PRACE NAUKOWE Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie
Nr 5/82 Seria Matematyczno-Przyrodnicza

Bernard MARCINIAK, Teresa MATUSZCZYK, Zofia WACŁAWEK

Otrzymywanie antracenu syntetycznego o wysokiej czystości

Część I. Synteza

STRESZCZENIE

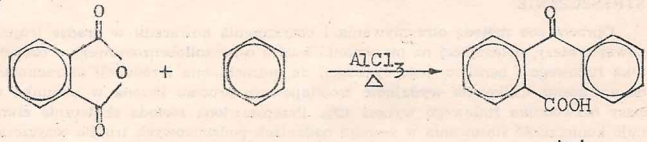
Opracowano metodę otrzymywania i oczyszczenia antracenu w drodze trójetapowej syntezy, polegającej na otrzymaniu kwasu o-benzoilobenzoesowego z bezwodnika ftalowego i benzenu, jego cyklizacji do antrachinonu i redukcji antrachinonu do antracenu. Całkowita wydajność trójetapowego procesu liczona w stosunku do masy bezwodnika ftalowego wynosi 42%. Przedstawiona metoda skutecznie eliminuje konieczność stosowania w szeregu badaniach podstawowych trudno oczyszczalnego antracenu pochodzenia węglowego.

Głównym źródłem powszechnie stosowanego w badaniach podstawowych antracenu, jest olej antracenowy, uzyskiwany z destylacji smoły węglowej, powstającej w procesie pirolizy węgla kamiennego [1]. Jak wykazano w szeregu publikacjach [2—6] literatury dostępnej, stosowanie antracenu pochodzącego z destylacji smoły węglowej do autorytatywnych i jednoznacznych pomiarów fizyko-chemicznych o dużej czułości a w szczególności do badania właściwości elektronowych (półprzewodnictwo), jest kłopotliwe nie tylko ze względu na bardzo duże trudności jego oczyszczania do stanu pozwalającego na odtwarzalność mierzonych parametrów ale również ze względu na wtórne oddziaływania elektrono-donorowo-akceptorowe substancji śladowych (zanieczyszczeń), prowadzących do mylnych wyników. Stan ten powodują towarzyszące otrzymanemu w ten sposób antracenowi zanieczyszczenia, głównie karbazol, piren, fenantren, pochodne metylowe antracenu i fenantrenu, które tworzą wzajemnie trudno rozdzielalne roztwory stałe różnego typu, o zróżnicowanych właściwościach elektrono-donorowo-akceptorowych w stosunku do antracenu. Ostatnio coraz częściej polecane jest w badaniach podstawowych zastępowanie antracenu pochodzenia węglowego odpowiednim produktem otrzymywanym syntetycznie, który pozbawiony jest wspomnianych domieszek. Takie rozwiązanie nie eliminuje co prawda konieczności oczyszczania otrzymanego produktu, lecz proces ten znacz-

nie upraszcza i uefektywnia. Celowość takiej propozycji potwierdzają też dane eksperymentalne jak i fakt podjęcia produkcji antracenu syntetycznego przez niektóre firmy np. Eastman, Tokyo Yushi Co.

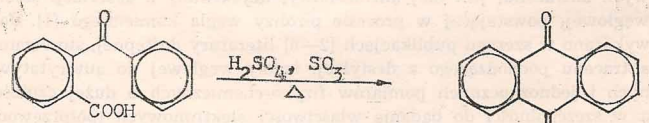
W niniejszej pracy przedstawiono prostą metodę otrzymywania antracenu syntetycznego oraz jego oczyszczania do stanu pozwalającego otrzymywać dobrej jakości monokryształy. W opracowanej metodzie otrzymywania antracenu posłużono się analogią do niektórych znanych syntez [7—8], dokonując kilku oryginalnych modyfikacji w parametrach procesu i upraszczając sposób postępowania, w wyniku którego powstaje antracen o wysokiej czystości, wolny od domieszek trudnych do usunięcia (tt. 217—219°C; w lit. 216°C).

A/



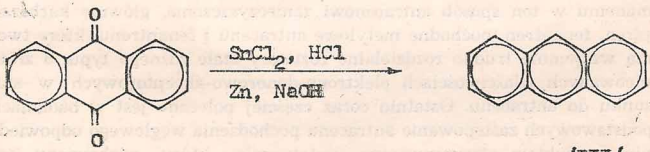
/I/

B/



/I/ /II/

C/



/II/ /III/

Syntezę antracenu wykonano w trzech etapach:
— otrzymywanie kwasu o-benzoilobenzoesowego (I),
— cyklizacja kwasu o-benzoilobenzoesowego (I) do antrachinonu (II),
— redukcja antrachinonu (II) do antracenu (III).
Ogólny schemat syntezy przedstawiają przemiany na str. 90.

Część doświadczalna

A). Otrzymywanie kwasu o-benzoilobenzoesowego (I)

W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło, umieszczono mieszaninę 50 g (0,38 mola) bezwodnika ftalowego i 0,5 dm^3 oczyszczonego benzenu. W trakcie ciągłego, intensywnego mieszania mieszaniny reakcyjnej dodawano powoli, w kilkuminutowych odstępach czasu bezwodny chlorek glinowy. Po wprowadzeniu całej ilości bezwodnego chlorku glinowego (100 g; 0,75 mola) zawartość kolby utrzymywano w temperaturze 60—70°C przez pięć godzin. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wylano na lód z rozcieńczonym kwasem solnym. W tych warunkach nastąpiło wytrącenie brunatnego, bezpostaciowego osadu kwasu o-benzoilobenzoesowego (I), który po odsączeniu przemywano niewielką ilością zimnej wody. Po wysuszeniu surowy kwas oczyszczano przez dwukrotną krystalizację z benzenu, w wyniku czego uzyskano biały, drobnokrystaliczny osad kwasu o-benzoilibenzoesowego (I) o temperaturze topnienia 125 ± 0,5°C (lit. 127°C [9]), w ilości 65 g, co daje wydajność 85%. Otrzymany kwas (I) identyfikowano w oparciu o pomiar temperatury topnienia, elementarną analizę spaleniową oraz za pomocą spektroskopii IR. Analiza: Dla wzoru $C_{14}H_{10}O_3$ — obliczono: 74,33% C, 4,45% H; otrzymano: 74,225% C, 4,665% H; IR: 3440 cm^{-1}, 3200—2800 cm^{-1}, 1685 cm^{-1}, 1660 cm^{-1}, 1315 cm^{-1}, 1290 cm^{-1}.

B). Otrzymywanie antrachinonu (II)

W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło umieszczono 65 g (0,24 mola) kwasu o-benzoilobenzoesowego (I), a następnie przy ciągłym i intensywnym mieszaniu dodawano powoli 25% oleum (0,087 dm^3). Podczas dozowania oleum unikano znacznego wzrostu temperatury (max. do 50°C). Po wprowadzeniu całej ilości oleum mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez około 10 minut w temperaturze 100°C, po czym wylano ją na lód. W tych warunkach nastąpiło wytrącenie zielonego, bezpostaciowego osadu antrachinonu (II). Powstały osad odsączono, a następnie przemywano przesyconym roztworem węglanu amonowego i wodą. Po wysuszeniu surowy antrachinon (II) oczyszczono przez dwukrotną krystalizację z alkoholu etylowego, w wyniku czego uzyskano żółto-zielony osad w postaci igieł. W wyniku procesu otrzymano 36,5 g

antrachinonu (II) o temperaturze sublimacji 280 ± 0,5°C (lit. 286°C [9]), z wydajnością 61%.

Otrzymany antrachinon (II) identyfikowano w oparciu o pomiar temperatury sublimacji, elementarną analizę spaleniową oraz za pomocą spektroskopii IR. Analiza: Dla wzoru $C_{14}H_8O_2$ — obliczono: 80,76% C, 3,87% H; otrzymano: 80,86% C, 4,235% H; IR: 1670 cm^{-1}.

C). Otrzymywanie antracenu (III)

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono mieszaninę 36,5 g (0,175 mola) antrachinonu (II) i 113,5 g (0,5 mola) dwuwodnego chlorku cynawego, a następnie dodano 0,189 dm^3 stężonego kwasu solnego i 0,315 dm^3 lodowatego kwasu octowego. Mieszaninę reakcyjną gotowano w ciągu jednej godziny, w wyniku czego otrzymano klarowny roztwór o brunatnym zabarwieniu, który powoli schładzano. W wyniku schładzania wytrącił się bezpostaciowy osad o zabarwieniu żółtym. Oziębiony roztwór z osadem przemyto trzykrotnie zimną wodą, a następnie osad odsączono i odstawiono na okres jednej godziny. Po upływie tego czasu przystąpiono do drugiego etapu redukcji. Otrzymany osad, pył cynkowy (38 g; 0,58 mola) i 2n roztwór wodorotlenku sodowego (0,63 dm^3) umieszczono w kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i gotowano przez trzy godziny. Po upływie tego czasu mieszaninę reakcyjną ekstrahowano stężonym kwasem solnym, po czym powstały osad odsączono i suszono w temperaturze około 180°C. W wyniku redukcji antrachinonu (II) otrzymano 25 g antracenu (III) o temperaturze topnienia 217—219°C ± ± 0,5°C (lit. 216°C [9]), co daje wydajność 80%.

Całkowita wydajność trójetapowego procesu otrzymywania antracenu (III), liczona w stosunku do masy bezwodnika ftalowego, użytej w pierwszym etapie syntezy wynosi 42%.

Otrzymany antracen (III) identyfikowano w oparciu o pomiar temperatury topnienia, elementarną analizę spaleniową oraz za pomocą spektroskopii IR i UV-VIS.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{10}$ — obliczono: 94,34% C, 5,66% H; otrzymano: 94,185% C, 5,745% H; UV-VIS: 30700 cm^{-1}, 29250 cm^{-1}, 27750 cm^{-1}, 26300 cm^{-1}; IR:

Widma IR wykonano na spektrofotometrze firmy Becman typ IR 4240, przygotowując próbki w postaci pastylek badanych związków z KBr. Widmo UV-VIS antracenu syntetycznego wykonano na aparacie Specord UV-VIS firmy Carl-Zeiss Jena, stosując roztwory badanych próbek w cykloheksanie o stężeniu 4×10^{-5}M.

Położenie charakterystycznych pasm w widmie IR dla antracenu syntetycznego

Tabela I

Liczba falowa [cm^{-1}]	Typ drgania
3040	νC_{ArH}
1615	$\nu C_{Ar}C_{Ar}$
1440	$\nu C_{Ar}C_{Ar}$
1310	$\nu C_{Ar}C_{Ar}$ lub βC_{ArH}
1265	βC_{ArH}
1160	βC_{ArH}
1140	βC_{ArH}
990	νC_{ArH}
950	γC_{ArH}
870	γC_{ArH}
710	γC_{ArH}

Proces oczyszczania antracenu (III) wykonano w dwóch etapach:
— krystalizacja z benzenu,
— krystalizacja strefowa.

Z tak oczyszczonego antracenu wyhodowano monokryształy o wysokiej jakości optycznej.

Dalsze systematyczne badania nad opracowaniem sposobu oczyszczania i analizowania antracenu syntetycznego o wysokiej czystości są w toku.

LITERATURA

[1]. Roga R., Tomków K., Chemiczna technologia węgla, WNT, Warszawa 1971
[2]. Eley D.D., Fawcett A.S., Willis M.R., Trans Faraday Soc., 64, 1513, (1968)
[3]. Sangster R.C., Irvine J.W., J. Chem. Phys., 24, 670, (1956)
[4]. Iida Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 637, (1969)
[5]. Inokuchi H., Kochi M., Harada Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2695, (1967)
[6]. Becker R.S., Chen E., J. Chem. Phys., 45, 2403, (1966)
[7]. Vogel A.I., Preparatyka organiczna, Tłum. z jęz. ang., WNT, Warszawa 1964
[8]. Badger G.M., Cook J.W., J. Chem. Soc., 802, (1939)
[9]. Poradnik fizykochemiczny, Praca zbiorowa, WNT, Warszawa 1975

B. Marciniak, T. Matuszczyk, Z. Wacławek

THE SYNTHESIS OF HIGH PURITY ANTHRACENE
PART I. SYNTHESIS

Summary

A method of multistage synthesis for obtaining anthracene is presented. This method depends on obtain o-benzylobenzoic acid with benzene and phtalic anhydride, cyclization of o-benzylobenzoic acid to antraquinone and two stage reduction antraquinone to anthracene. The yield of the obtained anthracene calculated in relation to phtalic anhydride mass was 42%. The products of the respective stages of the synthesis were identified by means of ir spectroscopy, elementary analysis and melting point measurements. The method as presented offers an attractive way for obtaining synthetic anthracene, easy to purification in contrast to the anthracene of coal or-igin.