



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209 128

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 03 80
(21) PV 1535-80

(51) Int. Cl.³ C 07 F 7/12

(40) Zveřejněno 30 01 81
(45) Vydáno 30 11 81

(75)
Autor vynálezu
Mádvořík Milan ing. CSc., Pardubice,
Holeček Jaroslav ing. CSc., Rybitví,
Handlíř Karel ing.,
Klikorka Jiří prof.ing.Šr. a
Macháček Vladimír ing. CSc., Pardubice

(54) n-oktyldifenylchlorsilan a způsob jeho přípravy

Vynález řeší přípravu jedné ze složek pro výrobu vysoce aktivních katalyzátorů pro nízkotlakou polymeraci α -olefinů, především ethylenu.

Vynález se týká popisu dosud neznámé chemické sloučeniny n-oktyldifenylchlor-silanu obecného vzorce $(n-C_8H_{17})(C_6H_5)_2SiCl$ a způsobu a podmínek její přípravy reakcí difenyldichlorsilanu s n-oktyllithiem.

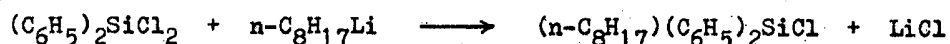
Nové individuum je identifikováno a charakterizováno chemickou analýzou, rozbořením jeho infračervených spekter a spekter ^{13}C a ^{29}Si NMR. Jsou stanoveny jeho základní fyzikálně-chemické konstanty.

Sloučeniny může být využito dále k syntéze organokřemičitých sloučenin s n-oktyldifenylsilylovou skupinou důležitých pro využití v oboru chemie polymérů.

Vynález se týká dosud nepopsané chemické sloučeniny n-oktyldifenylchlorsilanu obecného vzorce $(n-C_8H_{17})(C_6H_5)_2SiCl$ a způsobu jeho přípravy.

Sloučeniny obecného vzorce $R_1R_2R_3SiX$, kde R_1 , R_2 a R_3 jsou organické substituenty alifatické, alicyklické nebo aromatické a X je aktivní anorganický snadno zaměnitelný substituent jako halogen, OH-skupina nebo vodík, nabyly v poslední době značného významu jako meziprodukty syntézy organokřemičitých esterů kyseliny chromové, které slouží jako mimořádně aktivní katalytické složky při nízkotlakové polymeraci ethyleny. Vedle perfenylových silylesterů kyseliny chromové se v poslední době s výhodou počínají využívat i alkyldifenylsilylestery. Jedním z nich je i bis(n-oktyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové, k jehož syntéze je jako výchozího materiálu zapotřebí vhodné sloučeniny obsahující n-oktyldifenylsilylovou skupinu. Jako jedna z nejvhodnějších sloučenin se ukázala dosud nepopsaná sloučenina n-oktyldifenylchlorsilan.

Podle vynálezu je možno syntetizovat n-oktyldifenylchlorsilan konverzí difenyldichlorsilanu s n-oktyllithiem v prostředí organických rozpouštědel, nejlépe uhlovodíků, podle vztahu



Reakci lze s výhodou uskutečnit v prostředí alifatických nasycených uhlovodíků s 5 až 7 atomy uhlíku v molekule, zvláště pentanu, neboť v nich lze snadno a s výtěžkem přesahujícím 75 % teorie reakcí lithiového písku a n-oktylchloridu nebo n-oktylbromidu připravit n-oktyllithium, kterého se v další fázi použije ke konverzi in situ. Konverze probíhá pod inertním plynem za atmosférického tlaku při teplotách 45 až 80°C, s výhodou při teplotě varu použitého rozpouštědla. Produkt se izoluje po odfiltrování chloridu lithného oddestilováním rozpouštědla a vakuovou rektifikací zbytku. Výtěžek n-oktyldifenylchlorsilanu činí 60 % teorie.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícím příkladem.

Příklad

K suspenzi 21 g (3 moly) lithiového písku ve 400 ml n-pentanu se v průběhu dvou hodin po malých částech přidává 152 g (1,05 molu) n-oktylchloridu v 400 ml téhož rozpouštědla. Po dobu dávkování se směs udržuje reakčním teplem v mírném varu. Po smíchání obou komponent se reakční směs ještě zahřívá další dvě hodiny, načež se filtrací zbaví tuhých nezreagovaných podílů a v průběhu jedné hodiny se přidává k roztoku 150 ml difenyldichlorsilanu (0,70 mol) ve 400 ml n-pentanu. Reakčním teplem se směs udržuje v mírném varu, po přidávku se ještě další hodinu na tuto teplotu zahřívá. Po vychladnutí se reakční směs filtruje a vyloučený chlorid lithný se promyje n-pentanem. Spojené n-pentanové roztoky se nejdříve zbaví rozpouštědla, olejovitý zbytek se vakuově rektifikuje. Hlavní podíl přechází za tlaku 0,35 kPa při teplotě 171 až 173°C. Výtěžek činí 144 g bezbarvého olejovitého produktu, což je 61,2 % teorie.

Ve výtěžku 60 % byl získán tentýž produkt výše uvedeným postupem z n-oktylbromidu v prostředí n-heptanu.

Vlastnosti a identifikace produktu:

Produkt je bezbarvá olejovitá kapalina v suchu naprosto stálá. Na vlhkém vzduchu páchne hydrolýzou uvolněným chlorovodíkem.

Teplota varu : 171 až 173°C při tlaku 0,35 kPa

Index lomu : $n_D^{20} = 1,5407$

Měrná hmotnost : 1014,3 kgm⁻³ (při 22,5°C)

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro C₂₀H₂₇SiCl

Obsah prvků, %	C	H	Si	Cl
vypočteno	72,58	8,22	8,49	10,71
nalezeno	72,60	9,20	8,32	10,67

Infračervené spektrum.

Vlnočty a přiřazení absorpčních pásů uvádí tabulka II.

Tabulka II

Infračervené spektrum n-oktyldifenylchlorsilanu

abs.pás (cm ⁻¹)	přiřazení	abs.pás (cm ⁻¹)	přiřazení	Vysvětlivky
445 m	γ (C-H)Ph	1398 w	ν (C-C)Ph	
481 s	X-senz.Ph	1429 s	ν (C-C)Ph	
521 vs	ν (Si-Cl)	1459 m	δ (CH ₃)Ok	Intenzity pásů
552 m	γ (C-C)Ph	1481 w	ν (C-C)Ph	vs - velmi silný
695 vs	ν (C-C)Ph	1584 w	ν (C-C)Ph	s - silný
707 s	X-senz.Ph	1760 vw	komb. a harm. γ (C-H)Ph	m - střední
742 s	γ (C-H)Ph	1810 vw		w - slabý
760 sh	γ (C-H)Ph	1876 vw		vw - velmi slabý
909 vw	γ (C-H)Ph	1948 vw		sh - přehyb
993 m	γ (C-H)Ph	2857 vs	ν (C-H)Ok	
1010 vw	ν (C-C)Ok	2870 sh		
1022 vw	β (C-H)Ph	2929 vs		
1072 vw	β (C-H)Ph	2956 s		Ph - fenyl
1114 vs	X-senz.Ph	3000 w	ν (C-H)Ph	Ok - n-oktyl
1166 sh	β (C-H)Ph	3012 w		X-senz. - pás citlivý na substituci
1173 w	β (C-H)Ph	3025 w		
1269 w	β (C-H)Ok	3050 m		
1299 w	β (C-H)Ph	3069 m		
1340 w	ν (C-C)Ph	3082 sh		
1374 w	ν (C-C)Ph			

Infračervené spektrum n-oktyldifenylchlorsilanu bylo pořízeno /na přístroji Specord IR-75/ v rozsahu $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ v KBr-kyvetě $0,05 \text{ mm}$. Interpretace pásů byla provedena na základě vibrační analýzy a porovnáním se spektry obdobných sloučenin, především trifenylchlorsilanu, trifenylsilanolu, n-oktanu a n-oktanolu. Ve spektru je možno jednoznačně identifikovat vibrace skupin fenylových, oktylové a vibrace Si-C a Si-Cl.

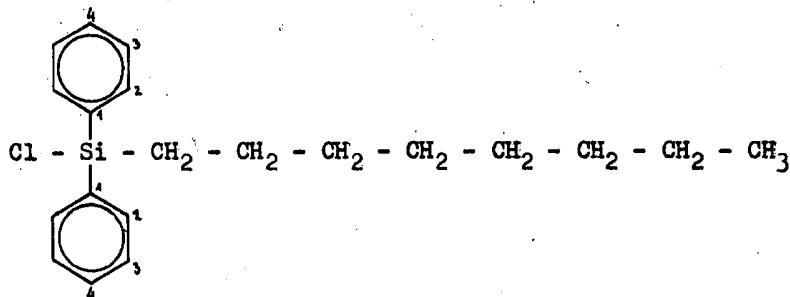
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR a $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum sloučeniny bylo měřeno při frekvenci $25,00 \text{ MHz}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum při frekvenci $19,74 \text{ MHz}$. Pro měření byl použit 25 % roztok látky v deuteriochloroformu s tetramethylsilanem (TMS) jako vnitřním standartem / $\delta(^{13}\text{C})_{\text{TMS}}=0$; $\delta(^{29}\text{Si})_{\text{TMS}}=0$ /. Měření byla provedena při teplotě 25°C . Hodnoty chemických posunů jsou vyjádřeny v ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum : $\delta(\text{C}_1) = 133,86$; $\delta(\text{C}_2) = 134,30$; $\delta(\text{C}_3) = 128,06$;
 $\delta(\text{C}_4) = 130,40$; $\delta(\text{CH}_2\text{Si}) = 16,57$; $\delta(\text{CH}_3) = 14,18$;
 $\delta(\text{CH}_2) = 33,09; 31,92; 29,24; 29,14; 23,00; 22,71$.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum : $\delta = +11,28$

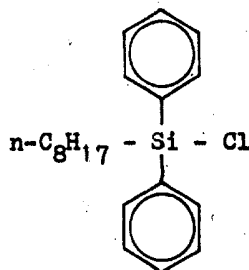
Strukturní vzorec n-oktyldifenylchlorsilanu:



^{13}C NMR spektrum jednoznačně potvrzuje identitu a předpokládanou strukturu sloučeniny,
 ^{13}C i ^{29}Si NMR spektra vysoký stupeň čistoty preparátu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1) n-Oktyldifenylchlorsilan obecného vzorce $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ a strukturního vzorce



- 2) Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1 vyznačený tím, že se difenyldichlorsilan ponechá reagovat s n-oktyllithiem v prostředí organických rozpouštědel, výhodně uhlovodíků.
- 3) Způsob podle bodu 2 vyznačený tím, že jako rozpouštědla se použijí nasycené uhlovodíky s 5 až 7 atomy uhlíku, výhodně n-pentan.