



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203890

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 27 09 79
(21) (PV 6544-79)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 11 83

(51) Int. Cl.³
C 01 G 37/033

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Bis(n-butyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové a způsob jeho přípravy

1

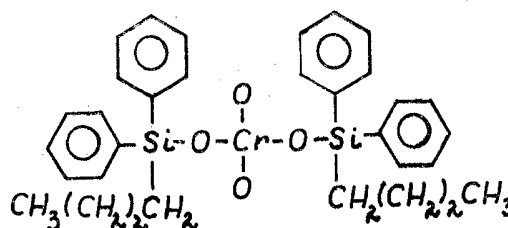
Vynález se týká dosud nepopsané sloučeniny bis(n-butyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové obecného vzorce
 $[(n-C_4H_9)(C_6H_5)_2SiO]_2CrO_2$ a způsobu přípravy této sloučeniny.

Estery kyseliny chromové nabyly v posledních letech významu jako účinné složky průmyslově používaných katalyzátorů pro polymerace olefinů, zejména pro výrobu nízkotlakého polyethylenu. 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, například různě substituovanými silyl- nebo stannyl-deriváty, nebo organometaloidními, například substituovanými fosfoniovými estery kyseliny chromové. Ze všech esterů této skupiny mají z praktického hlediska největší význam bis(trifenylylsilyl)ester kyseliny chromové a bis(trifenylylstannyl)ester kyseliny chromové. Právem lze očekávat podobné katalytické vlastnosti i od alkyldifenylsilyl-derivátů, bis(n-butyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové. Tato sloučenina nebyla dosud v literatuře popsána.

Předmětem vynálezu je sloučenina bis(n-

2

-butyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové strukturního vzorce



Předmětem vynálezu je také způsob přípravy bis(n-butyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové, jehož podstata spočívá v tom, že se n-butyldifenylsilylová složka, výhodně n-butyldifenylchlorsilan nebo n-butyldifenylsilanol nechá reagovat se sloučeninou šestimocného chromu, výhodně s oxidem chromovým nebo chromanem stříbrným v prostředí organických rozpouštědel.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou jako prostředí použije benzen nebo alifatický uhlovodík C₅-C₈, výhodně hexan, případně chlorovaný uhlovodík C₁-C₄, výhodně tetrachlormetan.

Jako složky n-butyldifenylsilylové je výhodné použít n-butyldifenylchlorsilanu nebo

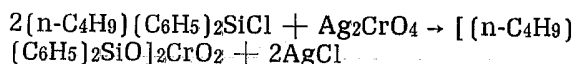
n-butyldifenylsilanolu, jako sloučeniny šestimocného chromu se osvědčují nejlépe chroman stříbrný nebo oxid chromový. Reakce se provádí v organickém prostředí, nejlépe vyhovují benzen, alifatické uhlovodíky C₅-C₈, zvláště n-hexan, a chlorované uhlovodíky C₁-C₄, zvláště tetrachlormetan, s nimiž je dobře mísitelná n-butyldifenylsilylová složka, zatímco složka chromová tvoří tuhou fázi. Konverze probíhá za mírných podmínek, t. j. za 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(n-butyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové z n-butyldifenylchlorsilanu a chromanu stříbrného.

Sloučenina vzniká reakcí



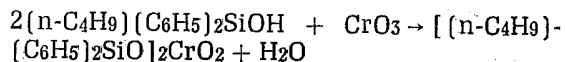
Směs 10 g n-butyldifenylchlorsilanu, 6 g chromanu stříbrného ve 120 ml benzenu byla 8 hodin intenzívně míchána bez přístupu světla. Reakcí vzniklá suspenze byla filtrací zbavena nerozpustných stříbrných solí. Po vakuovém odpaření rozpouštědla bylo získáno 10,4 g oranžového olejovitého produktu (96% teorie).

S výtěžkem 94% lze tuto látku připravit v prostředí tetrachlormetanu.

Příklad 2

Příprava bis(n-butyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové z n-butyldifenylsilanolu a oxidu chromového.

Sloučenina vzniká reakcí



Směs 8 g n-butyldifenylsilanolu, 6 g oxidu chromového a 5 g bezvodého chloristanu hořečnatého ve 100 ml suchého hexanu nebo pentanu byla 1 hodinu intenzívně míchána bez přístupu světla. Získaný červenooranžový roztok byl odfiltrován od tuhé fáze a ponechán 5 dní stát při teplotě -5 °C. Po další filtraci byl čirý roztok zbaven rozpouštědla odpařením za vakua. Bylo získáno 8,83 g oranžového olejovitého produktu (95% teorie).

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

Vlastnosti bis(n-butyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové a jeho identifikace.

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 při laboratorní teplotě se rozkládá na tmavohnědé polotuhé produkty.

Měrná hmotnost: 1121 kgm⁻³ (při 20 °C)

Index lomu: n_D²⁰ = 1,6028

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro C₃₂H₃₈Si₂CrO₄

Obsah prvků	C	H	Si	Cr
vypočteno	64,62	6,44	9,44	8,74
nalezeno	64,86	6,20	9,23	8,61

Elektronové spektrum.

Ve shodě s teorií byly v oblasti 700 až 250 nm ve spektru bis(n-butyldifenylsilyl)este-

ru kyseliny chromové (hexanový roztok) nalezeny tři absorpční pásy, jejichž charakteristiky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Charakteristiky pásů elektronového spektra
[(n-C₄H₉)(C₆H₅)₂SiO]₂CrO₂

	ν (cm ⁻¹)	λ (nm)	ε (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	poznámka
1. pás	27 700	361	4,1 · 10 ³	přehyb skupina blízkých pásů
2. pás	34 950	286	5,3 · 10 ³	
3. pás	37 200	269	6,65 · 10 ³	

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

Infračervené spektrum.

V infračerveném spektru esteru byly v oblasti 400 — 4000 cm^{-1} nalezeny absorpční pásy, jejichž vlnočty a přiřazení uvádí tabulka III.

Tabulka III

Infračervené spektrum bis(n-butyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové

abs. pás (cm^{-1})	přiřazení	abs. pás (cm^{-1})	přiřazení
452 s	X-senz	1483 sh	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$
500 vs-b	X-senz	1589 m	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$
621 w	$\alpha(\text{CCC})\text{Ph}$		
676 sh	X-senz	2855 w	$\nu(\text{C-H})\text{Bu}$
700 vs-b	$\gamma(\text{C-C})\text{Ph}$	2870 s	
732 vs-b	$\gamma(\text{C-H})\text{Ph}$	2900 m	
780 s	$\nu(\text{Si-O})$	2920 vs	
880 vs-b	$\nu(\text{Si-O})$	2955 vs	$\nu(\text{C-H})\text{Ph}$
925 vs-b	$\nu(\text{Cr-O})$	3016 s	
985 vs-b	$\nu(\text{Cr-O})$	3046 sh	
1026 sh	$\delta(\text{C-H})\text{Ph}$	3061 s	
1078 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	3075 sh	
1125 vs	X-senz		
1160 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1192 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1235 m	$\delta(\text{CH}_3)$		
1270 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1304 m	$\delta(\text{CH}_3)$		
1330 sh	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		
1379 m	$\delta(\text{CH}_3)$		
1429 s	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		
1465 s	$\nu(\text{C-C})\text{Bu}$		

Intenzity pásů

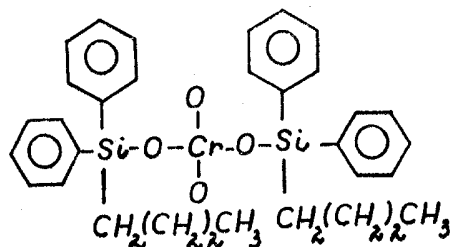
w — slabý
m — střední
s — silný
vs — velmi silný
b — široký
sh — přehyb

V infračerveném spektru je možno identifikovat pásy, které náležejí vibračním skupinám fenylových, skupiny butylové, dále vibrace vazeb Si-O a vibrace, náležející seskupení CrO_4 . Jejich přiřazení vyplynulo z vibrační

analýzy a porovnání se spektry $(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}]_2\text{CrO}_2$ a dalších organokovových esterů kyseliny chromové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Bis(n-butyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové strukturního vzorce



2. Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1 vyznačený tím, že se n-butyldifenylsilylová složka, výhodně n-butyldifenylchlorsilan nebo n-butyldifenylsilanol 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 použije benzen nebo alifatický uhlovodík $\text{C}_5\text{-C}_8$, výhodně hexan, případně chlorovaný uhlovodík $\text{C}_1\text{-C}_4$, výhodně tetrachlormetan.