

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236164**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420349**

(22) Data zgłoszenia: **31.01.2017**

(51) Int.Cl.

C07C 41/32 (2006.01)

C07C 43/15 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

C07B 41/04 (2006.01)

(54)

Sposób syntezy eterów 1-propenylowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.08.2018 BUP 17/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.12.2020 WUP 20/20

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

MAGDALENA URBALA, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 236164 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy monomerów eterów 1-propenylowych funkcjonalizowanych grupą siliłową lub siloksanową.

Wielofunkcyjne etery 1-propenyłowe typu $Q-O-CH=CH-CH_3$ mają ogromne znaczenie zarówno w syntezie organicznej, chemii i biochemii, jak i w technologii organicznej i technologii polimerów. Generalnie, etery 1-propenyłowe są obecnie najbardziej reaktywnymi monomerami w procesie fotopolimeryzacji kationowej. Dzięki temu znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach np. mikroelektronice, optoelektronice, a przede wszystkim przy szybkim nanoszeniu cienkich filmów (powłok, lakierów, klejów, atramentów, pigmentów, farb drukarskich). Co więcej, związki te pełnią rolę rozcieńczalników aktywnych żywic epoksydowych, jednocześnie przyczyniając się do poprawy podstawowych właściwości użytkowych otrzymywanych powłok polimerowych sieciowanych promieniowaniem UV. Mogą być również stosowane do modyfikowania lepkości kompozycji polimerowych, które następnie są wykorzystywane do otrzymywania kompozytów polimerowych utwardzanych termicznie. Wśród wielofunkcyjnych monomerów *O*-(1-propenyłowych) szczególnie atrakcyjne są etery 1-propenyłowe zawierające wolne grupy hydroksylowe (1-propenyloksyalkohole) oraz siloksanowe.

1-Propenyloksyalkohole należą do grupy monomerów dwufunkcyjnych tzw. ang. *Activated Monomers, monofers*, które znacznie przyspieszają proces fotopolimeryzacji epoksydów, natomiast obecność grupy siliłowej typu $-O-Si-R_3$ lub siloksanowej $-O-Si-O-$ w cząsteczce eteru 1-propenyłowego korzystnie wpływa na właściwości użytkowe produktów polimerowych np. powłok czy kompozytów. Etery 1-propenyłowe mogą być także wykorzystywane jako substraty w reakcjach cykloaddycji, tandemowej reakcji izomeryzacja–metateza z zamknięciem pierścienia (RCM) czy tandemowej reakcji izomeryzacja- przegrupowanie Claisena eterów bis(allilowych) (ICR) prowadzące do syntezy interesujących związków karbo- i heterocyklicznych, ważnych funkcynie podstawionych monomerów i komonomerów. Etery 1-propenyłowe są także ważnymi produktami pośrednimi w chemii cukrów do protekcji/deprotekcji wybranych grup hydroksylowych zabezpieczonych ugrupowaniem *O*-allilowym.

Wiele monomerów zawierających terminalne grupy *O*-(1-propenyłowe) można łatwo i dogodnie otrzymać na drodze katalitycznej reakcji izomeryzacji odpowiadających im układów allilowych (2-propenyłowych), której istotą jest migracja wiązania podwójnego. W literaturze naukowej i patentowej opisano szereg katalizatorów homo- i heterogenicznych, które mogą być zastosowane do tego typu reakcji. Jednakże jak dotychczas, najefektywniejszymi katalizatorami tej reakcji są rozpuszczalne w środowisku reakcji kompleksy metali przejściowych (Rh, Ru, Co, Pd, Fe, Ni, Pt i Cr). Szczególnie dogodnymi, aktywnymi i selektywnymi pre-katalizatorami izomeryzacji wielofunkcyjnych eterów allilowych są kompleksy rutenu. Atrakcyjność tej metody syntezy związana jest głównie z tym, że spełnia ona większość ostrych wymogów stawianym nowoczesnym technologiom chemicznym (praktycznie 100% wydajność atomowa, łagodne warunki syntezy, łatwe wydzielanie produktów reakcji z mieszaniny poreakcyjnej, możliwość recyklingu katalizatora rutenowego). Jednakże należy podkreślić, że kompleksy rutenu są stosunkowo drogimi katalizatorami, ze względu na wysoką cenę rutenu na rynku (choć z drugiej strony, ruten jest ciągle najtańszym metalem przejściowym wśród metali VIII grupy). Zatem, aby proces izomeryzacji był opłacalny ekonomicznie, reakcje należy prowadzić z maksymalną realną efektywnością katalizatora rutenowego.

W patentach i literaturze znajduje się wiele przykładów stosowania rozpuszczalnych kompleksów metali przejściowych jako pre-katalizatorów do izomeryzacji eterów mono- i poliallilowych. Katalizatory reakcji generowane są w warunkach reakcji z prostych kompleksów metali o znanej strukturze np. $[RuClH(CO)(PPh_3)_3]$, $[RuCl(PPh_3)_3]$ lub powstają *in situ* z układów katalitycznych typu: prekursor rutenu (trwały nieaktywny lub mało aktywny kompleks rutenu) + aktywatory (tj. zasada nieorganiczna lub organiczna, donor liganda hydrydowego, ligand „zewnętrzny”). W reakcji izomeryzacji eterów allilowych do eterów 1-propenyłowych najwięcej przykładów dotyczy użycia handlowo dostępnego kompleksu rutenu (II), to jest $[RuCl_2(PPh_3)_3]$. Dla przykładu znana jest z opisu patentowego US 5,486,545, US 5,567,858 oraz US 6,030,703 oraz metoda syntezy eterów 1-propenyłowych typu $(CH_3CH=CHO)_nQ$ polegająca na reakcji izomeryzacji odpowiednich eterów allilowych katalizowanej przez $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, stosowany w ilościach 0,1–2% wag. w temperaturach rzędu 80–150°C, w atmosferze azotu lub powietrza, w czasie 2 godz. W powyższych warunkach uzyskiwano 100% wydajność eterów di- i poli-1-propenyłowych dioli typu $HO-(CH_2)_n-OH$ $n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$ i polioli, które nie były wydzielane z mieszaniny poreakcyjnej. Należy podkreślić, że w literaturze niewiele jest przykładów otrzymywania eterów 1-propenyłowych funkcjonalizowanych grupą siliłową lub siloksanową. Znana jest z publikacji S. Krompiec, N. Kuźnik,

M. Urbala, J. Rzepa, Isomerization of alkyl allyl and allyl silyl ethers catalyzed by Ruthenium complexes, /J. Mol. Catal. A: Chem/. 248, 198 (2006) metoda syntezy różnych eterów 1-propenyłowych, w tym również eterów funkcjonalizowanych grupą trimetylosililową, m.in. (Z,E)-trimetylo-2-[(1-propenyloksy)etoksy]silanu i (Z,E)-trimetylo-4-[(1-propenyloksy)buloksy]silanu oraz grupą dimetylosiloksanową (Z,Z)- (Z,E)- (EE)-bis[4-(1-propenyloksy)butoksy]-dimetylosilanu, polegająca na reakcji izomeryzacji odpowiednich eterów allilowo-sililowych katalizowanej przez rozpuszczalny kompleks rutenu (II) tj. $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Reakcje prowadzono przy stężeniu katalizatora 0,05% mol. lub 0,5% mol., w atmosferze argonu, bez rozpuszczalnika lub w obecności C_6D_6 , w temperaturze 80°C , czasie 2÷3 godziny. Otrzymywano główne produkty reakcji z ilościową wydajnością jako mieszaninę stereoizomerów Z i E. Jednakże, mimo uzyskania ilościowej wydajności produktów reakcji, metoda ta jest mało efektywna ze względu na stosunkowo wysokie stężenie katalizatora. Ponadto nie weryfikowano użyteczności tej metody w większej skali. Z kolei z opisu patentowego PL 211066 znany jest sposób prowadzenia podobnych reakcji przy użyciu niekonwencjonalnych źródeł energii takich jak promieniowanie mikrofalowe albo ultradźwięki. Z opisu patentowego PL 223897 znany jest sposób otrzymywania monomerów eterów nienasyconych zawierających grupę trimetylosiloksanową, który charakteryzuje się tym, że mieszaninę alliloksyalkoholu lub 1-propenyloksyalkoholu z heksametylodisilazaniem poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości z zakresu 16 kHz–2 MHz lub podwyższonej temperatury. Reakcję z zastosowaniem ultradźwięków prowadzi się w niskiej lub umiarkowanej temperaturze w zakresie $20\text{--}55^\circ\text{C}$. Reakcję w podwyższonej temperaturze prowadzi się w zakresie $60\text{--}120^\circ\text{C}$. Korzystnie reagenty odtlenia się przez nasycenie argonem. Reakcję prowadzi się w warunkach beztlenowych, w atmosferze argonu, przy niewielkim nadmiarze czynnika siliłującego, przy czym stosunek molowy heksametylodisilazanu do alliloksyalkoholu wynosi 0,75 – 1 : 1. W opisie patentowym PL 224224 przedstawiono sposób otrzymywania eterów 1-propenyłowych zawierających grupę siloksanową wykorzystujący reakcje izomeryzacji i siliłowania, który charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie prowadzi się reakcję izomeryzacji alliloksyalkoholi katalizowaną przez rozpuszczalne kompleksy rutenu, zaś w drugim etapie otrzymane 1-propenyloksyalkohole poddaje się reakcji siliłowania stosując jako czynnik siliłujący heksametylodisilazan, przy czym reakcję siliłowania prowadzi się poddając mieszaninę reakcyjną działaniu ultradźwięków o częstotliwości z zakresu 16 kHz–2 MHz lub podwyższonej temperatury. Reakcję siliłowania z zastosowaniem ultradźwięków prowadzi się w niskiej lub umiarkowanej temperaturze w zakresie $20\text{--}55^\circ\text{C}$. Reakcję siliłowania w konwencjonalnych warunkach prowadzi się w podwyższonej temperaturze w zakresie $60\text{--}120^\circ\text{C}$. Korzystnie przed reakcją siliłowania reagenty 1-propenyloksyalkohole i heksametylodisilazan odtlenia się przez nasycenie argonem. Korzystnie reakcję siliłowania prowadzi się w warunkach beztlenowych, w atmosferze argonu, przy niewielkim nadmiarze czynnika siliłującego, przy czym stosunek molowy heksametylodisilazanu do alliloksyalkoholu wynosi 0,75 – 1 : 1.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu efektywnego otrzymywania eterów 1-propenyłowych funkcjonalizowanych grupą siliłową lub siloksanową, wykorzystującego metodę izomeryzacji odpowiednich substratów allilowych katalizowaną przez selektywne układy katalityczne o wyraźnie zwiększonej efektywności.

Sposób syntezy eterów 1-propenyłowych funkcjonalizowanych grupą siliłową lub siloksanową, według wynalazku, polegający na katalitycznej izomeryzacji eterów allilowo-sililowych lub eterów allilowo-siloksanowych z wykorzystaniem kompleksów rutenu, prowadzonej pod ciśnieniem autogenicznym, w środowisku beztlenowym z zastosowaniem gazu obojętnego, charakteryzuje się tym, że jako katalizatory reakcji stosuje się układy katalityczne typu [kompleks Ru / alkohol] składające się z rozpuszczalnego kompleksu rutenu(II), takiego, jak $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$, $\{[\text{RuCl}_2(\text{p-Cym})]_2\}$, $\{[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_x\}$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$, oraz alkoholu ROH pierwszo- i drugorzędowego niskocząsteczkowego alkoholu alifatycznego prostego lub rozgałęzionego, gdzie R = C_1 do C_5 . Reakcję izomeryzacji prowadzi się wysoce selektywnie i efektywnie w kierunku eterów 1-propenyłowych w szerokim zakresie niskich stężeń kompleksu rutenu 0.001–0.5% mol., w szerokim zakresie temperatur $60\text{--}140^\circ\text{C}$, w szerokim zakresie czasu reakcji 1–24 godzin oraz w różnej skali procesu. Stosuje się alkohol taki jak metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol. Stosuje się mały nadmiar alkoholu do kompleksu rutenu w stosunku molowym 5–40. Proces izomeryzacji prowadzi się bez rozpuszczalników, w atmosferze argonu lub azotu, przy użyciu mieszaniny magnetycznej.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się monomery mono- lub poli-1-propenyłowe zawierające przynajmniej jedną grupę O-1-propenyłową oraz grupę siliłową typu $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{SiR}_3$ lub siloksanową typu $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{SiR}_2-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (gdzie Y zawiera niskocząsteczkowe proste lub rozgałęzione łańcuchy alkilowe od C_3 do C_{10} ; w tym pochodne alkoholi poliwęglorodkowych

np. gliceryny oraz pochodne glikolu etylenowego – $(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$ $n = 1-5$; pochodne glikolu propenyłowego – $(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)(\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n-$ $n = 1-5$; a R zawiera niskocząsteczkowe podstawniki alkilowe, np. $\text{C}_1 - \text{C}_4$), które powstają jako mieszanina stereoizomerów konfiguracyjnych (Z) i (E) 1-propenyłowych. Produkty reakcji mogą być łatwo wydzielone z mieszaniny poreakcyjnej metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem lub przekazane bez dodatkowego oczyszczania do procesu fotopolimeryzacji kationowej.

Zaletą sposobu wynalazku jest możliwość praktycznie ilościowego otrzymania eterów 1-propenyłowych funkcjonalizowanych grupą siliolową lub siloksanową przy użyciu nowego układu katalitycznego na bazie tanich prostych kompleksów rutenu z zastosowaniem niskich stężeń kompleksu rutenu w krótkim czasie reakcji. W efekcie metoda charakteryzuje się znacząco wyższą efektywnością i produktywnością procesu, także w większej skali, co dotychczas nie było znane. Zastosowanie aktywatorów w postaci niskocząsteczkowych alkoholi pozwoliło na użycie $\{[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_x\}$ jako pre-katalizatora, który w czystej postaci jest zupełnie nieaktywny w tego typu reakcjach. Dodatkowo zastosowanie wysoce aktywnych układów katalitycznych znacząco zwiększa uniwersalność proponowanej metody syntezy z punktu widzenia zastosowania zarówno kompleksów rutenu, jak i substratów allilowych.

Sposób syntezy eterów 1-propenyłowych według wynalazku prezentują poniższe przykłady wykonania.

Przykład I

Do szklanego reaktora o pojemności 100 cm^3 zawierającego mieszało magnetyczne wprowadzono 0,1 mola (17,4 g) trimetylo-2-[(alliloksy)etoksy]silanu 0.02% mol. (6,1 mg) kompleksu rutenu $\{[\text{RuCl}_2(\text{p-Cym})]_2\}$ oraz 0,4% mol. (12,8 mg) MeOH, po czym z reaktora usuwano powietrze za pomocą strumienia argonu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 130°C na łaźni olejowej przez 2 godz. Po ochłodzeniu mieszaninę poreakcyjną poddawano analizie za pomocą kapilarnej chromatografii gazowej oraz NMR. Analiza GC wykazała obecność dwóch pików, które zinterpretowano jako: trimetylo-(Z)-2-[(1-propenyloksy)etoksy]silan oraz trimetylo-(E)-2-[(1-propenyloksy)etoksy]silan, natomiast analiza ^1H NMR wykazała obecność sygnałów charakterystycznych dla grupy 1-propenyłowej. W tym doświadczeniu stopień konwersji substratu allilowego i wydajność eteru 1-propenyłowego wynosiły 100%, natomiast stosunek stereoizomerów Z/E wynosił 55/45. Produkt reakcji był oczyszczony metodą destylacji nad katalizatora pod zmniejszonym ciśnieniem z wydajnością 98%.

Przykład II

Przeprowadzono proces izomeryzacji trimetylo-2-[(alliloksy)butoksy]silanu jak w przykładzie I, przy czym reakcję prowadzono w czasie 0.5 h. Uzyskano odpowiedni eter 1-propenyłowo-trimetylosilowy z ilościową selektywnością i wydajnością.

Przykład III

Przeprowadzono proces izomeryzacji trimetylo-2-[(alliloksy)etoksy]etoksylsilanu jak w przykładzie I. Uzyskano trimetylo-(Z,E)-2-[2-(1-propenyloksy)etoksy]-etoksylsilan z praktycznie ilościową wydajnością (99,5%), a natomiast stosunek stereoizomerów Z/E wynosił 52/48.

Przykład IV

Przeprowadzono proces izomeryzacji trimetylo-2-[(alliloksy)etoksy]silanu jak w przykładzie I, przy czym jako alkohol zastosowano *i*-PrOH, a reakcję prowadzono w temperaturze 120°C i czasie 1 h. Wydajność i selektywność procesu była ilościowa.

Przykład V

Przeprowadzono proces izomeryzacji jak w przykładzie IV, przy czym jako kompleks rutenu zastosowano $\{[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_x\}$ w ilości 0,3% mol a czas reakcji wynosił 2 h. Uzyskano trimetylo-(Z,E)-2-[(1-propenyloksy)etoksy]silan z ilościową selektywnością (100%) i wysoką wydajnością (98%).

Przykład VI

Przeprowadzono proces izomeryzacji bis[4-(alliloksy)butoksy]dimetylosilanu jak w przykładzie IV. Otrzymano mieszaninę stereoizomerów (Z,Z) (Z,E) i (E,E)-bis[4-(1-propenyloksy)butoksy]dimetylosilanu z ilościową selektywnością i wydajnością.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób syntezy eterów 1-propenyłowych funkcjonalizowanych grupą siliolową lub siloksanową polegający na katalitycznej izomeryzacji eterów allilowo-sililowych lub eterów allilowo-siloksanowych z wykorzystaniem kompleksów rutenu prowadzonej pod ciśnieniem autogenicznym,

w środowisku beztlenowym z zastosowaniem gazu obojętnego, **znamienny tym**, że jako katalizatory reakcji stosuje się układy katalityczne typu [kompleks Ru/alkohol] składające się z rozpuszczalnego kompleksu rutenu(II), takiego, jak $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCb}(\text{PPh}_3)_4]$, $\{[\text{RuCl}_2(\text{p-Cym})]_2\}$, $\{[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_x\}$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ oraz alkoholu ROH pierwszo- i drugorzędowego niskocząsteczkowego alkoholu alifatycznego prostego lub rozgałęzionego, gdzie R = C₁ do C₅.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję izomeryzacji prowadzi się wysoce selektywnie i efektywnie w kierunku eterów 1-propenylowych w szerokim zakresie niskich stężeń kompleksu rutenu 0.001–0.5% mol., w szerokim zakresie temperatur 60–140°C, w szerokim zakresie czasu reakcji 1–24 godzin oraz w różnej skali procesu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkoholem jest metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, *n*-butanol.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mały nadmiar alkoholu do kompleksu rutenu w stosunku molowym 5–40.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się bez rozpuszczalników.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję izomeryzacji prowadzi się w atmosferze argonu lub azotu.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję izomeryzacji prowadzi się przy użyciu mieszadła magnetycznego.