

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

148 976

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 05 15 /P. 253378/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 12 02

Opis patentowy opublikowano: 1990 05 31



Int. Cl.⁴ C07F 7/08

Twórcy wynalazku: Bogdan Marciniak, Leszek Rzejak

Uprawniony z patentu: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA 1,2-BIS/SILILO/ETENÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 1,2-bis/sililo/etenów o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ oznacza grupę metylową lub alkoksylową, a R² grupę alkoksylową, mającą zastosowanie w chemii polimerów.

Dotychczasowe sposoby otrzymywania 1,2-bis/dialkoksymetylosililo/etenów oraz 1,2-bis/trialkoksylsililo/etenów są skomplikowane, kosztowne lub mało wydajne. Przykładowo można tutaj wymienić reakcje disilanów z 1,2-dichloroetenem wobec tlenku palladowego jako katalizatora /H. Matsumoto, S. Nagashima, T. Kato, Y. Nagai, Angew. Chem. Int. Ed., England, 17/1979/, 279/, reakcje distannyloetenów z butylolem oraz chlorotrimetylosilanem /D. Seyferth, S. C. Viyk, J. Organomet. Chem., 144/1978/, 1/, reakcje sililowania winylotrimetylosilanu za pomocą chlorotrimetylosilanu w obecności magnezu i chlorku żelazawego lub tytanowego /J. Donoques, J. P. Pillot, N. Duffant, R. Calas, C. A. Akad. Sci. Ser. C 278/1974/, 476/, addycja chlorodimetylosilanu do pochodnych acetylenowych alkilosilanów prowadzona wobec kwasu sześciochloroplatynowego oraz addycja chloru lub bromu do disililoetenów w obecności chlorku cynkowego /L. Birkofer, T. Kuhn, Chem. Ber., 111/1978, 3119/, addycja disilanów do pochodnych acetylenowych /Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, J. Organometal. Chem., 86/1975/, C27, H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, J. Amer. Chem. Soc., 97/1975/, 931, K. Tamao, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 114/1976/, C19, H. Watanabe, M. Kobayashi, K. Higuchi, Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 186/1979/, 51, H. Matsumoto, H. Watanabe, I. Matsubara, T. Kato, F. Shono, Y. Nagai, J. Organometal. Chem., 199/1980/, 43, H. Matsumoto, K. Shono, A. Wada, I. Matsubara, H. Watanabe, Y. Nagai, J. Organometal. Chem., 199/1980/, 185, H. Watanabe, M. Kobayashi, A. Saito, Y. Nagai, J. Organometal. Chem., 216/1981/, 149 i inne /H. Bock, H. Seidl, J. Organometal. Chem., 13/1968/87/.

Pochodne te uzyskuje się także z bardzo niską wydajnością jako produkty uboczne reakcji hydrosililowania winylotrialkoksylsilanów trialkoksylsilanami w obecności fosfinowych kompleksów rutenu jako katalizatorów tej addycji /B. Marciniak, J. Guliński, W. Urbaniak, Pol. J. Chem., 56, 287-296 /1982//. Przeprowadzone badania tej reakcji doprowadziły do stwierdzenia,

że 1,2-bis/sililo/eteny towarzyszą głównemu produktowi reakcji w obecności układu katalitycznego opartego na rutenie i są produktami konkurencyjnego do klasycznego hydrosililowania procesu podwójnego dehydrogenującego hydrosililowania.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego, prostego i wydajnego sposobu otrzymywania 1,2-bis/sililo/etenów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie.

Według wynalazku winylosilany o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji metatezy w obecności układu katalitycznego składającego się z uwodnionego chlorku rutenu /III/ o wzorze 3 jako katalizatora oraz kokatalizatora, którym w pierwszym wariantcie wynalazku jest związek o ogólnym wzorze 4, w którym R^3 , R^4 i R^5 oznaczają atom wodoru, grupę alkilową, aryłową lub alkoksylową. Reakcję metatezy prowadzi się w środowisku samego substratu, w atmosferze zawierającej tlen, przykładowo w atmosferze powietrza, oraz w temperaturze 60 do 140°C.

W drugim wariantcie wynalazku kokatalizatorem jest glinowodorek litu o wzorze 5, w trzecim wariantcie wynalazku - borowodorek sodu o wzorze 6, a w czwartym wariantcie wynalazku - bezwodny chlorek glinu o wzorze 7. Natomiast warunki prowadzenia reakcji metatezy, substrat i katalizator są takie same jak w pierwszym wariantcie wynalazku.

W sposobie według wynalazku produkt otrzymuje się na drodze reakcji metatezy, w której obok 1,2-bis/sililo/etenów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, uzyskuje się także etylen. Ponadto stwierdzono, że w pierwszym wariantcie sposobu według wynalazku, mimo udziału w układzie wodorosilanu, nie zachodzi proces podwójnego dehydrogenującego hydrosililowania. Dowodem na to jest brak w mieszaninie poreakcyjnej etylotrialkoksylsilanu. Wystąpienie tego procesu uniemożliwia bardzo niski udział w układzie reakcyjnym wodorosilanu, który pełni rolę kokatalizatora. Silany zawierające wiązanie Si-H stosowane jako kokatalizatory spełniają rolę kwasów Lewisa i podwyższają aktywność katalizatora - chlorku rutenu /III/. Prowadzenie reakcji jedynie wobec chlorku rutenu /III/ bez dodatku kokatalizatorów, także zastosowanych w pozostałych wariantach sposobu według wynalazku, uniemożliwia uzyskanie wyższych wydajności procesu.

W wynalazku udziały substratu w stosunku do układu katalitycznego są dowolne w zakresie stężeń katalitycznych, czyli rzędu 100:1. Udziały katalizatora w stosunku do kokatalizatorów mogą być również dowolne w typowych dla takich układów warunkach, rzędu 1:1 do 1:10.

Sposób według wynalazku można realizować w układzie otwartym lub zamkniętym, przy czym w przypadku zastosowania układu otwartego wyposaża się go w środek suszący, przykładowo bezwodny chlorek wapnia, celem uniknięcia kontaktu układu reakcyjnego z wilgocią z otoczenia.

Wynalazek pozwala na otrzymywanie z dużymi wydajnościami sięgającymi 60% 1,2-bis/sililo/etenów o ogólnym wzorze 1 w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, na drodze prostej reakcji metatezy, przy użyciu efektywnych układów katalitycznych. Ponadto, ponieważ składniki układu katalitycznego rozpuszczają się samoistnie w substracie reakcji, nie ma potrzeby używania jakichkolwiek rozpuszczalników. Dodatkową zaletą jest możliwość prowadzenia procesu w atmosferze powietrza, co ułatwia jego techniczną realizację.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady, w których wydajności reakcji oznaczono drogą chromatografii gazowej.

P r z y k ł a d I. Do kolbki kulistej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z środkiem suszącym w postaci bezwodnego chlorku wapnia, wprowadzono 1,31.10⁻³g /5.10⁻⁴mola/ uwodnionego chlorku rutenu, 8,21.10⁻²g /5.10⁻⁴mola/ trietoksylsilanu oraz 8,01 g /5.10⁻²mola/ winylometyldietoksylsilanu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 403 K i ogrzewano 3 godziny. Otrzymano 1,2-bis/dietoksymetylosililo/eten z wydajnością 69%.

P r z y k ł a d II. Do kolbki gruszkowej o pojemności 2 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z środkiem suszącym w postaci bezwodnego chlorku wapnia, wprowadzono 2,62.10⁻²g /10⁻⁴mola/ uwodnionego chlorku rutenu, 1,16.10⁻²g /10⁻⁴mola/ trietoksylsilanu oraz 1,60 /10⁻²mola/ winylometyldietoksylsilanu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 403 K i ogrzewano 3 godziny. Otrzymano 1,2-bis/dietoksymetylosililo/eten/ z wydajnością 61%.

P r z y k ł a d III. Do ampulej o pojemności 20 ml wprowadzono $2,62 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / uwodnionego chlorku rutenu, $1,64 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / trietoksylsilanu oraz $1,32 \text{ g}$ / 10^{-2}mola / winylometylo-dietoksylsilanu. Ampulekę zatapiano w atmosferze powietrza i ogrzewano w temperaturze 403 K przez 1 godzinę. Otrzymano 1,2-bis/dietoksymetylosililo/eten z wydajnością 43%.

P r z y k ł a d IV. Do kolbki kulistej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z środkiem suszącym, w postaci bezwodnego chlorku wapnia, wprowadzono $1,31 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / $5 \cdot 10^{-4} \text{mola}$ / uwodnionego chlorku rutenu, $8,21 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / $5 \cdot 10^{-4} \text{mola}$ / trietoksylsilanu oraz $7,92 \text{ g}$ / $5 \cdot 10^{-2} \text{mola}$ / winylotrietoksylsilanu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 403 K i ogrzewano 3 godziny. Otrzymano 1,2-bis/trietoksylsililo/eten z wydajności 52%.

P r z y k ł a d V. Postępując analogicznie jak w przykładzie IV w miejsce trietoksylsilanu jako kokatalizatora użyto $5,81 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / $5 \cdot 10^{-4} \text{m}$ / trietylosilanu. Produkt otrzymano z wydajnością 56%.

P r z y k ł a d VI. Postępując analogicznie jak w przykładzie IV w miejsce trietoksylsilanu jako kokatalizatora użyto $9,21 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / $5 \cdot 10^{-4} \text{m}$ / difenylosilanu. Produkt otrzymano z wydajnością 62%.

P r z y k ł a d VII. Do kolbki gruszkowej o pojemności 2 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z środkiem suszącym w postaci bezwodnego chlorku wapnia, wprowadzono $2,62 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / uwodnionego chlorku rutenu, $1,16 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / trietoksylsilanu oraz $1,58 \text{ g}$ / 10^{-2}mola / winylotrietoksylsilanu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej o temperaturze 403 K i ogrzewano 2 godziny. Otrzymano 1,2-bis/trietoksylsililo/eten z wydajnością 50%.

P r z y k ł a d VIII. Do ampulej o pojemności 20 ml wprowadzono $2,62 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / uwodnionego chlorku rutenu, $1,64 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / $8,21 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / $5 \cdot 10^{-4} \text{mola}$ / trietoksylsilanu oraz $1,48 \text{ g}$ / 10^{-2}mola / winylotrimetoksylsilanu. Ampulekę zatopiono w atmosferze powietrza, po czym ogrzewano w temperaturze 403 K przez 8 godzin. Otrzymano 1,2-bis/trimetoksylsililo/eten z wydajnością 50%.

P r z y k ł a d IX. Do ampulej o pojemności 15 ml wprowadzono $2,62 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / uwodnionego chlorku rutenu, $1,16 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / trietoksylsilanu oraz $1,58 \text{ g}$ / 10^{-2}mola / winylotrietoksylsilanu. Ampulekę zatopiono w atmosferze powietrza, po czym ogrzewano 1 godzinę w temperaturze 403 K. Otrzymano 1,2-bis/trietoksylsililo/eten z wydajnością 60%.

P r z y k ł a d X. Do ampulej o pojemności 15 ml wprowadzono $2,62 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / uwodnionego chlorku rutenu, $1,16 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / trietoksylsilanu oraz $2,32 \text{ g}$ / 10^{-2}mola / winylotripropoksylsilanu. Ampulekę zatopiono w atmosferze powietrza, po czym ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 403 K. Otrzymano 1,2-bis/tripropoksylsililo/eten z wydajnością 40%.

P r z y k ł a d XI. Do kolbki gruszkowej o pojemności 2 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z środkiem suszącym w postaci bezwodnego chlorku wapnia, wprowadzono $2,62 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / uwodnionego chlorku rutenu, $1,16 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / glinowodorku litowego oraz $1,58 \text{ g}$ / 10^{-2}mola / trietoksywinylsilanu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 403 K i ogrzewano 6 godzin. Otrzymano 1,2-bis/trietoksylsililo/eten z wydajnością 25%.

P r z y k ł a d XII. Postępując jak w przykładzie XI w miejsce trietoksywinylsilanu użyto $60 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-2}mola / metylo-dietoksywinylsilanu, a reakcję prowadzono 2 godziny. Otrzymano 1,2-bis/dietoksymetylosililo/eten z wydajnością 40%.

P r z y k ł a d XIII. Do kolbki gruszkowej o pojemności 2 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z środkiem suszącym w postaci bezwodnego chlorku wapnia, wprowadzono $2,62 \cdot 10^{-2} \text{g}$ / 10^{-4}mola / uwodnionego chlorku rutenu, $3,48 \cdot 10^{-3} \text{g}$ / 10^{-4}mola / borowodorku sodu oraz $1,60 \text{ g}$ / 10^{-4}mola / winylometylo-dietoksylsilanu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej o temperaturze 403 K i ogrzewano 3 godziny. Otrzymano 1,2-bis/dietoksymetylosililo/eten z wydajnością 61%.

P r z y k ł a d XIV. Postępując jak w przykładzie XIII, w miejsce winylometylo-dietoksylsilanu użyto $2,32 \text{ g}$ / 10^{-2}mola / winylotripropoksylsilanu, a reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 413 K. Otrzymano 1,2-bis/tripropoksylsililo/eten z wydajnością 50%.

P r z y k ł a d XV. Postępując jak w przykładzie XIII, w miejsce winylometylo-dietoksylsilanu użyto $7,41 \text{ g}$ / 10^{-2}mola / winylotrimetoksylsilanu, a reakcję prowadzono przez 6 go-

dzin w temperaturze 393 K. Otrzymano 1,2-bis(trimetoksylilo)/eten z wydajnością 57%.

P r z y k ł a d XVI. Do kolbki gruszkowej o pojemności 2 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z środkiem suszącym w postaci chlorku wapnia, wprowadzono $2,62 \cdot 10^{-2} \text{g} / 10^{-4} \text{mola}$ uwodnionego chlorku rutenu, $1,33 \cdot 10^{-2} \text{g} / 10^{-4} \text{mola}$ bezwodnego chlorku glinu oraz $1,60 \cdot 10^{-2} \text{g} / 10^{-2} \text{mola}$ winylometyldietoksylanu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 403 K i ogrzewano 3 godziny. Otrzymano 1,2-bis/dietoksymetylosililo/-eten z wydajnością 46%.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania 1,2-bis/sililo/etenów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 oznacza grupę metylową lub alkoksylową, a R^2 grupę alkoksylową, z n a m i e n n y t y m, że winylosilany o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji metatezy w obecności układu katalitycznego składającego się z katalizatora, którym jest uwodniony chlorek rutenu/III/ o wzorze 3 oraz kokatalizatora o ogólnym wzorze 4, w którym R^3 , R^4 i R^5 oznaczają atom wodoru, grupę alkilową, aryłową lub alkoksylową, przy czym reakcję prowadzi się w środowisku samego substratu, w atmosferze zawierającej tlen oraz w temperaturze 333 do 413 K.

2. Sposób otrzymywania 1,2-bis/sililo/etenów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 oznacza grupę metylową lub alkoksylową, a R^2 grupę alkoksylową, z n a m i e n n y t y m, że winylosilany o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji metatezy w obecności układu katalitycznego składającego się z katalizatora, którym jest uwodniony chlorek rutenu/III/ o wzorze 3 oraz kokatalizatora, którym jest glinowodorek litu o wzorze 5, przy czym reakcję prowadzi się w środowisku samego substratu, w atmosferze zawierającej tlen oraz w temperaturze 333 do 413 K.

3. Sposób otrzymywania 1,2-bis/sililo/etenów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 oznacza grupę metylową lub alkoksylową, a R^2 grupę alkoksylową, z n a m i e n n y t y m, że winylosilany o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji metatezy w obecności układu katalitycznego składającego się z katalizatora, którym jest uwodniony chlorek rutenu/III/ o wzorze 3 oraz kokatalizatora, którym jest borowodorek sodu o wzorze 6, przy czym reakcję prowadzi się w środowisku samego substratu, w atmosferze zawierającej tlen oraz w temperaturze 333 do 413 K.

4. Sposób otrzymywania 1,2-bis/sililo/etenów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 oznacza grupę metylową lub alkoksylową, a R^2 grupę alkoksylową, z n a m i e n n y t y m, że winylosilany o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji metatezy w obecności układu katalitycznego składającego się z katalizatora, którym jest uwodniony chlorek rutenu/III/ o wzorze 3 oraz kokatalizatora, którym jest bezwodny chlorek glinu o wzorze 7, przy czym reakcję prowadzi się w środowisku samego substratu, w atmosferze zawierającej tlen oraz w temperaturze 333 do 413 K.

