



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 206 219

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 09 79
(21) PV 6545-79

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.^{3C} 01 G 37/033

(40) Zveřejněno 29 08 80
(45) Vydáno 15 12 83

(75)

Autor vynálezu NÁDVORNÍK MILAN ing.CSc., PARDUBICE, HOLEČEK JAROSLAV ing.CSc., RYBITVÍ, HANDLÍŘ KAREL ing., KLIKORKA JIŘÍ prof.ing.dr., PARDUBICE, BOČEK VLADIMÍR ing.dr., POLOUČEK EDUARD prom.chem., BRNO a ZAPLETAL JAN ing., PRAHA

(54) Bis(methyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové a způsob jeho přípravy

1

Vynález se týká dosud nepopsané sloučeniny bis(methyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové obecného vzorce $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$

Estery kyseliny chromové nabyly v posledních letech významu jako účinné složky průmyslově používaných katalyzátorů pro polymerace olefinů, zejména pro výrobu nízkotlakého polyethyleny. Čistě organické estery kyseliny chromové nejsou však pro praktické použití příliš vhodné, neboť jsou málo stabilní, hořlavé až samozápalné a jejich rozklad může probíhat až explozivně. Z uvedených důvodů se organické estery nahrazují estery organometalickými, např. různě substituovanými silyl- nebo stannylderiváty, nebo organometalloidními, např. substituovanými fosfoniovými estery kyseliny chromové. Ze všech esterů této skupiny mají z praktického hlediska největší význam bis(trifenylsilyl)ester kyseliny chromové a bis(trifenylstannyl)ester kyseliny chromové. Právem lze očekávat podobné katalytické vlastnosti i od alkyldifenylsilylderivátu, jakým je bis(methyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové. Tato sloučenina nebyla dosud v literatuře popsána.

Podle vynálezu je možno syntetizovat tuto sloučeninu konverzí methyldifenylsilylové složky se sloučeninou šestimocného chromu v organických prostředích.

Jako složky methyldifenylsilylové je výhodné použít methyldifenylchlorsilanu nebo methyldifenylsilanolu a jako sloučeniny šestimocného chromu se osvědčují nejlépe chroman stříbrný nebo oxid chromový. Reakce se provádí v organickém prostředí, nejlépe vyhovují benzen, alifatické uhlovodíky C_5 až C_8 , zvláště hexan a chlorované uhlovodíky C_1 až C_4 , zvláště tetrachlormethan, s nimiž je dobře mísitelná methyldifenylsilylová složka, zatím co složka chromová tvoří tuhou fázi. Konverze probíhá za mírných podmínek, tj. laboratorní teploty a atmosférického tlaku, několikahodinovým třepáním s výtěžky přesahujícími 90 % teorie. Produkt se izoluje vakuovým odpařením rozpouštědla.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícími příklady.

Příklad 1

Příprava bis(methyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové z methyldifenylchlorsilanu a chromanu stříbrného.

Sloučenina vzniká reakcí



Směs 10 g methyldifenylchlorsilanu a 8,9 g chromanu stříbrného ve 120 ml benzenu byla bez přístupu světla 10 hodin intenzivně míchána. Reakcí vzniklý oranžový roztok byl filtrací oddělen od zbylých nerozpustných stříbrných solí. Po vakuovém odpaření rozpouštědla se získá 10,6 g oranžového olejovitého produktu (96,5 % teorie), s výtěžkem 92 % lze tuto reakci provést v prostředí chloridu uhličitého.

Příklad 2

Příprava bis(methyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové z methyldifenylsilanolu a oxidu chromového.

Sloučenina vzniká podle rovnice



Směs 8 g methyldifenylsilanolu a 5,6 g oxidu chromového a 5 g bezvodého chloristanu hořečnatého ve 100 ml chloridu uhličitého byla intenzivně míchána v temnu po dobu 4 hodin. Po 12 hodinách stání byla nezreagovaná tuhá fáze odfiltrována a rozpouštědlo za vakua odpařeno. Bylo získáno 8,97 g oranžového olejovitého produktu (94,5 % teorie). S výtěžkem 91 % lze provést tuto reakci v prostředí hexanu.

Preparáty, získané postupy popsanými v předchozích odstavcích, je možno na základě shodných fyzikálně-chemických parametrů považovat za identické.

Vlastnosti bis (methyldifenylsilyl) esteru kyseliny chromové

vzhled a stabilita produktu:

Připravený ester kyseliny chromové je čirý oranžový olej stálý v temnu a při teplotách pod 0 °C. Na světle a delším stáním za laboratorní teploty se rozkládá na polotuhé tmavohnědé produkty.

Měrná hmotnost : 1197 kgm⁻³ (při 20 °C)

Index lomu : $n_D^{20} = 1,6288$

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro C₂₆ H₂₆ Si₂ CrO₄

Obsah prvků %	C	H	Si	Cr
vypočteno	61,15	5,13	10,99	10,18
nalezeno	61,46	5,38	11,25	9,98

Elektronové spektrum.

Podle předpokladů byly v oblasti 700 až 250 nm ve spektru bis (methyldifenylsilyl) esteru kyseliny chromové (hexanový roztok) nalezeny tři absorpční pásy, jejichž charakteristiky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Charakteristiky pásů elektronového spektra CH₃ (C₆H₅)₂ SiO₂ CrO₂

	$\gamma(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon(\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Poznámka
1.pás	27 700	361	5,15.10 ³	
2.pás	34 800	287	6,2 .10 ³	přehyb
3.pás	37 000	270	7,9 .10 ³	skupina blízkých pásů

Polohy pásů i jejich intenzity odpovídají výsledkům, zjištěným u známých trifenyl-, trialkyl-, resp.alkyldifenylsilylesterů kyseliny chromové.

Infračervené spektrum.

V infračerveném spektru esteru byly v oblasti 400 až 4 000 cm⁻¹ nalezeny absorpční pásy, jejichž vlnočty a přiřazení uvádí tabulka III.

Tabulka III

Infračervené spektrum bis (methyldifenylsilyl) esteru kyseliny chromové

abs.pás (cm ⁻¹)	přiřazení	abs.pás (cm ⁻¹)	přiřazení
455 s	X- senz	1386 sh	δ(CH ₃)
490 vs - b	X- senz	1414 sh	δ(CH ₃)
621 w	α(CCC) Ph	1432 s	ν(C-C) Ph
680 sh	X- senz	1487 s	ν(C-C) Ph
702 vs - b	γ(C-C) Ph	1592 m	ν(C-C) Ph
740 vs - b	γ(C-H) Ph		
785 vs - b	ν(Si-O)	2905 w	(C-H) Me
860 vs - b	ν(Si-O)	2920 s	
930 vs - b	ν(Cr-O)	2962 s	
990 vs - b	ν(Cr-O)	3020 s	(C-H) Ph
1030 sh	δ(C-H) Ph	3045 s	
1071 m	β(C-H) Ph	3061 vs	
1129 vs	X- senz	3080 sh	
1157 sh	β(C-H) Ph		
1193 m	β(C-H) Ph		
1233 vw	δ(CH ₃)		
1265 s	β(C-H) Ph		
1310 m	δ(CH ₃)		
1330 m	ν(C-C) Ph		

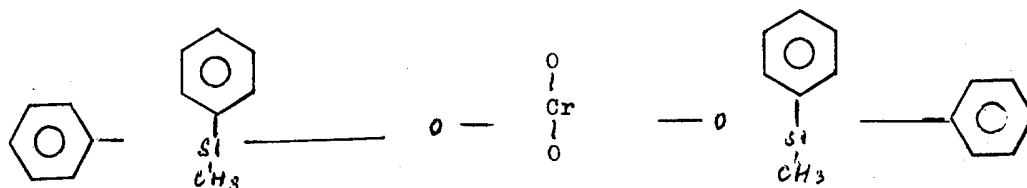
Intenzity pásů

vs - velmi silný
s - silný
m - střední
w - slabý
vw - velmi slabý
sh - přehyb

V infračerveném spektru je možno identifikovat pásy, které náležejí vibračním skupin fenylových, skupiny methylové, dále vibrace vazeb Si-O a vibrace, náležející seskupení CrO₄. Jejich přiřazení vyplynulo z vibrační analýzy a porovnání se spektry CH₃ (C₆H₅)₂ SiCl₃, [(C₆H₅)₃ SiO]₂ CrO₂ a dalších organokovových esterů kyseliny chromové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Bis (methyldifenylsilyl) ester kyseliny chromové trukturálního vzorce



2. Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1, vyznačený tím, že se methyldifenylsilylová složka, výhodně methyldifenylchlorsilan nebo methyldifenylsilanol nechá reagovat se sloučeninou šestimocného chromu, výhodně s oxidem chromovým nebo chromanem stříbrným v prostředí organických rozpouštědel.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako prostředí použijí benzen nebo alifatický uhlovdík C₅ - C₈, výhodně hexan, případně chlorovaný uhlovdík C₁ - C₄, výhodně tetra-chlormetan.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 206 219
Int.Cl.³ C 01 G 37/033

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 206 219 je na začátku popisu nedotisknuta chemická vzorec.

Místo: .. $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Správně: .. $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_2\text{CrO}_2$ a způsobu přípravy této sloučeniny.

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
