

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240640

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 F 7/28

(22) Přihlášeno 14 06 84
(21) PV 4492-84

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

REISSOVÁ ALENA ing., KRALUPY nad Vltavou; ČAPKA MARTIN ing. CSc.,
PRAHA

(54) Cyklopentadienylové komplexy níževalentního titanu

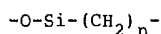
Cyklopentadienylové komplexy níževalentního titanu vzniklé interakcí bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu vázaného k povrchu porézního nebo neporézního anorganického materiálu A, kde A představuje siliku, aluminu, oxid titaničitý, sklo, keramiku nebo alumosilikáty, prostřednictvím distanční spojky obecného vzorce $-O-Si-(CH_2)_n-$, kde n představuje celé číslo 1 až 12 a organokovového činidla obecného vzorce M-R, kde představují M atom litia, sodíku, draslíku nebo skupinu MgBr nebo MgCl a R alkyl o 1 až 5 atomech uhlíku nebo aryl o 6 až 10 atomech uhlíku.

Cyklopentadienylové komplexy níževalentního titanu se mohou uplatnit jako hydrogenační katalyzátory olefinů.

Vynález se týká cyklopentadienylových komplexů níževalentního titanu, které jsou chemicky vázané k povrchu anorganických materiálů.

Je známo, že rozpustné komplexy níževalentního titanu mohou sloužit jako hydrogenační katalyzátory. Pro technickou praxi se jeví žádoucí immobilizovat tyto komplexy tak, aby je bylo možné po provedení reakce odstranit z reakční směsi a znovu použít. Látky podle tohoto vynálezu tento požadavek splňují.

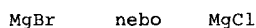
Podstatou vynálezu jsou cyklopentadienylové komplexy níževalentního titanu, vzniklé interakcí bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu vázaného k povrchu porézního nebo neporézního anorganického materiálu A (kde A představuje siliku, aluminu, oxid titaničitý, keramiku, sklo nebo alumosilikáty) prostřednictvím distanční spojky obecného vzorce



kde n představuje celé číslo 1 až 12 a organokovového činidla obecného vzorce,



kde představují M atom litia, sodíku, draslíku nebo skupinu



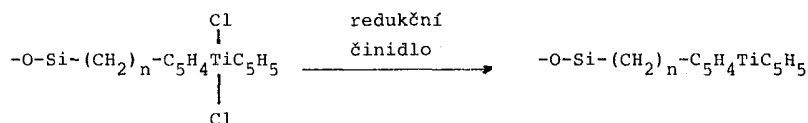
R alkyl o jednom až pěti atomech uhlíku, aryl o 6 až 10 atomech uhlíku.

Takto připravené komplexy lze použít jako katalyzátor hydrogenace vazby C=C.

Tyto materiály lze připravit v jednom stupni, přičemž redukcí čtyřmocného titanu dochází ke snížení počtu ligandů v koordinační sféře atomu přechodného kovu a vzniká tak komplex se sníženým oxidačním stupněm titanu.

Výchozí látky, tj. anorganické materiály obsahují na svém povrchu bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitý komplex navázaný prostřednictvím $-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-$ skupiny (kde n představuje celé číslo 1 až 12), lze snadno připravit podle čs. AO 240 639 interakcí cyklopentadienyltrichlorotitaničitého komplexu s cyklopentadienylovým aniontem vázaným k povrchu anorganického materiálu, jehož příprava je popsána v čs. AO 240 634.

Vlastní příprava cyklopentadienylových komplexů níževalentního titanu spočívá v redukcí bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu. Jako redukčního činidla lze použít organokovové sloučeniny např. metyllitia, butyllitia, naftylkalia, naftylsodíka nebo Grignardova činidla,



kde n představuje celé číslo 1 až 12.

Reakci je výhodné provádět v inertní atmosféře, např. argonu a v rozpouštědle nereagujícím s organokovovými činidly, jako je toluen, benzen, tetrahydrofuran, za snížené, zvýšené nebo laboratorní teploty. Po reakci je vhodné získaný materiál promýt několikrát rozpouštědlem, které lze odstranit za sníženého tlaku a produkt vysušit za vakua.

Takto připravené immobilizované cyklopentadienylové komplexy níževalentního titanu se mohou uplatnit jako hydrogenační katalyzátor olefinů. Hydrogenaci lze například provádět za mírných podmínek (při teplotě 0 až 70 °C a tlaku 0,5 až 1,5 MPa) a po skončení hydrogenace lze pevný heterogenizovaný katalyzátor oddělit z reakční směsi a znovu použít.

Dále uvedené příklady charakterizují látky podle vynálezu, aniž by je vymezovaly nebo omezovaly.

P ř í k l a d 1

Do reakční baňky bylo spolu s 15 ml toluenu předloženo 216 mg siliky, jejíž povrch byl modifikován $\text{-O-Si-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ti(Cl)}_2\text{C}_5\text{H}_5$ komplexem a která obsahovala 0,7 % titanu. K reakční směsi bylo najednou přidáno 1,5 ml 0,7 M roztoku metyllithia v hexanu. Směs byla třepána 1,5 h. Poté byl anorganický materiál zfiltrován a promyt třikrát 100 ml toluenu a vysušen za vakua. Anizotropní EPR spektrum získaného produktu vykazovalo signály s $g = 1,999$ a $g = 1,945$, které lze připsat stabilizovaným Ti^{3+} komplexům.

P ř í k l a d 2

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky byla použita alumina nesoucí na svém povrchu $\text{-O-Si-(CH}_2)_5\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti(Cl)}_2\text{C}_5\text{H}_5$ komplex s obsahem 0,64 % titanu a jako redukčního činidla bylo použito místo roztoku metyllithia roztoku $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ v dibutyléteru. V anizotropním spektru získaného produktu byly nalezeny stejné signály jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky s povrchem modifikovaným seskupením $\text{Si-CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti(Cl)}_2\text{C}_5\text{H}_5$ bylo použito siliky s povrchem modifikovaným skupinou $\text{Si-(CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti(Cl)}_2\text{C}_5\text{H}_5$ s obsahem 0,54 % titanu a jako redukční činidlo bylo použito $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Na}$. Anizotropní EPR spektrum získaného materiálu vykazovalo stejné signály jako jsou uvedeny v příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky bylo použito oxidu titaničitěho s obsahem 0,41 % titanu a jako redukční činidlo byl použit roztok $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgCl}$ v dibutyléteru. V EPR spektra takto připraveného produktu byly nalezeny stejné signály jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 5

Příklad 2 byl zopakován s tím rozdílem, že místo aluminu byla použita keramická pórovina s obsahem 0,1 % titanu a jako redukční činidlo byl použit roztok $\text{C}_4\text{H}_9\text{Na}$ v hexanu. Získaný materiál vykazoval v EPR spektru stejné signály jako jsou uvedeny v příkladu 1.

P ř í k l a d 6

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky bylo použito molekulové síto A5 s obsahem 0,06 % titanu a produkt vykazoval stejné signály v EPR spektru jak byly nalezeny v příkladu 1.

P ř í k l a d 7

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky bylo použito porézní sklo s obsahem 0,7 % titanu a jako redukčního činidla bylo použito roztoku $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{K}$ v tetrahydrofuranu. V EPR spektru výsledného materiálu byly nalezeny stejné signály jako v příkladu 1.

Vzhledem k tomu, že se jednalo pouze o změnu mocenství zakotveného komplexu titanu ve smyslu rovnice uvedené na str. 2, bylo v příkladech 1 až 7 dosaženo prakticky kvanti-

tativních výtěžků, nepatrné ztráty (1 až 3 %) byly způsobeny mechanickými ztrátami při filtraci. Rovněž obsah zakotveného titanu po redukci je v rozmezí chyb analytického stanovení.

Příklad 8

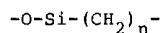
Hydrogenace 1-oktenu

7 mmol 1-oktenu v 10 ml toluenu bylo hydrogenováno v hydrogenační aparatuře za přítomnosti 0,06 mmol heterogenizovaných cyklopentadienylových níževalentních komplexů titanu připravených podle příkladu 1, 2, 3, 5, a to při teplotě 60 °C a tlaku 0,1 MPa. V tabulce jsou uvedeny konverze 1-oktenu na oktan.

Katalyzátor z příkladu	Doba reakce (min)	Konverze (%)
1.	10	74
2.	13	68
3.	15	71
4.	20	54

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

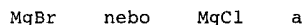
Cyklopentadienylové komplexy níževalentního titanu vzniklé interakcí bis(cyklopentadienyl)dichlortitaničitého komplexu vázaného k povrchu porézního nebo neporézního anorganického materiálu A, kde A představuje siliku, aluminu, oxid titaničitý, sklo, keramiku nebo alumosilikáty, prostřednictvím distanční spojky obecného vzorce,



kde n představuje celé číslo 1 až 22 a organokovového činidla obecného vzorce,



kde představují M atom lithia, sodíku, draslíku nebo skupinu



R alkyl o 1 až 5 atomech uhlíku, aryl o 6 až 10 atomech uhlíku.