



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199 329

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 09 72
(21) PV 6324-72

(51) Int. Cl.³ C 07 F 7/08
C 07 F 7/18

(40) Zveřejněno 31 10 79
(45) Vydáno 01 10 82

(75) BAŽANT VLADIMÍR prof. DrSc., PRAHA, ČAPKA MARTIN ing. CSc., PRAHA (ČSSR),
Autor vynálezu
GÖTZE INGE dipl. chem., ROSTOCK, FUHRMANN HANS dr., ROSTOCK (NDR),
HETFLEJŠ JIŘÍ ing. CSc., PRAHA (ČSSR), PRACEJUS HORST prof. dr., ROSTOCK (NDR)

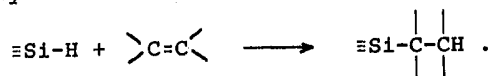
(54) Způsob přípravy organokřemičitých sloučenin

1

Vynález se týká způsobu přípravy organokřemičitých sloučenin adicí křemičitých hydridů na nenasycené organické sloučeniny.

Je známo, že tato reakce, spočívající v adici Si-H skupiny organokřemičitých hydridů na vazbu nebo vazby C=C nebo C≡C organických sloučenin, je průmyslově využívaným způsobem přípravy organokřemičitých látek obsahujících vazbu nebo vazby typu Si-C.

Tento proces, zvaný také hydrosilylace, probíhá se sloučeninami obsahujícími C=C vazbu ve smyslu rovnice:



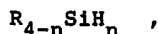
Tento proces lze uskutečnit za velmi rozmanitých podmínek (E. Ja. Lukevits, M. G. Voronkov: Gidrosilirovanie, gidrogermylirovanije, gidrostanilirovanije. Izd. Akad. Nauk Latvjijskoj SSR, Riga, 1964). Jako katalysátory jsou přednostně používány komplexy přechodných kovů. Dosud nejčastěji používaným katalysátorem tohoto typu je kyselina chloroplaticitá (U.S. patent 2 823 218). Vhodné jsou i komplexy rhodia, jako $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}/_3\text{RhCl}$ (U.S. patent 3 546 266), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}/_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ (J. Organometal. Chem. 21, 207 /1970/), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}/_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (J. Chem. Soc. (A) 1966, 1711), $/\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}/_2$ (J. Organometal. Chem. 21, 207 /1970/) a komplexy rhodia s koordinovaným olefinem (brit. patent 1 041 237, franc. patent 1 366 279).

Ačkoliv tyto katalysátory umožňují provést hydrosilylaci za relativně mírných podmínek obvykle s vysokou selektivitou a dobrými výtěžky, nejsou zcela bez nedostatků. Jejich hlav-

ní nevýhodou je vysoká cena, která činí jejich regeneraci a opětné využití z ekonomického hlediska vysoce žádoucí. Vzhledem k rozpustnosti těchto komplexů v reakčním prostředí je však jejich izolace obtížná, v mnohých případech bez poklesu jejich katalytické aktivity nemožná.

Je dále známo, že tento nedostatek rozpustných hydrosilylačních katalyzátorů založených na komplexech transitních kovů lze při zachování jejich výhod odstranit tím, že se tyto sloučeniny váží k organickým polymerním látkám, například styren-divinylbenzenovým kopolymerům. To se děje prostřednictvím takových aktivních skupin, které jsou schopny tvorby koordinační vazby s kovem, například prostřednictvím skupin $-P(C_6H_5)_2$. Výhody tohoto způsobu jsou však omezeny na ty látky, jejichž struktura zaručuje jejich nerozpustnost za podmínek hydrosilylační reakce. Navíc tyto nosiče vykazují značnou deformabilitu při vyšších teplotách, což ztěžuje jejich použití již při reakčních teplotách okolo $120^\circ C$. Další nevýhodou je i skutečnost, že je nutno je vyrábět několikasupňovým procesem.

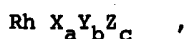
Podle vynálezu lze vyrábět organokřemičité sloučeniny adicí křemičitých hydridů obecného vzorce



kde označuje R stejné nebo různé alkylskupiny s 1 až 8 atomy uhlíku, arylskupiny se 6 až 12 atomy uhlíku, alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylskupiny se 2 až 6 atomy uhlíku, siloxyskupiny nebo halogenatomy, např. fluor, chlor nebo brom a n je rovné 1 nebo 2, na nenasyčené organické sloučeniny obecných vzorců



kde označují R^1 , R^2 , R^3 a R^4 vodík, alkylskupinu s 1 až 16 atomy uhlíku, cykloalkylskupinu se 6 až 8 atomy uhlíku, arylskupinu se 6 až 12 atomy uhlíku, cykloalkenylskupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, alkoxy- nebo alkenoxyskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, přičemž tyto skupiny jsou popřípadě substituovány silyl-, siloxy- nebo alkoxy skupinami s 1 až 6 atomy uhlíku, aryloxyskupinami se 6 až 12 atomy uhlíku, kyanoskupinami nebo halogenatomy, například fluorem, chlorem, v přítomnosti katalyzátorů na bázi komplexů rhodia, přičemž se reakce provádí za přítomnosti katalyzátorů tvořených komplexy rhodia, vzniklými z rozpustných komplexů rhodia obecného vzorce



kde označují

X terciární nebo dterciární fosfinovou skupinu, např. trifenylfosfinovou skupinu,

Y atom halogenu, například chloru, bromu nebo jodu, vodík nebo jejich kombinaci, když $b = 2$,

Z karbonylovou skupinu nebo alkenylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, a je 0, 1, 2 nebo 3,

b je 1, 2 nebo 3,

c je 0, 1 nebo 2

a součet $a+b+c$ je roven 3, 4 nebo 5

a organických kapalin, obsahujících koordinačně schopné skupiny a s bodem varu nad $150^\circ C$ a anorganických nosičů, přičemž výsledný obsah kovu v katalyzátoru je v rozmezí 0,01 až 22 váh. %.

Uvedenou organickou kapalinou s koordinace schopnými skupinami je poly(methyl-3-kyano-propylsiloxan), manit-hexa- β -kyanoethylether, ethylenglykol-bis(β -kyanoethylether), 1,5,9-cyklododekatrien nebo poly(dimethylsiloxan).

Nosičem uvedeného katalyzátoru je aktivní uhlí, silikagel, γ -alumina nebo porézní sklo.

Reakce mezi křemičitým hydridem a nenasycenou organickou sloučeninou se provádí při 20 až 150 °C a tlaku 1 až 15 at, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel, například aromatických uhlovodíků, jako benzenu, toluenu, popřípadě xylynu nebo etheru, například tetrahydrofuranu.

Relativní množství křemičitého hydridu a nenasycené organické sloučeniny lze měnit v širokém rozmezí. Ačkoliv tento poměr je obecně určen stechiometrií reakce, tj. na jednu vazbu Si-H připadá 1 vazba C=C a 1/2 vazby C \equiv C, je někdy výhodné pracovat s přebytkem jednoho z reaktantů.

Také množství katalyzátoru lze měnit v širokých mezích. Katalyzátory jsou aktivní již v množstvích řádově 1 gramatom kovu na 10⁵ mol nenasycené sloučeniny. K dosažení žádoucí reakční rychlosti je však výhodné pracovat s koncentracemi 1 gramatom kovu na 10³ až 10⁴ mol nenasycené sloučeniny. Po skončení reakce lze katalyzátory, jež tvoří v reakčním prostředí heterogenní fázi a vynikají vysokou katalytickou aktivitou, z reakční směsi snadno oddělit, např. dekantací, filtrací nebo - v případě níževroucích produktů - jejich oddestilováním, a znovu jich použít. Postup podle vynálezu tak spojuje výhody homogenně a heterogenně katalyzovaných procesů.

Organokřemičitých látek připravených podle vynálezu lze použít jako hydrofobisačních prostředků, pojiv mezi anorganickými plnivými a organickými materiály, jako meziproduktů pro přípravu dalších organokřemičitých derivátů nebo jako monomerů pro přípravu laků, pryskyřic, olejů nebo kaučuků.

Dále uvedené příklady dokreslují provádění postupu podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly.

Příklady provedení

Příklad 1

V dalších příkladech použité aktivní uhlí bylo zahříváno 5 hodin s 10% kyselinou dusičnou, poté byla kyselina odkouřena a aktivní uhlí bylo promyto destilovanou vodou do neutrální reakce. Poté bylo zahříváno s 5% vodným roztokem čpavku, roztok odpařen a aktivní uhlí promyto destilovanou vodou do neutrální reakce. Po vysušení při 120 °C bylo aktivní uhlí ještě zahříváno pod argonem několik dní na 300 °C. Dále popsané reakce byly provedeny za anaerobních podmínek v tříhrdlé baňce s obsahem 250 ml, opatřené míchadlem, kapací nálevkou a zpětným chladičem.

Příklad 2

Ke 20 g aktivního uhlí z příkladu 1 bylo přidáno 12,28 g polynitrilsiloxanu ve 100 ml benzenu a směs byla zahřívána k varu 2 hodiny. Ke směsi bylo dále přidáno 3,88 g /Rh(CO)₂Cl/₂ a v zahřívání bylo pokračováno po další 2 hodiny. Pak byl benzen oddestilován, aktivní uhlí bylo pečlivě promyto benzenem a zbytek rozpouštědla znovu oddestilován. Takto

připravený katalysátor obsahoval 2,96 % Rh.

Příklad 3

V tomto příkladě bylo použito stejného postupu jako v příkladě 2. Ke 2 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ byly přidány 4 ml cyklohexatrienu ve 100 ml ethanolu a směs byla míchána při 70 °C po 3 hodiny. K této směsi bylo pak přidáno 13 g aktivního uhlí z příkladu 1 a směs byla za míchání zahřívána na 70 °C po další 3 hodiny. Poté bylo takto impregnované aktivní uhlí pečlivě promyto ethanolem a alkohol byl odstraněn destilací. Katalysátor obsahoval 3,79 % Rh.

Příklad 4

Příklad 3 byl zopakován s tím rozdílem, že místo $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bylo použito 2 g $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Katalysátor obsahoval 5,22 % Rh.

Příklad 5

Ke 100 ml absolutního toluenu bylo přidáno 10 ml (4,7 g) aktivního uhlí a 1 g manit-hexa-(β -kyanoethyletheru). Tato směs byla 1 hodinu zahřívána na 80 °C a poté byl přidán 1 g $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Po zahřívání 2 hodiny k varu byla pevná látka odfiltrována a zbytek destilován. Katalysátor obsahoval 4,29 % Rh.

Příklad 6

Jako nosiče bylo použito γ -aluminy, jež byla sušena 5 hodin při 200 °C ve vakuu. Ke směsi 10 ml (7,2 g) γ -aluminy a 1 g polynitrilsiloxanu ve 100 ml toluenu, zahřívané k varu 1 hodinu, byl přidán 1 g $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}/_2$ a směs zahřívána k varu po další 2 hodiny. Pevná látka byla pak odfiltrována, promyta toluenem a rozpouštědlo oddestilováno. Po vysušení katalysátoru vymražením tento obsahoval 6,24 % Rh.

Příklad 7

Jako nosiče bylo použito natronového vápna sušeného za vakua při 200 °C po 5 hodin. Ke směsi 10 ml (8,8 g) natronového vápna a 1,5 g ethylenglykol-bis-(β -kyanoethyletheru) ve 100 ml toluenu, zahřívané 1 hodinu k varu, bylo přidáno 0,5 g $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ a směs byla dále zahřívána k varu 2 hodiny. Pevná látka byla odfiltrována, promyta a sušena vymražením. Katalysátor obsahoval 2,34 % Rh.

Příklad 8

Jako nosiče bylo použito porézního skla sušeného ve vakuu 5 hodin při 200 °C. Ke směsi 10 ml (4,1 g) porézního skla a 1,5 g ethylen-bis-(β -kyanoethyletheru) a 100 ml toluenu, povahené 1 hodinu, bylo přidáno 0,5 g $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ a reakční směs byla zahřívána k varu po další 2 hodiny. Pevná látka byla odfiltrována, promyta pečlivě toluenem a zbytek rozpouštědla byl oddestilován. Po vysušení vymražením katalyzátor obsahoval 3,32 % Rh.

Příklad 9

Jako nosiče bylo použito zeolitu sušeného za vakua při 300 °C 5 hodin. Ke směsi 10 ml (5,9 g) zeolitu a 5 g polynitrilsiloxanu ve 200 ml toluenu, zahříváné k varu 1 hodinu, byl přidán 1 g $\text{Rh}/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}/_2\text{CO Cl}$ a směs byla dále zahřívána k varu 2 hodiny. Pevná látka byla odfiltrována, promyta, zbytek rozpouštědla oddestilován. Po vysušení vymrazením obsahoval katalyzátor 0,08 % Rh.

Příklad 10

Směs 380 váh. dílů 1-hexenu, 365 váh. dílů triethoxysilanu a katalyzátoru popsaného v příkladech 2 až 9 v množství uvedeném níže byla zahřívána na 80 °C po 2,5 hod. Po zchlazení reakční směsi a oddělení katalyzátoru byl v reakční směsi nalezen n-hexyltriethylsilan v těchto výtěžcích (vztaženo na triethylsilan):

katalyzátor z příkladu (váh. díly)	výtěžek %
2 (20)	77
3 (15)	65
4 (40)	55
5 (55)	78
6 (60)	77
7 (40)	85
8 (40)	84
9 (60)	63

Příklad 11

Směs 380 váh. dílů 1-hexenu, 438 váh. dílů triethoxysilanu a katalysátoru, popsaného v příkladech 2-9 v množství udaném níže byla zahřívána na uvedenou teplotu po danou dobu. Po zchlazení reakční směsi a oddělení katalysátoru byl v reakční směsi nalezen n-hexyltriethoxysilan v těchto výtěžcích (vztaženo na triethoxysilan):

katalysátor z příkladu (váh. díly)	teplota reakce °C	doba reakce hod	výtěžek %
2 (55)	80	2,5	84
2 (30)	25	24	47
3 (25)	80	2,5	76
3 (20)	25	24	83
4 (20)	80	2,5	78
5 (50)	80	2,5	81
6 (50)	80	2,5	82
7 (40)	80	2,5	85
8 (35)	80	2,5	86
9 (55)	80	2,5	85

Příklad 12

Směs 350 váh. dílů 1-heptenu, 675 váh. dílů trichlorsilanu a katalysátoru v množství udaném níže byla zahřívána na uvedenou teplotu po 3 hodiny. Po zchlazení reakční směsi a oddělení katalysátoru byl v reakční směsi nalezen n-heptyltrichlorsilan v těchto výtěžcích (vztaženo na 1-hepten):

katalysátor z příkladu (váh. díly)		teplota reakce °C	výtěžek %
2	(35)	150	57
3	(40)	150	10
5	(40)	120	57
6	(50)	120	61
7	(50)	120	77
8	(60)	120	31
9	(55)	120	51

Příklad 13

Směs 380 váh. dílů 1-hexenu, 438 váh. dílů triethoxysilanu a 30 váh. dílů katalysátoru, popsaného v příkladě 2, byla zahřívána na 80 °C po 2 hod. Po zchlazení byla reakční směs zfiltrována a ve filtrátu byl nalezen n-hexyltriethoxysilan ve výtěžku 81 %; oddělený katalysátor byl 2x promyt 500 váh. díly benzenu a po oddělení rozpouštědla znovu použit ke katalyze stejného množství 1-hexenu a triethoxysilanu. Po provedení reakce za stejných podmínek jako při prvním použití katalysátoru byl zjištěn 65%ní výtěžek n-hexyltriethoxysilanu; katalysátor byl znovu odfiltrován, promyt a použito ho ke katalyze za stejných podmínek ještě jednou a tentokrát byl zjištěn 35%ní výtěžek n-hexyltriethoxysilanu.

Příklad 14

Směs 380 váh. dílů 1-hexenu, 438 váh. dílů triethoxysilanu a dané množství rozpouštědla a katalysátoru z příkladu 3 byla zahřívána na 80 °C po 3 hodiny. Po zchlazení reakční směsi byly zjištěny tyto výtěžky n-hexyltriethoxysilanu (vztaženo na triethoxysilan):

katalysátor (váh. díly)	rozpouštědlo (váh. díly)	výtěžek %
(25)	tetrahydrofuran (400)	84
(15)	benzen (440)	87
(40)	diethylether (350)	82
(24)	chlorbenzen (550)	85

Příklad 15

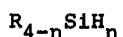
Do reakční nádoby bylo vneseno příslušné množství křemičitého hydridu, nenasycené sloučeniny a katalysátoru, připraveného podle příkladu 2 nebo 3. Reakční směs byla zahřívána na uvedenou teplotu po danou dobu. Výtěžky jednotlivých produktů, určené plynovou chromatogra-

fí a vztažené ke křemičitému hydridu, stejně jako experimentální podmínky jednotlivých pokusů, jsou uvedeny v tabulce:

křemičitý hydrid (váh. díly)	nenasyčená sloučenina (váh. díly)	katalysátor z příkladu (váh. díly)	reakční teplota °C	reakční dobu hod	produkt %
triethoxysilan (438)	trans-2hexen (380)	3 (25)	80	2	n-hexyltriethoxysilan, 15
triethylsilan (365)	cis-2/hexen (380)	3 (25)	80	2	n-hexyltriethylsilan, 31
triethoxysilan (438)	cyklohexen (410)	3 (50)	80	8	cyklohexyltriethoxysilan, 9
trichlorsilan (675)	allylchlorid (460)	3 (60)	150	5	3-chlorpropyltrichlorsilan, 10
triethoxysilan (438)	vinylethylen (380)	2 (30)	80	3	(2-ethoxyethyl)triethoxysilan, 69
triethoxysilan (438)	allylkyanid (420)	2 (40)	80	6	3-kyanopropyltriethoxysilan, 11
triethylsilan (365)	1-heptin (390)	2 (50)	80	2	směs heptenyltriethylsilanů, 20
triethoxysilan (438)	1,3-butadien (340)	3 (40)	80	3	směs butenyltriethoxysilanů, 82

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy organokřemičitých sloučenin adicí křemičitých hydridů obecného vzorce



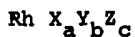
kde označuje R stejné nebo různé alkylskupiny s 1 až 8 atomy uhlíku, arylskupiny se 6 až 12 atomy uhlíku, alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylskupiny se 2 až 6 atomy uhlíku, siloxyskupiny nebo halogenatomy, například fluor, chlor nebo brom a n je rovné 1 nebo 2,

na nenasycené organické sloučeniny obecných vzorců



kde označují

R^1, R^2, R^3 a R^4 vodík, alkylskupinu s 1 až 16 atomy uhlíku, cykloalkylskupinu se 6 až 8 atomy uhlíku, arylskupinu se 6 až 12 atomy uhlíku, cykloalkenylskupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, alkoxy- nebo alkenoxy skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, přičemž tyto skupiny jsou popřípadě substituovány silyl-, siloxy- nebo alkoxy skupinami s 1 až 6 atomy uhlíku, aryloxy skupinami se 6 až 12 atomy uhlíku, kyanoskupinami nebo halogenatomy, například fluorem, chlorem, v přítomnosti katalyzátorů na bázi komplexů rhodia, vyznačený tím, že se reakce provádí za přítomnosti katalyzátorů tvořených komplexy rhodia, vzniklými z rozpustných komplexů rhodia obecného vzorce



kde označují

X terciární nebo diterciární fosfinovou skupinu, například trifenyfosfinovou skupinu,
Y atom halogenu, například chloru, bromu nebo jodu, vodík nebo jejich kombinaci, když $b=2$,
Z karbonylovou skupinu nebo alkenylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, a je 0, 1, 2 nebo 3,

b je 1, 2 nebo 3,

c je 0, 1 nebo 2

a součet $a+b+c$ je roven 3, 4 nebo 5,

a organických kapalin, obsahujících koordinace schopné skupiny a s bodem varu nad 150°C
a anorganických nosičů, přičemž výsledný obsah kovu v katalysátoru je v rozmezí 0,01 až 22 váh. %.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že organickou kapalinou s koordinace schopnými skupinami je poly(methyl-3-kyanopropylsiloxan), manit-hexa- β -kyanoethylether, ethylenglykol-bis(β -kyanoethylether), 1,5,9-cyklo-dodekatrien nebo poly(dimethylsiloxan).
3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že nosičem je aktivní uhlí, silikagel, γ -alumina nebo porézní sklo.
4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že se reakce mezi křemičitým hydridem a nenasycenou organickou sloučeninou provádí při 20 až 150°C a tlaku 1 až 15 at, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel, například aromatických uhlovodíků, jako benzenu, toluenu, popřípadě xylenu nebo etheru, například tetrahydrofuranu.