



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203889
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 37/033

(22) Přihlášeno 27 09 79
(21) [PV 6543-79]

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 11 83

(75)
Autor vynálezu

HANDLÍŘ KAREL ing., NÁDVORNÍK MILAN ing., CSc., PARDUBICE,
HOLEČEK JAROSLAV ing. CSc., RYBITVÍ, KLIKORKA JIŘÍ prof. dr. ing.,
PARDUBICE, BOČEK VLADIMÍR dr. ing., POLOUČEK
EDUARD prom. chem., BRNO a ZAPLETAL JAN ing., PRAHA

(54) Bis(ethyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové a způsob jeho přípravy

1

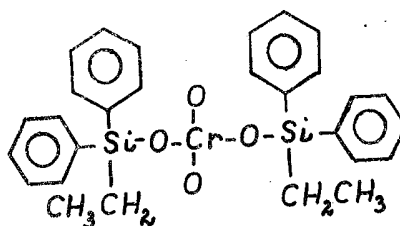
Vynález se týká dosud nepopsané sloučeniny bis(ethyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové obecného vzorce $[(C_2H_5)(C_6H_5)_2SiO]_2CrO_2$ a způsobu přípravy této sloučeniny.

Estery kyseliny chromové nabyly v posledních letech velkého významu jako základní složky průmyslově využívaných katalyzátorů pro polymerace olefinů, především pro výrobu nízkotlakého polyethylenu. Čistě organické estery kyseliny chromové nejsou však pro praktické použití příliš vhodné, neboť jsou málo stabilní, hořlavé až samozápalné a jejich rozklad může probíhat až explozivně. Z těchto důvodů se organické estery nahrazují estery organometalickými, například různě substituovanými silyl- či stannylderiváty, nebo organometaloidními, například substituovanými fosfoniovými estery kyseliny chromové. Ze všech esterů této skupiny mají z praktického hlediska největší význam bis(trifenylsilyl)ester kyseliny chromové a bis(trifenylstannyl)ester kyseliny chromové. Srovnatelná katalytická aktivita byla prokázána i u homologické sloučeniny - bis(trifenylgermyl) esteru kyseliny chromové. Právem lze očekávat podobné katalytické vlastnosti i od alkyldifenylsilyl - derivátu, t. j. bis(ethyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromo-

2

vé. Tato sloučenina nebyla dosud v literatuře popsána.

Předmětem vynálezu je sloučenina bis(ethyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové strukturního vzorce



Předmětem vynálezu je také způsob přípravy bis(ethyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové, jehož podstata spočívá v tom, že se ethyldifenylsilylová složka, výhodně ethyldifenylchlorsilan nebo ethyldifenylsilanol nechá reagovat se sloučeninou šestimocného chromu, výhodně s oxidem chromovým nebo chromanem stříbrným v prostředí organických rozpouštědel.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou jako prostředí použije benzen nebo alifatický uhlovodík C_5-C_8 , výhodně hexan, případně chlorovaný uhlovodík C_1-C_4 , výhodně tetraclormetan.

Jako složky ethyldifenylsilylové je výhodné použít ethyldifenylchlorsilanu nebo ethyldifenylsilanolu, jako sloučeniny šestimocného chromu se osvědčují nejlépe chroman stříbrný nebo oxid chromový. Reakce se provádí v organickém prostředí, nejlépe vyhovují benzen, alifatické uhlovodíky C₅-C₈, zvláště hexan a chlorované uhlovodíky C₁-C₄, zvláště tetrachlormetan. V nich je dobře rozpustná chromová tvoří tuhou fázi. Konverze probíhá za mírných podmínek, t. j. za laboratorní teploty a atmosférického tlaku, několikahodinovým třepáním s výtěžky přesahujícími 90% teorie.

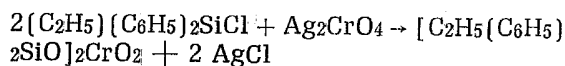
Produkt se izoluje vakuovým odpařením rozpouštědla.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícími příklady.

Příklad 1

Příprava bis(ethyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové z ethyldifenylchlorsilanu a chromanu stříbrného.

Sloučenina se připravuje podle reakce:



Směs 10 g ethyldifenylchlorsilanu a 7,17 gramů chromanu stříbrného ve 120 ml benzenu byla bez přístupu světla 6 hodin intenzívně míchána a při 0 °C nechána stát do druhého dne; ze suspenze vzniklé reakcí byly odfiltrovány nerozpustné stříbrné soli a produkt byl izolován vakuovým odpařením rozpouštědla. Získá se 10,5 g oranžového olejovitého produktu (96,2% teorie). S výtěžkem 90,3% lze tuto syntézu provést v prostředí chloroformu.

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro C₂₈H₃₀Si₂CrO₄

Obsah prvků	C	H	Si	Cr
vypočteno	62,43	5,61	10,41	9,65
nalezeno	62,71	5,86	10,23	9,49

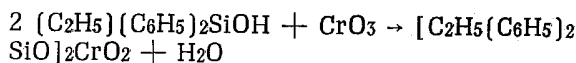
Elektronové spektrum.

Ve shodě s předpoklady byly v oblasti 700 až 250 nm ve spektru bis(ethyldifenyl-

Příklad 2

Příprava bis(ethyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové z ethyldifenylsilanolu a oxidu chromového.

Sloučenina vzniká reakcí



Směs 10,6 g ethyldifenylsilanolu, 7 g oxidu chromového a 5 g bezvodého chloristanu hořečnatého ve 100 ml tetrachlormetanu byla 5 hod. intenzívně míchána bez přístupu světla a pak ponechána stát do druhého dne při 0 °C. Po filtraci bylo z čirého oranžového roztoku vakuově odpařeno rozpouštědlo. Bylo získáno 10,9 g oranžového olejovitého produktu (t. j. 94,2% teorie). S výtěžkem 91% lze provést esterifikaci též v prostředí hexanu.

Preparáty, získané postupy popsány v předchozích odstavcích, je možno na základě shodných fyzikálně-chemických parametrů považovat za identické.

Vlastnosti bis(ethyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové a jeho identifikace.

Vzhled a stabilita produktu:

Připravený ester kyseliny chromové je čirý oranžový olej stálý v temnu a při teplotách pod 0 °C. Na světle a delším stáním při laboratorní teplotě se rozkládá na tmavohnědé polotuhé produkty.

Měrná hmotnost: 1151 kgm⁻³ (při 20 °C)

Index lomu: n_D²⁰ = 1,6146

Tabulka II

Charakteristiky pásů elektronového spektra [C₂H₅(C₆H₅)₂SiO]₂CrO₂

	ν(cm ⁻¹)	λ(nm)	ε(1mol ⁻¹ cm ⁻¹)	poznámka
1. pás	27 700	361	4,2 · 10 ³	přehyb skupina blízkých pásů
2. pás	34 900	286,5	5,5 · 10 ³	
3. pás	37 100	269,5	6,9 · 10 ³	

Polohy pásů i jejich intenzity odpovídají výsledkům, zjištěným u známých trifenyl-, trialkyl-, resp. alkyldifenylsilyl-esterů kyseliny chromové.

Infračervené spektrum.

V infračerveném spektru esteru byly v oblasti 400 až 4000 cm^{-1} nalezeny absorpční pásy, jejichž vlnočty a přiřazení uvádí tabulka III.

Tabulka III

Infračervené spektrum bis(ethyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové

abs. pás (cm^{-1})	přiřazení	abs. pás (cm^{-1})	přiřazení
456 s	X-senz	2850 vw	} $\nu(\text{C-H})\text{Et}$
505 vs-b	X-senz	2875 s	
621 w	$\alpha(\text{CCC})\text{Ph}$	2907 s	
670 m	X-senz	2925 s	
700 vs-b	$\gamma(\text{C-C})\text{Ph}$	2959 vs	} $\nu(\text{C-H})\text{Ph}$
730 vs-b	$\gamma(\text{C-H})\text{Ph}$	3018 s	
785 vs-b	$\nu(\text{Si-O})$	3045 s	
890 vs-b	$\nu(\text{Si-O})$	3062 vs	
		3078 sh	
930 vs-b	$\nu(\text{Cr-O})$		
990 vs-b	$\nu(\text{Cr-O})$		
1010 sh	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		
1075 m	$\nu(\text{C-H})\text{Ph}$		
1126 vs	X-senz		
1159 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1193 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1238 w	$\delta(\text{CH}_3)$		
1268 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1308 w	$\delta(\text{CH}_3)$		
1330 w	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		
1383 m	$\delta(\text{CH}_3)$		
1430 vs	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		
1465 m	$\nu(\text{C-C})\text{Et}$		
1487 s	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		
1591 s	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		

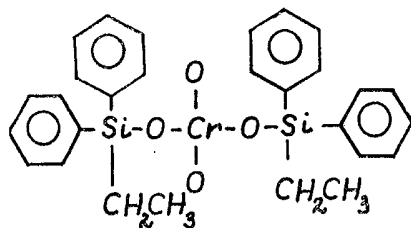
Intenzita pásů
vw — velmi slabý
w — slabý
m — střední
s — silný
vs — velmi silný
b — široký
sh — přehyb

V infračerveném spektru je možno identifikovat pásy, které náležejí vibračním skupin fenylových, skupiny ethylové, dále vibrace vazeb Si-O a vibrace, náležející seskupení

CrO_4 . Jejich přiřazení vyplynulo z vibrační analýzy a porovnání se spektry $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}]_2\text{CrO}_2$ a dalších organokovových esterů kyseliny chromové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Bis(ethyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové strukturního vzorce



2. Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1 vyznačený tím, že se ethyldiphenylsilylová složka, výhodně ethyldiphenylchlorosilan nebo ethyldiphenylsilanol nechá reagovat se sloučeninou šestimocného chromu, výhodně s oxidem chromovým nebo chromanem stříbrným v prostředí organických rozpouštědel.

3. Způsob podle bodu 2 vyznačený tím, že se jako prostředí použije benzen nebo alifatický uhlovodík $\text{C}_5\text{-C}_8$, výhodně hexan, případně chlorovaný uhlovodík $\text{C}_1\text{-C}_4$, výhodně tetrachlormetan.