

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

140 182

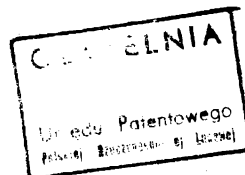
Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 84 03 15 (P. 246728)

Pierwszeństwo —

Zgłoszenie ogłoszono: 85 09 24

Opis patentowy opublikowano: 88 01 30



Int. Cl.⁴ C07F 7/18
C07F 9/50

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Urbaniak, Wiesław Wasiał, Bogdan Marciniak

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

SPOSÓB OTRZYMYWANIA NOWEGO

1-TRJETOKSYSILILO-2/P,M-DIFENYLOFOSFINOMETYLOFENYLO/ETANU

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowego 1-trietoksysililo-2/p,m-difenylofosfinometylofenylo/-etanu, mającego zastosowanie zwłaszcza do modyfikacji powierzchni nośników nieorganicznych. Sposób według wynalazku polega na poddaniu reakcji 1-trietoksysililo-2/p,m-chlorometylofenylo/etanu z difenylofosfinolitem. Reakcję należy prowadzić w środowisku niskowrzącego eteru, w temperaturze pokojowej, w warunkach bezwodnych i w atmosferze gazu obojętnego. Ze względu na bardzo niską trwałość difenylofosfinolitu, korzystnie jest przeprowadzić jego syntezę bezpośrednio przed właściwą reakcją według wynalazku, co pokazano w przykładzie ilustrującym sposób otrzymywania 1-trietoksysililo-2/p,m-difenylofosfinometylofenylo/etanu.

Nowy związek uzyskany sposobem według wynalazku znajduje zastosowanie do modyfikacji powierzchni nośników nieorganicznych, takich jak tlenki, przykładowo glinu, krzemu, krzemiany i glinokrzemiany, a z nich zwłaszcza azbesty. Modyfikacji tej dokonuje się w celu związania z powierzchnią modyfikowanego nośnika grupy difenylofosfinowej, mającej zdolności do koordynowania metali. Tak modyfikowane nośniki mogą być użyte do wytwarzania wypełnień kolumn do chromatografii cieczowej i gazowej, jak również po naniesieniu kompleksów jako katalizatory heterogenizowane, przykładowo w reakcjach uwodornienia, hydroformylowania, hydrosililowania. Ponadto nowy związek może być zastosowany jako modyfikator i stabilizator tworzyw sztucznych.

Na rysunku pokazano chromatogram analizy mieszaniny izomerów cis, trans alkenów-2 otrzymany przy zastosowaniu w kolumnie chromatograficznej wypełnienia wytworzonego przy użyciu związku otrzymanego sposobem według wynalazku. Poniżej przedstawiono przykłady ilustrujące wynalazek, przy czym w pierwszym przykładzie pokazano sposób otrzymywania 1-trietoksysililo-2/p,m-difenylofosfinometylofenylo/-etanu, w drugim sposób wytwarzania wypełnienia do chromatografii gazowej z zastosowaniem związku otrzymanego sposobem według wynalazku, a w trzecim - przykład analizy chromatograficznej dokonanej przy pomocy tego wypełnienia.

P r z y k ł a d I. W kolbie trójszyjnej, zabezpieczonej chłodnicą zwrotną, umieszczono 10,5 g (0,04 mola) trifenylofosfiny, 100 ml świeżo przedestylowanego czterowodorofuranu oraz 0,55 g (0,08 mola) rozdrobnionego metalicznego litu. Układ reakcyjny przedmuchano argonem. Atmosferę argonu utrzymywano w kolbie przez cały czas prowadzenia reakcji. Za pomocą mieszadła magnetycznego mieszano zawartość. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej aż do całkowitego rozpuszczenia litu (około 2 godziny). Roztwór przybrał krwistoczerwone zabarwienie. Następnie do roztworu wkroplono 4,35 ml (0,04 mola) chlorku t-butyloвого w celu usunięcia z roztworu fenylolitu. Krwistoczerwone zabarwienie utrzymuje się, a na dnie kolby zbiera się wytrącony chlorek litowy. Następnie do kolby, przy ciągłym mieszaniu, wkroplono w ciągu 30 minut roztwór 16,3 g (0,035 mola) 1-trietoksylilo-2/p,m-chlorometylofenylo/etanu. Zawartość kolby uległa odbarwieniu. Wytrąciła się znaczna ilość chlorku litowego. Mieszaninę pozostawiono na około 12 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie zlano klarowną ciecz znad osadu chlorku litowego. Osad przemyto dwukrotnie 10 ml czterowodorofuranu (2 x 10 ml).

Obydwa roztwory, to jest uzyskaną poprzednio klarowną ciecz oraz uzyskanego z przemycia osadu chlorku litowego, zlano do jednego naczynia i pod zmniejszonym ciśnieniem odpędzono czterowodorofuran. Resztę chlorku litowego, który wytrącił się po odpędzeniu czterowodorofuranu odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku piaskowym. Przesącz wygrzewano przez 2 godziny w temperaturze 100°C pod zmniejszonym ciśnieniem ($1,33 \cdot 10^2$ Pa) w celu usunięcia lotnych substancji. W pozostałej oleistej cieczy o lekko żółtawym zabarwieniu stwierdzono za pomocą chromatografii gazowej nieobecność nieprzereagowanego 1-trietoksylilo-2/p,m-chlorometylofenylo/etanu. Uzyskano 1-trietoksylilo-2/p,m-difenylofosfinometylofenylo/etan, którego budowę potwierdzono za pomocą analizy H^1 NMR.

$\delta(C_6D_6)$ [ppm]: 1,15 (t, 9H) - CH_3
 3,75 (q, 6H) - CH_2O
 0,50 - 1,0; 1,3 - 3,0 /m, 6H/- CH_2 -; - CH_2CH_2 -
 6,9 - 7,9 /m, 14H/ C_6H_5 -; - C_6H_4 -

Otrzymany związek jest związkiem nowym.

P r z y k ł a d II. 20 g krzemionki (Parasil C) o uziarnieniu 0,147 - 0,175 mm będącej nośnikiem wygrzewano w temperaturze 170°C przez okres 8 godzin. Po tym czasie nośnik zalewano 30 ml 1-trietoksylilo-2/p,m-difenylofosfinometylofenylo/etanu otrzymanego jak w przykładzie I i w 150 ml suchego toluenu. Całość mieszając ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez okres 16 godzin zabezpieczając układ przed dostępem wilgoci. Następnie po przemyciu toluenem i wysuszeniu przeniesiono otrzymany produkt do aparatu Soxhleta i poddano ekstrakcji bezwodnym toluenem przez okres 8 godzin. W celu usunięcia pozostałych na powierzchni nośnika wolnych grup hydroksylowych przeprowadzono ich dezaktywację za pomocą heksametylodisilazanu. Tak przygotowany produkt po wysuszeniu w temperaturze 150°C pod zmniejszonym ciśnieniem, zalewano roztworem bezwodnego chlorku miedziowego w suchym tetrahydrofuranie i pozostawiono na okres 7 dni w temperaturze pokojowej w celu wytworzenia kompleksu chlorku miedziowego z 1-trietoksylilo-2/p,m-difenylofosfinometylofenylo/etanem. Po tym czasie uzyskane wypełnienie poddano ponownie ekstrakcji w aparacie Soxhleta suchym tetrahydrofuranem w celu usunięcia niezwiązanego z 1-trietoksylilo-2/p,m-difenylofosfinometylofenylo/etanem chlorku miedziowego. Otrzymane wypełnienie SiO_2 - $SiCH_2CH_2CH_2$ -  - CH_2PPh_2 - $CuCl_2$ jest nowym związkiem chemicznym. Analiza elementarna wypełnienia: 3,83 % C; 1,09 % H; 0,38 % P; 0,689 % Cu.

P r z y k ł a d III. Przygotowanie kolumny chromatograficznej. Kolumnę ze stali nierdzewnej o długości 2 m i średnicy 0,003 m napełniono metodą wibracyjną, stosując podciśnienie, wypełnieniem otrzymanym jak w przykładzie II, w ilości około 7,3 g. Następnie umieszczono ją w termostacie chromatografu i ogrzewano z szybkością grzania do 1°C/min. do temperatury 170°C i utrzymywano ją w tej temperaturze przez 12 godzin. Jako gaz nośny zastosowano suchy argon. Za pomocą tak przygotowanej kolumny chromatograficznej przeprowadzono analizę mieszaniny izomerów cis, trans alkenów-2. Analizę prowadzono przy zastosowaniu temperatury kolumny 114,7°C i prędkości przepływu suchego argonu 14,2 ml/min. Na rysunku przedstawiono chromatogram tej analizy, przy czym 1 oznacza trans-2-penten, 2 - cis-2-penten, 3 - trans-2-heksen, 4 - cis-2-heksen, 5 - trans-2-hepten, 6 - cis-2-hepten, 7 - trans-2-okten, a 8 - cis-2-okten.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania nowego 1-trietoksyasililo-2/p,m-difenylofosfinometylofenylo/etanu, z n a m i e n n y t y m, że 1-trietoksyasililo-2/p,m-chlorometylofenylo/etan poddaje się w środowisku niskowrzącego eteru reakcji z difenylofosfinolitem, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej w warunkach bezwodnych i w atmosferze gazu obojętnego.

