



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

210630
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 6/24

(22) Přihlášeno 03 04 80

(21) (PV 2323-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 04 79
(21566 A/79) Itálie

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 06 84

(72)

Autor vynálezu

DOZZI GIOVANNI, MILÁN a CUCINELLA SALVATORE, SAN DONATO
MILANESE (Itálie)

(73)

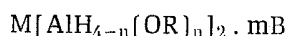
Majitel patentu

ANIC S.p.A., PALERMO (Itálie)

(54) Způsob přípravy alkoxyalanátů kovů alkalických zemin

1

Vynález se týká způsobu přípravy alkoxyalanátů kovů alkalických zemin obecného vzorce



ve kterém znamená

M kov alkalické zeminy,

OR alkoxylovou skupinu odvozenou od primárního, sekundárního nebo terciárního alkoholu, ve kterém R znamená uhlovodíkový zbytek zvolený ze skupiny zahrnující alifatické zbytky obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, cykloalifatické zbytky obsahující 3 až 10 atomů uhlíku, nebo aromatické zbytky obsahující 6 až 10 atomů uhlíku, přičemž uhlovodíkový zbytek R je popřípadě substituován funkčními skupinami zvolenými ze souboru zahrnujícího skupiny obecných vzorců OR', SR', a NR₂', ve kterých R' znamená uhlovodíkovou skupinu obsahující 1 až 10 atomů uhlíku,

n číslo 0,5 až 3,5,

B Lewisovu bázi a

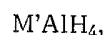
m číslo od 0 do 4.

Uvedené sloučeniny jsou známé sloučeniny, které se dosud připravují reakcí alanátů kovů alkalické zeminy s alkoholem. Tato reakce má nevýhodu v tom, že se vy-

2

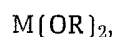
chází z alanátů kovů alkalických zemin, které nejsou vždy dostupné, a obvykle je jejich příprava a čištění zdlouhavá a pracná. Při této reakci se rovněž ztrácejí hydridové atomy vodíku.

Výše uvedené nevýhody nemá způsob přípravy alkoxyalanátů kovů alkalických zemin výše uvedeného obecného vzorce, jehož podstata spočívá v tom, že se spolu nechají reagovat alanát alkalického kovu obecného vzorce



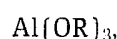
ve kterém

M' znamená alkalický kov, halogenid kovu alkalické zeminy, alkoxid kovu alkalické zeminy obecného vzorce



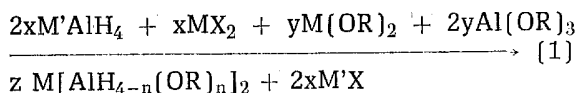
ve kterém

M a OR mají shora uvedený význam, nebo jeho prekursor, a alkoxid hlinitý obecného vzorce



ve kterém má OR shora uvedený význam, nebo jeho prekursor, v přítomnosti Lewi-
sovy báze při teplotě v rozmezí od -40°C
do teploty, která je nižší než teplota roz-
kladu produktu.

Způsob podle vynálezu má výhodu v tom,
že vychází z dostupnějších sloučenin. Lze
ho znázornit následující rovnicí 1:



kde

X znamená atom halogenu,

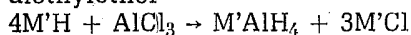
M' znamená alkalický kov a

M, OR a n mají výše uvedený význam,
přičemž platí, že $z = x + y$ a $n = 4y/z$.

Alanátů alkalických kovů lze použít ja-
ko výchozí látky ve stavu, v jakém se
získávají při průmyslové výrobě a v jakém
jsou obchodně dostupné. Jako výchozí lát-
ky jsou alanáty alkalických kovů výhodné,
neboť alanáty kovů alkalických zemin ne-
jsou tak dostupné a vyžadují dlouhou a
pracnou přípravu a čištění.

Alanáty alkalických kovů se mohou při-
pravit přímou syntézou z prvků nebo re-
akcí chloridu hlinitého s hydridem alka-
lického kovu a zejména reakcí chloridu hli-
nitého s hydridem alkalického kovu v die-
thyletheru podle reakce 2,

diethylether



[2]

kde

M' má shora uvedený význam.

Jestliže se při tomto postupu použije na-
příklad hydridu sodného, vysráží se z re-
akční směsi chlorid sodný spolu s natrium-
aluminiumhydridem. Při způsobu podle vy-
nálezu se může směsí $\text{NaAlH}_4\text{—NaCl}$, ve
které jsou složky obsaženy v poměru 1 : 3,
vzniklé při reakci 2, použít pro syntézu po-
dle reakce 1. Je tedy možno se vyhnout izo-
laci natriumaluminiumhydridu v čistém sta-
vu. Je tomu tak proto, že chlorid sodný je
chemicky inertní vůči výchozím, interme-
diárním a konečným produktům reakce a
neovlivňuje výtěžek ani stupeň čistoty ko-
nečných produktů. Reakce rovněž probíhá
dostatečnou rychlostí. Reakce probíhá v
organických etherech a/nebo uhlovodících
jako rozpouštědlech, která jsou inertní vůči
hydridovému vodíku. Reakce je podporo-
vána přítomností Lewisovýchází, zejména
tetrahydrofuranu a alkoxyalanát, který se
získá jako produkt, může obsahovat mole-
kuly použité Lewisovy báze. Lewisova bá-
ze může rovněž tvořit reakční prostředí.

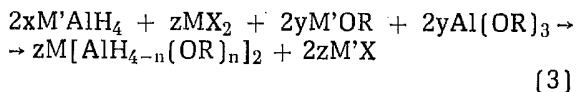
Reakční teplota může ležet v rozmezí od
 -40°C do teploty, která je nižší než tep-
lota rozkladu produktu. Přednost se dává

teplotě od $+20^{\circ}\text{C}$ do teploty varu reakční-
ho rozpouštědla. Přednost se dává též po-
užití přebytku sloučeniny vzorce MX_2 .

Na konci reakce se roztok produktu od-
filtruje od halogenidů kovů a produkt se
izoluje odpařením rozpouštědla, krystaliza-
cí, srážením nebo jinými čistícími metoda-
mi.

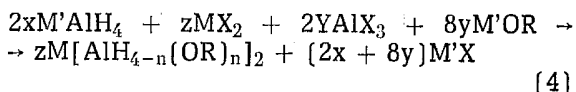
Podle vynálezu je rovněž možné nahra-
dit alkoxyidy kovů alkalických zemin a/ne-
bo hliníku jejich potenciálními prekursory,
například směsí halogenidu tohoto kovu a
alkoxidu alkalického kovu. Při této zámě-
ně nedojde k pozměnění povahy výsledné-
ho alkoxyalanátu kovu alkalických zemin.

Když se například místo alkoxyidu kovu
alkalických zemin použije směsí některého
z jeho halogenidů a alkoxyidu alkalického
kovu, probíhá syntéza alkoxyalanátu kovu
alkalických zemin podle reakce 3,



kde jednotlivé symboly mají shora uvede-
ný význam.

Když se však místo alkoxyidu kovu alka-
lických zemin a alkoxyidu hlinitého současně
použije směsí jejich halogenidů a alko-
xidů alkalických kovů, probíhá syntéza al-
koxyalanátu kovu alkalických zemin podle
reakce 4,



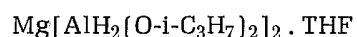
kde jednotlivé symboly mají shora uvede-
ný význam.

Ať již je zvolený typ reakčního činidla
jakýkoliv, je nutno zdůraznit, že reakční
podmínky se podstatně neodlišují od pod-
mínek uvedených v reakci 1.

Reakce se tedy mohou provádět v roz-
pouštědlech, která jsou inertní vůči hydri-
dovému vodíku. K tomuto účelu se jako
rozpouštědel může používat etherů, aroma-
tických a alifatických uhlovodíkových roz-
pouštědel. Teplota může ležet v rozmezí od
 -40°C do teploty, která je nižší než tep-
lota rozkladu produktu. Za účelem urychle-
ní reakce se přednostně pracuje při teplo-
tě od $+20^{\circ}\text{C}$ do teploty varu rozpouštědla
za atmosférického tlaku a za použití pře-
bytku halogenidu kovu alkalických zemin.

Příklad 1

Příprava sloučeniny vzorce



Do 500 ml skleněné baňky, vybavené me-
chanickým míchadlem, zpětným chladičem
a kapací nálevkou, se pod dusíkovou at-
mosférou uvede natriumaluminiumhydrid

(20 mmolů), získaný reakcí hydridu sodného s chloridem hlinitým, ve směsi asi se 60 mmoly chloridu sodného, chlorid hořečnatý (10 mmolů), isopropoxid hořečnatý (10 mmolů) a tetrahydrofuran (80 ml). Látky se přidávají v tom pořadí, v jakém jsou uvedeny.

Suspenze se za míchání zahřívá na teplotu zpětného toku rozpouštědla a pomalu se přidává roztok isopropoxidu hlinitého (20 mmolů) v tetrahydrofuranu (50 ml). Po skončení přidávání se reakční směs dále míchá za varu pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny. Pak se směs přefiltruje a roztok se odpaří za sníženého tlaku do sucha. Olejovitý produkt, který se takto získá, se za vakua vysuší (10 hodin, 0,133 Pa, teplota okolí) a pak se analyzuje.

Analýza: pro $C_{16}H_{40}Al_2MgO_5$

vypočteno:

Al 13,9 %, Mg 6,3 %, H
aktivní
10,4 mekv/g;

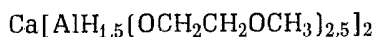
nalezeno:

Al 13,5 %, Mg 6,8 %, H
aktivní
10,5 mekv/g.

Výtěžek je 92 %.

Příklad 2

Příprava sloučeniny vzorce



Do 500 ml skleněné baňky, vybavené magnetickým míchadlem, zpětným chladičem a kapací nálevkou, se pod dusíkovou atmosférou uvede natriumaluminiumhydrid (21 mmolů, ve směsi asi s 63 mmoly chloridu sodného), chlorid vápenatý (52 mmolů) a tetrahydrofuran (80 ml). Látky se přidávají v tom pořadí, v jakém jsou uvedeny. Suspenze se za míchání zahřeje na teplotu zpětného toku rozpouštědla a pak se pomalu přidá roztok alkoxidů vzorců $NaOCH_2CH_2OCH_3$ (35 mmolů) a $Al(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ (35 mmolů) v tetrahydrofuranu (60 ml).

Po skončení přidávání se reakční směs udržuje za míchání na teplotě zpětného toku a zjišťuje se zvyšování poměru Ca/Al v roztoku s časem. Po 5 hodinách je atomový poměr Ca/Al 0,46 a po dalších 2 hodinách 0,49. Pak se reakční směs přefiltruje, roztok se odpaří za sníženého tlaku do sucha a bílá pevná látka, získaná jako zbytek, se vysuší za vakua (10 hodin, 0,133 Pa, teplota okolí) a analyzuje.

Analýza pro $C_{15}H_{38}Al_2CaO_{10}$

vypočteno:

Al 11,4 %, Ca 8,5 %, H
aktivní
6,4 mekv/g;

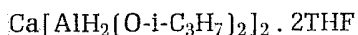
nalezeno:

Al 12,0 %, Ca 8,9 %, H
aktivní
6,7 mekv/g.

Výtěžek je 80 %.

Příklad 3

Příprava látky vzorce



Do 500 ml skleněné baňky, vybavené magnetickým míchadlem, zpětným chladičem a kapací nálevkou, se pod dusíkovou atmosférou uvede natriumaluminiumhydrid (35 mmolů, ve směsi asi se 105 mmoly chloridu sodného) v suspenzi v tetrahydrofuranu (60 ml) a chlorid vápenatý (40 mmolů). Látky se přidávají v tom pořadí, v jakém jsou uvedeny. Suspenze se za míchání zahřeje na teplotu zpětného toku rozpouštědla a pak se pomalu přidá roztok alkoxidů vzorců $Al(O-i-C_3H_7)_3$ (35 mmolů) a $NaO-i-C_3H_7$ (35 mmolů) v tetrahydrofuranu (100 ml). Po skončení přidávání se reakční směs udržuje za míchání na teplotě zpětného toku a zjišťuje se zvyšování poměru Ca/Al v roztoku s časem. Po 5 hodinách je atomový poměr Ca/Al 0,35 a po dalších 3 hodinách 0,4. Za nezměněných reakčních podmínek se přidá další dávka chloridu vápenatého (5 mmolů) a po 30 minutách je poměr Ca/Al v roztoku 0,51. Pak se reakční směs přefiltruje, roztok se odpaří za sníženého tlaku do sucha a bílá pevná látka, získaná jako zbytek, se vysuší za vakua (10 hodin, 0,133 Pa, teplota okolí) a analyzuje.

Analýza pro $C_{20}H_{48}Al_2CaO_6$

vypočteno:

Al 11,3 %, Ca 8,4 %, H
aktivní
: 8,4 mekv/g;

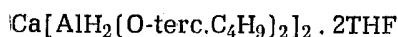
nalezeno:

Al 11,6 %, Ca 8,7 %, H
aktivní
: 9,0 mekv/g.

Výtěžek je 88 %.

Příklad 4

Příprava sloučeniny vzorce



Do 500 ml skleněné baňky, vybavené magnetickým míchadlem, zpětným chladičem a kapací nálevkou, se pod dusíkovou atmosférou uvede natriumaluminiumhydrid (20 mmolů, ve směsi asi s 60 mmoly chloridu sodného), chlorid vápenatý (20 mmolů), terc.butoxid sodný (20 mmolů), toluen (70 ml) a tetrahydrofuran (10 ml). Látky se přidávají v tom pořadí, v jakém jsou uvedeny.

Suspenze se za míchání zahřívá na teplotu zpětného toku rozpouštědla a pomalu se přidává roztok terc.butoxidu hlinitého (20 mmolů) v toluenu (50 ml). Po skončení přidávání se reakční směs dále míchá při 80 °C a zjišťuje se zvyšování poměru Ca/Al v roztoku s časem. Po 4 hodinách je atomový poměr Ca/Al 0,37 a po dalších 3 hodinách 0,47. Odpovídající atomový poměr H aktivní /Al je 1,96.

Pak se reakční směs přefiltruje, roztok se odpaří za sníženého tlaku do sucha a pevná látka, získaná jako zbytek, se vysuší za vakua (10 hodin, 0,133 Pa, teplota okolo) a analyzuje.

Analýza pro $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Al}_2\text{CaO}_6$

vypočteno:

Al 10,1 %, Ca 7,5 %, H
aktivní
: 7,5 mekv/g;

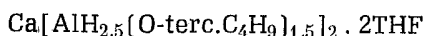
nalezeno:

Al 10,4 %, Ca 7,3 %, H
aktivní
: 7,5 mekv/g.

Výtěžek je 40 %.

Příklad 5

Příprava sloučeniny vzorce



Do 500 ml skleněné baňky, vybavené magnetickým míchadlem, zpětným chladičem a kapací nálevkou, se pod dusíkovou atmosférou uvede natriumaluminiumhydrid (25 mmolů, ve směsi asi s 75 mmoly chloridu sodného) v suspenzi v tetrahydrofuranu (80 ml), chlorid vápenatý (40 mmolů) a terc.butoxid sodný (15 mmolů). Látky se přidávají v tom pořadí, v jakém jsou uvedeny. K suspenzi se za míchání při teplotě okolí (asi 25 °C) přidá roztok terc.butoxidu hlinitého (15 mmolů) v tetrahydrofuranu (50 ml). Po dokončení přidávání se reakční směs míchá 3 hodiny při tep-

lotě okolí a pak se nechá 18 hodin stát. Atomový poměr Ca/Al v roztoku je 0,4. Roztok se znovu míchá další 3 hodiny při teplotě okolí. Pak je atomový poměr Ca/Al v roztoku 0,48.

Pak se reakční směs přefiltruje, roztok se odpaří za sníženého tlaku do sucha a bílá pevná látka, získaná jako zbytek, se vysuší za vakua (10 hodin, 0,133 Pa, teplota okolí) a analyzuje.

Analýza pro $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Al}_2\text{CaO}_5$

vypočteno:

Al 11,7 %, Ca 8,7 %, H
aktivní
: 10,9 mekv/g;

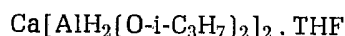
nalezeno:

Al 11,7 %, Ca 8,4 %, H
aktivní
: 11,1 mekv/g.

Výtěžek je 82 %.

Příklad 6

Příprava sloučeniny vzorce



Do 500 ml skleněné baňky, vybavené magnetickým míchadlem, zpětným chladičem a kapací nálevkou, se pod dusíkovou atmosférou uvede natriumaluminiumhydrid (11,9 mmolů, ve směsi asi s 36 mmoly chloridu sodného), isopropoxid sodný (47,5 mmolů), chlorid vápenatý (17,8 mmolů) a tetrahydrofuran (65 ml). Látky se přidávají v tom pořadí, v jakém jsou uvedeny. K suspenzi se za míchání při teplotě okolí (asi 25 °C) přidá roztok chloridu hlinitého (11,9 mmolů) v tetrahydrofuranu (30 ml). Po přidání roztoku se reakční směs míchá 1 hodinu při teplotě okolí. Atomový poměr Ca/Al v roztoku dosáhne hodnoty 0,28. Reakční směs se za míchání vaří 30 minut pod zpětným chladičem. Po této době je poměr Ca/Al 0,48.

Pak se reakční směs přefiltruje, roztok se odpaří za sníženého tlaku do sucha a bílá pevná látka, získaná jako zbytek, se vysuší za vakua (20 hodin, 0,133 Pa, teplota okolí) a analyzuje.

Analýza pro $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Al}_2\text{CaO}_6$

vypočteno:

Al 11,3 %, Ca 8,4 %, H
aktivní
: 8,4 mekv/g;

nalezeno:

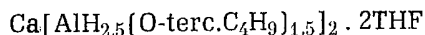
Al 12,4 %, Ca 8,8 %, H

aktivní
: 8,4 mekv/g.

Výtěžek je 85 %.

Příklad 7

Příprava sloučeniny vzorce



Do 500 ml skleněné baňky, vybavené magnetickým míchadlem, zpětným chladičem a kapací nálevkou, se pod dusíkovou atmosférou uvede natriumaluminiumhydrid (25 mmolů, ve směsi asi s 75 mmoly chloridu sodného) v suspenzi v tetrahydrofuranu (120 ml), chlorid vápenatý (30 mmolů) a terc.butoxid sodný (60 mmolů). Suspenze se za míchání zahřeje na teplotu zpětného toku rozpouštědla a pak se pomalu přidá roztok chloridu hlinitého (15 mmolů) v tetrahydrofuranu (25 ml). Po skončení přidávání se reakční směs udržuje za míchání na teplotě zpětného toku a zjišťuje se zvyšování poměru Ca/Al v roz-

toku s časem. Po 4 hodinách je atomový poměr Ca/Al 0,3 a po dalších 8 hodinách 0,39. Za stejných reakčních podmínek se přidá další přebytek chloridu vápenatého (6,5 mmolů) a po 6 hodinách se reakční směs přefiltruje. Roztok se odpaří do sucha za sníženého tlaku a pevný produkt, získaný jako zbytek, se za vakua vysuší (10 hodin, 0,133 Pa, teplota okolí) a analyzuje.

Analýza pro $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Al}_2\text{CaO}_5$

vypočteno:

Al 11,7 %, Ca 8,7 %, H
aktivní

: 10,9 mekv/g;

nalezeno:

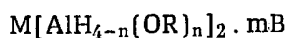
Al 10,8 %, Ca 8,6 %, H
aktivní

: 10,1 mekv/g.

Výtěžek je 90 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy alkoxyalanátů kovů alkalických zemin obecného vzorce



ve kterém znamená

M kov alkalické zeminy,
OR alkoxylovou skupinu odvozenou od primárního, sekundárního nebo terciárního alkoholu, ve které R znamená uhlovodíkový zbytek zvolený ze skupiny zahrnující alifatické zbytky obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, cykloalifatické zbytky obsahující 3 až 10 atomů uhlíku nebo aromatické zbytky obsahující 6 až 10 atomů uhlíku, přičemž uhlovodíkový zbytek R je popřípadě substituován funkčními skupinami zvolenými ze souboru zahrnujícího skupiny obecného vzorce OR', SR' a NR₂', ve kterých R' znamená uhlovodíkovou skupinu obsahující 1 až 10 atomů uhlíku,

n číslo od 0,5 do 3,5,

B Lewisovu bázi a

m číslo od 0 do 4, vyznačující se tím, že se spolu nechají reagovat alanát alkalického kovu obecného vzorce



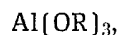
ve kterém

M' znamená alkalický kov, halogenid kovu alkalické zeminy, alkoxid kovu alkalické zeminy obecného vzorce



ve kterém

M a OR mají shora uvedený význam, nebo jeho prekursor, a alkoxid hlinitý obecného vzorce



ve kterém má OR shora uvedený význam, nebo jeho prekursor, v přítomnosti Lewisovy báze při teplotě v rozmezí od -40 °C do teploty, která je nižší než teplota rozkladu produktu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla zvoleného ze skupiny zahrnující ethery a/nebo uhlovodíky.