SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 12.11.1998

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 60/065 993

(32) Dátum priority: 14.11.1997

(33) Krajina priority: US

(40) Dátum zverejnenia: 09.10.2000

(86) Číslo PCT: PCT/US98/24180, 12.11.1998

(21) Číslo dokumentu:

675-2000

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:

C 07D 301/12
C 07B 31/00
B 01J 31/02
B 01J 29/04

(71) Prihlasovateľ: DUPONT PHARMACEUTICALS COMPANY, Wilmington, DE, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Singh Prahlad R., Arlington, MA, US;
Tercho Gerald P., Lexington, MA, US;
Wentz Jack N. Jr., Nashua, NH, US;
Olewine Keith R., Merrimack, NH, US;

(74) Zástupca: Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob selektívnej oxidácie organických zlúčenín**

(57) Anotácia:
Vynález sa týka spôsobu selektívnej oxidácie organických zlúčenín. Na oxidáciu oxidovateľného substrátu v prítomnosti silikou modifikovaného katalyzátora obsahujúceho oxid titaničitý a oxid kremičitý sa používa peroxid vodíka. Vynález sa týka aj spôsobu prípravy katalyzátora, na ktorého prípravu sa použije kopolymér dietoxysilánu a etyltitanátu.

PV 675-2000

01-862-00-Če

Spôsob selektívnej oxidácie organických zlúčenín

Oblasť techniky

Vynález sa všeobecne týka spôsobu oxidácie organických zlúčenín. Vynález sa týka najmä spôsobu použitia peroxidu vodíka pri oxidácii oxidovateľného organického substrátu v prítomnosti silikou modifikovaného katalyzátora obsahujúceho oxid titaničitý a oxid kremičitý a prípravy katalyzátora, pri ktorej sa používa kopolymér dietoxysilánu a etyltitanátu.

Doterajší stav techniky

Katalytické oxidačné spôsoby sú dôležitou cestou na prípravu celého radu komerčných chemikálií. Doterajší stav techniky napríklad opisuje celý rad komerčných spôsobov epoxidácie olefínov. Jeden z týchto spôsobov zahŕňa reakciu organického hydroperoxidu s olefínom v prítomnosti katalytického množstva určitých rozpustných zlúčenín prechodného kovu (napríklad naftenátov molybdénu, wolfrámu alebo vanádu). Medzi nedostatky tohto spôsobu možno zaradiť súčasnú výrobu alkoholu z hydroperoxidu, izoláciu katalyzátora na báze zlúčeniny rozpustného kovu a citlivosť reakcie na vodu.

Taktiež sa vyvinuli heterogénne katalyzátory, ktoré riešia niektoré vyššie uvedené problémy. Patent US 3,923,843 nárokuje spôsob epoxidácie olefínovo nenasýtenej zlúčeniny, ktorý zahŕňa privedenie zlúčeniny v kvapalnej fáze do reakcie s organickým hydroperoxidom v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho anorganickú zlúčeniny kremíka v chemickej kom-

binácii s oxidom alebo hydroxidom titánu. Katalyzátor sa pred použitím ošetrí organickým silylačným činidlom. Príklady ukazujú, že pri porovnaní neošetreného katalyzátora so silylovanou formou sa zvýši epoxidová selektivita približne z 3 % na približne 15 %. Aktivita obidvoch typov katalyzátora je približne rovnaká.

Peroxid vodíka sa často používa ako oxidačné činidlo pri príprave organických chemikálií. Použitím peroxidu vodíka možno oxidovať široké spektrum organických zlúčenín, napríklad olefíny oxidovať na epoxidy (oxirány).

Literatúra uvádza ako oxidačné činidlá celý rad silikátov titánu. Katalytickú oxidáciu alkánov a alkénov silikátmi titánu opísal napríklad C. B. Khouw a kol. v „Studies on the Catalytic Oxidation of Alkanes and Alkenes by Titanium Silikates", Journal of Catalysis 149, 195-205 (1994). Tieto katalyzátory sa používajú pri selektívnej oxidácii n-oktánu, pri ktorej sa ako oxidačné činidlá používajú organické hydroperoxidy, a táto oxidácia sa uskutočňuje pri teplotách nižších ako 100 °C. Zdá sa, že neprítomnosť vody je pre katalytickú aktivitu kritická.

Z vyššie uvedeného vyplýva, že je potrebné vyvinúť spôsob, ktorý by mohol používať namiesto organických hydroperoxidov vodný roztok peroxidu vodíka a získať tak bezpečnejší aj účinnejší spôsob oxidácie organických zlúčenín. Predložený vynález túto potrebu uspokojuje a prekonáva určité nedostatky, ktoré vykazuje dostatočný stav techniky. Ďalšie ciele a výhody sa stanú odborníkom v danom odbore zrejmejšími po preštudovaní nasledovného podrobného opisu vynálezu.

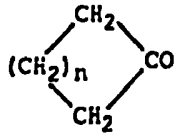
Podstata vynálezu

Vynález poskytuje spôsob oxidácie organických zlúčenín, ktorý zahŕňa oxid kremičitý a oxid aspoň jedného kovu aktivujúceho peroxid vodíka, pričom tento katalyzátor je ošetrený silylačným činidlom a aktivita ošetreného katalyzátora je aspoň dvakrát vyššia ako aktivita neošetreného katalyzátora.

Pri spôsobe podľa vynálezu sa organická zlúčenina výhodne zvolí zo skupiny pozostávajúcej z:

(a) cyklických olefínov a olefínov všeobecného vzorca $R^1R^2C=CR^3R^4$,

v ktorom R^1, R^2, R^3 a R^4 každý nezávisle znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 16 atómami uhlíka, alkylarylovú skupinu so 7 až 16 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu so 6 až 10 atómami uhlíka alebo alkylcykloalkylovú skupinu so 7 až 16 atómami uhlíka, pričom uvedený olefín môže prípadne obsahovať atómy halogénu (t.j. chlóru, brómu, fluóru a jódu);

b) cyklických ketónov všeobecného vzorca 

,

v ktorom n znamená celé číslo od 2 do 9;

c) zlúčenín všeobecného vzorca $C_6H_5R^5$, v ktorom R^5 znamená atóm vodíka, hydroxylovú skupinu; nasýtený alebo nenasýtený uhľovodíkový radikál s priamym reťazcom s 1 až 3 atómami uhlíka, $-CO_2H$; kyanoskupinu; skupinu $-COC_m$, v ktorej m znamená celé číslo od 1 do 6; skupinu $-OC_m$, v ktorej m

znamená celé číslo od 1 do 6; alebo skupinu NR^6R^7, v ktorej R^6 a R^7 znamená každý nezávisle atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 3 atómami uhlíka;

d) alicyklických uhľovodíkov všeobecného vzorca $R^8R^9CH_2$, v ktorom R^8 a R^9 spoločne tvoria vetvu $(-CH_2-)_p$, v ktorej p znamená celé číslo od 4 do 11;

e) alifatickými uhľovodíkmi všeobecného vzorca C_qH_{2q+2}, v ktorom q znamená celé číslo od 1 do 20; a

f) alkoholmi všeobecného vzorca $R^{10}R^{11}CHOH$, v ktorom R^{10} a R^{11} každý nezávisle znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 16 atómami uhlíka, alkylarylovú skupinu so 7 až 16 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu so 6 až 10 atómami uhlíka; cykloalkylovú skupinu, v ktorej R^{10} a R^{11} spoločne tvoria spojnicu obsahujúcu 4 až 11 metylénových skupín; alebo alkylcykloalkylovú skupinu so 7 až 16 atómami uhlíka.

Vynález poskytuje aj spôsob prípravy katalyzátora na báze molekulových sít, ktorý zahŕňa syntetizáciu katalyzátora obsahujúceho oxidy kremíka a titánu privedením katalyzátora do kontaktu s kopolymérom dietoxysilánu a etyltitanátu za vzniku katalyzátora na báze molekulových sít.

Kovy, ktoré aktivujú peroxid vodíka, zahŕňajú napríklad striebro, kobalt, cér, mangán, železo, meď, molybdén, wolfrám, vanád, titán, chróm a ich zmesi. Metalosilikáty obsahujúce vyššie uvedené kovy možno pripraviť spôsobom, ktorý opísal R. Neumann a kol. v „Metal Oxide (TiO_2, MoO_3, WO_3) Substituted Silicate Xerogels as Catalysts fo the Oxidation of Hydrocarbons with Hydrogen Peroxide", Jornal of Catalysis, 166, str. 206 až 217 (1997).

V súčasnosti je výhodným kovom štvorstenovo (tetraédricky) koordinovaný titán. Metalosilikáty, ktoré môžu obsahovať štvorstenovo koordinovaný titán zahŕňajú nasledovné štruktúry molekulových sít: silikalit-1 (TS-1), silikalit-2 (TS-2), zeolit-beta, kremíkové analógy ZSM-48 a MCM-41 (viď R. Murugavel a H. W. Roesky, „Titanosilicalites: Recent Developments in Synthesis and Use as Oxidation Catalysts", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36, č. 5, str. 477 až 479 (1997), kde možno nájsť diskusiu týkajúcu sa silikátov titánu, ich syntézy a použitia ako oxidačných katalyzátorov).

V jednom uskutočnení sa ako katalyzátor používa kryštalický kremičitan titaničitý. Príprava pórovitého kryštalického kremičitanu titaničitého (TS-1), ktorému zodpovedá všeobecný vzorec $xTiO_2(1-x)SiO_2$, v ktorom sa x pohybuje v rozmedzí 0,0005 až 0,04, je opísaný v patente US 4,410,501, ktorý sa tu uvádza formou odkazu. TS-1 je známy ako katalyzátor celého radu reakcií. Medzi tieto reakcie možno zahrnúť selektívne oxidácie, aromatické hydroxylácie, oxidácie alkánov a epoxidácie alkénov. Oxidačné reakcie sa uskutočňujú použitím zriedeného (40% alebo menej) vodného roztoku peroxidu vodíka. Reakcia sa spravidla uskutočňuje pri teplote 100 °C alebo nižšej a pri atmosferickom tlaku.

Niektoré príklady katalyzátorov na báze molekulových sít pripravených spôsobom podľa vynálezu zahŕňajú materiály, ktoré majú štruktúru typu MFI, MEL, M41S, MOR a BEA. Materiály, ktoré majú štruktúru M41S, sa opisujú v A. Corma, Chem. Rev., 97, 2373 až 2419 (1997), najmä na strane 2386. Ďalšie štruktúry molekulových sít sa opisujú vo W. M. Meier a kol., „Atlas of Zeolite Structure Types".4.ed., publikované v Zeolites, 17, č. 1/2 (1996).

Vo vyššie uvedených oxidačných rekciách možno ako katalyzátor použiť amorfnú zrazeninu tvorenú oxidom titaničitým a oxidom kremičitým, v ktorej je hmotnostný pomer oxidu titaničitého k oxidu kremičitému v rozmedzí od 0,0005:1 do 0,5:1. Tento materiál je bežne dostupný alebo sa môže pripraviť spôsobom, ktorý opísal D. C. M. Dutoit a kol. v „Titania-Silica Mixed Oxides", Journal of Catalysis, 164, sr. 433 až 439 (1996).

Podľa vynálezu sa aktivity modifikovaného katalyzátora zvýšili potiahnutím katalyzátora silylačným činidlom. Konkrétne možno potiahnutie oxidačného katalyzátora s cieľom zvýšenia aktivity tohto katalyzátora realizovať rôznymi technikami. Vzorka katalyzátora sa môže napríklad vystaviť okolitej atmosfére a na dve hodiny ponoriť do tetraetylortokremičitanu (TEOS). Potom sa vzorka prefiltruje a cez noc suší pri izbovej teplote (vzorka sa následne zohrieva 3 hodiny pri 550 °C v prúde dusíka). Predbežné ošetrenie možno uskutočňovať použitím aspoň jednej zlúčeniny, ktorá obsahuje aspoň jeden prvok zvolený z kremíka, hliníka, bóru a fosforu a ktorá sa nanesie v podstate na vonkajšie povrchy oxidačného katalyzátora v množstve aspoň 0,05 % hmotn. prvku.

Výhodnými činidlami na potiahnutie používanými na silyláciu sú v súčasnosti kremíkové zlúčeniny. Ďalšími vhodnými silylačnými činidlami (okrem TEOS) sú napríklad organosilány, organosilylamíny a organosilazány. Príklady vhodných silánov zahŕňajú chlórtrimetylsilán ($(CH_3)_3SiCl$), dichlórdimetylsilán ($(CH_3)_2SiCl_2$), brómchlórdimetylsilán ($(CH_3)_2SiBrCl$), chlórtrietylsilán ($(C_2H_5)_3SiCl$) a chlórdimetylfenylsilán ($(CH_3)_2Si(C_6H_5)Cl$). Príklady vhodných silazánov zahŕňajú 1,2-dietyldisilazán ($C_2H_5SiH_2NH-SiH_2C_2H_5$), 1,1,2,2-tetrametyldisilazán ($(CH_3)_2SiHNHSiH(CH_3)_2$), 1,1,12,2,2-hexametyldisilazán

$((CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3)$, 1,1,2,2-tetraetyldisilazán $(C_2H_5)_2SiHNHSiH(C_2H_5)_2)$ a 1,2-diizopropyldisilazán $((CH_3)_2CHSiH_2NHSiH_2CH(CH_3)_2)$.

Výhodné silylačné činidlá zahŕňajú silazány a N,O-bis-(trimetylsilyl)trifluóracetamid $(CF_3C(OSi(CH_3)_3=NSi(CH_3)_3)$. Tieto dve činidlá pri použití na rozdiel od organosilánov negenerujú korozívne halogenovodíky.

Silylácia oxidačného katalyzátora sa môže uskutočňovať rôznymi spôsobmi. Častice katalyzátora sa môžu napríklad pri teplotách v rozmedzí od izbovej teploty do 450 °C zmiešať s kvapalným silylačným činidlom. Alternatívne možno častice katalyzátora zohriať na teplotu 100 °C až 450 °C a následne uviesť do styku s prúdom horúcich pár silylačného činidla. Silyláciu možno uskutočňovať vsádzkovým, polokontinuálnym alebo kontinuálnym spôsobom.

Čas potrebný na to, aby silylačné činidlo zreagovalo s povrchom katalyzátora, závisí od použitej teploty a použitého činidla. Nízke teploty vyžadujú dlhší reakčný čas. Vhodným reakčným časom je spravidla približne 0,1 až 48 hodín.

Aj keď množstvo použitého silylačného činidla nie je nijako obmedzené, z praktických dôvodov je vhodné, ak je v rozmedzí od 1 % hmotn. do 100 % hmotn. vzhľadom na celkovú hmotnosť katalytickej kompozície. Silylačné činidlo možno na katalyzátor aplikovať buď v jednom alebo v sérii ošetrení.

Spôsobom podľa vynálezu možno oxidovať celý rad organických zlúčenín. V súčasnosti sú výhodnými organickými zlúčeninami zlúčeniny, ktorých zoznam možno nájsť v odseku nazvanom „Podstata vynálezu".

Olefínmi použitými v rámci spôsobu podľa vynálezu môžu byť ľubovoľné organické zlúčeniny, ktoré majú aspoň jednu

etylénovo nenasýtenú funkčnú skupinu (t.j. dvojitú väzbu uhlík-uhlík). Tieto olefíny môžu byť cyklické, rozvetvené alebo s priamym reťazcom. Olefín sa uvedie do reakcie s peroxidom vodíka za vzniku epoxidu (oxiránu). Olefín môže obsahovať arylovú skupinu, napríklad fenylovú skupinu. Výhodne je olefínom alifatická zlúčenina obsahujúca 2 až 20 atómov uhlíka. Násobné dvojité väzby môžu byť prítomné v olefíne, napríklad diénoch, triénoch a ďalších polynenasýtených substrátoch. Dvojitá väzba môže byť v koncovej alebo vnútornej polohe olefínu alebo môže tvoriť časť cyklickej štruktúry, ako v prípade cyklohexénu. Ďalšie neobmedzujúce príklady vhodných organických zlúčenín zahŕňajú nenasýtené mastné kyseliny alebo estery a oligomérne alebo polymérne nenasýtené zlúčeniny, napríklad polybutadién.

Olefín môže prípadne obsahovať funkčné skupiny, napríklad halogenid, karboxylovú skupinu, éter, hydroxyskupinu, tioskupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu, ketoskupinu, acylovú skupinu, esterovú skupinu, aminoskupinu a anhydrid.

Výhodné olefíny zahŕňajú etylén, propylén, butény, butadién, pentény, izoprén a hexény.

Zmesi olefínov možno epoxidovať a výsledné zmesi epoxidov možno použiť v zmiešanej forme alebo rozdeliť na jednotlivé epoxidy.

Pre spôsob podľa vynálezu sú obzvlášť výhodné olefíny všeobecného vzorca $R^1R^2C=CR^3R^4$, v ktorom R^1, R^2, R^3 a R^4 sa každý nezávisle zvolí zo skupiny pozostávajúcej z atómu vodíka a nerozvetvených nasýtených alebo nenasýtených uhľovodíkových radikálov s 1 až 12 atómami uhlíka.

Cyklické ketóny použiteľné v rámci spôsobu podľa vynálezu zahŕňajú cyklopentanón a cyklohexanón. Cyklický ketón

sa uvedie do reakcie s in situ generovaným peroxidom vodíka za vzniku laktónov. Cyklopentanón sa napríklad premení na valerolaktón a cyklohexanón sa premení na kaprolaktón. V prítomnosti amoniaku sa cyklohexanón taktiež premení na cyklohexanónoxím.

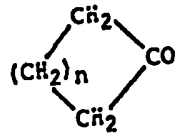
Zlúčeniny všeobecného vzorca $C_6H_5R^5$, v ktorých sa R^5 zvolí zo skupiny definovanej v odseku nazvanom „Podstata vynálezu", sa uvedú do reakcie s peroxidom vodíka za vzniku fenolov. Napríklad fenol samotný možno premeniť na hydrochinón a toluén sa premení na katechol.

Alicyklické uhľovodíky použiteľné v rámci spôsobu podľa vynálezu všeobecného vzorca $R^8R^9CH_2$, v ktorom R^8 a R^9 spoločne tvoria spojnicu zvolenú zo skupiny tvorenej skupinou $(-CH_2-)_p$, kde p znamená celé číslo od 4 do 11, zahŕňajú cyklohexán a cyklododekán. Alicyklické uhľovodíky všeobecného vzorca $R^8R^9CH_2$ sa uvedú do reakcie s peroxidom vodíka za vzniku ketónov a alkoholov. Cyklohexán sa napríklad premení na zmes cyklohexanolu a cyklohexanónu a cyklododekanón sa premení na zmes cyklododekanolu a cyklododekanónu.

Alifatické uhľovodíky všeobecného vzorca C_qH_{2q+2}, v ktorom q znamená celé číslo od 1 do 20, použiteľné v rámci spôsobu podľa vynálezu zahŕňajú hexán a heptán. Alifatické uhľovodíky všeobecného vzorca C_qH_{2q+2} sa uvedú do reakcie s peroxidom vodíka za vzniku alkoholov a ketónov.

Alkoholy všeobecného vzorca $R^{10}R^{11}CHOH$, v ktorom má R^{10} a R^{11} vyššie uvedený význam, zahŕňajú 2-butanol, cyklohexanol a cyklododekanol. Tieto alkoholy sa oxidujú na 2-butanón, cyklohexanón, resp. cyklododekanón.

V ďalšom výhodnom uskutočnení vynálezu možno oxímy pripraviť

uvedením cyklických ketónov všeobecného vzorca 

v ktorom n znamená celé číslo od 2 do 9, do reakcie s peroxidom vodíka amoniakom v kvapalnej fáze v prítomnosti katalyzátorov podľa vynálezu a následnou izoláciou oxímového produktu.

Reakciu možno taktiež uskutočňovať v organických rozpúšťadlách. Výhodnými organickými rozpúšťadlami sú napríklad uhľovodíky, napríklad hexán, benzén, metylénchlorid, acetonitril, nižšie alifatické uhľovodíky, ketóny a dioxán, dimetylformamid a dimetylsulfoxid a ich zmesi. Výhodne sa použijú rozpúšťadlá, v ktorých sú reakčné produkty a substrát vysoko rozpustné.

Reakcia sa spravidla uskutočňuje pri teplotách približne 0 °C až 200 °C, výhodne približne 25 °C až 150 °C. Reakčný tlak je spravidla 101 kPa až 10,1 MPa.

Oxidačné produkty sa izolujú zo zmesi produktov bežnými technikami, napríklad frakčnou destiláciou, extrakciou a kryštalizáciou.

Nasledovné konkrétne príklady uskutočnenia vynálezu, ktoré majú slúžiť na hlbšie porozumenie vynálezu, majú len ilustratívny charaker a nijako neobmedzujú rozsah vynálezu, ktorý je jednoznačne vymedzený priloženými patentovými nárokmi.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príprava katalyzátora A

Zmiešal sa titaniumizopropoxid (28,4 g) a izopropylalkohol (IPA, 30 ml) a pridal sa acetylacetón (10,01 g) v IPA (10 ml). Výsledný roztok sa varil jednu hodinu pod spätným chladičom a následne ochladil. IPA sa odstránil za vákua a výsledná tuhá látka sa rozpustila v IPA, ktorý sa doplnil na celkový objem 100 ml. Roztokom bol 1M roztok titánu.

Časť vyššie pripraveného roztoku (25,0 ml) sa zmiešala s tetrametylortosilikátom (TMOS, 45,66 ml) a IPA (44 ml). K získanému roztoku sa po kvapkách a za stáleho miešania pridal roztok koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (HCl (2,4 ml), vody (29,2 g) a IPA (30 ml). Táto zmes sa miešala päť minút pri izbovej, potom sa pridal ďalší diel IPA (168 ml). Gélová zmes sa nechala 64 hodín za stáleho miešania starnúť pri izbovej teplote a mierne zahustila.

Sól-gél sa päť hodín extrahoval nadkritickým CO_2 pri 40 °C a 24,2 MPa. Výsledný našuchorený žltý prášok sa žíhal 1 hodinu pri 400 °C v dusíku a následne 5 hodín pri 600 °C na vzduchu.

Röntgenovou štruktúrnou analýzou sa zistilo, že katalyzátor má amorfnú šruktúru.

Príprava katalyzátora A2

Na prípravu tohto katalyzátora sa použil spôsob prípravy katalyzátora A s tou výnimkou, že sa gélová zmes nechala starnúť 90 hodín.

Príprava katalyzátora B

Ku katalyzátoru A (0,508 g) sa pridala zmes N,O-bis-(trimetylsilyl)trifluóracetamidu (t.j. $CF_3C(OSi(CH_3)_3=N-Si(CH_3)_3$, čiže BSTFA; 1,0 g) a toluén (7,96 g). Zmes sa dve hodiny miešala pri izbovej teplote, prefiltrovala, tuhé látky sa premyli toluénom a vysušili na vzduchu.

Príprava katalyzátora B2

Ku katalyzátoru A (1,02 g) sa pridala zmes 1,05 g BSTFA (1,05 g) a toluén (7,87 g). Suspenzná zmes sa miešala dve hodiny pri izbovej teplote, prefiltrovala, tuhá látka sa premyla toluénom a vysušila na vzduchu.

Príprava katalyzátora C

Pripravila sa homogénna suspenzia 50% vodného roztoku hydroxidu sodného (9,066 g), dymivého oxidu kremičitého (20 g) a vody (98 g). Suspenzia sa miešala pol hodiny. Pridal sa roztok dodecyltrimetylamóniumbromidu (51,39 g) vo vode (74,5 g) a zmes sa jednu hodinu miešala. Produktom bol priesvitný gél. Gél sa digeroval 5 dní pri 100 °C v teflónovej fľaši. Materiál sa žíhal na vzduchu za nasledovných podmienok: 5 °C/min na 250 °C; 2 °C/min na 550 °C; 4 hodiny sa udržiaval pri tejto teplote; a následne sa ochladil.

Výsledná tuhá láka má röntgenový vzor molekulových sít MCM-41.

Žíhaný vysušený MCM-41 (3,5 g) sa ošetril 0,427 g roztoku TYZOR GBA (organický titanát) v toluéne (75 ml). Za miešania sa ošetrená MCM-41 toluénová suspenzia varila cez noc pod spätným chladičom, následne ochladila, prefiltrovala a premyla toluénom. Vysušený materiál sa žíhal za nasledov-

ných podmienok: 5 °C/min na 550 °C, 4 hodiny sa udržiava pri tejto teplote a následne sa ochladí.

Röntgenová difrakčná analýza (XRD) ani UV/viditeľné spektrálne analýzy neodhalili žiadny výskyt anatasu alebo iných fáz TiO_2.

Príprava katalyzátora D

Ku katalyzátoru C (0,482 g) sa pridala zmes BSTFA (1,08 g) a toluénu (8,97 g). Suspenzná zmes sa miešala dve hodiny pri izbovej teplote, prefiltrovala a tuhé látky sa premyli toluénom a vysušili na vzduchu.

Príprava katalyzátora E

Pripravil sa roztok hexadecyltrimetylamóniumbromidu (6,44 g), 25% vodný roztok tetrametylamóniumhydroxidu (26,98 g) a vody (324,2 g). V priebehu pätnástich minút sa po kvapkách pridal Gelest PSITI-019 (kopolymér dietoxysilánu a etyltitanátu; 20,0 g). Zmes sa štyri dni miešala pri izbovej teplote. Prefiltrovaný, premytý a vysušený materiál vykazoval pri röntgenovej detekcii mezopórovitý materiál a nedetegovali sa žiadne fázy TiO_2.

Žíhanie sa uskutočňovalo za nasledovných podmienok: °1 C/min na 550 °C, 4 hodiny sa udržiaval pri tejto teplote a následne sa ochladil.

Príprava katalyzátora F

Ku katalyzátoru E (0,527 g) sa pridala zmes BSTFA (1,04 g) a toluénu (8,94 g). Zmes sa miešala dve hodiny pri izbo-

vej teplote, prefiltrovala a tuhá látka sa premyla toluénom a vysušila na vzduchu.

Príprava katalyzátora G

K titanosilikalitu (0,123 g, pripravenému spôsobom, ktorý je podobný spôsobu opísanému v patente US 4,410,501 a ktorý má hmotnostný pomer Ti:SiO_2 1,9 %) sa pridal BSTFA (0,486 g) v toluéne (3,96 g). Po dvojhodinovom miešaní pri izbovej teplote sa tuhá látka prefiltrovala, premyla toluénom a vysušila na vzduchu.

Príklad 1
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru B (50 mg) sa pridal 3% vodný roztok peroxidu vodíka (1,09 g) a 1-oktén (2,05 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť 1,2-epoxyoktánu pri 90% selektivite (výťažok 18 % vzhľadom na peroxid).

Príklad 2
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru B2 (98 mg) sa pridal 3% vodný roztok peroxidu vodíka (1,03 g) a 1-oktén (2,14 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť 1,2-epoxyoktánu pri 90% selektivite (výťažok 11 % vzhľadom na peroxid).

Príklad 3
Epoxidácia cis-cyklookténu

Ku katalyzátoru B2 (91 mg) sa pridal 10% vodný roztok peroxidu vodíka (1,05 g) a cis-cyklooktén (2,44 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť cyklookténoxidu s 33% výťažkom vzhľadom na peroxid.

Kontrolný príklad A
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru A (41 mg) sa pridal 3% vodný roztok peroxidu vodíka (1,02 g) a 1-oktén (2,02 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť stopového množstva 1,2-epoxyoktánu (výťažok menší ako 0,2 % vzhľadom na peroxid).

Kontrolný príklad B
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru A2 (118 mg) sa pridal 3% vodný roztok peroxidu vodíka (1,04 g) a 1-oktén (2,11 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť stopového množstva 1,2-epoxyoktánu (výťažok menší ako 0,6 % vzhľadom na peroxid).

Kontrolný príklad C
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru A2 (100 mg) sa pridal 10% vodný roztok peroxidu vodíka (1,01 g) a cis-cyklooktén (2,43 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách neukázala plynová chromatografia žiadnu prítomnosť cyklookténoxidu.

Príklad 4
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru D (46 mg) sa pridal 3% vodný roztok peroxidu vodíka (1,02 g) a 1-oktén (2,04 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť 1,2-epoxyoktánu pri 90% selektivite (výťažok 22 % vzhľadom na peroxid).

Kontrolný príklad D
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru C (48 mg) sa pridal 3% vodný roztok peroxidu vodíka (1,04 g) a 1-oktén (2,07 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť stopového množstva 1,2-epoxyoktánu (výťažok menší ako 0,1 % vzhľadom na peroxid).

Príklad 5
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru F (53 mg) sa pridal 3% vodný roztok peroxidu vodíka (1,10 g) a 1-oktén (2,11 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť 1,2-epoxyoktánu pri 90% selektivite (výťažok 25 % vzhľadom na peroxid).

Príklad 6
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru G (0,102 g) sa pridal 1-oktén (2,11 g) a 10% vodný roztok peroxidu vodíka (1,02 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chroma-

tografia prítomnosť 1,2-epoxyoktánu pri 90% selektivite (výťažok 23 % vzhľadom na peroxid).

Príklad 7
Epoxidácia cis-cyklookténu

Ku katalyzátoru G (silylovaný TS-1) (49 mg) sa pridal 10% vodný roztok peroxidu vodíka (1,04 g) a cis-cyklooktén (2,21 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť cyklookténoxidu s výťažkom 1 % vzhľadom na peroxid).

Kontrolný príklad E
Epoxidácia 1-okténu

Ku katalyzátoru E (67 mg) sa pridal 3% vodný roztok peroxidu vodíka (1,04 g) a 1-oktén (2,05 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť stopového množstva 1,2-epoxyoktánu (výťažok menší ako 0,5 % vzhľadom na peroxid).

Kontrolný príklad F
Epoxidácia 1-okténu

K 0,101 g titanosilikalitu pripraveného ako vyššie uvedený katalyzátor G (pred silyláciou) sa pridal 1-oktén (2,06 g) a 10% vodný roztok peroxidu vodíka (1,05 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia prítomnosť 1,2-epoxyoktánu pri 90% selektivite (výťažok 6 % vzhľadom na peroxid).
Kontrolný príklad G
Epoxidácia cis-cyklookténu

Ku katalyzátoru G sa pred silyláciou (55 mg) pridal 10% vodný roztok peroxidu vodíka (1,08 g) a cis-cyklookténu (2,63 g). Zmes sa miešala pri izbovej teplote. Po 24 hodinách ukázala plynová chromatografia neprítomnosť cyklooktén-oxidu.

Príklad 8

Titánovým prekurzorom použitým v príkladoch 8 a 10 bol kopolymér Gelest, t.j. dietoxy-siloxán-etyltitanátový kopolymér (# v katalógu Gelest = PSITTI-019), $[(C_2H_5O)_2SiO]$-$[(C_2H_5O)_2TiO]$, 19,1 až 19,6 % Si, 2,1 až 2,3 % Ti. Pomer atómov Si:Ti približne 15.

Alkalická syntéza mezopórovitého SiO_2/TiO_2

Cetyltrimetylamóniumbromid (6,44 g) sa rozpustil v tetrametylamóniumhydroxide (26,98 g). Po kvapkách sa za intenzívneho miešania pridal prekurzor PSITI-019 (20,0 g). Zmes sa miešala 3 dni a 17 hodín pri 25 °C. Produkty sa prefiltrovali a premyli destilovanou vodou (1 l). Suchá biela tuhá látka sa žíhala zohrievaním na vzduchu rýchlosťou 1 °C/min na 550 °C. Pri tejto teplote sa udržiavala 4 hodiny a následne ochladila.

Pík 3,2 nm röntgenovej difrakčnej analýzy demonštroval dlhý mezopórovitý rad. UV/viditeľná spektroskopia ukázala prítomnosť izolovaného aj oligomérneho Ti. Ďalším dôkazom výskytu Ti bol veľmi intenzívny pás pri 960 cm^{-1} pri infračervenej spektroskopii. Vysoký obsah Ti vo vzorke (Si:Ti = 8) bol pravdepodobne dôvodom oligomerizácie druhov Ti.

Príklad 9

Kselinová syntéza mezopórovitého SiO_2/TiO_2

Cetyltrimetylamóniumbromid (3,22 g) sa rozpustil v zriedenej kyseline chlorovodíkovej pripravenej kombináciou 36,6 g konc. kyseliny chlorovodíkovej a 148,5 g vody. Po kvapkách sa za intenzívneho miešania pridal prekurzor PSITI-019 (10,0 g). Zmes sa miešala 3 dni a 17 hodín pri 25 °C. Produkty sa prefiltrovali a premyli destilovanou vodou (1 l). Suchá biela tuhá látka sa žíhala zohrievaním na vzduchu rýchlosťou 1 °C/min na 550 °C. Pri tejto teplote sa udržiavala 4 hodiny a následne ochladila.

Pík 45 nm röntgenovej difrakčnej analýzy demonštroval dlhý mezopórovitý rad. Jediný pás pri 205 nm UV/viditeľnej spektroskopie ukázala prítomnosť len izolovaného Ti. Ďalším dôkazom prítomnosti siete Ti bol pás pri 968 cm^{-1}. Elementárna analýza ukázala, že Si:Ti = 264, čo je hodnota vyššia ako hodnota získaná pri alkalickej syntéze.

Príklad 10
Syntéza TS-1

Tetraetylortosilikát (15,4 g) sa pridal k prekurzoru PSITI-O19 (4,61 g). 40% roztok tetrapropylamóniumhydroxidu (19,34 g, TPAOH) sa za intenzívneho miešania pri 25 °C nakvapká do čírej alkoxidovej zmesi. Po čase kratšom ako 15 minút zmes zgélovatela a vytvorila tvrdú krehkú hmotu. Tá sa rozlámala a dispergovala pridaním zvyšku TPAOH. Takmer všetka tuhá látka sa rozpustila v priebehu približne jednohodinového miešania a pridávania vody (140,5 g). Konečný finálny roztok sa prefiltroval do teflónovej fľaše, ktorá sa uzatvorila a umiestnila do pece, ktorej teplota bola nastavená na 100 °C. Syntéza sa po 5 dňoch a 18 hodinách zastavila. Pre-

filtrovaný, premytý a vysušený materiál sa žíhal 10 hodín pri 520 °C.

Röntgenová difrakčná analýza ukázala, že sa získala silno kryštalická MFI štruktúra. Pás UV/viditeľnej spektrálnej analýzy pri 206 nm ukázal prítomnosť štvorstenového Ti. Infračervený pás pri 971 cm^{-1} bol ďalším dôkazom prítomnosti siete Ti.

Aj napriek tomu, že určité uskutočnenia podľa vyynálezu sa opísali v predchádzajúcom opise, je zrejmé, že odborník v danom odbore je schopný uskutočniť celý rad modifikácií, substitúcií a úprav bez toho, aby šiel nad rámec vynálezu. Je teda zrejmé, že rozsah vynálezu je vymedzený priloženými patentovými nárokmi a nie predchádzajúcou opisnou časťou.

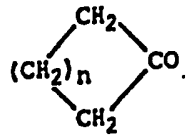
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob oxidácie organických zlúčenín, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že zahŕňa uvedenie oxidovateľnej organickej zlúčeniny v reakčnej zóne do kontaktu s peroxidom vodíka v prítomnosti katalyticky účinného množstva nerozpustného katalyzátora obsahujúceho oxid kremičitý a oxid aspoň jedného kovu aktivujúceho peroxid vodíka, pričom tento katalyzátor je ošetrený silylačným činidlom a aktivita ošetreného katalyzátora je aspoň dvakrát vyššia ako aktivita neošetreného katalyzátora.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa organická zlúčenina výhodne zvolí zo skupiny pozostávajúcej z:

(a) cyklických olefínov a olefínov všeobecného vzorca $R^1R^2C=CR^3R^4$,

v ktorom R^1, R^2, R^3 a R^4 každý nezávisle znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 16 atómami uhlíka, alkylarylovú skupinu so 7 až 16 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu so 6 až 10 atómami uhlíka alebo alkylcykloalkylovú skupinu so 7 až 16 atómami uhlíka, pričom uvedený olefín môže prípadne obsahovať atómy halogénu (t.j. chlóru, brómu, fluóru a jódu);

b) cyklických ketónov všeobecného vzorca 

,

v ktorom n znamená celé číslo od 2 do 9;

c) zlúčenín všeobecného vzorca $C_6H_5R^5$, v ktorom R^5 znamená atóm vodíka, hydroxylovú skupinu; nasýtený alebo nenasýtený nerozvetvený uhľovodíkový radikál s 1 až 3 atómami uhlíka, $-CO_2H$; kyanoskupinu; skupinu $-COC_m$, v ktorej m znamená celé číslo od 1 do 6; skupinu $-OC_m$, v ktorej m znamená celé číslo od 1 do 6; alebo skupinu NR^6R^7, v ktorej R^6 a R^7 znamená každý nezávisle atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 3 atómami uhlíka;

d) alicyklických uhľovodíkov všeobecného vzorca $R^8R^9CH_2$, v ktorom R^8 a R^9 spoločne tvoria vetvu $(-CH_2-)_p$, v ktorej p znamená celé číslo od 4 do 11;

e) alifatickými uhľovodíkmi všeobecného vzorca C_qH_{2q+2}, v ktorom q znamená celé číslo od 1 do 20; a

f) alkoholmi všeobecného vzorca $R^{10}R^{11}CHOH$, v ktorom R^{10} a R^{11} každý nezávisle znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 16 atómami uhlíka, alkylarylovú skupinu so 7 až 16 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu so 6 až 10 atómami uhlíka; cykloalkylovú skupinu, v ktorej R^{10} a R^{11} spoločne tvoria spojnicu obsahujúcu 4 až 11 metylénových skupín; alebo alkylcykloalkylovú skupinu so 7 až 16 atómami uhlíka.

3. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kov aktivujúci peroxid vodíka sa zvolí zo skupiny pozostávajúcej zo striebra, kobaltu, céru, mangánu, železa, medi, molybdénu, wolfrámu, vanádu, titánu, chrómu a ich zmesí.

4. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kovom aktivujúcim peroxid vodíka je štvorstenovo koordinovaný titán.

5. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátorom je kryštalický titaniumsilikalit.

6. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že silylačné činidlo sa zvolí zo skupiny pozostávajúcej z organosilánov, organosilylamínov a organosilazánov.

7. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že silylačným činidlom je silazán alebo N,O-bis(trimeylsilyl)trifluóracetamid.

8. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa uskutočňuje v organickom rozpúšťadle.

9. Spôsob prípravy katalyzátora na báze molekulových sí, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa syntetizáciu katalyzátora obsahujúceho oxidy kremíka a titánu privedením katalyzátora do kontaktu s kopolymérom dietoxysilánu a etyltitanátu za vzniku katalyzátora na báze molekulových sít.

10. Spôsob podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pripravený katalyzátor na báze molekulových sít sa zvolí zo skupiny katalyzátorov, ktoré majú nasledovné označenie: MFI, MEL, M41S, MOR a BEA.