



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 937

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 05 80
(21) PV 3768-80

(51) Int. Cl.³ C 07 F 7/12

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)
Autor vynálezu

NÁDVORNÍK MILAN ing.CSc., PARDUBICE
HOLEČEK JAROSLAV ing.CSc., RYBITVÍ
HANDLÍŘ KAREL ing.
KLIKORKA JIŘÍ prof.dr.ing.
LYČKA ANTONÍN ing.CSc., PARDUBICE

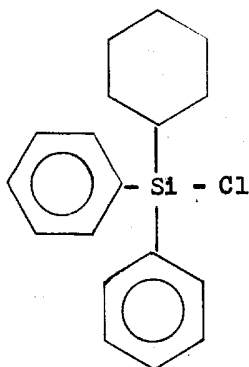
(54) Cyklohexyldifenylchlorsilan a způsob jeho přípravy

1

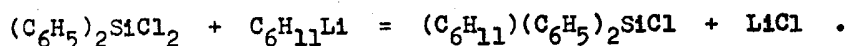
Vynález se týká dosud nepopsané chemické sloučeniny cyklohexyldifenylchlorsilanu obecného vzorce $(C_6H_{11})(C_6H_5)_2SiCl$ a způsobu jeho přípravy.

Sloučeniny obecného vzorce $R_1R_2R_3SiX$, kde R_1 , R_2 a R_3 jsou organické substituenty alifatické a aromatické a X je aktivní anorganický snadno zaměnitelný substituent jako halogen, hydroxy skupiny nebo vodík, nabyly v poslední době značného významu jako mezistupně syntézy organokřemičitých esterů kyseliny chromové, které slouží jako mimořádně aktivní katalytické složky při nízkotlaké polymeraci α -olefinů, zvláště ethylenu. Vedle perfenylovaných silylesterů kyseliny chromové se v poslední době začínají s výhodou využívat i alkyldifenylsilylestery. Jedním z nich je i bis(cyklohexyldifenylsilyl)-ester kyseliny chromové, k jehož syntéze je jako výchozího materiálu zapotřebí vhodné sloučeniny obsahující cyklohexyldifenylsilylovou skupinu. Jako jedna z nejvhodnějších se ukázala dosud nepopsaná sloučenina cyklohexyldifenylchlorsilan.

Předmětem vynálezu je dosud nepopsaná sloučenina cyklohexyldifenylchlorsilan $(C_6H_{11})(C_6H_5)_2SiCl$ strukturního vzorce



Dále je předmětem vynálezu syntéza cyklohexyldifenylchlorsilanu konverzí difenyl-dichlorsilanu s cyklohexyllithiem v prostředí organických rozpouštědel, nejlépe uhlovodíků, podle rovnice



Reakci lze s výhodou uskutečnit v prostředí alifatických nasycených uhlovodíků $\text{C}_5 - \text{C}_6$, zvláště n-pentanu, neboť v nich lze s výtěžkem okolo 60 % teorie reakcí lithiového písku a cyklohexylchloridu připravit cyklohexyllithium. Protože cyklohexyllithium je v citovaných rozpouštědlech málo rozpustné, převede se pro účely uvedené konverze do roztoku přidavkem diethyletheru. Před zvýšeným rozkladem účinkem diethyletheru je však účinné činidlo nutno chránit ochlazením na -20°C a v průběhu přidávání k roztoku $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ udržovat při nízkých teplotách vnějším chlazením. Konverze probíhá pod inertním plynem za atmosférického tlaku při teplotách 35 až 50°C , s výhodou při teplotě varu použitého rozpouštědla. Produkt se izoluje po odfiltrování chloridu lithného oddestilováním rozpouštědla a vakuovou frakční destilací a rektifikací zbytku. Výtěžek cyklohexaldifenylchlorsilu činí 75 % teorie.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícím příkladem.

Příklad

K suspenzi 17,5 g (2,5 molu) lithiového písku v 500 ml suchého n-pentanu se pod inertním plynem v průběhu 2 hodin po malých částech přidává roztok 118 g (1 molu) cyklohexylchloridu v 200 ml n-pentanu. Po dobu dávkování se směs udržuje reakčním teplem při mírném varu. Po smíchání obou komponent se reakční směs ještě 1 hodinu míchá a zahřívá k mírnému refluxu, načež se vychladí na -20°C a vzniklé cyklohexyllithium se rozpustí přidavkem 200 ml suchého diethyletheru. Roztok cyklohexyllithia obsahující 0,58 molu účinné složky se odfiltruje od tuhých reakčních podílů do chlazené děličky a v průběhu 1 hodiny přidá k roztoku 111 ml difenyl-dichlorsilanu (0,52 mol) v 300 ml n-pentanu. Reakčním teplem se směs udržuje v mírném varu, po přidavku se ještě další hodinu mírně zahřívá. Po vychladnutí se reakční směs zfiltruje a vyloučený chlorid lithný se promyje n-pentanem. Spojené n-pentanové roztoky se destilací zbaví rozpouštědla a olejovitý zbytek se za vakua frakčně destiluje. Hlavní podíl přechází za tlaku 1,1 kPa při teplotě.

200 až 203 °C. Výtěžek činí 121 g bezbarvého olejovitého produktu, což představuje 76,5 % teorie.

Ve výtěžku 63 % byl získán stejný preparát reakcí provedenou za jinak stejných podmínek v n-hexanu při teplotě 45 °C.

Vlastnosti a identifikace produktu:

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

Teplota varu : 200 až 203 °C při tlaku 1,1 kPa,
158 až 160 °C při tlaku 0,45 kPa.

Index lomu : $n_D^{20} = 1,5780$.

Měrná hmotnost : $1099,3 \text{ kgm}^{-3}$ (při 20,5 °C).

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{SiCl}$

Obsah prvků (%)	C	H	Si	Cl
vypočteno	71,86	7,03	9,33	11,78
nalezeno	72,01	7,42	9,28	11,30

Infračervené spektrum

Vlnočty a přiřazení absorpčních pásů uvádí tabulka II. Infračervené spektrum cyklohexyldifenylchlorsilanu bylo pořízeno [na přístroji Specord IR-75] v rozsahu 400 až 4000 cm^{-1} v KBr-kyvetě 0,02 mm. Interpretace pásů byla provedena na základě vibrační analýzy a porovnáním se spektry obdobných sloučenin, především trifenylchlorsilanu, trifenylsilanolu, cyklohexanu a cyklohexanolu. Ve spektru je možno jednoznačně identifikovat přítomnost skupin fenylových, skupiny cyklohexylové a vibrace Si-C, resp. Si-Cl.

Tabulka II

Infračervené spektrum cyklohexyldifenylchlorsilanu

abs. pás (cm^{-1})	přiřazení	abs. pás (cm^{-1})	přiřazení
422 m	$\mu(\text{C-C})\text{Ph}$	1476 m	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$
492 vs	X-senz. Ph	1582 m	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$
520 vs	X-senz. Ph	1762 vw	komb. a harm. $\mu(\text{C-H})\text{Ph}$
546 vs	$\nu(\text{Si-Cl})$	1811 w	
616 w	$\alpha(\text{CCC})\text{Ph}$	1877 w	
695 vs	dýchání kruhu Ph	1950 w	
707 vs	X-senz. Ph	2844 vs	$\nu(\text{C-H})\text{Cy}$
721 s	$\nu(\text{Si-C})\text{Cy}$	2829 sh	
736 vs	$\mu(\text{C-H})\text{Ph}$	2920 vs	
744 w	$\mu(\text{C-H})\text{Ph}$	2998 m	$\nu(\text{C-H})\text{Ph}$
811 m	$\nu(\text{C-C})\text{Cy}$	3010 m	
840 m	$\mu(\text{C-H})\text{Ph}$	3022 m	
884 m	$\nu(\text{C-C})\text{Cy}$	3048 s	
905 m	$\mu(\text{C-H})\text{Ph}$	3068 s	
992 s	$\mu(\text{C-H})\text{Ph}$	3085 w	
1022 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1031 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	Ph - fenyl	
1068 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	Cy - cyklohexyl	
1113 vs	X-senz. Ph	X-senz. - pás citlivý na substituci	
1165 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1180 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1257 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1296 w	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1319 w	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1369 w	$\delta(\text{CH}_2)\text{Cy}$		
1421 vs	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		
1440 vs	$\delta(\text{CH}_2)\text{Cy}$		

Intenzity pásů

vs - velmi silný

s - silný

m - střední

w - slabý

vw - velmi slabý

sh - přehyb

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

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrum bylo měřeno při frekvenci 25,00 MHz, $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrum při frekvenci 19,74 MHz. Pro měření byl použit 25% roztok látky v deuteriochloroformu

s tetramethylsilanem jako vnitřním standardem ($\delta(^{13}\text{C})_{\text{TMS}} = 0$, $\delta(^{29}\text{Si})_{\text{TMS}} = 0$).

Měření byla provedena při teplotě 25 °C.

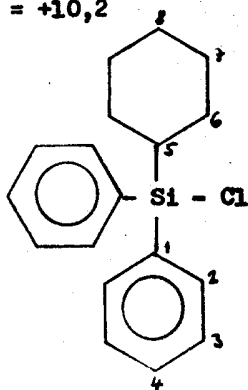
Hodnoty chemických posunů jsou vyjádřeny v ppm.

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrum:

$\delta(\text{C}_1) = 132,7$	$\delta(\text{C}_5) = 26,5$
$\delta(\text{C}_2) = 134,6$	$\delta(\text{C}_6)$ nebo $(\text{C}_7) = 27,6$
$\delta(\text{C}_3) = 127,9$	$\delta(\text{C}_7)$ nebo $(\text{C}_6) = 26,6$
$\delta(\text{C}_4) = 130,2$	$\delta(\text{C}_8) = 26,5$

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrum:

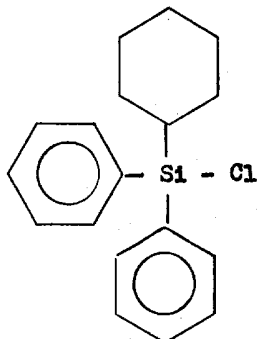
$$\delta(\text{Si}) = +10,2$$



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

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Cyklohexyldifenylchlorsilan (C_6H_{11}) (C_6H_5)₂SiCl strukturního vzorce



2. Způsob přípravy cyklohexyldifenylchlorsilanu podle bodu 1, vyznačený tím, že se difenyldichlorsilan ponechá reagovat s cyklohexyllithiem v prostředí organických rozpouštědel, výhodně nasycených uhlovodíků.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že jako rozpouštědla se použijí alifatické nasycené uhlovodíky C_5 nebo C_6 , výhodně n-pentan.