

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 311

(21) PV 5302-88.F
(22) Přihlášeno 26 07 88

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 16 01 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 31/28
B 01 J 37/00
C 07 B 37/02

(75)
Autor vynálezu

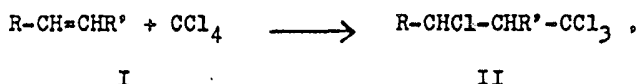
VČELÁK JAROSLAV ing. CSc., Kladno
HRADIL JIŘÍ ing. CSc.,
CHVALOVSKÝ VÁCLAV dr. ing. DrSc., PRAHA
ŠVEC FRANTIŠEK ing. DrSc., HŘEBEC

(54)

Způsob zvýšení aktivity heterogenizova-
ného katalyzátoru pro adiční reakce

(57) Způsob zvýšení aktivity heterogenizovaného katalyzátoru pro adiční reakce na bázi aminokomplexů mědi vázaných k polymerním organickým nosičům spočívající v tom, že na komplexní katalyzátor typu CuCl na aminosubstituovaném makroporézním kopolymeru styrenu, 2-hydroxyethylmetakrylátu, resp. 2,3-epoxypropylmetakrylátu, síťovaném divinylbenzenem nebo etylen-dimetakrylátem, kde uvedený kopolymer obsahuje 1 až 11 milimolů/g aminoskupin, se působí aminy obecného vzorce $RR'NH$ kde R = alkyl o 3 až 6 uhlících a $R' = H$ nebo R, v poměru k hmotnosti katalyzátoru v rozmezí 0,1 až 1, přičemž aktivace heterogenizovaného katalyzátoru probíhá v acetonitrilu jako rozpouštědla.

Vynález se týká způsobu zvýšení aktivity heterogenizovaného katalyzátoru pro adiční reakce na bázi aminokomplexů mědi vázaných na organickém polymerním nosiči takovou předreakční úpravou katalyzátoru pomocí aminů ve vhodném rozpouštědle, která zvýší aktivitu původního katalyzátoru v adičních reakcích typu:



kde R je alkyl s C_{2-6} řetězcem nebo aryl, $\text{R}' = \text{H}$ nebo R.

Produkty adičních reakcí (z nichž hlavně 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan je důležitým meziproduktem při výrobě kyseliny skořicové) jsou použitelné jako meziprodukty při výrobě chemických výrobků pro farmaceutický, agrochemický a potravinářský průmysl.

Dosavadní příprava polyhalogenuhlovodíků typu II je založena na homogenně katalyzované adici tetrachlormetanu na alkeny, kdy jako katalyzátor je užit komplex mědi s primárními, sekundárními nebo terciárními aminy (žs. autorské osvědčení č. 209 347, 1982), případně je komplex vytvořen "in situ" ze sloučenin mědi a primárních nebo sekundárních aminů (žs. autorské osvědčení č. 241 686, 1984; Hájek M., Šilhavý P., Málek J.: Nová syntéza skořicového aldehydu: Chem. Průmysl 35, 423 (1985)). Nevýhodou homogenně katalyzované adice je obtížná odstranitelnost katalyzátorů z reakční směsi.

Tento nedostatek odstraňuje použití imobilizovaných katalyzátorů, komplexů mědi vázaných k polymernímu organickému nosiči prostřednictvím na polymeru vázaných aminoskupin. Ve formě polymerního nosiče byl popsán makroporézní kopolymer styrenu a divinylbenzenu nebo esterů kyseliny metakrylové či akrylové s obsahem 1 až 40 % síťovadla. Adice katalyzované těmito imobilizovanými katalyzátory je však dosud znevýhodněna nižšími výtěžky oproti homogenně katalyzovaným adicím. Tento nedostatek použití imobilizovaných katalyzátorů je částečně eliminován zvýšením aktivity imobilizovaného katalyzátoru dopováním pomocí aminů ve vhodném rozpouštědle.

Podstatou vynálezu je tedy způsob zvýšení aktivity heterogenizovaného katalyzátoru pro adiční reakce na bázi aminokomplexů mědi vázaných k polymerním organickým nosičům, kde na komplexní katalyzátor typu CuCl na aminosubstituovaném makroporézním kopolymeru styrenu, 2-hydroxyethylmetakrylátu, resp. 2,3-epoxypropylmetakrylátu, síťovaném divinylbenzenem nebo etylendimetakrylátem, kde uvedený kopolymer obsahuje 1 až 11 milimolů/g aminoskupin, se působí aminy obecného vzorce $\text{RR}'\text{NH}$, kde R = alkyl o 3 až 6 uhlících a $\text{R}' = \text{H}$ nebo R, v poměru k hmotnosti katalyzátoru v rozmezí 0,1 až 1, přičemž aktivace heterogenizovaného katalyzátoru probíhá v acetonitrilu jako rozpouštědle.

Předreakční úprava imobilizovaného katalyzátoru se děje při normální teplotě za míchání vibračním míchadlem po dobu 2 až 5 hodin. Během této doby dochází k částečnému zpětnému vymytí měďného komplexu z vazeb k polymeru a k redistribuci ligandů v katalytickém komplexu, která vede v dalším k vyšší aktivitě při adiční reakci. Výsledné zvýšení aktivity imobilizovaného katalyzátoru je závislé na typu polymerního nosiče, na stupni jeho nasycení komplexem mědi a na poměrném množství přidávaného aminu vzhledem k množství mědi vázané v původním komplexu i na druhu aminového dopantu.

Uvedené příklady charakterizují předmět vynálezu, aniž by se tím jeho rozsah jakýmkoliv způsobem omezoval.

Příklad 1

1,02 hmot. dílu kopolymeru polystyrenu a divinylbenzenu obsahujícího 2,3 mmol aminoskupin na gram polymeru o specifickém povrchu $6,3 \text{ m}^2/\text{g}$, hustotě 640 g/l a zrnění 0,3 až 0,55 mm reagovalo s 0,49 dílu CuCl rozpuštěného v 14 dílech acetonitrilu pod inertní atmosférou. Po 4 hod. míchání vibračním míchadlem, promytí 5krát s 1 dílem acetonitrilu, odsátí a vakuovém vysušení, byl připraven imobilizovaný katalyzátor obsahující 1,65 mgekv. Cu/g .

0,170 hmot. dílu takového katalyzátoru bylo použito pro adici 6,7 hmot. dílu tetrachlormethanu na 0,38 dílu styrenu. Adice probíhala při 70°C v temperovaném, míchaném vsádkovém reaktoru pod inertní atmosférou. Po 6 hodinách reakce bylo v reakční směsi plynově chromatografickou analýzou množství 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu odpovídající 16,3 % výtěžku.

K 0,29 hmot. dílu výše připraveného imobilizovaného katalyzátoru spolu s 1,6 dílu acetonitrilu bylo přidáno 0,07 hmot. dílu n-butylaminu a směs byla při normální teplotě podrobena rovnovážným reakcím za občasného míchání pod inertní atmosférou dusíku po dobu 4 hod. Po odfiltrování a promytí 4krát 1 dílem acetonitrilu a vakuovém vysušení byl připraven aminem dopovaný imobilizovaný katalyzátor s obsahem 1,52 mgekv. Cu/g .

0,22 hmot. dílu tohoto katalyzátoru bylo použito k adici 8 dílů tetrachlormethanu k 0,453 dílu styrenu při 70°C za zcela stejných podmínek. Po 6 hod. zreagovalo 22,3 % styrenu na 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan. Dopování imobilizovaného katalyzátoru nízkomolekulárním aminem zvýší výtěžek adice 1,4krát.

Příklad 2

Vázaný katalyzátor o obsahu 2,89 mgekv. Cu/g byl v tomto případě připraven na kopolymeru polystyrenu s divinylbenzenem o zrnění 0,3 až 0,5 mm a hustotě 650 g/l , který obsahoval 2,5 mmol aminoskupin/g. 1,01 dílu kopolymeru zreagovalo s 1,21 dílu CuCl v 16 dílech acetonitrilu. Sycení polymeru a konečná úprava byla obdobná jako v příkladu 1.

0,34 dílu tohoto imobilizovaného katalyzátoru bylo dopováno 0,108 dílu n-buty-

laminu v 1,6 dílu acetonitrilu. Stejným postupem jako v příkladu 1 byl získán dopovaný imobilizovaný katalyzátor o obsahu 1,83 mgekv. Cu/g.

Oba katalyzátory byly použity pro adici tetrachlormethanu ke styrenu za stejných podmínek a při stejném poměru reaktantů jako v příkladu 1. V případě nedopovaného imobilizovaného katalyzátoru byl po 8 hod. zaznamenán 4,0 % výtěžek, u katalyzátoru modifikovaného primárním aminem 7,1 % výtěžek 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu. Opracování zakotveného katalyzátoru před adiční reakcí primárním aminem vedlo v tomto případě k 1,8násobnému zvýšení výtěžku po 8hod. reakce.

Příklad 3

5,46 hmot. dílu kopolymeru 2,3-epoxypropylmethakrylátu se 40 % hmot. ethylendimethakrylátu modifikovaného diethylenetriaminem s obsahem primárních amino skupin 3,73 mmol/g o specifickém povrchu 68 m²/g a zrnění 20 až 120 um reagovalo s 2,48 dílu CuCl rozpuštěného v 70 dílech acetonitrilu a po úpravě podle příkladu 1 vznikl imobilizovaný katalyzátor obsahující 1,61 mgekv. Cu/g.

0,8 hmot. dílu tohoto katalyzátoru bylo použito pro adici na styren, kdy po 10 hod. reakce poskytlo 1,8 % teorie 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu.

0,151 dílu výše připraveného imobilizovaného katalyzátoru reagovalo s 0,0267 díly n-butylaminu, čímž byl připraven dopovaný imobilizovaný katalyzátor obsahující 1,13 mgekv. Cu/g, jehož 0,115 dílu bylo použito pro adiční reakci, která vyprodukovala 6,1 % adiktu po 10 hod. reakci. Dopování imobilizovaného katalyzátoru nízkomolekulárním aminem zvýšilo v tomto případě výtěžek 3,4krát.

Příklad 4

Z 3,5 kopolymerního nosiče na bázi polystyren-divinylbenzenu použitého v příkladu 2 byl tentokrát sycením s 1,04 díly CuCl v 7,8 dílech acetonitrilu připraven podle postupu v příkladu 1 imobilizovaný katalyzátor o obsahu 2,02 mgekv. Cu/g.

0,236 dílu tohoto katalyzátoru bylo podrobena reakci s 0,154 dílu dibutylaminu v 1,6 dílech acetonitrilu. Stejným postupem jako v příkladu 1 byl získán dopovaný imobilizovaný katalyzátor o obsahu 1,80 mgekv. Cu/g.

Srovnáním adičních reakcí tetrachlormethanu na styren, provedených za podmínek pokusu č. 1, při použití imobilizovaného katalyzátoru bez úpravy a katalyzátoru předreakčně upravovaného bylo zjištěno, že po 10 hod. reakce byl 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan získán ve výtěžku 17,7 % oproti 14,7 % v případě katalyzátoru neupravovaného.

Příklad 5

Imobilizovaný katalyzátor připravený v příkladu 4 byl předreakčně upravován tak, že 0,28 dílu katalyzátoru o obsahu 2,02 mgekv. Cu/g bylo ponecháno

reagovat s 0,208 dílu n-butylaminu v 1,6 dílech acetonitrilu. Po úpravě popsané v příkladu 1 byl získán imobilizovaný katalyzátor o obsahu 1,45 mgekv. Cu/g.

Srovnáním výtěžku adice jím katalyzované s výtěžkem adice katalyzované předreakčně aminem neupravovaným katalyzátorem byl zjištěn poměr výtěžků 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu po 10 hod. reakci 27,2 % proti 14,7 % (1,85násobné zvýšení).

Příklad 6

Imobilizovaný katalyzátor získaný podle příkladu 4 o obsahu 2,02 mgekv. Cu/g byl předreakčně upravován tak, že 0,248 dílu tohoto katalyzátoru reagovalo s 0,109 dílu n-pentylaminu v 1,6 dílech acetonitrilu za působení vibračního míchání. Získaný imobilizovaný katalyzátor obsahoval po promytí 1,45 mgekv. Cu/g.

Porovnáním výtěžků adice katalyzované původním a upravovaným katalyzátorem bylo zjištěno, že upravovaný katalyzátor poskytl po 8 hodinách reakce 15,9% výtěžek proti 9,4% výtěžku 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu u neupravovaného katalyzátoru (1,7násobné zvýšení).

Příklad 7

Tentýž katalyzátor, tentokrát dopovaný 0,093 díly sekpropylaminu (0,261 dílu katalyzátoru), po úpravě popsané v příkladu 1 poskytl po 8 hod. adice 17,5% výtěžek 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu proti 9,4% výtěžku získanému na původním katalyzátoru (1,9násobné zvýšení).

Příklad 8

0,256 dílu imobilizovaného katalyzátoru připraveného v příkladu 4 bylo dopováno 0,094 dílu sek-butylaminu podle postupu popsaného v příkladu 1. S 0,192 dílu takto připraveného imobilizovaného katalyzátoru, který obsahoval 1,42 mgekv. Cu/g byla provedena adice tetrachlormethanu na styren, jejíž výtěžek po 8 hod. činil 13,6 % 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu na rozdíl od adice provedené s původním katalyzátorem, která poskytovala 9,4% výtěžek (1,45násobná aktivace).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zvýšení aktivity heterogenizovaného katalyzátoru pro adiční reakce na bázi aminokomplexů mědi vázaných k polymerním organickým nosičům, vyznačující se tím, že na komplexní katalyzátor typu CuCl na aminosubstituovaném makroporézním kopolymeru styrenu, 2-hydroxyethylmetakrylátu, resp. 2,3-epoxypropylmetakrylátu, síťovaném divinylbenzenem nebo etylendimetakrylátem, kde kopolymer obsahuje 1 až 11 milimolů/g aminoskupin, se působí aminy obecného vzorce $\text{RR}'\text{NH}$, kde R = alkyl o 3 až 6 uhlících a $\text{R}' = \text{H}$ nebo R , v poměru k hmotnosti katalyzátoru v rozmezí 0,1 až 1, přičemž aktivace heterogenizovaného katalyzátoru probíhá v acetonitrilu jako rozpouštědlo.