



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 343

(B 1)

(11)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 03 80
(21) PV 1534-80

(51) Int. Cl.³ C 07 F 7/58

7/08

(40) Zveřejněno 31 12 80
(45) Vydáno 31 06 82

(75)
Autor vynálezu Nádvořík Milan ing. CSc.,
Handlíř Karel ing., Pardubice,
Holeček Jaroslav ing. CSc., Rybitví,
Klikorka Jiří prof.ing.dr. a
Macháček Vladimír ing. CSc., Pardubice

(54) n-oktyldifenylsilanol a způsob jeho přípravy

Vynález řeší přípravu jedné ze složek pro výrobu vysoce aktivních katalyzátorů pro nízkotlakou polymeraci α -olefinů, především ethylenu.

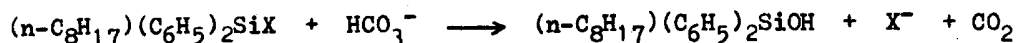
Vynález se týká popisu dosud neznámé chemické sloučeniny n-oktyldifenylsilanolu obecného vzorce $(n-C_8H_{17})(C_6H_5)_2SiOH$ a způsobu a podmínek její přípravy hydrolyzou n-oktyldifenylchlorsilanu. Nové chemické individuum je identifikováno a charakterizováno chemickou analýzou, rozborem jeho infračervených spekter a spekter ^{13}C a ^{29}Si NMR. Jsou stanoveny základní fyzikálně chemické konstanty.

Sloučeniny může být využito dále k syntéze organokřemičitých sloučenin s n-oktyldifenylsilylovou skupinou důležitých v oboru chemie polymerů.

Vynález se týká dosud nepopsané chemické sloučeniny n-oktyldifenylsilanolu obecného vzorce $(n-C_8H_{17})(C_6H_5)_2SiOH$ a způsobu jeho přípravy.

Sloučeniny obecného vzorce $R_1R_2R_3SiX$, kde R_1 , R_2 a R_3 jsou organické substituenty alifatické, cyklické nebo aromatické a X je aktivní snadno zaměnitelný anorganický substituent jako atom halogenu, hydroxylová skupina a pod., nabyly v poslední době značného významu jako meziprodukty syntézy organokřemičitých esterů kyseliny chromové, které jsou používány jako základní složky mimořádně aktivních systémů katalytických pro nízkotlakou polymeraci α -olefinů, zvláště ethylenů. Vedle perfenylovaných silylesterů ($R_1=R_2=R_3=C_6H_5$) kyseliny chromové se počínají v poslední době používat i analogické estery s jedním fenyllovým substituentem nahrazeným alkylovou skupinou. Jedním z nich je i bis(n-oktyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové, k jehož syntéze je zapotřebí jako výchozí komponenty vhodné sloučeniny obsahující n-oktyldifenylsilylovou skupinu. Mezi ně patří i dosud nepopsaná sloučenina n-oktyldifenylsilanol.

Podle vynálezu je možno syntetizovat n-oktyldifenylsilanol hydrolýzou n-oktyldifenylhalogensilanu obecného vzorce $(n-C_8H_{17})(C_6H_5)_2SiX$, kde $X=Cl, Br$ nebo I , za přítomnosti slabých alkalií, výhodně hydrogenuhličitanu sodného nebo draselného v heterogenní rozpouštědlové soustavě, která obsahuje organické rozpouštědlo jako jsou etery, aromatické, cyklické i alifatické uhlovodíky a jejich halogenderiváty, výhodně diethyleter a alifatické nasycené uhlovodíky s 5 až 8 atomy uhlíku, zvláště pentan, a vodu podle vztahu



Hydrolýza se provádí za teploty místnosti mírným přebytkem alkalicky reagující složky; dokončí se jednohodinovým zahřevem na teplotu varu těkavější složky rozpouštědlového systému. Izolace sloučeniny se provádí separací vrstev rozpouštědel, sušením organické vrstvy a vakuovou destilací. Výtěžek přesahuje 90% teorie.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícími příklady:

Příklad 1

Ke směsi 100 ml vody obsahující 13,5 g $NaHCO_3$ (0,16 mol) a 150 ml diethyleteru se během jedné hodiny za míchání přidá roztok 40 g n-oktyldifenylchlorsilanu (0,12 mol) v 150 ml diethyleteru. Směs se pak další hodinu zahřívá na teplotu varu organického rozpouštědla. Po vychladnutí se vrstvy oddělí, eterická se promyje čtyřikrát vždy 50 ml vody a vysuší bezvodým síranem sodným a rozpouštědlo vakuově odpaří. Produkt (34,7 g t.j. 92 % teorie) je bezbarvá olejovitá kapalina. Ve výtěžku 90 až 93 % teorie byl získán tentýž produkt hydrolýzou n-oktyldifenylbromsilanu a n-oktyldifenyljodsilanu v tetrahydrofuranu.

Příklad 2

V průběhu jedné hodiny se za míchání přidá roztok 33 g n-oktyldifenylchlorsilanu (0,10 mol) v 150 ml pentanu k 100 ml vodného roztoku $KHCO_3$ (15 g, 0,15 mol). Po smíchání se směs zředí dalšími 150 ml pentanu a ještě hodinu zahřívá k teplotě varu pentanu. Po ochlazení, separaci vrstev, vysušení a vakuové destilaci se získá 30 g, t.j. 96 % teorie, bezbarvé olejovité kapaliny.

Ve výtěžcích 88 až 94 % teorie byly získány tytéž preparáty hydrolyzou za přítomnosti hydrouhličitanu sodného nebo draselného v prostředích, kde jako organickou složkou systému byly benzen, toluen, chloroform, chlorid uhličitý nebo cyklohexan.

Vlastnosti a identifikace produktu:

Produkt je olejovitá kapalina, která při zahřívání i za vakua kondenzuje na symetrický disiloxan.

Index lomu : $n_D^{20} = 1,5384$

Měrná hmotnost : $984,3 \text{ kgm}^{-3}$ (při 20°C)

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{SiO}$

Obsah prvků %	C	H	Si	aktivní H
vypočteno	76,86	9,03	8,99	0,31
nalezeno	75,67	10,46	8,61	0,31

Infračervené spektrum.

Infračervené spektrum n-oktyldifenylsilanolu bylo pořízeno na přístroji Specord IR-75 v rozsahu $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ v KBr-kyvetě 0,05 mm. Interpretace pásů byla provedena na základě vibrační analýzy a porovnáním se spektry obdobných sloučenin, především trifenylsilanolu, trifenylchlorsilanu, n-oktanu a n-oktanolu. Ve spektru je možno jednoznačně identifikovat vibrace skupin fenylových, oktylové, vibrace vazeb Si-C a Si-O-H. Vlnočty a přiřazení absorpčních pásů uvádí tabulka II.

Tabulka II

Infračervené spektrum n-oktyldifenylsilanolu

abs.pás (cm^{-1})	přiřazení	abs.pás (cm^{-1})	přiřazení	abs.pás (cm^{-1})	přiřazení
444 m	$\gamma(\text{C-H})\text{Ph}$	1112 vs	X-senz Ph	1758 vw	komb. a harm.
480 m	X-senz Ph	1163 sh	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	1810 vw	
499 m	$\gamma(\text{C-C})\text{Ph}$	1173 w	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	1875 vw	
696 vs	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$	1268 w	$\beta(\text{C-H})\text{Ok}$	1948 vw	
705 sh	X-senz Ph	1298 w	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	2855 vs	$\nu(\text{C-H})\text{Ok}$
735 s	$\gamma(\text{C-H})\text{Ph}$	1330 w	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$	2868 sh	
760 sh	$\gamma(\text{C-H})\text{Ph}$	1340 w	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$	2922 vs	
840 vs-b	$\nu(\text{Si-O})$	1373 w	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$	2955 s	
907 sh	$\gamma(\text{C-H})\text{Ph}$	1400 w	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$	3000 vw	$\nu(\text{C-H})\text{Ph}$
996 m	$\gamma(\text{C-H})\text{Ph}$	1425 s	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$	3011 vw	
1010 w	$\nu(\text{C-C})\text{Ok}$	1457 m	$\delta(\text{CH}_3)\text{Ok}$	3049 m	
1023 w	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	1482 w	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$	3070 m	
1068 w	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	1584 w	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$	3081 sh	$\nu(\text{O-H})$
				3280 vs-b	

vysvětlivky symbolů k tabulce II :

Intenzity pásů		X-senz - pás citlivý
vs - velmi silný	w - slabý	na substituci
s - silný	vw - velmi slabý	Ph - fenyl
m - střední	sh - přehyb	Ok - n-oktyl
	b - široký	

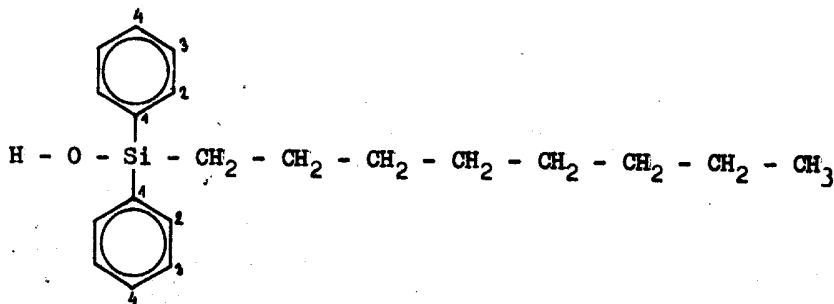
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR a $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum sloučeniny bylo měřeno při frekvenci 25,00 MHz, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum při frekvenci 19,74 MHz. Pro měření byl použit 25 % roztok látky v deuteriochloroformu s tetramethylsilanem (TMS) jako vnitřním standartem / $\delta(^{13}\text{C})_{\text{TMS}} = 0$; $\delta(^{29}\text{Si})_{\text{TMS}} = 0$ /. Měření byla prováděna při teplotě 25°C. Hodnoty chemických posunů jsou vyjádřeny v ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum: $\delta(\text{C}_1) = 136,34$; $\delta(\text{C}_2) = 134,20$; $\delta(\text{C}_3) = 127,72$;
 $\delta(\text{C}_4) = 129,57$; $\delta(\text{CH}_2\text{Si}) = 15,15$; $\delta(\text{CH}_3) = 14,18$;
 $\delta(\text{CH}_2) = 33,53$; 31,92 ; 29,29 ; 29,19 ; 23,00 ; 22,71 .

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum: $\delta = -3,48$.

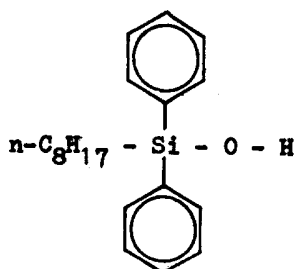
Strukturní vzorec n-oktyldifenylsilanolu:



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

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1) n-oktyldifenylsilanol obecného vzorce $(\text{n-C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$ a strukturního vzorce



- 2) Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1 vyznačený tím, že n-oktyldifenylchlorsilan, n-oktyldifenylbromsilan nebo n-oktyldifenyljodsilan se hydrolyzuje vodným roztokem slabých alkalí, výhodně hydrogenuhličitanu sodného nebo draselného v heterogenní rozpouštědlové soustavě voda - organické rozpouštědlo.
- 3) Způsob podle bodu 2 vyznačený tím, že jako organická rozpouštědla se použijí etery, aromatické, cyklické nebo alifatické uhlovodíky nebo jejich halogenderiváty, výhodně pentan.

O P R A V A

Popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 208 343

V popisu vynálezu k výše uvedenému autorskému osvědčení
bylo v záhlaví chybně uvedeno zatřídění.

Správně má být

(51) Int. Cl.³ C 07 F 7/08

Úřad pro vynálezy a objevy
