

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 119 366

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.09.78 (P. 227178)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowane: 31.12.1982



Int. Cl.³.
C07F 7/08A
B01J 31/28

Twórcy wynalazku: Zygmunt Władysław Kornetka, Jan Bartz, Bogdan Marciniak,
Jerzy Langer

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania 3-chloropropylotrójchlorosilanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 3-chloro- propylotrójchlorosilanu na drodze hydrosilowania chlorku allilu trójchlorosilanem wobec homogennego katalizatora platyny.

Dla otrzymania 3-chloropropylotrójchlorosilanu stosowano dotychczas kwas sześciochloroplatynowy w izopropanolu (J.L.Speier, J.A.Webster, J.Am.Chem.Soc.79, 974 (1957)), kwas sześciochloroplatynowy w cykloheksanonie (opis patentowy RFN nr 2 131 741), kwas sześciochloroplatynowy w czterowodorofuranie (V.S.Puch-narevic, M.G.Voronkov, V.Chvalevsky, Coll.Czech. Chem.Comm., 39, 2616 (1974)), kwas sześciochloroplatynowy (opis patentowy USA nr 3 780 127), dwuchlorodwu/acetyloacetonian/ platyny(IV) (opis patentowy japoński 7 524 947) oraz kompleksy heterogenizowane takie jak cztero/trójfenylo fosfosfino/ platyna (O) osadzona na manitolu (opis patentowy NRD nr 117 021), kwas sześciochloroplatynowy osadzony na kopolimerze styrenodwu winylowym z grupami dwufenylo fosfinometylowymi (czeskosłowacki opis patentowy 157 917), kwas sześciochloroplatynowy osadzony w obecności wodorosiarczynu sodowego na dwufenylofosfino etylosiloseskwioksanie (zgłoszenie patentowe RFN 2 330 308). W mniejszym stopniu stosowano do tego celu kompleksy rodzaju, takie jak dwuchlorodwukarbonyłodwuwod oraz kompleksy rodzaju osadzone na polimerach (opis patentowy NRD nr 103 902).

Obecnie okazało się, że 3-chloropropylotrójchlorosilan otrzymuje się w dogodny sposób poprzez hydrosilowanie chlorku allilu trójchlorosilanem jeżeli według wynalazku reakcję prowadzi się wobec homogennego katalizatora platyny, stanowiącego produkt reakcji kwasu sześciochloroplatynowego z alkoholem allilowym. Katalizator ten stosuje się w postaci jego roztworu w alkoholu allilowym.

Korzystnie jest, jeżeli katalizator zawiera 10–300 części wagowych alkoholu allilowego na 1 część wagową kwasu sześciochloroplatynowego.

Alternatywnie otrzymuje się 3-chloropropylotrójchlorosilan jeżeli według wynalazku hydrosilowanie chlorku allilu trójchlorosilanem prowadzi się wobec homogennego katalizatora platyny będącego produktem reakcji kwasu sześciochloroplatynowego z octanem allilu w obecności alkoholu allilowego, w postaci roztworu tego produktu w octanie allilu. Korzystnie jest, aby katalizator zawierał 10–300 części wagowych octanu allilu na 1 część wagową kwasu sześciochloroplatynowego.

Stosując sposób według wynalazku reakcja hydrosililowania chlorku allilu przebiega z zadawalającą wydajnością i gładko. Produkt reakcji, czyli 3-chloropropylo trójchlorosilan stanowi wartościowy odczynnik służący do modyfikowania materiałów nieorganicznych, szczególnie żeli krzemionkowych.

Sposób według wynalazku wyjaśniono poniższymi przykładami:

Przykład I. A. Przygotowano mieszaninę kwasu sześciochloroplatynowego zawierającą 0,100 g Pt w 1,167 ml roztworu wodnego, 15 ml alkoholu allilowego i 5 ml benzenu, którą ogrzewano przez okres czterech godzin w temperaturze 59°C na łaźni olejowej pod ciśnieniem 3866,3 Pa. Na szczycie kolumny utrzymywano temperaturę par 26°C. Po tym czasie podwyższono temperaturę łaźni olejowej do 64–67°C utrzymując temperaturę par przy 44°C. Ogrzewanie kontynuowano w czasie 3,5 godziny. Pozostałą w kolbce ciecz uzupełniono do objętości 10,0 ml bezwodnym alkoholem allilowym. Tym sposobem otrzymano katalizator platynowy w postaci kompleksu powstałego z kwasu sześciochloro platynowego i alkoholu allilowego, rozpuszczony w alkoholu allilowym, zawierający 10 mg Pt w 1 ml roztworu.

B. Mieszaninę 200 ml (0,2 m) trójchlorosilanu, 16,4 ml (0,2 m) chlorku allilu i $2 \cdot 10^{-5}$ m Pt w postaci kwasu sześciochloroplatynowego w alkoholu allilowym otrzymanej według przykładu 1A nie mieszając, ogrzano przez okres dwóch godzin do temperatury 53°C. W tej temperaturze reakcja rozpoczęła się w sposób zauważalny. Ogrzewanie zewnętrzne przerwano i po czasie 44 minut temperatura mieszaniny wzrosła do 72°C. Po osiągnięciu tej temperatury, ponownie podjęto ogrzewanie zewnętrzne utrzymując układ w 75°C przez okres trzech godzin. Wydajność adduktu 35,5%.

Przykład II. A. Mieszaninę kwasu sześciochloroplatynowego o zawartości 0,100 g Pt w 1,167 ml roztworu wodnego, 15 ml octanu allilu, 6 ml alkoholu allilowego i 5 ml benzenu ogrzewano w ciągu czterech godzin na łaźni olejowej w temperaturze 64°C pod ciśnieniem 3733,0 – 3999,6 Pa utrzymując u szczytu kolumny temperaturę par 36°C. Następnie podniesiono temperaturę łaźni do 70°C (temperatura par 44°C) przy tym samym ciśnieniu i utrzymywano ją przez okres 3,5 godziny. Wydzielającą się wodę usuwano azeotropowo. Pozostały roztwór uzupełniono do objętości 10,0 ml bezwodnym octanem allilu, otrzymując katalizator o stężeniu 0,100 g Pt ($5 \cdot 10^{-4}$ m) w 10,0 ml octanu allilu.

B. Mieszaninę 0,2 m trójchlorosilanu (20,0 ml), 0,2 m chlorku allilu (16,4 ml), $2 \cdot 10^{-5}$ m Pt w postaci $H_2O + Cl_2$ w octanie allilu otrzymanym według przykładu 2A ogrzewano nie mieszając przez okres 80 minut do temperatury 51°C. W tej temperaturze reakcja rozpoczęła w sposób zauważalny swój bieg i usunięto zewnętrzne ogrzewanie. Po 30 minutach temperatura układu wzrosła do 78°C. Po osiągnięciu tej temperatury podjęto ogrzewanie zewnętrzne utrzymując je przez okres trzech godzin. Wydajność uzyskanego adduktu 53,1%.

Przykład III. Do 50 g żelu krzemionkowego (100–200 mesh) aktywowanego przez 24 godziny w temperaturze 105–110°C dodano 100 g 3-chloropropylo trójchlorosilanu. Reakcję prowadzono w temperaturze 120°C przez 20 godzin. Nadmiar reagentu odmyto suchym benzenem, a następnie dodano bezwodnego etanolu (lub metanolu). Wilgotny osad wstawiono do suszarki o temperaturze 85°C i wygrzewano przez 20 godzin. Otrzymano 60 g wstępnie modyfikowanego powierzchniowo żelu.

SG – O – $SiCH_2CH_2CH_2Cl$: AE : 6,0% C, 1,3% H, pozostałość 89,6%.

Przykład IV. W kolbie o pojemności 250 ml umieszczono 50 g żelu krzemionkowego (100–200 mesh) aktywowanego w temperaturze 135°C przez 6 godzin, dodano 96,37 g (71 ml) 3-chloropropylo trójchlorosilanu. Reakcję prowadzono w temperaturze łaźni olejowej 120°C przez 12 godzin. Po schłodzeniu nadmiar odczynnika odmyto bezwodnym benzenem, a następnie dodano bezwodnego metanolu. Produkt odsączono na lejku piankowym G–3 i przemyto sześcioma porcjami po 50 ml bezwodnego metanolu. Wilgotne podłoże wstawiono do suszarki o temperaturze 85°C i wygrzewano przez 12 godzin, po czym umieszczono w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu.

AE: 6,0% C, 1,43% H.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 3-chloropropylo trójchlorosilanu na drodze hydrosililowania chlorku allilu trójchlorosilanem wobec homogennego katalizatora platyny, z n a m i e n n y t y m, że jako homogeny katalizator platyny stosuje się kompleks kwasu sześciochloroplatynowego z alkoholem allilowym w postaci roztworu tego kompleksu w alkoholu allilowym.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator zawierający 10–300 części wagowych alkoholu allilowego na 1 część wagową kwasu sześciochloroplatynowego.

3. Sposób wytwarzania 3-chloropropylotrójchlorosilanu na drodze hydrosililowania chlorku allilu trójchlorosilanem wobec homogennego katalizatora platyny, z n a m i e n n y t y m, że jako homogeny katalizator platyny stosuje się kompleks kwasu sześciochloroplatynowego z octanem allilu i alkoholu allilowego w postaci roztworu tego kompleksu w octanie allilu.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator zawierający 10–300 części wagowych octanu allilu na 1 część wagową kwasu sześciochloroplatynowego.