



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 975

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 04 80
(21) PV 2394-80

(51) Int. Cl.³ C 07 F 11/00

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 01 06 84

(75)

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

(54) Bis (2-propyldifenylsilyl) ester kyseliny chromové a způsob jeho přípravy

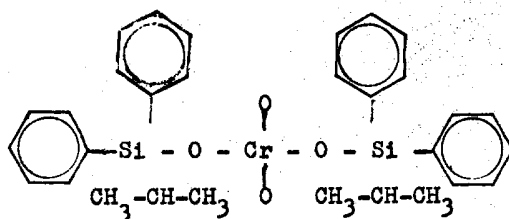
Vynález se týká oboru chemie, speciálně chemie organokovových sloučenin. Řeší přípravu jedné ze složek pro výrobu vysoce aktivních katalyzátorů pro nízkotlakou polymeraci - olefinů, zvláště ethylenu.

Vynález popisuje dosud neznámou chemickou sloučeninu bis (2-propyldifenylsilyl) ester kyseliny chromové obecného vzorce $[(2-C_3H_7)(C_6H_5)_2SiO]_2CrO_2$ a způsob jeho přípravy konverzí 2-propyldifenylchlorosilanu s chromanem stříbrným nebo esterifikací 2-propyldifenylsilanolu oxidem chromovým. Nové chemické individuum je identifikováno a charakterizováno chemickou analýzou a rozбором elektronových, infračervených a NMR spekter. Jsou stanoveny jeho základní fyzikálně-chemické veličiny.

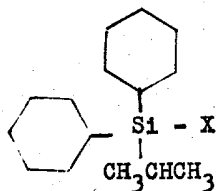
Vynález se týká dosud nepopsané sloučeniny bis (2-propyldifenylsilyl) esteru kyseliny chromové obecného vzorce $[(2-C_3H_7)(C_6H_5)_2SiO]_2CrO_2$ a způsobu přípravy sloučeniny.

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, např. různě substituovanými silyl-nebo stannylderiváty, nebo organometaloidními, např. substituovanými fosfoniovými estery kyseliny chromové. Ze všech esterů této skupiny mají z praktického hlediska největší význam bis(trifenylsilyl) ester kyseliny chromové a bis(trifenylstannyl) ester kyseliny chromové. Právem lze očekávat podobné katalytické vlastnosti i od alkyldifenylsilylderivátu, bis(2-propyldifenylsilyl) esteru kyseliny chromové. Tato sloučenina nebyla dosud v literatuře popsána.

Předmětem vynálezu je sloučenina bis(2-propyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové strukturního vzorce



Předmětem vynálezu je také způsob přípravy bis(2-propyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové, jehož podstata spočívá v tom, že se buď 2-propyldifenylchlorosilan strukturního vzorce



kde X znamená chlor, nechá reagovat s chromanem stříbrným, nebo 2-propyldifenylsilanol téhož strukturního vzorce, kde X znamená skupinu OH, nechá reagovat s oxidem chromovým v prostředí organických rozpouštědel.

Při způsobu přípravy podle vynálezu se reakce provádí v prostředí benzenu, alifatického uhlovodíku $C_5 - C_8$, výhodně hexanu, případně chlorovaného uhlovodíku $C_1 - C_4$, výhodně tetrachlormethanu, s nimiž jsou dobře mísitelné obě 2-propyldifenylsilylové složky, zatím co sloučeniny šestimocného chromu tvoří tuhou fázi.

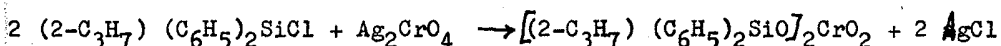
Vlastní konverze probíhá za mírných podmínek, t.j. za teploty místnosti a atmosférického tlaku, několikahodinovým třepáním reakční směsi. Produkt se izoluje vakuovým odpařením rozpouštědla. Výtěžky přesahují 90 % teorie.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícími příklady.

Příklad 1

Příprava bis(2-propyldifenylsilyl)esteru
kyseliny chromové z 2-propyldifenylchlorsilanu
a chromanu stříbrného.

Sloučenina vzniká reakcí vyjádřenou vztahem



Směs 10,9 g 2-propyldifenylchlorsilanu, 8,3 g chromanu stříbrného a 100 ml benzenu byla 24 hodin intenzivně třepána bez přístupu světla. Reakcí vzniklá suspenze byla filtrací zbavena nerozpustných stříbrných solí. Po vakuovém odpaření rozpouštědla z filtrátu bylo získáno 11 g oranžového olejovitého produktu (93 % teorie), který stáním při teplotě 0 až 5 °C poskytl oranžovou krystalickou hmotu. Ve výtěžku 87, resp. 90 % teorie byl získán stejný preparát při použití dichlormetanu a chloridu uhličitého jako rozpouštědel.

Příklad 2

Příprava bis(2-propyldifenylsilyl)esteru
kyseliny chromové z 2-propyldifenylsilanolu
a oxidu chromového.

Sloučenina vzniká reakcí vyjádřenou vztahem



Směs 7,5 g 2-propyldifenylsilanolu, 3,9 g oxidu chromového a 80 ml suchého n-hexanu byla 0,5 hodiny míchána bez přístupu světla. Po odfiltrování od nezreagovaného oxidu chromového bylo k filtrátu přidáno 3,9 g čerstvého oxidu chromového a míchání pokračovalo ještě 1 hodinu. Po odfiltrování nezreagovaného oxidu chromového byl čirý filtrát zbaven rozpouštědla odpařením za vakua. Bylo získáno 7,7 g (88 % teorie) oranžového olejovitého produktu, který stáním ztuhl na oranžovou krystalickou hmotu. Ve výtěžku 88, resp. 85 % teorie byl získán stejný preparát při použití n-pentanu a chloridu uhličitého jako rozpouštědel.

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

Vlastnosti bis(2-propyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové a jeho identifikace.

Vlastnosti a stabilita produktu: Připravený ester kyseliny chromové je oranžová tuhá látka stálá v temnu a při teplotách pod 0 °C.

Teplota tání : 53 až 58 °C (po rekrytalizaci z chloridu uhličitého)

Index lomu (podchlazená tavenina) : 1,6220 (20 °C)

Měrná hmotnost (podchlazená tavenina) : 1155 kgm⁻³ (20 °C)

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro C₃₀H₃₄Si₂CrO₄

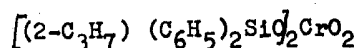
Obsah prvků, %	C	H	Si	Cr
vypočteno	63,58	6,05	9,91	9,17
nalezeno	63,90	6,12	9,87	8,77

Elektronové spektrum.

Ve shodě s teorií byly v oblasti 700 až 240 nm ve spektru bis(2-propyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové (hexanový roztok) nalezeny tři absorpční pásy, jejich charakteristiky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Charakteristiky pásů elektronového spektra



	ν (cm ⁻¹)	λ (nm)	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	poznámka
1. pás	29 200	343	4,9.10 ³	
2. pás	35 400	311	6,6.10 ³	přehyb
3. pás	38 200	262	8,5.10 ³	pás má jemnou strukturu

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 až 4000 cm⁻¹ nalezeny absorpční pásy, jejichž vlnočty a přiřazení uvádí tabulka III.

V infračerveném spektru byly identifikovány pásy, které náleží vibračním skupin fenylových, skupiny 2-propylové, vibrace vazeb Si-O a vibrace seskupení CrO₄. Jejich přiřazení vyplynulo z vibrační analýzy a porovnání se spektry (2-C₃H₇)(C₆H₅)₂SiCl, (2-C₃H₇)(C₆H₅)₂SiOH, [(C₆H₅)₃SiO]₂CrO₄ a dalších organokovových esterů kyseliny chromové.

Tabulka III

Infračervené spektrum bis(2-propyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové

abs. pás (cm ⁻¹)	přiřazení	abs. pás (cm ⁻¹)	přiřazení
469 m	X-senz	1476 m	ν (C-C)Ph
503 vs	X-senz	1580 s	ν (C-C)Ph
591 m	ν (Si-O-Cr)	1761 vw	komb. a harm. δ (C-H)
617 w	δ (CCC)	1810 w	
658 s	X-senz	1875 w	
696 vs	dýchání kruhu	1949 w	ν (C-H)Pr
705 vs	δ (C-H)Ph	2866 vs	
736 s	ν (Si-C)	2894 s	
868 vs	ν (Si-O)	2926 sh	ν (C-H)Ph
880 vs	ν (Si-O)	2950 vs	
966 vs	ν (Cr-O)	2995 m	
981 vs	ν (Cr-O)	3008 s	ν (C-H)Ph
990 sh	def.kruhu	3020 m	
1027 m	β (C-H)Ph	3048 s	
1066 m	β (C-H)Ph	3067 vs	
1117 vs	X-senz Ph	3082 m	
1155 w	β (C-H)Ph		
1182 m	β (C-H)Ph		
1233 w	δ (CH ₃)		
1258 w	β (C-H)Ph		
1299 w	β (C-H)Ph		
1324 w	ν (C-C)Ph		
1362 w	δ (CH ₃)		
1379 m	δ (CH ₃)		
1420 vs	ν (C-C)Ph		
1455 vs	δ (CH ₃)		

Ph - fenyl
Pr - 2-propyl
X-senz - pás citlivý na substituci

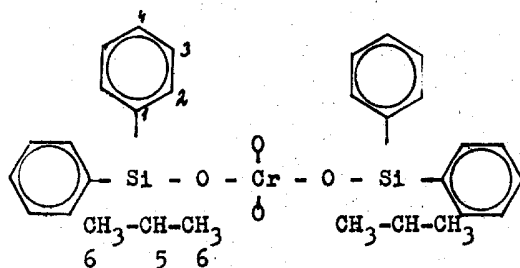
Intenzity pásů
vw - velmi slabý
w - slabý
m - střední
s - silný
vs - velmi silný
sh - přehyb

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum sloučeniny bylo měřeno při frekvenci 25,047 MHz, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum při frekvenci 19,788 MHz. Pro měření byl použit 25%ní roztok látky v deuteriochloroformu s tetramethylsilanem 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 (kladné hodnoty označují posun k nižšímu poli).



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

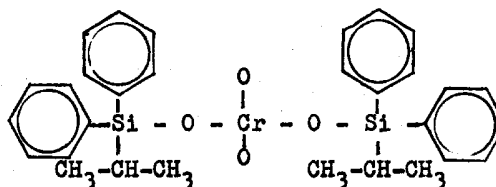
$\delta(\text{C}_1) = 133,1$	$\delta(\text{C}_4) = 130,3$
$\delta(\text{C}_2) = 134,8$	$\delta(\text{C}_5) = 14,3$
$\delta(\text{C}_3) = 127,9$	$\delta(\text{C}_6) = 17,1$

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

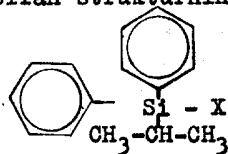
$$\delta(\text{Si}) = 10,2$$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Bis(2-propyldifenylsilyl) ester kyseliny chromové strukturního vzorce



2. Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1, vyznačený tím, že se 2-propyldifenyl-chlorsilan strukturního vzorce



kde X znamená chlor, nechá reagovat s chromanem stříbrným, nebo 2-propyldifenylsilanol téhož strukturního vzorce, kde X znamená skupinu OH, nechá reagovat s oxidem chromovým v prostředí organických rozpouštědel.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako prostředí použije benzen nebo alifatický uhlovodík $\text{C}_5\text{--}\text{C}_8$, výhodně hexan, nebo chlorovaný uhlovodík $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$, výhodně tetrachlormethan.