

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

**232629**  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 50/04

[22] Prihlášené 21 04 83

[21] (PV 2857-83)

[40] Zverejnené 18 06 84

[45] Vydané 15 12 86

[75]

Autor vynálezu

SÝKORA JÁN doc. ing. CSc., BRATISLAVA, PADO MARIÁN ing., ČEČEHOV

## (54) Spôsob homogénne katalyzovanej oxidácie fenolu dikyslíkom

1

Vynález sa týka spôsobu homogénne katalyzovanej oxidácie fenolu dikyslíkom v homogénnej fáze za prítomnosti komplexov medi v prostredí acetonitrilu. Roztok zloženia  $\text{Cu(I)} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{fenol} - \text{acetonitril}$  o koncentrácii  $\text{Cu(I)}$   $1 \cdot 10^{-3}$  až  $1 \cdot 10^{-1}$  mol.  $\text{dm}^{-3}$ , fenolu  $2 \cdot 10^{-2}$  až  $2 \cdot 10^{-1}$  mol.  $\text{dm}^{-3}$  a molárnym pomerom  $[\text{Cu(I)}] : [\text{Cl}^-] : [\text{NO}_3^-]$  v rozmedzí 1:1:1 až 1:8:8 sa pri 15 až 55 °C prebubláva dikyslíkom v čase nad 10 minút.

Vynález sa týka spôsobu homogénne katalyzovanej oxidácie fenolu dikyslíkom.

Je známych celý rad systémov, v ktorých sa oxidácia fenolov dikyslíkom realizovala v prítomnosti zlúčenín medi ako katalyzátorov popísaná Gampom (1981). Okrem radu mednatých solí ako sú Cu(II)-amminokomplexy popísané Hayom (1959), Endresom (1963), Finkbeinerom (1966), Hewittom (1967), Demminom (1981), Cu(II)-morfolín popísaný Brackmanom (1955), Cu(II)-aminokarbonáto komplexy, popísané Daviesom (1979) a iné uvádzané Hutchingsom (1975) sa preskúmali i niektoré Cu(I) systémy, ako napríklad CuCl v pyridíne popísané Demminom (1981) a Nishidom (1982). Reakčnými produktami uvedených oxidácií boli difenochinóny, rôzne polyméry, alebo ich zmesi. 3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-difenochinón bol produktom oxidácie 2,6-dimetylphenolu dikyslíkom v prítomnosti Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> popísanej Tsuruyom (1977); prídavok piperidínu alebo dietylaminu viedol k tvorbe poly (2,6-dimetylphenylénoxidu). Analogický polymér poly (2,6-dibrómfenylénoxid) vzniká selektívne pri oxidácii 2,4,6-tribrómfenolu dikyslíkom v acetonitrilovom roztoku Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ako ho popísal Tsuruya (1975). p-benzochinón sa podarilo pripraviť Beltramom (1979) len oxidáciou fenolu dikyslíkom v dimetylformamide, dimetylsulfoxide, 1,4-dioxáne a etylénglykole pri teplote 50 až 110 °C a tlaku dikyslíka 35 kg/cm<sup>2</sup> v prítomnosti CuCl<sub>2</sub> ako katalyzátora.

Uvedené nedostatky sú odstránené u spôsobu homogénne katalyzovanej oxidácie fenolu v homogénnej fáze za prítomnosti komplexov medi v prostredí acetonitrilu, ktorého podstatou je, že roztok Cu(I)-Cl<sup>-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-fenol-acetonitril o koncentráciách Cu(I) 1. · 10<sup>-3</sup> až 1. · 10<sup>-1</sup> mol. dm<sup>-3</sup>, fenolu 2. · 10<sup>-2</sup> až 2. · 10<sup>-1</sup> mol. dm<sup>-3</sup> a molárnom pomere [Cu(I)] : [Cl<sup>-</sup>] : [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 1:1:1 až 1:8:8 sa preububláva dikyslíkom za atmosférického tlaku v sklenenom reaktore pri teplote 15 °C až 55 °C v čase nad 10 minút.

Podstatou tohoto spôsobu prípravy p-benzochinónu je katalytická funkcia komplexov medi, vznikajúcich v systéme Cu(I)-Cl<sup>-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-fenol-acetonitril. Tvorba p-benzochinónu má charakter katalytických cyklov, zahŕňujúcich fenoxidové radikály, komplexy Cu(II) a aktivovaný dikyslík.

Výhody uvedeného spôsobu prípravy p-benzochinónu spočívajú v porovnaní s publikovanými postupmi hlavne v jednoduchosti prevedenia a tým bez potreby konstruovať reaktory špeciálnych vlastností. Pracuje sa v miernejších podmienkach pri izbovej teplote, atmosferickom tlaku dikyslíka a energetickej náročnosti reakcie je nižšia. Používajú sa dostupné, cenovo nenáročné chemikálie, ktoré nie je potrebné čistiť ani nijakým spôsobom upravovať.

Predmet vynálezu je opísaný v príkladoch prevedenia bez toho, aby sa iba na tieto vzťahoval.

#### Príklad 1

Pri príprave reakčnej zmesi zloženia Cu(I)-Cl<sup>-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-fenol-acetonitril sa vychádzalo z chloridu alebo dusičnanu medi tak, aby sa získal roztok zloženia Cu(I)-X-acetonitril (kde X = Cl<sup>-</sup> — NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) o koncentracii Cu(I) 1. · 10<sup>-1</sup> mol. dm<sup>-3</sup>. Do tohoto roztoku sa navážil tuhý LiCl, LiNO<sub>3</sub> a fenol tak, aby vo výslednom roztoku bola koncentrácia Cu(I) 1. · 10<sup>-1</sup> mol. dm<sup>-3</sup>, fenolu 2. · 10<sup>-1</sup> mol. dm<sup>-3</sup> a molárny pomer [Cu(I)] : [Cl<sup>-</sup>] : [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 1:1:1. Reakčné zmesi o koncentracii Cu(I) nižšej ako 1. · 10<sup>-1</sup> mol. dm<sup>-3</sup> sa pripravovali miešaním zásobného roztoku Cu(I)-X-acetonitril a pipetovaných objemov zo zásobných roztokov LiCl v acetonitrile o koncentracii LiCl 1. · 10<sup>-2</sup> mol. dm<sup>-3</sup> alebo LiNO<sub>3</sub> v acetonitrile o koncentracii LiNO<sub>3</sub> 1. · 10<sup>-2</sup> mol. dm<sup>-3</sup>. Fenol sa pridával v poradí ako posledný. 50 cm<sup>3</sup> takto pripravenej reakčnej zmesi sa potom preububláva dikyslíkom v sklenenom reaktore temperovanom vodou na 30 °C ± 1 °C. p-benzochinón sa z reakčnej zmesi izoloval a identifikoval vo forme jeho 2,4-DNP aduktu na základe TLC a elementárnej organickej analýzy, bodov topenia, ič spektier a jeho koncentrácia bola stanovená titračne.

#### Príklad 2

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že molárny pomer vo výslednom roztoku bol [Cu(I)] : [Cl<sup>-</sup>] : [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 1:8:1, čím sa dosiahlo zvýšenie výťažku p-benzochinónu o 100 %.

### PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob homogénne katalyzovanej oxidácie fenolu dikyslíkom v homogénnej fáze za prítomnosti komplexov medi v prostredí acetonitrilu vyznačený tým, že roztok zloženia Cu(I)-Cl<sup>-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-fenol-acetonitril pripravený zo zásobného roztoku Cu(I)-Cl<sup>-</sup>-acetonitril, tuhého LiCl, LiNO<sub>3</sub> a fenolu, alebo zo zásobného roztoku Cu(I)-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ace-

tonitril, tuhého LiCl, LiNO<sub>3</sub> a fenolu tak, aby koncentrácia Cu(I) bola 1. · 10<sup>-3</sup> až 1. · 10<sup>-1</sup> mol. dm<sup>-3</sup>, fenolu 2. · 10<sup>-2</sup> až 2. · 10<sup>-1</sup> mol. dm<sup>-3</sup> a molárny pomer [Cu(I)] : [Cl<sup>-</sup>] : [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] v rozmedzí 1:1:1 až 1:8:8 sa pri 15 °C až 55 °C preububláva dikyslíkom v čase nad 10 minút.