



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232126
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 50/04

(22) Prihlášené 21 04 83
(21) (PV 2853-83)

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob prípravy p-benzochinónu

1

2

Spôsob prípravy p-benzochinónu termic-
kou, alebo fotoasistovanou oxidáciou feno-
du dikyslíkom v prítomnosti komplexov me-
di v prostredí acetonitrilu, pri ktorom sa
využíva katalytické pôsobenie komplexov
medi, ktorých prítomnosť je nevyhnutná pre
tvorbu p-benzochinónu mechanizmom za
hrnúcim vznik fenoxidových radikálov a
aktiváciu dikyslíka.

Vynález sa týka spôsobu prípravy p-benzochinónu fotoasistovanou oxidáciou fenolu homogénne katalyzovanou komplexami medi.

U doteraz popísaných oxidáciách fenolov dikyslíkom sa využíva viacero katalyticky pôsobiacich systémov na báze zlúčenín medi. Najčastejšie používané katalyzátory Cu(II)-morfolín popísaný Brackmanom (1955), Cu(II)-amminkomplexy popísané Hayom (1959), Endresom (1963), Finkbeinerom (1966), Hewittom (1967), Demminom (1981), CuCl v pyridíne popísaný Demminom (1981) a Nishidom (1982), soli medi v dimetylformamide popísané Hutchingsom (1975) a Cu(NO₃)₂ popísaný Tsuruyom (1977) obvykle poskytujú zmes chinónov, dimérov a polymérov. Použitie amínokarbónáto-Cu(II)-komplexu v CH₃Cl viedlo ku vzniku difenochinónu ako ho popísal Churchill (1980). p-benzochinón sa podarilo získať len v prítomnosti CuCl₂ v prostredí niektorých nevodných rozpúšťadiel ako uvádza Beltrame (1979) i napriek tvrdeniam Ionezawu (1968) a Blancharda (1962) o katalytickej inaktivite CuCl₂ v analogických systémoch. Príprava p-benzochinónu sa realizovala oxidáciou fenolu dikyslíkom, katalyzovanou CuCl₂ v dimetylformamide, dimetylsulfoxide, 1,4-dioxáne a etylénglykole, popísanej Beltramom (1979). Pracovalo sa v oceľových reaktoroch pri teplote 50 až 110 °C a tlaku O₂ 3,5 MPa. Informácie o vplyve svetelného žiarenia na výťažok p-benzochinónu vznikajúceho oxidáciou fenolu dikyslíkom zatiaľ publikované neboli.

Uvedené nedostatky sú odstránené u spôsobu prípravy p-benzochinónu fotoasistovanou oxidáciou fenolu homogénne katalyzovanou komplexami medi dikyslíkom v prostredí acetonitrilu, ktorého podstatou je, že roztok Cu(I)-Cl⁻-fenol-acetonitril o koncentráciách Cu(I) 1.10⁻³ až 1.10⁻¹ mol. dm⁻³, fenolu 2.10⁻² až 2.10⁻¹ mol. dm⁻³ a molárnom pomere [Cu(I)] : [Cl⁻] = 1 : 1 až 1 : 10 sa prebubláva dikyslíkom za atmosférického tlaku v sklenenom reaktore pri teplote 20 až 50 °C v tme alebo počas ožarovania svetlom o vlnovej dĺžke viac ako 315 nm po dobu nad 20 minút.

Ožarovaním roztokov sa dosiahlo zvýšenie výťažku p-benzochinónu o 100 %, voči sústavám prebublávaným dikyslíkom v tme.

Pri tomto spôsobe prípravy sa využíva katalytické pôsobenie komplexov medi, ktorých prítomnosť je nevyhnutná pre tvorbu p-benzochinónu mechanizmom zahrňujúcim vznik fenoxidových radikálov a aktiváciu dikyslíka. Ožarovanie reakčnej zmesi vedie k zvýšeniu koncentrácie fenoxidových radikálov, vznikajúcich ako dôsledok pro-

cesov deaktivácie fotoexcitovaných komplexov medi, čo má za následok zvýšenie výťažku p-benzochinónu.

Výhody uvedeného spôsobu prípravy p-benzochinónu spočívajú v porovnaní s publikovanými postupmi predovšetkým v nižšej energetickej náročnosti, v miernych podmienkach reakcie ako je izbová teplota a atmosférický tlak a v jednoduchosti prevedenia v sklenenom reaktore jednoduchšej konštrukcie. Pri experimentoch vedených za súčasného ožarovania možno použiť ľubovoľný zdroj žiarenia, emitujúci svetlo o vlnovej dĺžke viac ako 315 nm. Možné je využiť svetelné žiarenie aj vo forme slnečného žiarenia, čím sa proces stáva energeticky nenáročným.

Príklad 1

Reakčná zmes sa pripravila zo zásobných roztokov Cu(I)-Cl⁻-acetonitril o koncentrácii Cu(I) 1.10⁻¹ mol. dm⁻³, acetonitrilových roztokov LiCl o koncentrácii 1.10⁻² mol. dm⁻³ pipetovaním zásobného roztoku LiCl a pridaním tuhého fenolu, respektívne vážením tuhého LiCl a fenolu tak, aby vo výslednom roztoku bola koncentrácia Cu(I) rovná 1.10⁻¹ mol. dm⁻³, molárny pomer [Cu(I)] : [Cl⁻] = 1 : 1 a koncentrácia fenolu 2.10⁻¹ mol. dm⁻³. Do 50 cm³ takto pripravenej reakčnej zmesi sa potom v sklenenom reaktore temperovanom vodou na teplotu 30 °C ± 1 °C zavádzal dikyslík. Po 120-minútovom zavádzaní O₂ za atmosférického tlaku sa z reakčnej zmesi izoloval p-benzochinón. Výsledky chromatografie na tenké vrstvy a elementárnej organickej analýzy, hodnoty bodov topenia a ič spektrá boli vo veľmi dobrej zhode s publikovanými údajmi alebo štandardmi. Koncentrácia vzniklého p-benzochinónu sa stanovila titračne po jeho izolácii z reakčnej zmesi po predbežnom odhade z chromatografickej analýzy. Ak sa reakčná zmes v reaktore ožarovala svetlom výbojky o výkone 125 W za ostatných podmienok nezmenených výťažky p-benzochinónu vzhľadom na počiatočné množstvo fenolu vzrástli o 100 % v porovnaní s neožarovanými roztokmi.

Príklad 2

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že molárny pomer vo výslednom roztoku bol [Cu(I)] : [Cl⁻] = 1 : 8. Výťažky p-benzochinónu boli o 100 % vyššie ako v príklade 1, pričom ožarovanie za podmienok v príklade 1 viedlo k zvýšeniu výťažku p-benzochinónu o ďalších 100 % voči neožarovaným roztokom.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy p-benzochinónu termickou alebo fotoasistovanou oxidáciou fenolu dikyslíkom v prítomnosti komplexov medi v prostredí acetonitrilu vyznačený tým, že roztok zloženia Cu(I)-Cl^- -fenol-acetonitril pripravený zo zásobného roztoku Cu(I)-Cl^- -acetonitril, LiCl a fenolu tak, že koncentrá-

cia Cu(I) je $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a molárny pomer $[\text{Cu(I)}]:[\text{Cl}^-] = 1:1$ až $1:10$, koncentrácia fenolu je $2 \cdot 10^{-2}$ až $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a tento sa pri 20 až 50°C prebubláva dikyslíkom v čase nad 20 minút v tme, alebo za ožarovania žiarením o vlnovej dĺžke väčšej ako 315 nm .