

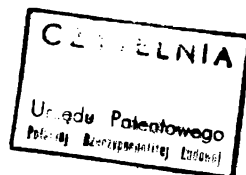
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

117 973



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.12.79 (P. 220828)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

Int. Cl³.

C07F 5/06

C07F 3/06

Twórcy wynalazku: Marek Bolesławski, Bogdan Łaszczewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i cynk

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i cynk, o wzorze ogólnym $X_2AlOZnY$, w którym obydwa podstawniki X oraz Y, które mogą być takie same lub różne, oznaczają grupy alkilowe zawierające 1 do 4 atomów węgla, grupy alkoksylowe zawierające 1 do 4 atomów węgla, atom chloru, bromu, jodu lub grupy alkiloaminowe z alkilami zawierającymi 1 do 4 atomów węgla, przy czym jeśli jeden z podstawników X lub Y oznacza atom chlorowca, pozostałe muszą być inne niż grupa alkiloaminowa.

Związki te dotychczas nie zostały opisane w literaturze.

Okazało się, że wytworzone sposobem według wynalazku związki można stosować jako katalizatory do polimeryzacji tlenków olefin, kaprolaktanu, kopolimeryzacji eterów cyklicznych.

Sposób według wynalazku polega na przeprowadzeniu hydrolizy związku glikoorganicznego o wzorze ogólnym AlX_3 , w którym każdy z podstawników X, które mogą być takie same lub różne, ma wyżej podane znaczenie, przy czym co najmniej jeden z podstawników X musi stanowić grupa alkilowa i reakcji wytworzonego produktu hydrolizy ze związkiem cynkoorganicznym o wzorze ogólnym ZnY_2 , w którym każdy z podstawników Y, które mogą być takie same lub różne ma wyżej podane znaczenie, a co najmniej jeden z podstawników musi oznaczać grupę alkilową, przy czym jeżeli jeden z substratów AlX_3 i ZnY_2 zawiera grupę alkiloaminową, drugi nie może zawierać chlorowca.

Alternatywnie sposób wytwarzania związków o wzorze $X_2AlOZnY$ polega również na hydrolizie związku cynkoorganicznego o wzorze ZnY_2 , w którym każdy z podstawników Y, które mogą być takie same lub różne, oznacza grupę alkilową zawierającą 1 do 4 atomów węgla, grupę alkoksylową zawierającą 1 do 4 atomów węgla, atom chloru, bromu, jodu lub grupę alkiloaminową z alkilem zawierającym 1 do 4 atomów węgla, przy czym co najmniej jeden z podstawników Y musi oznaczać grupę alkilową i reakcji wytworzonego produktu hydrolizy ze związkiem glikoorganicznym o wzorze AlX_3 , w którym każdy z podstawników X, które mogą być takie same lub różne, oznacza grupę alkilową zawierającą 1 do 4 atomów węgla, grupę alkoksylową zawierającą 1 do 4 atomów węgla, atom chloru, bromu, jodu lub grupę alkiloaminową z alkilem zawierającym 1 do 4 atomów węgla, a co najmniej jeden z podstawników musi oznaczać grupę alkilową, przy czym jeżeli jeden z substratów AlX_3 i ZnY_2

zawiera grupę alkiloaminową, drugi nie może zawierać chlorowca.

Alternatywnie sposób według wynalazku polega także na hydrolizie mieszaniny związku glikoorganicznego o wzorze AlX_3 i związku cynkoorganicznego o wzorze ZnY_2 , w których każdy z podstawników X oraz Y, które mogą być takie same lub różne, oznacza grupę alkilową zawierającą 1 do 4 atomów węgla, grupę alkoksylową zawierającą 1 do 4 atomów węgla, atom chloru, bromu, jodu lub grupę alkiloaminową z alkilem zawierającym 1 do 4 atomów węgla i co najmniej jeden podstawnik X oraz co najmniej jeden podstawnik Y muszą oznaczać grupy alkilowe, przy czym jeżeli jeden z substratów AlX_3 i ZnY_2 zawiera grupę alkiloaminową, drugi nie może zawierać chlorowca.

We wszystkich przypadkach, wyjściowe związki metaloorganiczne stosuje się w ilościach stechiometrycznych, w postaci roztworów w rozpuszczalnikach o własnościach elektronodonorowych. Korzystnie jako rozpuszczalniki stosuje się tetrahydrofuran, dioksan, eter etylowy lub mieszaninę tych rozpuszczalników z innymi rozpuszczalnikami węglowodorowymi.

Hydrolizę można prowadzić za pomocą wody czystej, wody w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych lub w postaci emulsji w rozpuszczalnikach węglowodorowych. Korzystnie stosuje się wodę w postaci roztworu lub emulsji, najkorzystniej w postaci roztworu. Stosuje się zwykle roztwory niskoprocentowe, rzędu 1–4%.

Reakcję hydrolizy prowadzi się korzystnie w takich warunkach temperatury i ciśnienia, aby przy ciśnieniu atmosferycznym temperatura zawierała się w granicach $-78^{\circ}C$ do temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika.

Szczególnie korzystną wydajność reakcji uzyskuje się poddając hydrolizie związek glikoorganiczny lub mieszaninę związku glikoorganicznego i cynkoorganicznego.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku o wzorze ogólnym $X_2AlOZnY$, w którym zarówno X i Y oznaczają grupy alkilowe, są nietrwałe w postaci czystej, co jest związane z obecnością w ich cząsteczce dwóch atomów metalu o różnej kwasowości Lewisa. Stabilizuje się je donorami elektronów, np. eterami lub aminami, które tworzą z nimi trwałe kompleksy. Natomiast związki o wzorze $X_2AlOZnY$, w których występuje co najmniej jedna grupa alkoksylowa związana z atomem glinu, są trwałe i dają się wydzielać w postaci czystej, np. przez oddestylowanie rozpuszczalnika z mieszaniny poreakcyjnej.

Szczególnie korzystne wydajności produktu uzyskuje się wytwarzając sposobem według wynalazku związki, w których obydwa podstawniki X są jednakowe i oznaczają etoksyl, izopropoksyl lub izobutoksyl, a Y oznacza metyl, etyl, metoksyl, etoksyl lub izopropoksyl.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do reaktora cylindrycznego, zaopatrzonego w płaszcz chłodząco-grzejny, szybkoobrotowe mieszadło łopatkowe, króciec wylotowy z zaworem dla gazów wydzielających się w procesie oraz króciec odpływowy z zaworem dla mieszaniny poreakcyjnej umieszczony w dolnej części reaktora, wprowadzono 0,02 mola dwuizopropoksyetyloglinu w postaci 20% roztworu w mieszaninie tetrahydrofuranu i toluenu, po czym w temperaturze $-78^{\circ}C$ wdroplono przy intensywnym mieszanu równomolową ilość wody w postaci 4% roztworu w tetrahydrofuranie. Po ogrzaniu do temperatury $18^{\circ}C$ i wydzieleniu się stechiometrycznej ilości gazu, mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do $-78^{\circ}C$ i przez króciec odpływowy dozowano przy równoczesnym intensywnym mieszanu do umieszczonego poniżej reaktora schłodzonego do temperatury $-78^{\circ}C$, zaopatrzonego w płaszcz chłodząco-grzejny, szybkoobrotowe mieszadło łopatkowe oraz króciec wylotowy z zaworem dla gazów poreakcyjnych, do którego uprzednio wprowadzono 0,02 mola dwumetylocynku w postaci 20% roztworu w mieszaninie tetrahydrofuranu i toluenu. Po oddestylowaniu z mieszaniny poreakcyjnej rozpuszczalnika i innych lotnych frakcji w wyparce obrotowej, otrzymano związek o wzorze $(i-C_3H_7O)_2AlOZnCH_3$, w postaci lekko żółtego ciała stałego, z wydajnością 90%.

Związek ten jest rozpuszczalny w benzenie, toluenie, pentanie, tetrahydrofuranie. Z wodą reaguje energicznie z wydzieleniem metanu. Stała asocjacji, oznaczona metodą kriometryczną, wynosi 3,93, co oznacza, że w roztworze benzenowym o stężeniu około 2% związek ten jest tetramerem.

Analizy: dla związku o wzorze $(i-C_3H_7O)_2AlOZnCH_3$ obliczono: Al – 11,18%, Zn – 27,07%, Al/Zn – 1:1 mol/mol, CH_3/Zn – 1:1 mol/mol, CH_3 – 6,22%; znaleziono: Al – 10,89%, Zn – 27,40%, Al/Zn – 1:1,04 mol/mol, CH_3/Zn – 1:1 mol/mol, CH_3 – 6,19%.

Przykład II. Do górnego reaktora aparatury opisanej w przykładzie I wprowadzono 0,002 mola dwumetylocynku w postaci 20% roztworu w tetrahydrofuranie i w warunkach jak w przykładzie I wstrzyknięto równomolową ilość wody. Po ogrzaniu do temperatury $0^{\circ}C$ i wydzieleniu się stechiometrycznej ilości gazu oraz ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do $-78^{\circ}C$ dozowano do dolnego reaktora, w warunkach jak w przykładzie I, w którym umieszczono uprzednio 0,002 mola trójetyloglinu w postaci 20% roztworu w tetrahydrofuranie. Otrzymanego związku nie wydzielono z roztworu w tetrahydrofuranie.

Analizy: dla związku o wzorze $(C_2H_5)_2AlOZnCH_3$ obliczono: Al/Zn – 1:1 mol/mol, CH_3/C_2H_5 – 1:2 mol/mol; znaleziono: Al/Zn – 1:1,1 mol/mol, CH_3/C_2H_5 – 1:1,9 mol/mol. Analiza widmowa NMR potwierdziła wynik analizy gazowej CH_3/Zn – 1:1,9 mol/mol.

Przykład III. Do reaktora zaopatrzonego w płaszcz chłodząco-grzejny, szybkoobrotowe mieszadło łopatkowe, króciec z zaworem odprowadzającym gazy poreakcyjne, ochłodzonego do temperatury $-78^\circ C$, wprowadzono kolejno 0,006 mola dwumetylocynku w postaci 20% roztworu w tetrahydrofuranie oraz 0,006 mola trójetyloglinu również w postaci 20% roztworu w tetrahydrofuranie. Następnie, przy intensywnym mieszaniu, wprowadzono równomolową ilość wody. Po wydzieleniu się $2/3$ stechiometrycznej ilości gazów reakcyjnych temperaturę procesu powoli podniesiono do $18^\circ C$.

Otrzymano kompleks związku $(C_2H_5)_2AlOZnCH_3 \cdot THF$ (THF – tetrahydrofuran), który jest bezbarwną, oleistą cieczą, dymiącą na powietrzu (utlenianie). Kompleks bardzo energicznie reaguje z wodą z wydzieleniem gazów (metan+etan). Kompleks jest rozpuszczalny w THF oraz w benzenie.

Analizy kompleksu: dla wzoru $(C_2H_5)_2AlOZnCH_3 \cdot THF$ obliczono: Al – 10,7%, Zn – 25,6%, Al/Zn – 1:1 mol/mol, CH_3/C_2H_5 – 1:2 mol/mol, $(C_2H_5 + CH_3)/Zn$ – 3:1 mol/mol; znaleziono: Al – 10,9%, Zn – 24,8%, Al/Zn – 1,06:1 mol/mol, CH_3/C_2H_5 – 1:2,1 mol/mol, $(C_2H_5 + CH_3)/Zn$ – 3:1 mol/mol. Z danych widmowych 1H NMR wynika CH_3/C_2H_5 – 1:1,95.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i cynk o wzorze ogólnym $X_2AlOZnY$, w którym obydwa podstawniki X oraz Y, które mogą być takie same lub różne, oznaczają grupy alkilowe zawierające 1 do 4 atomów węgla, grupy alkoksylowe zawierające 1 do 4 atomów węgla, atom chloru, bromu lub jodu, lub grupy alkiloaminowe z alkilami zawierającymi 1 do 4 atomów węgla, przy czym jeśli jeden z podstawników X bądź Y oznacza atom chlorowca, pozostałe muszą być inne niż grupa alkiloaminowa, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się hydrolizie za pomocą wody czystej, wody w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych lub w postaci emulsji w rozpuszczalnikach węglowodorowych, związek glinoorganiczny o wzorze ogólnym AlX_3 , w którym każdy z podstawników X, które mogą być takie same lub różne, ma wyżej podane znaczenie, przy czym co najmniej jeden z podstawników X musi stanowić grupę alkilową, a wytworzony produkt reakcji hydrolizy poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością związku cynkoorganicznego o wzorze ogólnym ZnY_2 , w którym każdy z podstawników Y, które mogą być takie same lub różne, ma wyżej określone znaczenie, z tym, że co najmniej jeden z podstawników Y musi oznaczać grupę alkilową, przy czym jeżeli jeden z substratów AlX_3 i ZnY_2 zawiera grupę alkiloaminową, drugi nie może zawierać chlorowca, a metaloorganiczne związki wyjściowe stosuje się w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki stosuje się tetrahydrofuran, dioksan, eter etylowy ewentualnie ich mieszaniny z rozpuszczalnikami węglowodorowymi.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że hydrolizę prowadzi się w zakresie temperatur od $-78^\circ C$ do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, przy ciśnieniu atmosferycznym.

4. Sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i cynk o wzorze ogólnym $X_2AlOZnY$, w którym obydwa podstawniki X oraz Y, które mogą być takie same lub różne, oznaczają grupy alkilowe zawierające 1 do 4 atomów węgla, grupy alkoksylowe zawierające 1 do 4 atomów węgla, atom chloru, bromu lub jodu lub grupy alkiloaminowe z alkilami zawierającymi 1 do 4 atomów węgla, przy czym jeśli jeden z podstawników X bądź Y oznacza atom chlorowca, pozostałe muszą być inne niż grupa alkiloaminowa, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się hydrolizie za pomocą wody czystej, wody w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych lub w postaci emulsji w rozpuszczalnikach węglowodorowych, związek cynkoorganiczny o wzorze ogólnym ZnY_2 , w którym każdy z podstawników Y, które mogą być takie same lub różne, ma wyżej określone znaczenie, przy czym co najmniej jeden z podstawników Y musi oznaczać grupę alkilową, a wytworzony produkt hydrolizy poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością związku glinoorganicznego o wzorze ogólnym AlX_3 , w którym każdy z podstawników X, które mogą być takie same lub różne, ma wyżej podane znaczenie, z tym, że co najmniej jeden z podstawników X musi oznaczać grupę alkilową, przy czym jeżeli jeden z substratów AlX_3 i ZnY_2 zawiera grupę alkiloaminową, drugi nie może zawierać chlorowca, a metaloorganiczne związki wyjściowe stosuje się w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki stosuje się tetrahydrofuran, dioksan, eter etylowy ewentualnie ich mieszaniny z rozpuszczalnikami węglowodorowymi.

6. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że hydrolizę prowadzi się w zakresie temperatur od $-78^\circ C$ do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, przy ciśnieniu atmosferycznym.

7. Sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i cynk o wzorze ogólnym $X_2AlOZnY$, w którym obydwa podstawniki X oraz Y, które mogą być takie same lub różne, oznaczają grupy alkilowe zawierające 1 do 4 atomów węgla, grupy alkoksylowe zawierające 1 do 4 atomów węgla, atom chloru, bromu, jodu lub grupy alkiloaminowe z alkilami zawierającymi 1 do 4 atomów węgla, przy czym jeśli jeden z podstawników X bądź Y oznacza atom chlorowca, pozostałe muszą być inne niż grupa alkiloaminowa, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się hydrolizie za pomocą wody czystej, wody w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych lub w postaci emulsji w rozpuszczalnikach węglowodorowych równomolową mieszaninę związku glinoorganicznego o wzorze ogólnym AlX_3 i związku cynkoorganicznego o wzorze ZnY_2 , w którym każdy z podstawników X oraz Y, które mogą być takie same lub różne oznacza grupę alkilową zawierającą 1 do 4 atomów węgla, grupę alkoksylową zawierającą 1 do 4 atomów węgla, atom chloru, bromu, jodu lub grupę alkiloaminową z alkilem zawierającym 1 do 4 atomów węgla i co najmniej jeden podstawnik X oraz co najmniej jeden podstawnik Y muszą oznaczać grupy alkilowe, przy czym jeżeli jeden z substratów AlX_3 i ZnY_2 zawiera grupę alkiloaminową, drugi nie może zawierać chlorowca, a metaloorganiczne związki wyjściowe stosuje się w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych.

8. Sposób według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki stosuje się tetrahydrofuran, dioksan, eter etylowy ewentualnie ich mieszaniny z rozpuszczalnikami węglowodorowymi.

9. Sposób według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że hydrolizę prowadzi się w zakresie temperatur od $-78^{\circ}C$ do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, przy ciśnieniu atmosferycznym.