



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C07F 7/18

Zgłoszono: 05.10.78 (P. 227179)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



Twórcy wynalazku: Zygmunt Władysław Kornetka, Jan Bartz, Bogdan Marciniec

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania związków krzemoorganicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków krzemoorganicznych o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 , R^2 i R^3 są takie same lub różne i oznaczają atom chlorowca lub grupę alkilową, alkoksylową lub acylową, R^4 oznacza atom wodoru, R^5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową albo też obydwa podstawniki R^4 i R^5 oznaczają razem dodatkowe wiązanie węgiel-węgiel, n — oznacza liczbę całkowitą od 0 do 10, a Z oznacza grupę alkenylową, aryłową, cykloalkenylową, trójalkilosililową, trójalkilosiloksanową, cyjanianową, karboksyalkilową, alkenyloksylową, acylową, chloroacylową, podstawioną grupę aminoacylową, alkoksyacylową, aryloksyacylową, alkenyloksyacylową lub grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R^4 oraz R^5 , jak również n mają wyżej podane znaczenie, a p — oznacza liczbę całkowitą 1-3, na drodze hydrosililowania.

Konwencjonalnym prekursorem dla otrzymania katalizatora heterogenizowanego w reakcjach wodorosililowania jest kwas sześciochloroplatynowy. Ten kwas wiązano z różnego rodzaju organicznymi podłożami polimerowymi, np. usieciowanym polistyrenem zawierającym ligandy fosfinowe — $\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, cyjanowe — CH_2CN , aminowe — $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Ponadto wiązano ten kwas polimetakrylanem zawierającym w podstawniku estrowym grupy fosfinowe — $\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, — $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aminowe — $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ i cyjankowe — $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$. Kwas sześciochloroplatynowy wiązano też z kopolimerami chlorku allilu z dwuwinylobenzenem zawierającym grupy fosfinowe — $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (M. Capka, P. Svoboda, M. Kraus, J. Hetflejs. Chem. Ind., 1972, 659) i styrenowoduwinyłowymi z grupami fosfinowymi — $\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Czechosłowacki opis patentowy 157917). Stosowano również nieorganiczne podłoża polimeryczne, takie jak polisiloseskwioksany. Osadzono na przykład kwas sześciochloroplatynowy na dwufenylofosfinoetylosiloseskwioksanie w obecności kwaśnego siarczynu sodu oraz na tlenkach nieorganicznych, jak żel krzemionkowy, aktywny tlenek glinu, sita molekularne, szkło (M. Capka, J. Hetflejs, Coll. Czech. Chem. Comm. 39, 154 (1974)).

Katalizatory heterogenizowane otrzymane na bazie polimerów organicznych zdolne są do pęcznienia w rozpuszczalnikach. Stopień pęcznienia reguluje się gęstością sieciowania. Polimery nieorganiczne, np. siloseskwioksany są mało wrażliwe na działanie rozpuszczalników. Katalizatory heterogenizowane na bazie materiałów nieorganicznych typu krzemionki, γ — tlenku glinu itp. własności tej nie przejawiają. Z tej przyczyny szersze zastosowanie znalazły w różnych procesach katalizatory oparte na nośnikach nieorganicznych, nie zmieniające swoich własności fizycznych w rozpuszczalnikach organicznych (lub obecności tylko silanu i olefiny).

Otrzymany już żel krzemionkowy modyfikowany pirolidyną (K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, J. Organomet. Chem., **87**, 203 (1975)). Żel ten stanowił podłoże dla heterogenizowanych kompleksów rodu.

Przy wytwarzaniu tego podłoża powierzchniowe grupy wodorotlenowe żelu krzemionkowego poddaje się najpierw reakcji z 3-chloropropylotrójtoksyloksysilanem, a uzyskany wstępnie modyfikowany żel poddaje się reakcji z pirolidyną. Na tym modyfikowanym podłożu osadzono kompleksy rodu. Dotychczas nie preparowano tego rodzaju katalizatorów zawierających kompleksy platyny osadzone na podłożu krzemionkowym modyfikowanym cykliczną lub heterocykliczną aminą. Należy jednak zaznaczyć, że podczas modyfikowania materiałów nieorganicznych, w tym również krzemionki 3-chloropropylotrójalkoksyloksysilanami następują istotne zmiany w strukturze powierzchni podłoża. Podłoże nieorganiczne otoczone zostaje bowiem grubą polimolekularną warstwą produktów kondensacji związku krzemooorganicznego. Na skutek tego nie wszystkie atomy chlorowca są łatwo dostępne do podstawienia aminami. Stąd też wstępnie modyfikowane 3-chloropropylotrójtoksyloksysilanem podłoże nieorganiczne poddawano reakcji z pirolidyną pod ciśnieniem $1,519 \cdot 10^6$ Pa i w atmosferze azotu. Powstałe steryczne zagęszczenie cząsteczek na powierzchni podłoża wpływa niekorzystnie na wiązanie kompleksu, a tym samym na aktywność katalizatora.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania związków krzemooorganicznych o ogólnym wzorze 1 na drodze katalitycznego hydrosililowania.

Zadanie to rozwiązano poprzez poddanie reakcji addycji związków o ogólnym wzorze 3, w którym R^1 , R_2 i R^3 są takie same lub różne i oznaczają atom chlorowca, lub grupę alkilową, alkoksylową lub grupę acylową, do zawierających co najmniej jedno wiązanie podwójne lub potrójne związków o ogólnym wzorze 4, w którym R^4 oznacza atom wodoru, R^5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, albo też obydwa podstawniki R^4 i R^5 oznaczają razem dodatkowe wiązanie węgiel-węgiel, n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 10, a Z oznacza grupę alkenylową, aryłową, cykloalkenylową, trójalkilosililową, trójalkilosiloksanową, cyanianową, karboksyalkilową, alkenyloksylową, acylową, chloroacylową, podstawioną grupę aminoacylową, alkoksyacylową, aryloksyacylową, alkenyloksyacylową lub grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R^4 oraz R^5 , jak również n mają wyżej podane znaczenie, a p oznacza liczbę całkowitą od 1 do 3. Reakcja addycji według wynalazku przebiega w obecności katalizatora heterogenizowanego zawierającego związek platyny osadzony na modyfikowanym podłożu krzemionkowym o ogólnym wzorze 5, w którym R oznacza niższą grupę alkilową, — m stanowi liczbę całkowitą od 1 do 12, zaś Y oznacza atom tlenu albo siarki, grupę iminową, metylenową lub wiązanie pojedyncze węgiel-węgiel.

Prowadzenie reakcji hydrosililowania wodorosilanami związków organicznych zawierających wiązanie wielokrotne węgiel-węgiel w obecności heterogenizowanych katalizatorów platyny otrzymanych na bazie krzemionki modyfikowanej cyklicznymi i heterocyklicznymi aminami odznaczają się nadzwyczaj równomiernym i łagodnym przebiegiem. Żywszy przebieg uzyskuje się poprzez wstępne gotowanie katalizatora z olefiną. Aktywność i selektywność heterogenizowanych katalizatorów platynowych na krzemionkowym podłożu modyfikowanym cyklicznymi i heterocyklicznymi aminami nie zmienia się na ogół po wielokrotnym użyciu. W niektórych przypadkach zwiększa się jedynie okres indukcyjny reakcji.

Związki o ogólnym wzorze 1 są bądź to związkami opisanymi już w literaturze bądź też są związkami nowymi, które zdołano wytworzyć dzięki zastosowaniu wynalazku. W związkach o ogólnym wzorze 1 reaktywne grupy funkcyjne są połączone zarówno z atomem krzemu jak również mieszczą się one w podstawniku organicznym. Dzięki temu na skutek swej bifunkcjonalności kierującej się z jednej strony do materiałów nieorganicznych, zwłaszcza krzemianów, a z drugiej strony reagujący kowalennie ze związkami organicznymi, stanowią one wartościowe związki do modyfikowania powierzchni różnego rodzaju materiałów. Znajdują więc one zastosowanie na przykład do oklejania powierzchni krzemionkowych. Takie oklejanie powierzchni krzemionkowej hydrolizującymi i kondensującymi pomiędzy sobą silanami otrzymanymi według wynalazku prowadzi do istotnych zmian porowatości materiału krzemionkowego. Efekt ten jest wykorzystywany w chromatografii. Ponadto związki o ogólnym wzorze 1 znajdują zastosowanie do nadawania różnego stopnia hydrofobowości powierzchniom metali lub też do nadawania odpowiednich własności materiałom organicznym, jak hydrofobowość lub hydrofilowość, odpowiednie własności antystatyczne, wytworzenie więzi z barwnikami. Są one przydatne również przy łączeniu materiałów nieorganicznych z organicznymi.

Sposób według wynalazku wyjaśniono poniższymi przykładami.

Przykład I.

A) 1. Do 50 g żelu krzemionkowego (100–200 mesh 100–200 oczek na 2,54 cm) aktywowanego przez 24 godziny w temperaturze 105–110°C dodano 100 g 3-chloropropylotrójchlorosilanu. Reakcję prowadzono w temperaturze 120°C przez 20 godzin. Nadmiar odczynnika odmyto suchym benzenem, a następnie dodano bezwodnego etanolu. Produkt odsączono i wielokrotnie przemyto etanolem. Wilgotny osad wstawiono do

suszarki o temperaturze 85°C i wygrzewano przez 20 godzin. Otrzymano 60 g wstępnie zmodyfikowanego na powierzchni żelu. Analiza elementarna (AE) 6,0% C, 1,3% H, pozostałość 89,6%.

2. Do 20 g wstępnie zmodyfikowanego żelu krzemionkowego otrzymanego jak wyżej dodano 50 ml morfoliny i ogrzewano na łaźni olejowej w temperaturze wrzenia aminy 127–129°C w czasie 10 godzin. Po schłodzeniu zlano ciecz znad osadu, dodano 50 ml bezwodnego benzenu i przeniesiono na sączek piankowy. Produkt odsączono, przemyto kilkakrotnie benzenem, etanolem, wodą destylowaną i ponownie bezwodnym etanolem. Po wysuszeniu na sączku wstawiono do eksykatora próżniowego nad pięciotlenkiem fosforu. AE 1,37% N, 8,75% C, 1,54% H.

3. W kolbce okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono 19,6 ml roztworu wodnego kwasu sześciochloroplatynowego o stężeniu 0,100 g Pt w 1,167 ml roztworu i odparowano niemal do sucha. Następnie dodano 10 ml bezwodnego etanolu i 2 ml bezwodnego benzenu i odparowano na wyparce próżniowej do konsystencji olejowej. Po tej operacji wstępnej dodano 40 ml bezwodnego etanolu oraz 16 g żelu krzemionkowego zmodyfikowanego morfoliną (wzór 5, gdzie $R = C_2H_5$, $Y = O$). Całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejowej przez 6 godzin w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po schłodzeniu do temperatury 30°C zawartość kolbki przeniesiono na lejek piankowy G-3 i przemyto bezwodnym etanolem. AE 4,7% Pt, 1,18% N, 7,85% C, 1,56% H.

B. W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr, umieszczono mieszaninę 31,7 ml (0,25 m) metoksyoctanu allilu, 42,2 ml (0,32 m) trójmetoksysilanu oraz 1,25 g katalizatora otrzymanego zgodnie z przykładem 1A. Zawartość kolby ogrzewano w ciągu 10 minut do temperatury wrzenia 86°C (temperatura wrzenia mieszaniny bez katalizatora wynosi 95°C). Ogrzewanie kontynuowano. Po 8 minutach temperatura wynosiła 102°C, po dalszych 30 minutach 108°C. Ogrzewanie kontynuowano jeszcze przez 8 godzin przy wzroście temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej od 108 do 170°C. Wydajność $CH_3OCH_2COO(CH_2)_3Si - (OCH_3)_3$ oznaczona chromatograficznie wynosiła 65,2%. Mieszaninę poreakcyjną rozdestylowano i zebrano 38,48 g produktu o temperaturze wrzenia 124–126°C/173,3 Pa, d_{18}^{18} 1,1315, n_D^{18} 1,4301 (wydajność 61,0%).

Przykład II. 1,25 g katalizatora otrzymanego według przykładu 1A, 31,7 ml (0,25 m) metoksyoctanu allilu ogrzewano wstępnie w ciągu 30 minut w temperaturze 90°C, po czym w czasie 25 minut wkroplono 42,4 ml (0,32 m) trójmetoksysilanu przy wzroście temperatury wrzenia mieszaniny do 155°C. Po wkropleniu silanu temperatura opadła do 140°C. Dalsze ogrzewanie w czasie trzech godzin spowodowało podwyższenie temperatury wrzenia do 170°C, temperaturę tę utrzymano przez dalsze 75 minut. Wydajność adduktu oznaczona chromatograficznie wynosi 55,0%.

Przykład III.

A) 1. W kolbie o pojemności 250 ml umieszczono 50 g żelu krzemionkowego (100–200 mesh) aktywowanego w temperaturze 135°C przez 6 godzin i dodano 96,37 g (71 ml) 3-chloropropylotrójchlorosilanu. Reakcję prowadzono w temperaturze łaźni olejowej 120°C przez 12 godzin. Po schłodzeniu nadmiar odczynnika odmyto bezwodnym benzenem, a następnie dodano bezwodnego metanolu. Produkt odsączono na lejku piankowym G-3 i przemyto sześcioma porcjami po 50 ml bezwodnego metanolu. Wilgotne podłoże wstawiono do suszarki o temperaturze 85°C i wygrzewano przez 12 godzin, po czym umieszczono w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu. AE 6,03% C, 1,43% H.

2. W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr umieszczono 25 g modyfikowanego żelu otrzymanego jak wyżej oraz 62,5 ml morfoliny. Zawartość ogrzewano na łaźni olejowej w temperaturze wrzenia aminy 127–129°C w ciągu 20 godzin. Po schłodzeniu zlano ciecz znad żelu i dodano 50 ml bezwodnego benzenu. Zawartość kolby przeniesiono na lejek piankowy G-3 i kolejno przemyto 50 ml bezwodnego benzenu, trzema porcjami po 50 ml metanolu, dziesięcioma porcjami po 50 ml wody destylowanej i ponownie trzema porcjami po 50 ml bezwodnym metanolem. Modyfikowany żel wysuszono w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu. AE: 1,75% N, 10,47% C, 2,17% H.

3. W kolbce okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono 4,4 ml wodnego roztworu kwasu sześciochloroplatynowego o stężeniu 0,100 g Pt w 1,167 ml roztworu i odparowano niemal do sucha. Następnie dodano 5 ml bezwodnego metanolu i 0,5 ml bezwodnego benzenu. Zawartość odparowano na wyparce próżniowej do otrzymania konsystencji olejowej. Po tej operacji wstępnej dodano do kolby 10 ml bezwodnego metanolu oraz 4 g żelu przygotowanego jak wyżej (IIIA2). Całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejowej przez 6 godzin w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po schłodzeniu do temperatury 30°C zawartość kolbki przeniesiono na lejek piankowy G-3 i przemyto sześcioma porcjami bezwodnego metanolu. AE: 3,5% Pt, 1,45% N, 9,41% C, 2,14% H.

B). W ampulce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) trójchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu IIIA2. Po 24 godzinach przechowywania ampulki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do

83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu temperatury 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 63,4%.

Przykład IV.

A). 1. W kolbie dwuszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w kapilarę i chłodnicę zwrotną umieszczono 50 g żelu krzemionkowego (100–200 mesh) oraz dodano 5 ml 3-chloropropylotrójchlorosilanu w 100 ml bezwodnego benzenu. Całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejowej w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 12 godzin przy ciągłym przepuszczaniu suchego azotu przez układ. Po schłodzeniu odsączono na lejku piankowym G-3 i przemyto sześcioma porcjami po 50 ml bezwodnym metanolem. Wilgotne podłoże wstawiono do suszarki o temperaturze 85°C i wygrzewano 12 godzin, po czym umieszczono w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu.

2. Wstępnie modyfikowany żel, otrzymany jak wyżej, poddano działaniu morfoliny. Sposób postępowania jak opisano w przykładzie IIIA2. AE: 1,5% N, 5,55% C, 1,50% H.

3. Żel krzemionkowy modyfikowany morfoliną otrzymany jak w przykładzie IVA2, poddano działaniu kwasu sześciochloroplatynowego. Osadzanie kompleksu platyny przeprowadza się jak opisano w przykładzie IIIA3. AE: 5,6% Pt, 0,62% N, 4,49% C, 1,31% H.

B). W ampułce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) trójchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu IVA1. Po 24 godzinnym przechowywaniu ampułki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do 83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu temperatury 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 62,1%.

Przykład V.

A). Wstępnie modyfikowany żel otrzymany według przykładu IIIA1 podstawiono piperydyną według sposobu opisanego w przykładzie IIIA2 w temperaturze wrzenia 150°C. AE: 1,60% N, 11,58% C, 2,43% H.

Osadzenie kwasu sześciochloroplatynowego na żelu krzemionkowym modyfikowanym piperydyną (wzór 5, gdzie $R = -\text{CH}_3$, Y jest grupą metylenową) przeprowadza się jak opisano w przykładzie IIIA3. AE: 0,78% Pt, 1,34% N, 10,14% C, 2,16% H.

B). W ampułce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) trójchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu IVA. Po 24 godzinnym przechowywaniu ampułki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do 83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu temperatury 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 63,7%.

Przykład VI.

A). Wstępnie modyfikowany żel krzemionkowy otrzymany według przykładu IVA1 podstawiono piperydyną według sposobu opisanego w przykładzie IIIA2 w temperaturze wrzenia aminy 150°C. AE: 1,30% N, 8,16% C, 1,79% H.

Osadzenie kwasu sześciochloroplatynowego na żelu krzemionkowym modyfikowanym piperydyną przeprowadzono jak opisano w przykładzie IIIA3. AE: 7,8% Pt, 0,65% N, 4,48% C, 1,31% H.

B). W ampułce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) trójchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu VIA. Po 24 godzinnym przechowywaniu ampułki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do 83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 60,8%.

Przykład VII.

A). Wstępnie modyfikowany żel otrzymany według przykładu IIIA1 podstawiono pirolidyną według sposobu opisanego w przykładzie IIIA2 w temperaturze wrzenia 88–89°C. AE: 1,87% N, 11,18% C, 2,37% H.

Osadzenie kwasu sześciochloroplatynowego na żelu krzemionkowym modyfikowanym pirolidyną (wzór 5, gdzie R jest grupą metylową, a Y oznacza wiązanie) odbywa się tak jak w przykładzie IIIA3. AE: 6,7% Pt, 1,52% N, 9,58% C, 2,11% H.

B). W ampułce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) trójchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu VIIA. Po 24 godzinnym przechowywaniu ampułki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do 83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu temperatury 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 60,4%.

Przykład VIII.

A). 4g wstępnie modyfikowanego morfoliną żelu otrzymanego według przykładu IIIA2 poddano działaniu 0,1 g cztero/trójfenylofosfino/platyny/0/ rozpuszczonej w 10 ml bezwodnego benzenu wysyconego argonem. Osadzenie kompleksu platyny prowadzono na łaźni olejowej w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez okres sześciu godzin przy ciągłym przepuszczaniu argonu przez kapilarę. Po schłodze-

niu zawartość kolbki przesączono przez lejek piankowy G-3 i przemyto 10 ml bezwodnego metanolu. Operację tę wykonano w atmosferze argonu. AE: 0,027% Pt, 1,71% N, 10,53% C, 2,32% H.

B). W ampulce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) tróchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu VIIIA. Po 24 godzinnym przechowywaniu ampulki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do 83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu temperatury 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 54,3%.

Przykład IX.

A). Żel krzemionkowy modyfikowany morfoliną otrzymany według sposobu opisanego w przykładzie IVA2 poddano działaniu benzenowego roztworu cztero/trójfenylofosfino/platyny/0/ według sposobu opisanego w przykładzie VIIIA. AE: 0,15% Pt, 1,03% N, 6,85% C, 1,55% H.

B). W ampulce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) tróchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu IXA. Po 24 godzinnym przechowywaniu ampulki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do 83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu temperatury 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 31,8%.

Przykład X.

A). Żel krzemionkowy modyfikowany piperydyną według sposobu opisanego w przykładzie VA poddano działaniu benzenowego roztworu cztero/trójfenylofosfino/platyny/0/ według sposobu opisanego w przykładzie VIIIA. AE: 0,022% Pt, 1,50% N, 11,31% C, 2,41% H.

B). W ampulce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) tróchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu XA. Po 24 godzinnym przechowywaniu ampulki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do 83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu temperatury 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 4,6%.

Przykład XI.

A). Żel krzemionkowy modyfikowany piperydyną otrzymany według sposobu opisanego w przykładzie VIA poddano działaniu benzenowego roztworu cztero/trójfenylofosfino/platyny/0/ według przykładu VIIIA. AE: 0,14% Pt, 1,23% N, 8,77% C, 1,95% H.

B). W ampulce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) tróchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu XIA. Po 24 godzinnym przechowywaniu ampulki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do 83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu temperatury 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 43,3%.

Przykład XII.

A). Na żelu krzemionkowym modyfikowanym pirolidyną, otrzymanym według przykładu VIIA, osadzono cztero/trójfenylofosfino/platynę/0/ z roztworu benzenowego według przykładu VIIIA. AE: 0,008% Pt, 1,87% N, 11,49% C, 2,48% H.

B). W ampulce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 0,7653 g (0,010 m) chlorku allilu, 1,3543 g (0,010 m) tróchlorosilanu i 0,05 g katalizatora według przykładu XIIA. Po 24 godzinnym przechowywaniu ampulki w temperaturze pokojowej prowadzono reakcję przy wzrastającej stopniowo temperaturze łaźni do 83°C w ciągu dwóch godzin i dalszym utrzymywaniu temperatury 83°C przez następne cztery godziny. Wydajność adduktu $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wynosi 13,4%.

Przykład XIII-XV. W ampulce szklanej o pojemności 20 ml umieszczono 1,301 g (0,010 m) metoksyoctanu allilu, 1,807 g (0,011 m) trójetoksylanu oraz 0,05 g odpowiedniego katalizatora. Reakcję prowadzono w łaźni wodnej przy wzrastającej stopniowo temperaturze do 100°C w ciągu pół godziny i dalszym utrzymywaniu jej w tej temperaturze przez 6 godzin. Wydajność adduktu $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ oznaczono chromatograficznie.

Nr przykładu	Katalizator otrzymany wg przykładu	Wydajność adduktu (%)
XIII	IA	61,0
XIV	VA	56,9
XV	VIIA	63,7

Przykład XVI-XXIV. Analogicznie jak w przykładach XIII-XV poddano reakcji 1,346 g (0,010 m) chlorooctanu allilu, 1,807 g (0,011 m) trójetoksyylanu oraz 0,05 g odpowiedniego katalizatora.

Nr przykładu	Katalizator otrzymany wg przykładu	Wydajność adduktu $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (%)
XVI	IA	55,8
XVII	IIIA	57,8
XVIII	IVA	55,1
XIX	VA	56,8
XX	VIA	52,8
XXI	VIIA	54,2
XXII	VIIIA	43,7
XXIII	IXA	37,8
XXIV	XIA	25,2

Przykład XXV-XXXI. Analogicznie jak w przykładach XIII-XV poddano reakcji 1,442 g (0,010 m) etoksyoctanu allilu, 1,807 g (0,011 m) trójetoksyylanu w obecności 0,05 g odpowiedniego katalizatora.

Nr przykładu	Katalizator otrzymany wg przykładu	Wydajność adduktu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (%)
XXV	IA	25,7
XXVI	IVA	27,0
XXVII	VA	38,6
XXVIII	VIA	24,5
XXIX	VIIIA	5,8
XXX	IXA	3,0
XXXI	XIA	12,1

Przykład XXXII. W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr umieszczono 1,25 g katalizatora otrzymanego według przykładu IA oraz 46,3 ml (0,5 m) octanu winylu. Zawartość kolby doprowadzono w ciągu ośmiu minut do temperatury wrzenia (73°C). Po półgodzinnym ogrzewaniu w temperaturze wrzenia wdroplono w czasie 3,5 godziny 55 ml (0,55 m) trójklorosilanu zachowując temperaturę wrzenia na poziomie $67-69^\circ\text{C}$. Dalsze ogrzewanie przez okres 6 godzin spowodowało podwyższenie temperatury wrzenia do 108°C . Temperaturę tę utrzymywano przez następne dwie godziny. Ciecz po reakcji zdekantowano i destylowano na kolumnie. Otrzymano 55 g octanu 2-(trójklorosililo)etylu o temperaturze wrzenia $100-101^\circ\text{C}/3,99 \cdot 10^3 \text{ Pa}$. Wydajność 49,6%.

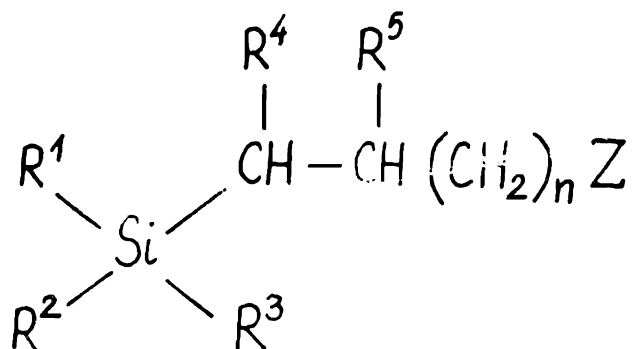
Przykład XXXIII-XXXV. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną i wkrapacz, ogrzewano wstępnie 60 minut w temperaturze $80-85^\circ\text{C}$ 1,25 g katalizatora otrzymanego według przykładu IA z 55 ml (0,5 m) chlorooctanu allilu, po czym po usunięciu ogrzewania wdroplono w temperaturze $90-95^\circ\text{C}$ w czasie 50 minut 55 ml (0,55 m) trójklorosilanu. Następnie przez dalsze 20 minut dodawano mieszaninę 82,5 ml (0,75 m) chlorooctanu allilu i 82,5 ml (0,825 m) trójklorosilanu, utrzymując temperaturę $95-105^\circ\text{C}$. Po 20 minutach ogrzewania doprowadzono mieszaninę reakcyjną do wrzenia. Dalsze ogrzewanie w czasie 50 minut spowodowało wzrost temperatury wrzenia od 115 do 135°C . Ogrzewanie w tej temperaturze kontynuowano przez trzy godziny. Po schłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej ciecz zdekantowano i po dodaniu przesączu pochodzącego z przemycia katalizatora bezwodnym toluenem rozdestylowano na kolumnie. Chlorooctan 3-(trójklorosililo)propylu zbierano w temperaturze wrzenia 159 do $160^\circ\text{C}/4,53 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, n_D^{18} 1,4732. Użyty w reakcji katalizator wykorzystano po raz drugi i trzeci.

Nr przykładu	Kolejność użycia katalizatora IA	Wydajność w (g)	adduktu (%)
XXXIII	I	281	83,3
XXXIV	II	285	84,5
XXXV	III	289	85,6

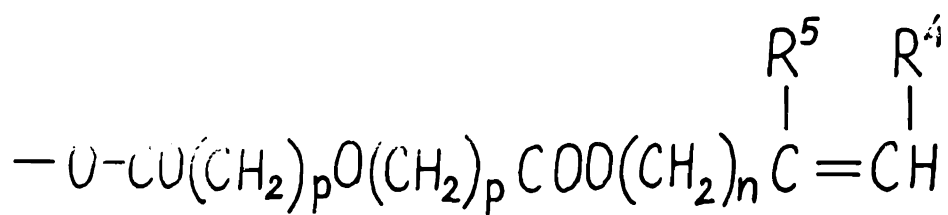
Przykład XXXVI. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr umieszczono 1,25 g katalizatora otrzymanego według przykładu IA oraz 111,5 ml (0,5 m) undecylenianu metylu. Zawartość kolby utrzymywano przez 1 godzinę w temperaturze 80°C, po czym w czasie 25 minut wkroplono 55 ml (0,55 m) trójchlorosilanu zachowując temperaturę 100–110°C. Po dalszych 20 minutach wkroplono w czasie 25 minut w temperaturze 110–115°C mieszaninę 34 ml (0,33 m) trójchlorosilanu i 67 ml (0,3 m) undecylenianu metylu. Po 105 minutach temperatura mieszaniny reakcyjnej osiągnęła poziom 165°C. Ogrzewanie w temperaturze 165–166°C kontynuowano przez następną godzinę. Po schłodzeniu zawartość kolby — ciecz zdekantowano i po dodaniu przesączu pochodzącego z przemycia katalizatora bezwodnym toluenem destylowano na kolumnie. Otrzymano 160 g 11-(trójchlorosililo) dodekantonianu metylu o temperaturze wrzenia 152–156°C/133,3 Pa n_D^{24} 1,4578. Wydajność 59,9%.

Zastrzeżenie patentowe

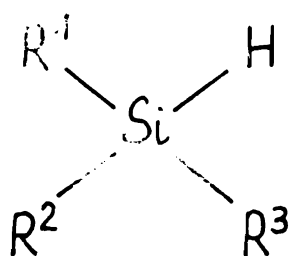
Sposób wytwarzania związków krzemoorganicznych o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 , R^2 i R^3 są takie same lub różne i oznaczają atom chlorowca lub grupę alkilową, alkoksylową lub acylową, R^4 oznacza atom wodoru, R^5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową albo też obydwa podstawniki R^4 i R^5 oznaczają razem dodatkowe wiązanie węgiel–węgiel, n — oznacza liczbę całkowitą od 0 do 10, a Z oznacza grupę alkenylową, aryłową, cykloalkenylową, trójalkilosililową, trójalkilosiloksanową, cyjananową, karboksyalkilową, alkenyloksylową, acylową, chloroacylową, podstawioną grupę aminoacylową, alkoksyacylową, aryloksyacylową, alkenyloksyacylową lub grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R^4 oraz R^5 , jak również n mają wyżej podane znaczenie, a p — oznacza liczbę całkowitą 1–3, **znamienny tym**, że wobec katalizatora heterogenizowanego zawierającego związek platyny osadzony na modyfikowanym podłożu krzemionkowym o ogólnym wzorze 5, w którym R oznacza niższą grupę alkilową, m — stanowi liczbę całkowitą od 1 do 12, zaś Y oznacza atom tlenu albo siarki, grupę iminową, metylenową lub wiązanie pojedyncze węgiel–węgiel, poddaje się reakcji addycji związki o ogólnym wzorze 3, w którym R^1 , R^2 oraz R^3 mają wyżej podane znaczenie do zawierających co najmniej jedno wiązanie podwójne lub potrójne związków o ogólnym wzorze 4, w którym R^4 , R^5 , Z i n — mają wyżej podane znaczenie.



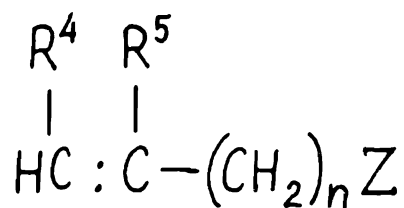
Wzór 1



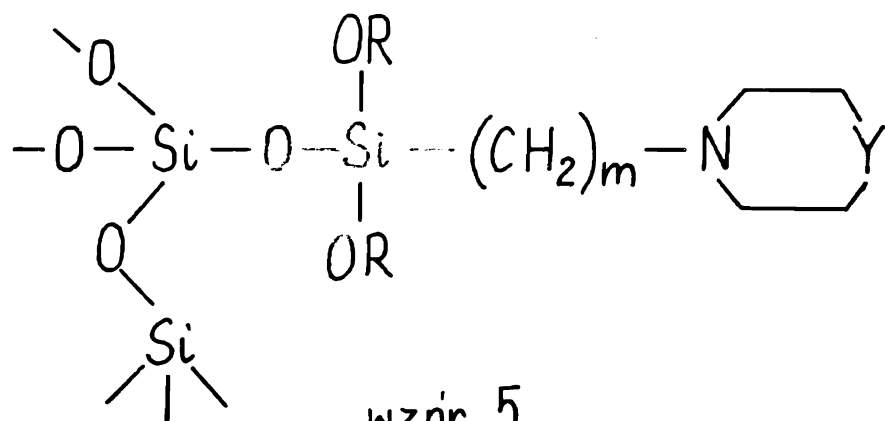
wzór 2



wzór 3



wzór 4



wzór 5