



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210549

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 08 08 80
(21) (PV 5485-80)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 49/08

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 15 07 83

(75)

Autor vynálezu

SÝKORA JÁN ing. CSc., BRATISLAVA, CHLEBANOVÁ MÁRIA ing., ŽILINA
a CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy acetónu z 2-propylalkoholu fotooxidáciou chloromiednatými komplexami

Účelom vynálezu je riešenie spôsobu prípravy acetónu z 2-propylalkoholu fotooxidáciou chloromiednatými komplexami v prostredí acetonitrilu. Postupuje sa tým spôsobom, že k 10 hmotnostným dielom roztoku chloridu miednatého v acetonitrile o koncentrácii $\text{Cu/II/ } 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ a 2 až 25 hmotnostným dielom 2-propylalkoholu sa doplní acetonitril do 100 hmotnostných dielov a roztok sa ožaruje pri 16 až 25 °C žiarením o ožiarenie 500 nm. v čase nad 30 minút. Môže sa postupovať aj tak, že do roztoku sa pred doplnením acetónom pridá 60 hmotnostných dielov chloridu lítneho v acetonitrile o koncentrácii $\text{LiCl } 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ a ožaruje sa tak ako je pri popísané a potom sa prebubláva kým po dobu 10 až 20 minút a ďalej sa ožaruje v čase nad 30 minút.

Vynález sa týka spôsobu prípravy acetónu z 2-propylalkoholu fotooxidáciou chloromédnatými komplexami v prostredí acetonitrilu.

Doteraz publikované údaje medou katalyzovaných dehydrogenácií sekundárnych alkoholov popisujú vznik príslušných ketónov v plynnej fáze pri 250 až 300 °C /USA pat. č. 497 817/ alebo za použitia nosného plynu hélia pri teplote 250 až 300 °C v prítomnosti kyslíčnika meďnatého /M. Y. Sheikh, O. Eadon, Tetrahedron Letters 1972, 254/. Za podobných podmienok sa oxidoval 2-propylalkohol v parách pri 150 až 165 °C na meď za spoluúčasti nitrobenzénu, chinolínu, xylénu a vzduchu /E. Zetsche, P. Zala, Nelv. 9, 288 (1926)/.

V práci ďalších autorov /S. Nakamura, K. Kawamoto, Boll. Chem. Soc. Japan 44, 1072 (1972)/ sa referuje o dehydrogenácii 2-propylalkoholu v plynnej fáze na regulovanej meď za spolupôsobenia polychromatického UV-žiarenia pri 250 °C. Pri fotolýze roztoku chloridu meďnatého a chloridu lítneho v 2-propylalkohole /J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 84, 2121 (1962)/ nefiltrovaným UV-žiarením nebola určená fotochemicky aktívna zložka ani fotoaktívna oblasť žiarenia a ako solvent sa použil 2-propylalkohol.

Uvedené podmienky prípravy sú nahradené spôsobom prípravy acetónu z 2-propylalkoholu fotooxidáciou chloromédnatými komplexami v prostredí acetonitrilu, ktorého podstatou je, že roztok pripravený z 10 dielov roztoku chloridu meďnatého v acetonitrile o koncentrácii $Cu/II/$ $1 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³ a 2 až 25 dielov 2-propylalkoholu doplnený do 100 dielov acetonitrilu sa pri 16 až 25 °C ožaruje žiarením o λ ožiarenia <500 nm v čase nad 30 minút.

Postupovať sa môže aj tým spôsobom, že roztok pripravený z 10 hmotnostných dielov roztoku chloridu meďnatého v acetonitrile o koncentrácii $Cu/II/$ $1 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³, 60 hmotnostných dielov roztoku chloridu lítneho v acetonitrile o koncentrácii $CLiCl$ $1 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³ a 2 až 25 hmotnostných dielov 2-propylalkoholu doplnený do 100 hmotnostných dielov acetonitrilom sa pri 16 až 25 °C ožaruje žiarením o λ ožiarenia <500 nm 50 minút, potom sa 15 minút prebubláva kyslíkom a znovu sa ožaruje žiarením tých istých parametrov nad 30 minút.

Fotolýza chloromédnatých komplexov, ktoré v následných chemických reakciách poskytujú acetón prebieha tak, že vznikne radikál 2-propylalkoholu, ktorý interakciou s meďnatým komplexom v základnom stave a následnom rozpade poskytuje acetón. Výhodou postupu je okolnosť, že pre fotoaktívne žiarenie o 500 nm nie je potrebné používať zdroje UV žiarenia, možné je pracovať i so zdrojom svetla viditeľnej oblasti. Výťažky sa zvýšia pri katalytickej recyklácii tým spôsobom, že $Cu/I/$ sa reoxiduje kyslíkom v sústavách s molárnym pomerom $Cu/II/$: $Cu/I/$ = 1:8, ktorá prebieha ľahšie ako v sústavách s pomerom 1:2. Po prebublání roztoku kyslíkom sa dosiahne 80% $Cu/II/$ z pôvodných 100% $Cu/II/$ zredukovaných fotolýzou na $Cu/I/$. Spôsob je možné realizovať v sklenených zariadeniach za miernych teplotných podmienok.

Predmet vynálezu je uvedený v príklade, bez toho aby sa iba na tento vzťahoval.

P r í k l a d 1

Roztok na ožarovanie sa pripravil zmiešaním 15 ml zásobného roztoku chloridu meďnatého v acetonitrile o koncentrácii $Cu/II/$ = $1 \cdot 10^{-2}$.dm⁻³, potom sa pridalo 90 cm³ roztoku chloridu lítneho v acetonitrile o koncentrácii $CLiCl$ = $1 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³. Ďalej sa pridalo 15 cm³ 2-propylalkoholu a 150 cm³ odmerná nádoba sa doplnila čisteným a sušeným acetonitrilom. Tento roztok sa ožaroval svetlom výbojky Tesla RVK W vo vodou temperovanom reaktore pri teplote 18 °C ± 1 °C, ktorého sklenený plášť prepúšťal len žiarenie o λ >350 nm. Po 50-minútovom ožiarení sa roztok v reaktore prebublal 15 minút kyslíkom a znovu sa ožaroval 40 minút. Analýzou ožarovaného roztoku metódou plynovej chromatografie sa dokázal vznik acetónu v 1% výťažku vzhľadom na počiatkové množstvo 2-propylalkoholu. Iné produkty oxidácie sa plynovou chromatografiou nezistili.

P r í k l a d 2

Roztok na ožarovanie sa pripravil zmiešaním 15 cm³ roztoku chloridu meďnatého obsahujúceho Cu/II/ = $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ v acetonitrile, 15 cm³ 2-propylalkoholu a doplnením do 150 cm³ čistým a sušeným acetonitrilom. Tento roztok sa ožaroval tak, ako je uvedené v príklade 1. Plynovou chromatografiou bol dokázaný vznik 0,5 % acetónu vzhľadom na počiatočné množstvo 2-propylalkoholu. Iné produkty oxidácie 2-propylalkoholu neboli zistené.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy acetónu z 2-propylalkoholu fotooxidáciou chloromeďnatými komplexami v prostredí acetonitrilu vyznačujúci sa tým, že roztok pripravený z 10 hmotnostných dielov roztoku chloridu meďnatého v acetonitrile o koncentrácii Cu/II/ $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 2 až 25 hmotnostných dielov 2-propylalkoholu doplnený do 100 hmotnostných dielov acetonitrilom sa pri 16 až 25 °C ožaruje žiarením oλ ožiarenia <500 nm v čase nad 30 minút.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že do roztoku podľa bodu 1 sa pred doplnením acetonitrilom pridá 60 hmotnostných dielov roztoku chloridu lítneho v acetonitrile o koncentrácii $\text{C}_{\text{LiCl}} 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a ožaruje ako v bode 1, ďalej sa prebubláva kyslíkom po dobu 10 až 20 minút a ožaruje sa žiarením oλ ožiarenia <500 nm v čase nad 30 minút.