₃ : Al v intervalu 1 mol CF₃ ku 10 a více molům Al a zároveň násada niklu vůči CF₃ je v molárním poměru CF₃ : Ni v intervalu 1 mol CF₃ ku 4,6 a více molům Ni,

– složka B, což je alespoň jeden hydroxid a/nebo uhličitán alkalického kovu v molárním poměru vůči předloženému hliníku ve slitině Al-Ni 2:1 až 6:1, přičemž se použije takové množství, aby hodnota pH výsledného roztoku byla větší než 11, vzniklá suspenze se míchá při teplotě v rozmezí 10 až 100 °C, po dobu nejméně 60 minut a nejvýše 24 hodin, následně se míchání ukončí, niklový kal se oddělí od vodné fáze; následně se hodnota pH oddělené vodné fáze reakční směsi upraví na pH v rozmezí 6 až 9, přičemž dojde k vyloučení nerozpustných hlinitých solí, které případně váží v reakční směsi rozptýlené mikročástice niklu nebo organických látek, a sraženina se následně oddělí.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že složkou A je Raneyova Al-Ni slitina s 50 % hmotn. Al a 50 % hmotn. Ni, nebo niklová bronz, slitina obsahující kovy Cu, Al, Ni, Fe, případně také Mn, výhodně se vzájemným molárním poměrem Al : Ni = 2 : 1 nebo větším, typicky CuAl₁₀Ni₅Fe₄.

3. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že se kromě složek A a B k roztoku sloučeniny vzorce I přidá složka C, kterou je pomocné redukční činidlo pro redukcí jiných redukovatelných funkčních skupin než CF₃, vázaných ve sloučenině vzorce I.

30 4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že složka C je vybrána ze skupiny zahrnující tetrahydridoboritany, sekundární C₃-C₆ alkoholy, elementární hliník, železo, síran železnatý, chlorid železnatý, hořčík, hydrazin a jeho soli s kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou, kyselinu fosforovou a její soli s alkalickými kovy, a/nebo redukující sacharidy.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že složka B je vybrána ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitan sodný, uhličitan draselný, a jejich směsi.
- 5 6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že se hodnota pH oddělené vodné fáze reakční směsi upraví na pH v rozmezí 6 až 9 kyselé reagujícím činidlem vybraným ze skupiny zahrnující sycení směsí plynů obsahující CO₂, vodný roztok kyseliny sírové, kyseliny chlorovodíkové, kyseliny fosforečné nebo kyseliny dusičné.