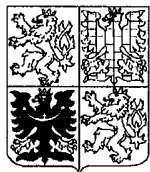


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.11.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.11.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/065993**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.09.2000**
(Věstník č. 9/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/24180**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/25666**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1646

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 B 33/00

C 07 D 301/12

B 01 J 37/02

(71) Přihlašovatel:

DUPONT PHARMACEUTICALS COMPANY,
Wilmington, DE, US;

(72) Původce:

Singh Prahlad R., Arlington, MA, US;
Tercho Gerald P., Lexington, MA, US;
Wentz Jack N. Jr., Nashua, NH, US;
Olewine Keith R., Merrimack, NH, US;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob selektivní oxidace organických sloučenin

(57) Anotace:

Při způsobu se uvede oxidovatelná organická sloučenina v reakční zóně do kontaktu s peroxidem vodíku v přítomnosti katalyticky účinného množství nerozpustného katalyzátoru, obsahujícího oxid křemičitý a oxid alespoň jednoho kovu aktivujícího peroxid vodíku, přičemž tento katalyzátor je ošetřen silylačním činidlem a aktivita ošetřeného katalyzátoru je alespoň dvakrát vyšší než aktivita neošetřeného katalyzátoru. Je popsán způsob přípravy katalyzátoru, při němž se použije kopolymer diethoxysilanu a ethyltitanátu.

Způsob selektivní oxidace organických sloučenin

Oblast techniky

Vynález se obecně týká způsobu oxidace organických sloučenin. Vynález se zejména týká způsobu použití peroxidu vodíku při oxidaci oxidovatelného organického substrátu v přítomnosti silikou modifikovaného katalyzátoru obsahujícího oxid titaničitý a oxid křemičitý a přípravy katalyzátoru, při které se používá kopolymer diethoxysilanu a ethyltitanátu.

Dosavadní stav techniky

Katalytické oxidační způsoby jsou důležitou cestou pro přípravu celé řady komerčních chemikálií. Dosavadní stav techniky například popisuje celou řadu komerčních způsobů epoxidace olefinů. Jeden z těchto způsobů zahrnuje reakci organického hydroperoxidu s olefinem v přítomnosti katalytického množství určitých rozpustných sloučenin přechodného kovu (např. naftenátů molybdenu, wolframu nebo vanadia). Mezi nedostatky tohoto způsobu lze zařadit současnou výrobu alkoholu z hydroperoxidu, izolaci katalyzátoru na bázi sloučeniny rozpustného kovu a citlivost reakce na vodu.

Rovněž byly vyvinuty heterogenní katalyzátory, které řeší některé výše zmíněné problémy. Patentu US 3,923,843 nárokuje způsob epoxidace olefinově nenasycené sloučeniny, který zahrnuje uvedení sloučeniny v kapalně fázi do reakce s organickým hydroperoxidem v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího anorganickou sloučeninu křemíku v chemické

kombinaci s oxidem nebo hydroxidem titanu. Katalyzátor se před použitím ošetří organickým silylačním činidlem. Příklady ukazují, že se při porovnání neošetřeného katalyzátoru se silylovanou formou epoxidová selektivita zvýší přibližně ze 3 % na přibližně 15 %. Aktivita obou typů katalyzátoru je přibližně stejná.

Peroxid vodíku se často používá jako oxidační činidlo při přípravě organických chemikálií. Za použití peroxidu vodíku lze oxidovat široké spektrum organických sloučenin, například olefiny oxidovat na epoxidy (oxirany).

Literatura uvádí jako oxidační činidla celou řadu titanosilikátů. Katalytickou oxidaci alkanů a alkenů titanosilikáty například popsal C. B. Khouw a kol. v "Studies on the Catalytic Oxidation of Alkanes and Alkenes by Titanium Silicates", Journal of Catalysis 149, 195-205 (1994). Tyto katalyzátory se používají při selektivní oxidaci n-oktanu, při které se jako oxidační činidla použijí organické hydroperoxidy, a tato oxidace se provádí při teplotách nižších než 100 °C. Zdá se, že nepřítomnost vody je pro katalytickou aktivitu kritická.

Z výše uvedeného vyplývá, že je zapotřebí vyvinout způsob, který by mohl používat namísto organických hydroperoxidů vodný roztok peroxidu vodíku a získat tak jak bezpečnější, tak účinnější způsob oxidace organických sloučenin. Předložený vynález tuto potřebu uspokojuje a překonává určití nedostatky, které vykazuje dostatečný stav techniky. Další cíle a výhody vynálezu se stanou odborníkům v daném oboru zřejmějšími po prostudování následujícího podrobného popisu vynálezu.

Podstata vynálezu

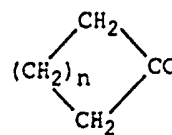
Vynález poskytuje způsob oxidace organických sloučenin, který zahrnuje oxid křemičitý a oxid alespoň jednoho kovu aktivujícího peroxid vodíku, přičemž tento katalyzátor je ošetřen silylačním činidlem a aktivita ošetřeného katalyzátoru je alespoň dvakrát vyšší než aktivita neošetřeného katalyzátoru.

U způsobu podle vynálezu se organická sloučenina výhodně zvolí ze skupiny sestávající z:

(a) cyklických olefinů a olefinů obecného vzorce $R^1R^2C=CR^3R^4$,

ve kterém R^1 , R^2 , R^3 a R^4 každý nezávisle znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 16 atomy uhlíku, alkylarylovou skupinu se 7 až 16 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku nebo alkylcykloalkylovou skupinu se 7 až 16 atomy uhlíku, přičemž uvedený olefin může případně obsahovat atomy halogenu (tj. chloru, bromu, fluoru a jodu);

b) cyklických ketonů obecného vzorce



ve kterém n znamená celé číslo od 2 do 9;

c) sloučenin obecného vzorce $C_6H_5R^5$, ve kterém R^5 znamená atom vodíku, hydroxylovou skupinu; nasycený nebo nenasycený uhlovodíkový radikál s přímým řetězcem s 1 až 3 atomy uhlíku, $-CO_2H$; kyanoskupinu; $-COC_m$ skupinu, ve které m znamená celé číslo od 1 do 6; $-OC_m$ skupinu, ve které m znamená celé číslo od 1 do 6; nebo NR^6R^7 skupinu, ve které R^6 a R^7 znamená každý nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku;

d) alicyklických uhlovodíků obecného vzorce $R^8R^9CH_2$, ve kterém R^8 a R^9 společně tvoří větev $(-CH_2-)_p$, ve které p znamená celé číslo od 4 do 11;

e) alifatickými uhlovodíky obecného vzorce C_qH_{2q+2} , ve kterém q znamená celé číslo od 1 do 20; a

f) alkoholy obecného vzorce $R^{10}R^{11}CHOH$, ve kterém R^{10} a R^{11} každý nezávisle znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 16 atomy uhlíku, alkylarylovou skupinu se 7 až 16 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku; cykloalkylovou skupinu, ve které R^{10} a R^{11} společně tvoří spojnicí obsahující 4 až 11 methylenových skupin; nebo alkylcykloalkylovou skupinu se 7 až 16 atomy uhlíku.

Vynález rovněž poskytuje způsob přípravy katalyzátoru na bázi molekulových sít, který zahrnuje syntetizaci katalyzátoru obsahujícího oxidy křemíku a titanu uvedením katalyzátoru do kontaktu s kopolymerem diethoxysilanu a ethyltitanátu za vzniku katalyzátoru na bázi molekulových sít.

Kovy, které aktivují peroxid vodíku zahrnují například stříbro, kobalt, cer, mangan, železo, měď, molybden, wolfram, vanad, titan, chrom a jejich směsi. Metalosilikáty obsahující výše zmíněné kovy lze připravit způsobem, který popsal R. Neumann a kol. v "Metal Oxide (TiO_2 , MoO_3 , WO_3) Substituted Silicate Xerogels as Catalysts for the Oxidation of Hydrocarbons with Hydrogen Peroxide", Journal of Catalysis, 166, str. 206 až 217 (1997).

V současné době je výhodným kovem čtyřstěnně (tetraedricky) koordinovaný titan. Metalosilikáty, které mohou obsahovat čtyřstěnně koordinovaný titan zahrnují následující struktury molekulových sít: silikalit-1 (TS-1), silikalit-2 (TS-2), zeolit-beta, křemíkové analogy ZSM-48 a MCM-41. (viz R. Murugavel a H. W. Roesky, "Titanosilicates:

Recent Developments in Synthesis and Use as Oxidation Catalysts", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36, č. 5, str. 477 až 479 (1997), kde lze nalézt diskusi týkající se titanosilikátů, jejich syntézy a použití jako oxidačních katalyzátorů).

U jednoho provedení se jako katalyzátor používá krystalický křemičitan titaničitý. Příprava porézního krystalického křemičitanu titaničitého (TS-1), kterému odpovídá obecný vzorec $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$, ve kterém se x pohybuje v rozmezí 0,0005 až 0,04, je popsán v patentu US 4,410,501, který je zde zmíněn formou odkazu. TS-1 je známý jako katalyzátor celé řady reakcí. Mezi tyto reakce lze zahrnout selektivní oxidace, aromatické hydroxylace, oxidace alkanů a epoxidace alkenů. Oxidační reakce se provádějí za použití naředěného (40% nebo méně) vodného roztoku peroxidu vodíku. Reakce se zpravidla provádí při teplotě 100 °C nebo nižší a při atmosferickém tlaku.

Některé příklady katalyzátorů na bázi molekulových sít připravených způsobem podle vynálezu zahrnují materiály, které mají strukturu MFI, MEL, M41S, MOR a BEA typu. Materiály, které mají strukturu M41S, jsou popsány v A. Corma, Chem. Rev., 97, 2373 až 2419 (1997), zejména na straně 2386. Další struktury molekulových sít jsou popsány v W. M. Meier a kol., "Atlas of Zeolite Structure Types". 4. ed., publikované v Zeolites, 17, č 1/2 (1996).

Ve výše zmíněných oxidačních reakcích lze jako katalyzátor použít amorfni sraženinu tvořenou oxidem titaničitým a oxidem křemičitým, ve které se hmotnostní poměr oxidu titaničitého ku oxidu křemičitým pohybuje v rozmezí 0,0005:1 do 0,5:1. Tento materiál je běžně dostupný nebo může být připraven způsobem, který popsal D. C. M. Dutoit a kol. v "Titania-Silica Mixed Oxides", Journal of Catalysis, 164, str. 433 až 439 (1996).

Podle vynálezu se aktivity modifikovaného katalyzátoru zvýšily potažením katalyzátoru silylačním činidlem. Konkrétně lze potažení oxidačního katalyzátoru za účelem zvýšení aktivity tohoto katalyzátoru realizovat různými technikami. Vzorek katalyzátoru se může například vystavit okolní atmosféře a na dvě hodiny ponořit do tetraethylorthokřemičitanu (TEOS). Potom se vzorek přefiltruje a přes noc suší při pokojové teplotě (vzorek se následně ohřívá 3 hodiny při 550 °C v proudu dusíku). Předběžné ošetření lze provádět za použití alespoň jedné sloučeniny, která obsahuje alespoň jeden prvek zvolený z křemíku, hliníku, boru a fosforu a která se nanese v podstatě na vnější povrchy oxidačního katalyzátoru v množství alespoň 0,05 % hmotn. prvku.

Výhodnými potahovými činidly používanými pro silylaci jsou v současné době křemíkové sloučeniny. Dalšími vhodnými silylačními činidly (kromě TEOS) jsou například organosilany, organosilylaminy a organosilazany. Příklady vhodných silanů zahrnují chlorotrimethylsilan $((\text{CH}_3)_3\text{SiCl})$, dichlorodimethylsilan $((\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2)$, bromochlorodimethylsilan $((\text{CH}_3)_2\text{SiBrCl})$, chlorotriethylsilan $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl})$ a chlorodimethylfenylsilan $((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl})$. Příklady vhodných silazanů zahrnují 1,2-diethyldisilazan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_2\text{NH-SiH}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, 1,1,2,2-tetramethyldisilazan $((\text{CH}_3)_2\text{SiHNHSiH}(\text{CH}_3)_2)$, 1,1,1,2,2,2-hexamethyldisilazan $((\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3)$, 1,1,2,2-tetraethyldisilazan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHNHSiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ a 1,2-diisopropyldisilazan $((\text{CH}_3)_2\text{CHSiH}_2\text{NHSiH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$.

Výhodná silylační činidla zahrnují silazany a N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid $(\text{CF}_3\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)$. Tato dvě činidla při použití na rozdíl od organosilanů negenerují korozivní halogenovodíky.

Silylace oxidačního katalyzátoru se může provádět různými způsoby. Částice katalyzátoru se mohou například

při teplotách, které se pohybují v rozmezí pokojová teplota až 450 °C, smísit s kapalným silylačním činidlem. Alternativně lze částice katalyzátoru ohřát na teplotu 100 °C až 450 °C a následně uvést do styku s proudem horkých par silylačního činidla. Silylaci lze provádět vsádkovým, polokontinuálním nebo kontinuálním způsobem.

Čas potřebný k tomu, aby silylační činidlo zreagovalo s povrchem katalyzátoru, závisí na použité teplotě a použitém činidle. Nízké teploty vyžadují delší reakční dobu. Vhodnou reakční dobou je zpravidla přibližně 0,1 až 48 hodin.

Ačkoliv množství použitého silylačního činidla není nikterak omezeno, je z praktických důvodů vhodné pokud se pohybuje v rozmezí 1 % hmotn. až 100 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti katalytické kompozice. Silylační činidlo lze na katalyzátor aplikovat buď v jednom nebo v sérii ošetření.

Způsobem podle vynálezu lze oxidovat celou řadu organických sloučenin. V současné době jsou výhodnými organickými sloučeninami sloučeniny, jejichž výčet lze nalézt v odstavci nazvaném "Podstata vynálezu".

Olefiny použitými v rámci způsobu podle vynálezu mohou být libovolné organické sloučeniny, které mají alespoň jednu ethylenicky nenasycenou funkční skupinu (tj. dvojnou vazbu uhlík-uhlík). Tyto olefiny mohou být cyklické, větvené nebo s přímým řetězcem. Olefin se uvede do reakce s peroxidem vodíku za vzniku epoxidu (oxiranu). Olefin může obsahovat arylovou skupinu, například fenylovou skupinu. Výhodně je olefinem alifatická sloučenina obsahující 2 až 20 atomy uhlíku. Násobné dvojně vazby mohou být přítomny v olefinu, např. dienech, trienech a dalších polynenasycených substrátech. Dvojná vazba může být v koncové nebo interní poloze olefinu nebo může tvořit část cyklické struktury,

jako v případě cyklohexenu. Další neomezuující příklady vhodných organických sloučenin zahrnují nenasycené mastné kyseliny nebo estery a oligomerní nebo polymerní nenasycené sloučeniny, například polybutadien.

Olefin může případně obsahovat funkční skupiny, např. halogenid, karboxylovou kyselinu, ether, hydroxyskupinu, thioskupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu, ketoskupinu, acylovou skupinu, esterovou skupinu, aminoskupinu a anhydrid.

Výhodné olefiny zahrnují ethylen, propylen, buteny, butadien, penteny, isopren a hexeny.

Směsi olefinů lze epoxidovat a výsledné směsi epoxidů lze použít ve smísené formě nebo rozdělit na jednotlivé epoxidy.

Pro způsob podle vynálezu jsou zvláště výhodné olefiny obecného vzorce $R^1R^2C=CR^3R^4$, ve kterém R^1 , R^2 , R^3 a R^4 se každý nezávisle zvolí ze skupiny sestávající z atomu vodíku a nevětvených nasycených nebo nenasycených uhlovodíkových radikálů s 1 až 12 atomy uhlíku.

Cyklické ketony použitelné v rámci způsobu podle vynálezu zahrnují cyklopentanon a cyklohexanon. Cyklický keton se uvede do reakce s in-situ generovaným peroxidem vodíku za vzniku laktonů. Cyklopentanon se například převede na valerolakton a cyklohexanon se převede na kaprolakton. V přítomnosti amoniaku se cyklohexanon rovněž převede na cyklohexanon-oxim.

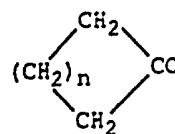
Sloučeniny obecného vzorce $C_6H_5R^5$, ve kterých se R^5 zvolí ze skupiny definované v odstavci nazvaném "Podstata vynálezu", se uvedou do reakce s peroxidem vodíku za vzniku fenolů. Například fenol samotný lze převést na hydrochinon a toluen se převede na katechol.

Alicyklické uhlovodíky použitelné v rámci způsobu podle vynálezu obecného vzorce $R^8R^9CH_2$, ve kterém R^8 a R^9 společně tvoří spojnicí zvolenou ze skupiny tvořené $(-CH_2-)_p$ skupinou, kde p znamená celé číslo od 4 do 11, zahrnují cyklohexan a cyklododekan. Alicyklické uhlovodíky obecného vzorce $R^8R^9CH_2$ se uvedou do reakce s peroxidem vodíku za vzniku ketonů a alkoholů. Cyklohexan se například převede na směs cyklohexanolu a cyklohexanonu a cyklododekanon se převede na směs cyklododekanolu a cyklododekanonu.

Alifatické uhlovodíky obecného vzorce C_qH_{2q+2} , ve kterém q znamená celé číslo od 1 do 20, použitelné v rámci způsobu podle vynálezu zahrnují hexan a heptan. Alifatické uhlovodíky obecného vzorce C_qH_{2q+2} se uvedou do reakce s peroxidem vodíku za vzniku alkoholů a ketonů.

Alkoholy obecného vzorce $R^{10}R^{11}CHOH$, ve kterém mají R^{10} a R^{11} výše uvedené významy, zahrnují 2-butanol, cyklohexanol a cyklododekanol. Tyto alkoholy se oxidují na 2-butanon, cyklohexanon resp. cyklododekanon.

U dalšího výhodného provedení vynálezu lze oximy připravit



uvedením cyklických ketonů obecného vzorce ,
ve kterém n znamená celé číslo od 2 do 9, do reakce s peroxidem vodíku amoniakem v kapalně fázi v přítomnosti katalyzátorů podle vynálezu a následnou izolací oximového produktu.

Reakci lze rovněž provádět v organických rozpouštědlech. Výhodnými organickými rozpouštědly jsou například uhlovodíky, například hexan, benzen, methylenchlorid, acetonitril, nižší alifatické uhlovodíky, ketony a dioxan,

dimethylformamid a dimethylsulfoxid a jejich směsi. Výhodně se použijí rozpouštědla, ve kterých jsou substrát a reakční produkty vysoce rozpustné.

Reakce se zpravidla provádí při teplotách přibližně 0 °C až 200 °C, výhodně přibližně 25 °C až 150 °C. Reakční tlak se zpravidla pohybuje od 101 kPa do 10,1 MPa.

Oxidační produkty se izolují ze směsi produktů běžnými technikami, například frakční destilací, extrakcí a krystalizací.

Následující konkrétní příklady provedení vynálezu, které mají sloužit k hlubšímu porozumění vynálezu, mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, jenž je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Příprava katalyzátoru A

Smísil se titaniumisopropoxid (28,4 g) a isopropylalkohol (IPA, 30 ml) a přidal se acetylaceton (10,01 g) v IPA (10 ml). Výsledný roztok se vařil jednu hodinu pod zpětným chladičem a následně ochladil. IPA se odstranil za vakua a výsledná pevná látka se rozpustila v IPA, který se doplnil do celkového objemu 100 ml. Roztokem byl 1M roztok titanu.

Část výše připraveného roztoku (25,0 ml) se smísila s tetramethylortosilikátem (TMOS, 45,66 ml) a IPA (44 ml). Do získaného roztoku se po kapkách a za stálého míchání přidal roztok koncentrované kyseliny chlorovodíkové (HCl (2,4 ml), vody (29,2 g) a IPA (30 ml). Tato směs se míchala pět minut při pokojové, načež se přidal další díl IPA (168 ml).

Gelová směs se nechala 64 hodin za stálého míchání stárnout při pokojové teplotě a mírně zahustila.

Sol-gel se pět hodin extrahoval nadkritickým CO_2 při $40\text{ }^\circ\text{C}$ a $24,2\text{ MPa}$. Výsledný načechráný žlutý prášek se žíhal 1 hodinu při $400\text{ }^\circ\text{C}$ v dusíku a následně 5 hodin při $600\text{ }^\circ\text{C}$ na vzduchu.

Rentgenovou strukturní analýzou se zjistilo, že katalyzátor má amorfni strukturu.

Příprava katalyzátoru A2

K přípravě tohoto katalyzátoru se použil způsob přípravy katalyzátoru A s tou výjimkou, že se gelová směs nechala stárnout 90 hodin.

Příprava katalyzátoru B

Ke katalyzátoru A ($0,508\text{ g}$) se přidala směs N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamidu (tj. $\text{CF}_3\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ neboli BSTFA; $1,0\text{ g}$) a toluen ($7,96\text{ g}$). Směs se dvě hodiny míchala při pokojové teplotě, přefiltrovala, pevné látky se propláchly toluenem a vysušily na vzduchu.

Příprava katalyzátoru B2

Ke katalyzátoru A ($1,02\text{ g}$) se přidala směs $1,05\text{ g}$ BSTFA ($1,05\text{ g}$) a toluen ($7,87\text{ g}$). Suspenzní směs se míchala dvě hodiny při pokojové teplotě, přefiltrovala, pevná látka se propláchla toluenem a vysušila na vzduchu.

Příprava katalyzátoru C

Připravila se homogenní suspenze 50% vodného roztoku hydroxidu sodného (9,066 g), dýmavého oxidu křemičitého (20 g) a vody (98 g). Suspenze se míchala půl hodiny. Přidal se roztok dodecyltrimethylamoniumbromidu (51,39 g) ve vodě (74,5 g) a směs se jednu hodinu míchala. Produktem byl průsvitný gel. Gel se digeroval 5 dní při 100 °C v teflonové lahvi. Materiál se žíhal ve vzduchu za následujících podmínek: 5 °C/min na 250 °C; 2 °C/min na 550 °C; 4 hodiny udržoval při této teplotě; a následně ochladil.

Výsledná pevná látka má rentgenový vzor molekulových sít MCM-41.

Žíhaný vysušený MCM-41 (3,5 g) se ošetřil 0,427 g roztokem TYZOR GBA (organický titanát) v toluenu (75 ml). Za míchání se ošetřená MCM-41 toluenová suspenze vařila přes noc pod zpětným chladičem, následně ochladila, přefiltrovala a propláchla toluenem. Vysušený materiál se žíhal za následujících podmínek: 5 °C/min na 550 °C, 4 hodiny udržuje při této teplotě a následně ochladí.

Rentgenová difrakční analýza (XRD), ani UV/viditelné spektrální analýzy neodhalily žádný výskyt anatasu nebo jiných TiO₂ fází.

Příprava katalyzátoru D

Ke katalyzátoru C (0,482 g) se přidala směs BSTFA (1,08 g) a toluenu (8,97 g). Suspenzní směs se míchala dvě hodiny při pokojové teplotě, přefiltrovala a pevné látky se promyly v toluenu a vysušily na vzduchu.

Příprava katalyzátoru E

Připravil se roztok hexadecyltrimethylamoniumbromidu (6,44 g), 25% vodný roztok tetramethylamoniumhydroxidu (26,98 g) a vody (324,2 g). V průběhu patnácti minut se po kapkách přidal Gelest PSITI-019 (kopolymer diethoxysilanu a ethyltitanátu; 20,0 g). Směs se čtyři dny míchala při pokojové teplotě. Přefiltrovaný, propláchnutý a vysušený materiál vykazoval při rentgenové detekci mesoporézní materiál a nebyly detekovány žádné TiO_2 fáze.

Žíhání se provádělo za následujících podmínek: $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na 550 $^{\circ}\text{C}$, při této teplotě se udržoval 4 hodiny a následně ochladil.

Příprava katalyzátoru F

Ke katalyzátoru E (0,527 g) se přidala směs BSTFA (1,04 g) a toluenu (8,94 g). Směs se míchala dvě hodiny při pokojové teplotě, přefiltrovala a pevná látka se propláchlá toluenem a vysušila na vzduchu.

Příprava katalyzátoru G

K titanosilikalitu (0,123 g, připravenému způsobem, který je podobný způsobu popsanému v patentu US 4,410,501 a majícímu hmotnostní poměr $\text{Ti}:\text{SiO}_2$ 1,9 %) se přidal BSTFA (0,486 g) v toluenu (3,96 g). Po dvouhodinovém míchání při pokojové teplotě se pevná látka přefiltrovala, propláchlá toluenem a vysušila na vzduchu.

Příklad 1

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru B (50 mg) se přidal 3% vodný roztok peroxidu vodíku (1,09 g) a 1-okten (2,05 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost 1,2-epoxyoktanu při 90% selektivitě (18% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Příklad 2

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru B2 (98 mg) se přidal 3% vodný roztok peroxidu vodíku (1,03 g) a 1-okten (2,14 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost 1,2-epoxyoktanu při 90% selektivitě (11% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Příklad 3

Epoxidace cis-cyklooktenu

Ke katalyzátoru B2 (91 mg) se přidal 10% vodný roztok peroxidu vodíku (1,05 g) a cis-cyklookten (2,44 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost cyklooktenoxidu ve 33% výtěžku, vztaženo k peroxidu.

Kontrolní příklad A

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru A (41 mg) se přidal 3% vodný roztok peroxidu vodíku (1,02 g) a 1-okten (2,02 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost stopového množství 1,2-epoxyoktanu (<0,2% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Kontrolní příklad B

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru A2 (118 mg) se přidal 3% vodný roztok peroxidu vodíku (1,04 g) a 1-okten (2,11 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost stopového množství 1,2-epoxyoktanu (<0,6% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Kontrolní příklad C

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru A2 (100 mg) se přidal 10% vodný roztok peroxidu vodíku (1,01 g) a cis-cyklooktenu (2,43 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie neukázala žádnou přítomnost cyklooktenoxidu.

Příklad 4

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru D (46 mg) se přidal 3% vodný roztok peroxidu vodíku (1,02 g) a 1-okten (2,04 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost 1,2-epoxyoktanu při 90 % selektivitě (22% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Kontrolní příklad D

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru C (48 mg) se přidal 3% vodný roztok peroxidu vodíku (1,04 g) a 1-okten (2,07 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost stopového množství 1,2-epoxyoktanu (<0,1% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Příklad 5

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru F (53 mg) se přidal 3% vodný roztok peroxidu vodíku (1,10 g) a 1-okten (2,11 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost 1,2-epoxyoktanu při 90% selektivitě (25% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Příklad 6

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru G (0,102 g) se přidal 1-okten (2,11 g) a 10% vodný roztok peroxidu vodíku (1,02 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost 1,2-epoxyoktanu při 90% selektivitě (23% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Příklad 7

Epoxidace cis-cyklooktenu

Ke katalyzátoru G (silylovaný TS-1) (49 mg) se přidal 10% vodný roztok peroxidu vodíku (1,04 g) a cis-cyklookten (2,21 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost cyklooktenoxidu v 1% výtěžku, vztaženo k peroxidu).

Kontrolní příklad E

Epoxidace 1-oktenu

Ke katalyzátoru E (67 mg) se přidal 3% vodný roztok peroxidu vodíku (1,04 g) a 1-okten (2,05 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost stopového množství 1,2-epoxyoktanu (<0,5% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Kontrolní příklad F

Epoxidace 1-oktenu

Ke 0,101 g titanosilikalitu připraveného jako výše zmíněný katalyzátor G (před silylací) se přidal 1-okten (2,06 g) a 10% vodný roztok peroxidu vodíku (1,05 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala přítomnost 1,2-epoxyoktanu při 90% selektivitě (6% výtěžek, vztaženo k peroxidu).

Kontrolní příklad G

Epoxidace cis-cyklooktenu

Ke katalyzátoru G se před silylací (55 mg) přidal 10% vodný roztok peroxidu vodíku (1,08 g) a cis-cyklooktenu (2,63 g). Směs se míchala při pokojové teplotě. Po 24 hodinách plynová chromatografie ukázala nepřítomnost cyklooktenoxidu.

Příklad 8

Titanovým prekurzorem použitým v Příkladech 8 a 10 byl kopolymer Gelest, tj. diethoxy-siloxan-ethyltitanátový kopolymer (# v katalogu Gelest = PSITI-019), $[(C_2H_5O)_2SiO] - [(C_2H_5O)_2TiO]$, 19,1 až 19,6 % Si, 2,1 až 2,3 % Ti. Poměr atomů Si:Ti přibližně 15.

Alkalická syntéza mesoporézního SiO_2/TiO_2

Cetyltrimethylamoniumbromid (6,44 g) se rozpustil v tetramethylamoniumhydroxidu (26,98 g). Po kapkách se za

intenzivního míchání přidal PSITI-019 prekurzor (20,0 g). Směs se míchala 3 dny a 17 hodin při 25 °C. Produkty se přefiltrovaly a promyly destilovanou vodou (1 l). Suchá bílá pevná látka se žihala zahříváním na vzduchu rychlostí 1 °C/min na 550 °C. Při této teplotě se udržovala 4 hodiny a následně ochladila.

Pík 3,2 nm rentgenové difrakční analýzy demonstroval dlouhou mesoporézní řadu. UV/viditelná spektroskopie ukázala přítomnost jak izolovaného, tak oligomerního Ti. Dalším důkazem výskytu Ti byl velmi intenzivní pás při 960 cm⁻¹ při infračervené spektroskopii. Vysoký obsah Ti ve vzorku (Si:Ti = 8) byl pravděpodobně důvodem oligomerace Ti druhů.

Příklad 9

Kyselinová syntéza mesoporézního SiO₂/TiO₂

Cetyltrimethylamoniumbromid (3,22 g) se rozpustil v ředěné kyselině chlorovodíkové připravené kombinací 36,6 g konc. kyseliny chlorovodíkové a 148,5 g vody. Po kapkách se za intenzivního míchání přidal PSITI-019 prekurzor (10,0 g). Směs se míchala 3 dny a 17 hodin při 25 °C. Produkty se přefiltrovaly a promyly destilovanou vodou (1 l). Suchá bílá pevná látka se žihala zahříváním na vzduchu rychlostí 1 °C/min na 550 °C. Při této teplotě se udržovala 4 hodiny a následně ochladila.

Pík 45 nm rentgenové difrakční analýza demonstrovala dlouhou mesoporézní řadu. Jediný pás při 205nm UV/viditelné spektroskopie ukázala přítomnost pouze izolovaného Ti. Dalším důkazem přítomnosti sítě Ti byl pás při 968 cm⁻¹. Elementární analýza ukázala, že Si:Ti = 264, což je hodnota vyšší, než hodnota získaná při alkalické syntéze.

Příklad 10

Syntéza TS-1

Tetraethylorthosilikát (15,4 g) se přidal k PSITI-019 prekurzoru (4,61 g). 40% roztok tetrapropylamoniumhydroxid (19,34 g, TPAOH) se za intenzivního míchání při 25 °C nakape do čiré alkoxidové směsi. Po době kratší než 15 minut směs zgelovala a vytvořila tvrdou křehkou hmotu. Ta se rozlámala a dispergovala přidáním zbytku TPAOH. Téměř veškerá pevná látka se rozpustila během přibližně jednohodinného míchání a přidávání vody (140,5 g). Konečný finální roztok se přefiltroval do teflonové lahve, která se uzavřela a umístila do pece, jejíž teplota byla nastavena na 100 °C. Syntéza se po 5 dnech a 18 hodinách zastavila. Přefiltrovaný, promytý a vysušený materiál se žíhal 10 hodin při 520 °C.

Rentgenová difrakční analýza ukázala, že se získala silně krystalická MFI struktura. Pás UV/viditelné spektrální analýzy při 206 nm ukázal přítomnost čtyřstěnného Ti. Infračervený pás při 971 cm⁻¹ byl dalším důkazem pro přítomnost Ti sítě.

I přes to, že určitá provedení podle vynálezu byla popsána v předchozím popise, je zřejmé, že odborník v daném oboru je schopen provést celou řadu modifikací, substitucí a úprav bez toho, že by šel nad rámec vynálezu. Je tedy zřejmé, že rozsah vynálezu je vymezen přiloženými patentovými nároky a nikoliv předchozí popisnou částí.

09.05.00

P A T E N T O V É N Á R O K Y

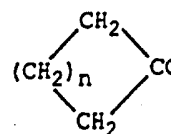
1. Způsob oxidace organických sloučenin, v y z n a -
č e n ý t í m , že zahrnuje uvedení oxidovatelné
organické sloučeniny v reakční zóně do kontaktu s peroxidem
vodíku v přítomnosti katalyticky účinného množství
nerozpustného katalyzátoru obsahujícího oxid křemičitý a
oxid a oxid alespoň jednoho kovu aktivujícího peroxid
vodíku, přičemž tento katalyzátor je ošetřen silylačním
činidlem a aktivita ošetřeného katalyzátoru je alespoň
dvakrát vyšší než aktivita neošetřeného katalyzátoru.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý
t í m , že se organická sloučenina výhodně zvolí ze
skupiny sestávající z:

(a) cyklických olefinů a olefinů obecného vzorce
 $R^1R^2C=CR^3R^4$,

ve kterém R^1 , R^2 , R^3 a R^4 každý nezávisle znamená
atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 16 atomy uhlíku,
alkylarylovou skupinu se 7 až 16 atomy uhlíku,
cykloalkylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku nebo
alkylcykloalkylovou skupinu se 7 až 16 atomy uhlíku,
přičemž uvedený olefin může případně obsahovat atomy
halogenu (tj. chloru, bromu, fluoru a jodu);

b) cyklických ketonů obecného vzorce



ve kterém n znamená celé číslo od 2 do 9;

c) sloučenin obecného vzorce $C_6H_5R^5$, ve kterém R^5
znamená atom vodíku, hydroxylovou skupinu; nasycený nebo
nenasycený nevětvený uhlovodíkový radikál s 1 až 3 atomy

uhlíku, $-\text{CO}_2\text{H}$; kyanoskupinu; $-\text{COC}_m$ skupinu, ve které m znamená celé číslo od 1 do 6; $-\text{OC}_m$ skupinu, ve které m znamená celé číslo od 1 do 6; nebo NR^6R^7 skupinu, ve které R^6 a R^7 znamená každý nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku;

d) alicyklických uhlovodíků obecného vzorce $\text{R}^8\text{R}^9\text{CH}_2$, ve kterém R^8 a R^9 společně tvoří větev $(-\text{CH}_2-)_p$, ve které p znamená celé číslo od 4 do 11;

e) alifatickými uhlovodíky obecného vzorce $\text{C}_q\text{H}_{2q+2}$, ve kterém q znamená celé číslo od 1 do 20; a

f) alkoholy obecného vzorce $\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{CHOH}$, ve kterém R^{10} a R^{11} každý nezávisle znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 16 atomy uhlíku, alkylarylovou skupinu se 7 až 16 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku; cykloalkylovou skupinu, ve které R^{10} a R^{11} společně tvoří spojnicí obsahující 4 až 11 methylenových skupin; nebo alkylcykloalkylovou skupinu se 7 až 16 atomy uhlíku.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se kov aktivují peroxid vodíku zvolí ze skupiny sestávající ze stříbra, kobaltu, ceru, manganu, železa, mědi, molybdenu, wolframu, vanadu, titanu, chromu a jejich směsí.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že kovem aktivujícím peroxid vodíku je čtyřstěnně koordinovaný titan.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že katalyzátorem je krystalický titaniumpilikalit

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se silylační činidlo zvolí ze skupiny sestávající z organosilanů, organosilylaminů a organosilazanů.

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že silylačním činidlem je silazan nebo N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid.

8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se provádí v organickém rozpouštědle.

9. Způsob přípravy katalyzátoru na bázi molekulových sít, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje syntetizaci katalyzátoru obsahujícího oxidy křemíku a titanu uvedením katalyzátoru do kontaktu s kopolymerem diethoxysilanu a ethyltitanátu za vzniku katalyzátoru na bázi molekulových sít.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m , že se připravený katalyzátor na bázi molekulových sít zvolí ze skupiny katalyzátorů, které mají následující označení: MFI, MEL, M41S, MOR a BEA.

Zastupuje: