



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220834
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 24 06 81
(21) (PV 4798-81)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 12 85

(51) Int. Cl.³
C 07 F 11/00
(C 07 F 11/00,
7/08)
C 08 F 4/42
//C 08 F 10/02

(75)
Autor vynálezu

HANDLÍŘ KAREL ing. CSc., PARDUBICE, HOLEČEK JAROSLAV ing. CSc.,
RYBITVÍ, NÁDVORNÍK MILAN ing. CSc., KLIKORKA JIŘÍ prof. ing. dr.,
LYČKA ANTONÍN ing. CSc., PARDUBICE, BOČEK VLADIMÍR dr. ing.,
POLOUČEK EDUARD prom. chem., BRNO

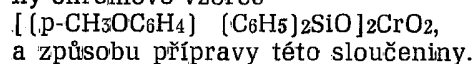
(54) Bis(p-anisyl-difenylsilyl)ester kyseliny chromové a způsob jeho přípravy

1

2

Vynález se týká dosud neznámé chemické sloučeniny, bis(p-anisyl-difenylsilyl)esteru kyseliny chromové vzorce $[(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)_2SiO]_2CrO_2$, a způsobu a podmínek její přípravy konverzí p-anisyl-difenylchlorsilanu nebo p-anisyl-difenylbromsilanu s chromanem stříbrným. Vynález řeší přípravu jedné ze složek pro výrobu vysoce aktivních katalyzátorů pro nízkotlakou polymeraci α -olefinů, především ethylenu. Sloučeniny může být dále využito jako oxidovadla organických a organokovových sloučenin v nepolárních organických rozpouštědlech.

Vynález se týká dosud nepopsané sloučeniny, bis(p-anisyl-difenylsilyl)esteru kyseliny chromové vzorce

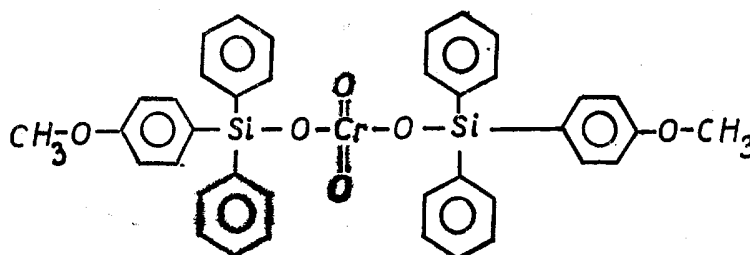


a způsobu přípravy této sloučeniny.

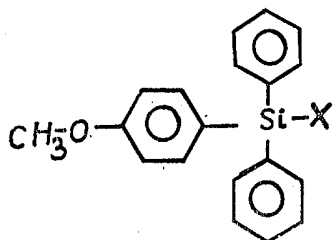
Estery kyseliny chromové nabyly v posledních letech významu jako účinné složky průmyslově používaných katalyzátorů pro polymerace olefinů, zejména pro výrobu nízkotlakého polyethylenu. Čistě organické estery kyseliny chromové nejsou však pro praktické použití příliš vhodné, neboť jsou málo stabilní, hořlavé až samozápalné a jejich rozklad může probíhat až explozivně. Z uvedených důvodů se organické estery nahrazují estery organometalickými, na-

příklad 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 aryl-difenylsilyl-derivátu, bis(p-anisyl-difenylsilyl)esteru kyseliny chromové. Tato sloučenina nebyla dosud v literatuře popsána.

Předmětem vynálezu je sloučenina bis(p-anisyl-difenylsilyl)ester kyseliny chromové vzorce



Předmětem vynálezu je také způsob přípravy bis(p-anisyl-difenylsilyl)esteru kyseliny chromové, jehož podstata spočívá v tom, že se p-anisyl-difenylchlorosilan nebo p-anisyl-difenylbromsilan vzorce



kde X = Cl nebo Br, nechá reagovat s chromanem stříbrným v prostředí organických rozpouštědel.

Při způsobu přípravy podle vynálezu se reakce provádí v prostředí organických rozpouštědel. Nejlépe vyhovuje benzen nebo chlorované uhlovodíky C₁ až C₄, zvláště dichlormethan, s nimiž jsou dobře mísitelné obě p-anisyl-difenylsilylové sloučeniny, zatímco chroman stříbrný tvoří tuhou fázi.

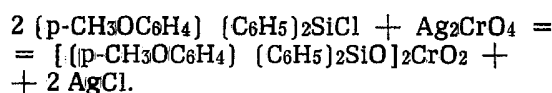
Vlastní reakce probíhá několikahodinovým třepáním směsi za mírných reakčních podmínek, tj. teploty místnosti a atmosférického tlaku. Produkt se vyloučí po vakuovém odpaření rozpouštědla z filtrátu po oddělení tuhé fáze několikadenním stáním za teplot 0 až 25 °C. Výtěžek přesahuje 75 % teorie.

Syntéza preparátu je demonstrována příkladem:

Příprava bis(p-anisyl-difenylsilyl)esteru

kyseliny chromové z p-anisyl-difenylchlorosilanu a chromanu stříbrného

Sloučenina vzniká reakcí



Směs 9,75 g (30 mmol) p-anisyl-difenylchlorosilanu, 5,94 g chromanu stříbrného (18 mmol) a 100 ml benzenu byla bez přístupu světla intenzivně třepána po dobu 18 hodin. Reakcí vzniklá suspenze byla filtrací zbavena nerozpustných stříbrných solí a benzen byl z filtrátu za vakua odpařen až do olejovité konzistence zbytku. Čtyřdenním stáním za teploty místnosti se vyloučily oranžově-červené krystaly, které byly ostře odsáty na fritě, vykryty malým množstvím hexanu a za vakua vysušeny. Bylo získáno 7,93 g krystalického produktu, což představuje 77,6 % teorie.

S výtěžkem 75,5 % teorie lze sloučeninu připravit při použití dichlormethanu jako rozpouštědla.

S výtěžkem 78,2 % teorie lze sloučeninu připravit s použitím p-anisyl-difenylbromsilanu jako výchozí látky a benzenu jako rozpouštědla.

Preparáty, získané postupy popsány v předchozích odstavcích, byly rekrystalovány ze směsi benzen — hexan nebo chloroform — hexan 1 : 1 (obj. : obj.).

Vlastnosti bis(p-anisyl-difenylsilyl)esteru kyseliny chromové a jeho identifikace:

Vzhled a stabilita produktu

Připravený ester kyseliny chromové tvoří oranžově-červené krystaly stálé v temnu a při teplotách pod 0 °C. Na světle a delším

stáním při teplotě místnosti se rozkládá a hnědne. Sloučenina se snadno redukuje i slabými redukčními činidly, jako jsou alkoholy nebo olefiny.
Teplota tání: 96 až 100 °C.

Tabulka I

Výsledky analýzy pro $C_{38}H_{34}Si_2CrO_6$

Obsah prvků	Si	Cr
vypočteno	8,08	7,48
nalezeno	8,20	7,24

Elektronové spektrum

Ve shodě s teorií byly v oblasti 700 až 240 nm ve spektru bis(p-anisyl-difenylsilyl)-

esteru kyseliny chromové (roztok v CCl_4) nalezeny 3 absorpční pásy, jejichž charakteristiky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Nalezené pásy elektronového spektra
[[p-CH₃OC₆H₄) (C₆H₅)₂SiO]₂CrO₂

	Vlnčet ν (cm ⁻¹)	Vlnová délka λ (nm)	Molární absorpční koeficient ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹)	poznámka
1. pás	29 500	339	$2,74 \cdot 10^3$	
2. pás	35 700	280	$9,16 \cdot 10^3$	přehyb
3. pás	38 200	262	$12,0 \cdot 10^3$	pás má jemnou strukturu

Polohy pásů i jejich intenzity odpovídají výsledkům zjištěným u známých trifenyl-, trialkyl-, resp. alkyl-difenylsilylesterů kyseliny chromové.

Infračervené spektrum

V infračerveném spektru byly v oblasti 400 až 4000 cm⁻¹ nalezeny absorpční pásy, jejichž vlnočty a přiřazení uvádí tabulka III.

V infračerveném spektru byly jednoznačně identifikovány pásy, jež náležejí vibračním skupinám fenylových, p-anisyllových, vibračním vazeb Si-O a Cr-O. Jejich přiřazení vyplývá z vibrační analýzy a porovnání se spektry (4-CH₃OC₆H₄) (C₆H₅)₂SiCl, (4-CH₃OC₆H₄) (C₆H₅)₂SiOH, [(C₆H₅)₃SiO]₂CrO₂ a dalších organokovových esterů kyseliny chromové.

Tabulka III

Nalezené absorpční pásy

bis(p-anisyl)difenylsilyl)esteru kyseliny chromové

abs. pás [cm ⁻¹]	přiřazení	abs. pás [cm ⁻¹]	přiřazení
420 w	δ (COC) p-An	1786 VW	komb. a harm. γ (C—H) Ph
460 w	X-senz.		
493 sh	X-senz.	1820 VW	
513 s	X-senz.	1900 VW	
532 s	X-senz.	1970 VW	
620 vw }	α (CCC)		ν (C—H) p-An
630 vw }			
700 vs	dýchací kruhu Ph		
713 s	γ (C—H) Ph		
740 m	γ (C—H) Ph		
798 m }	γ (C—H) Ph	2835 m	ν (C—H) p-An
814 m }		2906 VW	
828 m }		2933 VW	
870 vs	ν (Si—O)	2957 m	
957 m	ν (Cr—O)		
985 s	ν (Cr—O)		ν (C—H) Ph
1000 m	def. kruhu Ph		
1036 m	ν (COC) p-An		
1120 vs	X-senz.		
1183 s	β (C—H) Ph	3002 m	
1253 s	ν (C—O)	3012 m	ν (C—H) Ph
1283 s	ν (COC) p-An	3028 m	
1313 w	β (C—H) Ph	3055 m	
1333 vw	ν (C—C) Ph	3072 m	
1370 vw	δ (CH ₃) p-An	3085 sh	
1400 w }	ν (C—C) Ph	3133 VW	
1430 s }			
1440 m }			
1460 m	δ (CH ₃) p-An		
1503 s }	ν (C—C) Ph		
1566 m }			
1600 vs }			

Ph — fenyl

p-An — p-anisyl

X-senz. — pás citlivý k sublimaci

Intenzity pásů

vw — velmi slabý

w — slabý

m — střední

s — silný

vs — velmi silný

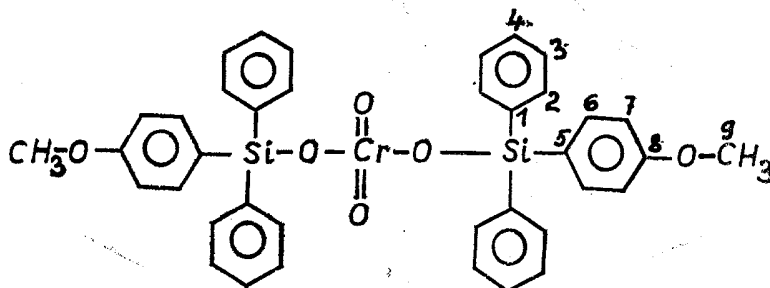
sh — přehyb

¹³C a ²⁹Si NMR spektrum:

¹³C NMR spektrum sloučeniny bylo měřeno při frekvenci 25,047 MHz, ²⁹Si NMR spektrum při frekvenci 19,788 MHz. Pro měření byl použit 25% roztok látky v deuteriochloroformu s tetramethylsilanem jako vnitřním standardem

[δ(¹³C)_{TMS} = 0; δ(²⁹Si)_{TMS} = 0].

Měření byla provedena při teplotě 25 °C. Hodnoty chemických posunů jsou vyjádřeny v ppm (kladné hodnoty označují posun k nižšímu poli).

¹³C NMR spektrum:

δ (C ₁)	= 133,7
δ (C ₂)	= 135,2
δ (C ₃)	= 128,0
δ (C ₄)	= 130,5
δ (C ₅)	= 124,2
δ (C ₆)	= 137,0
δ (C ₇)	= 113,8
δ (C ₈)	= 161,6
δ (C ₉)	= 54,9

²⁹Si NMR spektrum:

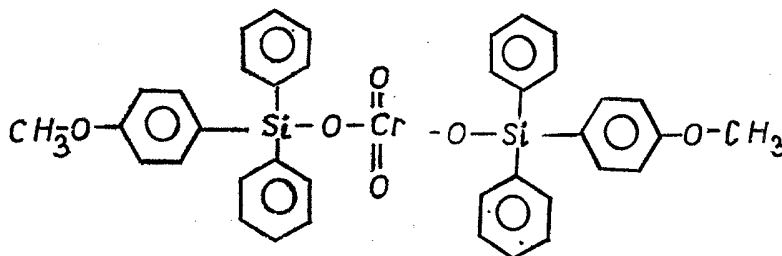
δ (Si)	= 0,6
---------------	-------

Katalytické vlastnosti

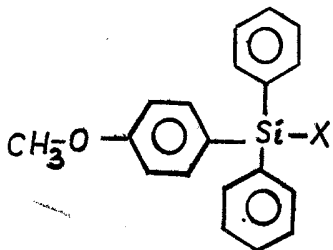
Katalyzátory připravené nanesením bis-(p-anisylphenylsilyl)esteru kyseliny chromové na aktivovanou siliku a další reakcí s bis(isobutyl)alumiinem vykazují aktivitu v procesu nízkotlaké polymerace ethylenu v plynné fázi srovnatelnou s průmyslově používaným standardem, jimiž je bis(trifenylsilyl)ester kyseliny chromové. Polymery připravené pomocí těchto katalyzátorů se však významně liší v mechanických a termických vlastnostech, což je příznivé pro některé aplikace.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Bis(p-anisylphenylsilyl)ester kyseliny chromové vzorce



2. Způsob přípravy bis(p-anisylphenylsilyl)esteru kyseliny chromové vzorce podle bodu 1, vyznačený tím, že se p-anisylphenylhalogensilan obecného vzorce



kde X = Cl, nebo Br, nechá reagovat s chromanem stříbrným v prostředí organických rozpouštědel.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako organických rozpouštědel použije benzen nebo chlorovaného uhlovodíku C₁ až C₄, s výhodou dichlormethanu.