



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217934

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 F 7/08

(22) Přihlášeno 14 07 81
(21) (PV 5386-81)

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 12 84

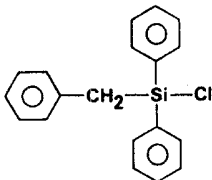
(75)
Autor vynálezu

NÁDVORNÍK MILAN ing. CSc., HANDLÍŘ KAREL ing. CSc., PARDUBICE,
HOLEČEK JAROSLAV ing. CSc., RYBITVÍ, KLIKORKA JIŘÍ prof. dr. ing.,
LYČKA ANTONÍN ing. CSc., PARDUBICE

(54) Benzylidifenylsilanol a způsob jeho přípravy

Vynález řeší přípravu jedné ze složek
pro výrobu vysoce účinných katalyzátorů
pro nízkotlakovou polymeraci α -olefinů, pře-
devším ethylenu.

Předmětem vynálezu je dosud neznámý
benzylidifenylsilanol strukturního vzorce

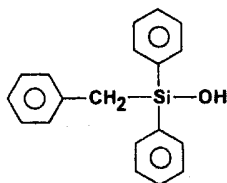


a způsobu jejich přípravy řízenou hydroly-
zou benzylidifenylohalogensilanu.

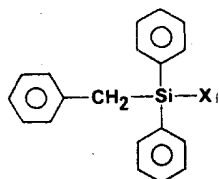
Vynález se týká dosud nepopsané chemické sloučeniny benzyldifenylsilanolu obecného vzorce $(C_7H_7)(C_6H_5)_2SiOH$ a způsobu jeho přípravy.

Sloučeniny obecného vzorce $R_1R_2R_3SiX$, kde R_1 , R_2 a R_3 jsou aromatické, alifatické nebo alicyklické organické substituenty a X je aktivní snadno zaměnitelný anorganický substituent jako atom halogenu, hydroxylová skupina apod., nabyly v poslední době značného významu jako meziprodukty syntézy organekřemičitých esterů kyseliny chromové, které jsou používány jako základní složky vysoce aktivních systémů katalyzujících nízkotlakou polymeraci α -olefinů, zvláště ethylenu. Vedle perfenylovaných silylesterů ($R_1=R_2=R_3=C_6H_5$) kyseliny chromové se začínají v poslední době používat i analogické estery s jedním fenylovým substituentem nahrazeným alkylovou skupinou. Jedním z nich je i bis(benzyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové, k jehož syntéze je zapotřebí jako výchozí komponenty vhodné sloučeniny obsahující benzyldifenylsilylovou skupinu. Jako nejvýhodnější se jeví dosud nepopsaná sloučenina benzyldifenylsilanol.

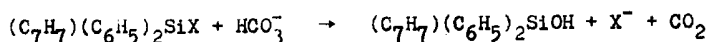
Předmětem vynálezu je sloučenina benzyldifenylsilanol obecného vzorce $(C_7H_7)(C_6H_5)_2SiOH$ strukturního vzorce



Dále je předmětem vynálezu syntéza benzyldiphenylsilanolu hydrolýzou benzyldiphenylhalosilanu strukturního vzorce



kde X znamená chlor, brom nebo jod, účinkem vodných roztoků hydrogenuhličitanu draselného nebo sodného v heterogenní rozpouštědlové soustavě, kterou tvoří organické rozpouštědlo a voda. Jako organických rozpouštědel lze použít etherů, aromatických uhlovodíků nebo halogenderivátů uhlovodíků, výhodně diethyletheru, benzenu nebo dichlormethanu. Reakce probíhá podle rovnice



Hydrolýza se provádí za teploty místnosti mírným přebytkem alkalicky reagující složky a dokončí se jednogodinovým zahřevem na teplotu varu těkavější složky rozpouštědlového systému. Izolace produktu se provádí separací vrstev rozpouštědel, sušením organické vrstvy a vakuovým odpařením rozpouštědla. Zbytek krystalicky ztuhne. Výtěžek přesahuje 75% teorie.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícími příklady:

P ř í k l a d 1

Ke směsi 50 ml diethyletheru a roztoku 15 g (0,15 mol) hydrogenuhličitanu draselného se v průběhu 1 hodiny za míchání přidá roztok 30,9 g (0,1 mol) benzyldiphenylchlorosilanu ve 120 ml diethyletheru. Směs se pak další hodinu za stálého míchání zehřívá na teplotu varu

organického rozpouštědla. Po vychladnutí se vrstvy oddělí, etherická se promyje čtyřikrát po 50 ml vody a vysuší bezvodým síranem sodným. Zfiltrovaný roztok se destilací za vakua zbaví rozpouštědla a zbylý čirý bezbarvý olejovitý produkt stáním krystalicky ztuhne. Získá se 23 g bílého krystalického produktu, což představuje 79,2 % teorie.

Příklad 2

V průběhu jedné hodiny se přidá roztok 52,5 g (0,17 mol) benzyldifenylchlorsilanu ve 200 ml dichlormethanu ke směsi 100 ml dichlormethanu a roztoku 21 g (0,25 mol) hydrogen-uhlíčitanu sodného ve 200 ml vody. Po smíchání se směs ještě 1 hodinu zahřívá k mírnému refluxu. Po ochlazení, separací vrstev a vysušení dichlormethanové vrstvy se rozpouštědlo za vakua oddestiluje. Zbylý čirý bezbarvý olejovitý produkt stáním krystalicky ztuhne. Získá se 37,5 g bílého krystalického produktu (76 % teorie).

Ve výtěžcích 77 až 83 % byl získán týž preparát hydrolyzou benzyldifenylbromsilanu a benzyldifenyljodsilanu podle příkladu 1.

Ve výtěžcích 75 až 79 % byl získán týž preparát hydrolyzou za přítomnosti hydrogen-uhlíčitanu draselného nebo sodného podle příkladu 1 v prostředích, kde jako organická složka systému byl benzen, chloroform a chlorid uhličitý.

Připravené preparáty byly rekrystalovány z roztoků v nasycených alifatických uhlovodících C_5-C_6 , s výhodou z n-pentanu, vychlazením nasycených roztoků.

Vlastnosti a identifikace produktu:

Produkt tvoří na vzduchu stálé, bezbarvé krystaly, dobře rozpustné v diethyletheru, benzenu, chloroformu, dichlormethanu, ethanolu, acetonu, za chladu méně rozpustné v alifatických uhlovodících jako pentan, hexan.

Teplota tání: 49 až 52 °C

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro $C_{19}H_{18}SiO$

Obsah prvků %	C	H	Si	aktivní H
vypočteno	78,57	6,25	9,67	0,347
nalezeno	78,28	6,08	9,72	0,353

Infračervené spektrum

Vlnočty a přiřazení absorpčních pásů uvádí tabulka II. Infračervené spektrum benzyldifenylsilanolu bylo pořízeno [na přístroji Specord IR-75] v rozsahu 400 až 4 000 cm^{-1} v KBr kyvetě 0,26 mm (roztok v CCl_4 , CS_2). Interpretace pásů byla provedena na základě vibrační analýzy a porovnáním se spektry obdobných sloučenin, především trifenylsilanolu, trifenylchlorsilanu. Ve spektru je možno jednoznačně identifikovat přítomnost skupin fenyl-ových, methylenové a vibrace Si-O-H.

^{13}C a ^{29}Si NMR spektrum

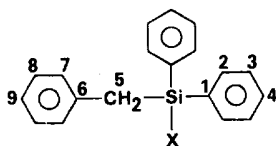
^{13}C NMR spektrum sloučeniny bylo měřeno při frekvenci 25,047 MHz, ^{29}Si NMR spektrum při frekvenci 19,788 MHz. Pro měření byl použit 25% roztok látky v deuteriochloroformu s tetramethylsilanem jako vnitřním standardem. [$\delta(^{13}C)_{TMS} = 0$; $\delta(^{29}Si)_{TMS} = 0$]. Měření

byla provedena při teplotě 25 °C. Hodnoty chemických posunů jsou vyjádřeny v ppm (kladné hodnoty označují posun k nižšímu poli).

T a b u l k a II

Infračervené spektrum benzyldifenylsilanolu

abs. pás (cm ⁻¹)	přiřazení	abs. pás (cm ⁻¹)	přiřazení
450 sh	X-senz. Ph	1 768 vw	} komb. s harm. γ (C-H)Ph
480 s	X-senz. Ph	1 816 vw	
505 vs	X-senz. Ph	1 883 vw	
570 s	ν (Si-C)	1 955 vw	
620 w	α (CCC)Ph		
658 w	α (CCC)Ph	2 892 w	ν s (CH ₂)
700 vs	dýchací kruhu Ph	2 925 w	ν as (CH ₂)
738 vs	γ (C-H)Ph		
767 s	γ (C-H)Ph	3 002 m	
820 vs-b	ν (Si-O)	3 028 s	} ν (C-H)Ph
903 m	γ (C-H)Ph	3 055 s	
1 000 m	def. kruhu Ph	3 072 s	
1 030 m	β (C-H)Ph	3 083 m	
1 057 m	β (C-H)Ph	3 440 w-b	} ν (Si-OH-O)
1 116 vs	X-senz. Ph	3 550 w-b	
1 123 vs	X-senz. Ph	3 675 s	ν (Si-OH)
1 160 s	δ (Si-CH ₂)		
1 190 w	β (C-H)Ph		Ph -fenyl
1 207 s	ν (Ph-CH ₂)		X-senz. -pás citlivý k substituci
1 262 vw	β (C-H)Ph		
1 302 w	β (C-H)Ph		Intenzity pásů
1 334 vw	ν (C-C)Ph		vs - velmi silný
1 431 vs	ν (C-C)Ph		s - silný
1 452 s	δ (CH ₂)		m - střední
1 495 vs	ν (C-C)Ph		w - slabý
1 590 m	ν (C-C)Ph		vw - velmi slabý
1 600 m	ν (C-C)Ph		sh - přehyb



¹³C NMR spektrum:

δ(C₁) = 135,1
 δ(C₂) = 134,3
 δ(C₃) = 127,6
 δ(C₄) = 129,7

δ(C₅) = 25,1
 δ(C₆) = 137,4
 δ(C₇) = 128,8
 δ(C₈) = 128,0
 δ(C₉) = 124,3

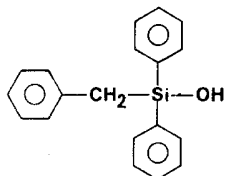
^{29}Si NMR spektrum:

$$\delta(\text{Si}) = -8,8$$

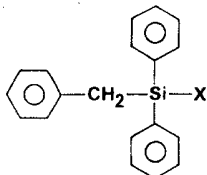
^{13}C a ^{29}Si NMR spektrum jednoznačně potvrzuje identitu a předpokládanou strukturu sloučeniny, jakož i vysoký stupeň čistoty preparátu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Sloučenina benzyldifenylsilanol obecného vzorce $(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$ strukturního vzorce



2. Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1 vyznačený tím, že se benzyldifenylhalogen-silen strukturního vzorce



kde X znamená chlor, brom nebo jod, hydrolyzuje vodným roztokem hydrogenuhlíčitanu draselného nebo sodného v heterogenní rozpouštědlové soustavě tvořené organickým rozpouštědlem a vodou.

3. Způsob podle bodu 2 vyznačený tím, že jako organických rozpouštědel se použije etherů, aromatických uhlovodíků nebo halogenderivátů alifatických uhlovodíků, výhodně diethyletheru, benzenu nebo dichlormethanu.