



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 828

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 04 80
(21) PV 2396 - 80

(51) Int. Cl.
C 07 F 11/00

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 12 83

(75)
Autor vynálezu

HOLEČEK JAROSLAV ing. CSc., RYBITVÍ
HANDLÍŘ KAREL ing.,
NÁDVORNÍK MILAN ing. CSc.,
KLIKORA JIŘÍ prof. ing.,

LYČKA ANTONÍN ing. CSc., PARDUBICE
BOČEK VLADIMÍR dr.ing.,
POLOUČEK EDUARD prom.chem., BRNO

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

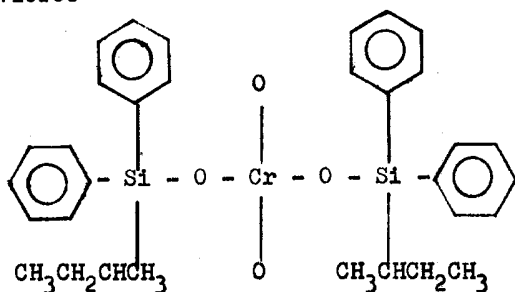
Vynález se týká oboru chemie, speciálně chemie organokovových sloučenin. Řeší přípravu jedné ze složek pro výrobu vysoce aktivních katalyzátorů pro nízkotlakou polymeraci α -olefinů, zvláště ethylenů.

Vynález popisuje existenci dosud neznámé chemické sloučeniny bis (2-butyldifenylylsilyl)esteru kyseliny chromové obecného vzorce $[2-C_4H_9)(C_6H_5)_2SiO]_2CrO_2$ a způsobu a podmínek jeho přípravy konverzí 2-butyldifenylochlorsilanu s chromanem stříbra, ným nebo esterifikací 2-butyldifenylylsilanu oxidem chromovým. Nové chemické indium je identifikováno a charakterizováno chemickou analýzou a rozбором elektro nových, infračervených a NMR spekter. Jsou stanoveny jeho základní fyzikálně-chemické veličiny.

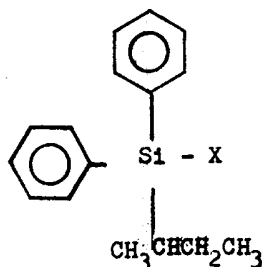
Vynález se týká dosud nepopsané sloučeniny bis (2-butyldifenylsilyl) esteru kyseliny chromové obecného vzorce $[(2-C_4H_9)(C_6H_5)_2SiO]_2CrO_2$ a způsobu přípravy této sloučeniny.

Estery kyseliny chromové nebyly v posledních letech významu jako účinné složky průmyslově používaných katalyzátorů pro polymerace olefinů, zejména pro výrobu nízkotlakého polyethylenu. Čistě organické estery kyseliny chromové nejsou nahrazující 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 (trifenylstanny) ester kyseliny chromové. Právem lze očekávat podobné katalycké vlastnosti i od alkyldifenylsilylderivátu, bis (2-butyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové. Tato sloučenina nebyla dosud v literatuře popsána.

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



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



kde X znamená chlor, nechá reagovat s chromanem stříbrným, nebo 2-butyldifenylsilanol téhož strukturního vzorce, kde X znamená 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 obe 2-butyldifenylsilylové složky, zatím co sloučeniny šestimocného chromu tvoří tuhou fázi.

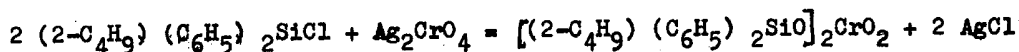
Vlastní konverze probíhá za mírných podmínek, tj. za teploty místnosti a atmosférického tlaku, několikahodinovým třepáním reakční směsi. Produkt se izoluje vakuovým odpařením rozpouštědla. Výtěžky přesahují 90 % teorie.

Syntéza preparátu je ilustrována následujícími příklady.

Příklad 1

Příprava bis (3-butyldifenylsilyl) esteru kyseliny chromové z 2-butyldifenylchlorsil-

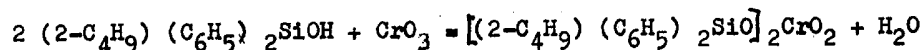
lanu a chromanu stříbrného. Sloučenina vzniká reakcí



Směs 11 g 2-butyldifenylchlorsilanu a 8 g Ag_2CrO_4 ve 100 ml benzenu byla bez přístupu světla intenzivně třepána. Reakcí vzniklá suspenze byla filtrací zbavena nerozpustných stříbrných solí. Po vakuovém odpaření rozpouštědla bylo získáno 11,3 g oranžového olejovitého produktu (94 % teorie). S výtěžkem 92 % lze tuto látku připravit v prostředí dichlormethanu.

Příklad 2

Příprava bis (2-butyldifenylsilyl) esteru kyseliny chromové z 2-butyldifenylsilanolu a oxidu chromového. Sloučenina vzniká reakcí



Směs 6 g 2-butyldifenylsilanolu, 4 g oxidu chromového a 5 g bezvodého chloristanu hořečnatého v 80 ml suchého hexanu byla 1 hodinu bez přístupu světla intenzivně třepána. Získaná směs byla zfiltrována a oranžověčervený filtrát ponechán do druhého dne při teplotě 0 °C.

Po další filtraci byl čirý roztok zbaven rozpouštědla vakuovým odpařením. Bylo získáno 6,8 g oranžového olejovitého produktu (98 % teorie).

S výtěžkem 92, 96 resp. 98 % byla látka připravena při použití tetrachlormethanu, benzenu a pentanu jako rozpouštědla.

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

Vzhled a stabilita produktu: Připravený ester kyseliny chromové je čistý oranžový olej stálý v temnu pod 0 °C. Na světle a delším stáním za teploty místnosti se rozkládá na polotuhé tmavěhnědé produkty.

Měrná hmotnost: 1128 kgm⁻³ (při 20 °C)

Index lomu : $n_D^{20} = 1,6097$

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro $C_{32}H_{38}Si_2CrO_4$

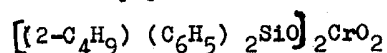
Obsah prvků, %	C	H	Si	Cr
vypočteno	64,62	6,44	9,44	8,74
nalezeno	64,84	6,56	9,43	8,72

Elektronové spektrum

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

Tabulka II

Charakteristiky pásů elektronového spektra



	Vlnočet (cm^{-1})	Vlnová délka λ (nm)	molární absorpční koeficient ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	poznámka
1.pás	29 200	343	$5,0 \cdot 10^3$	
2.pás	35 400	311	$6,7 \cdot 10^3$	přehyb
3.pás	38 200	262	$8,6 \cdot 10^3$	pás má jemnou strukturu

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

Infračervené spektrum

V infračerveném spektru esteru byly v oblasti $400 - 4\,000\,cm^{-1}$ nalezeny absorpční pásy, jejichž vlnočty a přiřazení uvádí tabulka III.

V infračerveném spektru byly jednoznačně identifikovány pásy, které náleží vibračním skupin fenylových, 2-butylové, vibrace vazeb Si-O a vibrace skupiny CrO_4 . Jejich přiřazení vyplynulo z vibrační analýzy a porovnání se spektry $(2-C_4H_9)(C_6H_5)_2SiCl$, $(2-C_4H_9)(C_6H_5)_2SiOH$, $[(C_6H_5)_3SiO]_2CrO_4$ a dalších organokovových esterů kyseliny chromové.

Tabulka III

Infračervené spektrum bis (2-butyldifenylsilyl) esteru
kyseliny chromové

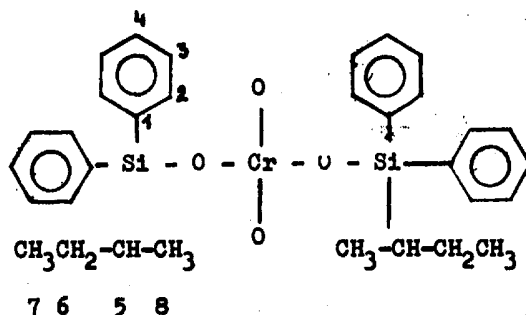
abs.pás (cm^{-1})	přiřazení	abs.pás (cm^{-1})	přiřazení
470 m	X-senz	1450 vs	$\delta(CH_3)$
502 vs	X-senz	1477 m	$\nu(C-C)Ph$
541 m	$\delta(C-C)$	1581 m	$\nu(C-C)Ph$
593 m	$\nu(Si-O-Cr)$	1760 vw	komb. a harm $\gamma(C-H)Ph$
616 v	$\delta(CCC)Ph$	1810 w	
640 sh	X-senz	1875 w	
694 vs	dýchání kruhu	1950 w	$\nu(C-H)Bu$
703 vs	$\gamma(C-H)Ph$	2867 s	
731 m	$\nu(Si-C)$	2900 sh	
768 w	$\delta(CH_2)$	2927 s	
842 sh	$\gamma(C-H)Ph$	2958 vs	
870 vs-b	$\nu(Si-O)$	2996 m	
968 vs	$\nu(Cr-O)$	3010 m	

980 vs	$\nu(\text{Cr-O})$ def. kruhu Ph	3020 M	} $\nu(\text{C-H})\text{Ph}$
991 m		3044 s	
1024 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	3062 s	
1062 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	3080 sh	
1114 vs	X-senz Ph	Ph - renyl	
1150 sh	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	Bu - 2butyl	
1184 m	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$	X-senz - pás citlivý na substituci	
1200 w	$\delta(\text{CH}_3)$		
1255 w	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1298 w	$\beta(\text{C-H})\text{Ph}$		
1325 w	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		
1371 m	$\delta(\text{CH}_3)$		
1421 vs	$\nu(\text{C-C})\text{Ph}$		

Intenzity pásů	
vW	- velmi slabý
w	- slabý
m	- střední
s	- silný
vs	- velmi silný
b	- široký
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 % 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

$$\delta(\text{C}_1) = 133,3$$

$$\delta(\text{C}_2) = 134,7$$

$$\delta(\text{C}_3) = 127,9$$

$$\delta(\text{C}_4) = 130,2$$

$$\delta(\text{C}_5) = 21,8$$

$$\delta(\text{C}_6) = 24,0$$

$$\delta(\text{C}_7) = 13,3 \text{ nebo } 13,2$$

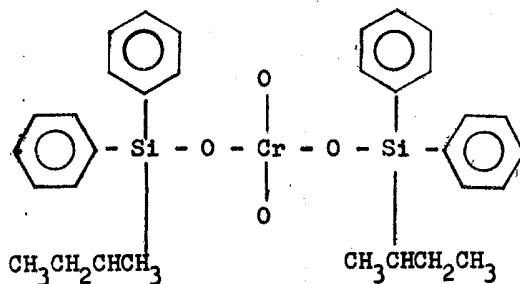
$$\delta(\text{C}_8) = 13,3 \text{ nebo } 13,2$$

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

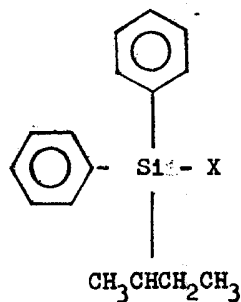
$\delta(\text{Si}) = 9,6$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Sloučenina bis (2-butyldifenylsilyl) ester kyseliny chromové strukturního vzorce



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



kde X znamená chlor nechá reagovat s chromanem stříbrným, nebo 2-butyldiphenylsilanol 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, případně chlorovaný uhlovodík $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$, výhodně tetrachlormethan.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 212 828
Int.Cl.³ C 07 F 11/00

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 212 828 je chybně
vytištěno jméno u čtvrtého autora.

Místo: ..KLIKORA JIŘÍ prof.ing.,

Správně: KLIKORKA JIŘÍ prof.ing.,

ŘÍDÍ PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
