

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

119 439

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.04.80 (P. 223162)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983

Int. Cl³.

C07F 5/06
C07F 15/04

Twórcy wynalazku: Marek Bolesławski, Stanisław Pasynkiewicz, Wincenty Skupiński,
Tomasz Dłużniewski, Ireneusz Kroenke

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i nikiel

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i nikiel o wzorze ogólnym $X_2AlONiY$, w którym obydwa podstawniki X, które mogą być takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, przy czym jeśli obydwa podstawniki są alkilami, to muszą być identyczne a Y oznacza II-allil oraz związków o wzorze ogólnym $X_2AlONiY$, w którym obydwa podstawniki X, które mogą być takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, przy czym jeśli obydwa podstawniki są alkilami, to muszą być identyczne, Y oznacza alkil zawierający 1–4 atomów węgla lub chlorowec, przy czym związek jest w postaci kompleksu z donorem elektronów D.

Związki te dotychczas nie zostały opisane w literaturze.

Okazało się, że związki wytworzone sposobem według wynalazku można stosować jako katalizatory w reakcjach, w których stosowane są katalizatory oparte na związkach niklu, zwłaszcza modyfikowane dodatkiem związku glinoorganicznego. Mogą być zatem stosowane w reakcjach polimeryzacji, oligomeryzacji, izomeryzacji i cyklizacji olefin, dienów i innych związków nienasyconych oraz w reakcjach redukcji lub karbonylowania różnych związków organicznych.

Sposób według wynalazku polega na przeprowadzeniu hydrolizy związku glinoorganicznego o wzorze X_2AlX' , w którym obydwa podstawniki X, które są takie same lub różne oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, a X' oznacza alkil zawierający 1–4 atomów węgla, przy czym jeśli obydwa podstawniki X oraz X' są alkilami, muszą być identyczne, przy stosunku molowym wody do związku glinoorganicznego 1:1 i reakcji wytworzonego produktu hydrolizy ze związkiem nikloorganicznym o wzorze $YNiY'$, w którym Y i Y' oznaczają grupę II-allilową bądź ze związkiem nikloorganicznym występującym w postaci kompleksu z donorem elektronów D, o wzorze $YNiY' \cdot nD$, w którym Y i Y' są takie same i oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla lub Y oznacza chlorowec, a Y' oznacza alkil o 1–4 atomach węgla, D – oznacza donor elektronów a n – ilość cząsteczek donora łączących się z cząsteczką $YNiY'$.

Alternatywny sposób postępowania według wynalazku polega na hydrolizie mieszaniny związku glinoorganicznego o wzorze X_2AlX' , w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie i związku nikloorganicznego o wzorze

$YNiY'$ bądź związku nikoorganicznego w postaci kompleksu o wzorze $YNiY' \cdot nD$, w którym Y, Y', D i n mają wyżej określone znaczenia, przy stosunku molowym wody do związku glikoorganicznego 1:1.

Ponieważ związek nikoorganiczny, w którym Y i Y' są inne niż grupa Π -allilowa, jest nietrwały, musi być stosowany w postaci kompleksu ze stabilizującym donorem elektronów, korzystnie z dwupirydylem lub z fosfiną, zwłaszcza dwumetylofenylofosfiną lub trójenylofosfiną. Wytworzony wtedy związek niklu i glinu jest także w postaci kompleksu z odpowiednim donorem elektronów D.

W obydwu alternatywnych sposobach postępowania wyjściowe związki metaloorganiczne stosuje się w postaci ich rozcieńczonych roztworów w rozpuszczalnikach elektronodonorowych, korzystnie o stężeniu rzędu kilku procent.

Korzystnie jako rozpuszczalniki stosuje się eter etylowy, dioksan, tetrahydrofuran lub ich mieszaniny z rozpuszczalnikami węglowodorowymi.

Jeżeli związkiem wyjściowym jest kompleks związku nikoorganicznego, można go stosować w postaci roztworu w rozpuszczalniku węglowodorowym.

Proces prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego w takich warunkach ciśnienia i temperatury, aby przy ciśnieniu atmosferycznym temperatura wzrastała stopniowo od -80°C do temperatury niższej od temperatury rozkładu związku powstającego w danym etapie reakcji.

Hydrolizę prowadzi się za pomocą wody wprowadzanej do środowiska reakcji, korzystnie w postaci czystej lub roztworu lub emulsji w wyżej określonych rozpuszczalnikach, azeotropu lub związanej krystalicznie w postaci uwodnionej soli lub w innej postaci, z której woda uwalnia się podczas reakcji. Stosuje się zwykle niskie stężenia.

Produkt końcowy reakcji wydziela się przez oddestylowanie rozpuszczalnika i bardziej lotnych substancji z mieszaniny poreakcyjnej, krystalizację lub wytrącenie z roztworu przez dodanie odpowiednio dobranego nierozpuszczalnika.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w efektywne mieszaniną, płaszcz chłodząco-grzejny oraz króciec wylotowy gazów wydzielających się w procesie i zamykany zaworem króciec odpływowy mieszaniny poreakcyjnej umieszczony w dnie reaktora, wprowadzono 11,4 g trójetylologlinu i chłodząc dodano 7,4 g eteru etylowego. Następnie powoli wkroplono 150 g nasyconego roztworu wody w eterze etylowym (1,2%) chłodząc i mieszając tak, aby temperatura utrzymywała się poniżej -70°C . Następnie pozwolono mieszaninie ogrzać się powoli, aż do wydzielenia się około 2240 Ncm^3 etanu. Otrzymaną mieszaninę ochłodzono do około 0°C i powoli wkraplano do niej roztwór 20 g tris/dwumetylofenylofosfino/ dwumetyloniklu w możliwie małej ilości eteru. Po wydzieleniu się stechiometrycznej ilości gazów produkt oczyszczono przez krystalizację w niskiej temperaturze. Otrzymano żółte kryształy, rozpuszczalne w eterze, rozkładające się w temperaturze około 10°C .

Analiza wytworzonego związku wykazała zawartość: Al – 3,72%, Ni – 9,51%, stosunek molowy metanu do etanu powstającego podczas hydrolizy analizowanego związku 3:7. Odpowiada to w przybliżeniu związkowi o wzorze $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-\text{AlONiCH}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$, dla którego obliczono: Al – 4,5%, Ni – 10,0%, metan/etan = 1:2.

Przykład II. W reaktorze stosowanym w przykładzie I umieszczono 5,7 g trójetylologlinu i chłodząc dodano 3,7 g eteru etylowego, a następnie roztwór 11,3 g tris/dwumetylofenylofosfino/ dwumetyloniklu w możliwie małej ilości eteru. Następnie w temperaturze poniżej -70°C wkroplono 75 cm^3 roztworu wody w eterze (1,2%). Po zakończeniu wkraplania pozwolono mieszaninie ogrzać się powoli do temperatury około 5°C , po czym utrzymywano w tej temperaturze aż do wydzielenia się prawie stechiometrycznej ilości gazów. Otrzymano produkt taki jak w przykładzie I. Otrzymany roztwór można używać od razu jako roztwór katalizatora bez uprzedniego wydzielania produktu.

Przykład III. Produkt częściowej hydrolizy 11,4 g trójetylologlinu, wytworzony sposobem jak w przykładzie I, dozowano do ochłodzonego roztworu 14,1 g bis- Π -alliloniklu w około 50 ml eteru etylowego. Po ustaniu wydzielania się gazów otrzymano żółty roztwór związku $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-\text{O}-\text{Ni}-\Pi-\text{C}_3\text{H}_5$, który wykazywał aktywność katalityczną w reakcji polimeryzacji olefin.

Analiza wykazała, że otrzymany produkt podczas hydrolizy wydziela etan i propylen w stosunku molowym 2,3:1 (teoretycznie 2:1). Otrzymany produkt zawiera glin i nikiel w stosunku molowym Al:Ni = 1,1:1. Widmo NMR wykazuje obecność grupy allilowej związanej z nikiem – sygnały przy 5,12; 6,11; 8,30 ppm.

Przykład IV. Produkt częściowej hydrolizy 11,4 g trójetylologlinu, wytworzony sposobem opisanym w przykładzie I dozowano powoli do ochłodzonego roztworu 27,3 g $\text{Et}_2\text{Ni} \cdot \text{dipy}$ (dipy – α, α' -dwupirydył) w eterze etylowym. Reakcję prowadzono podnosząc stopniowo temperaturę do około -10°C . Gdy ustało wydzielanie się gazów odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany produkt zawierał 7,5% Al, 15,8% Ni (dla związku o wzorze $\text{Al}_2\text{Al}-\text{O}-\text{NiEt} \cdot \text{dipy}$ teoretycznie obliczono: 7,8% Al, 17,1% Ni). Podczas hydrolizy produktu wydzielał się etan.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i nikiel o wzorze $X_2AlONiY$, w którym obydwa podstawniki X, które mogą być takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, przy czym jeśli obydwa podstawniki X są alkilami, muszą być identyczne, Y oznacza II-allil, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się hydrolizie związek glinoorganiczny o wzorze X_2AlX' , w którym obydwa podstawniki X, które są takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, a X' oznacza alkil zawierający 1–4 atomów węgla, przy czym jeśli obydwa podstawniki X oraz X' są alkilami, muszą być identyczne, przy stosunku molowym wody do związku glinoorganicznego 1:1, a wytworzony produkt hydrolizy poddaje się reakcji ze związkiem nikloorganicznym o wzorze $YNiY'$, w którym Y i Y' oznaczają grupy II-allilowe, przy czym metaloorganiczne związki wyjściowe stosuje się w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych, a proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przy czym temperatura wzrasta stopniowo od $-80^{\circ}C$ do temperatury niższej od temperatury rozkładu związku powstającego w danym etapie reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wodę stosuje się w postaci czystej, roztworu lub emulsji w rozpuszczalnikach elektronodonorowych, w postaci azeotropu lub związanej krystalicznie w postaci uwodnionej soli.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki elektronodonorowe stosuje się tetrahydrofuran, dioksan, eter etylowy lub ich mieszaniny z rozpuszczalnikami węglowodorowymi.

4. Sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i nikiel o wzorze $X_2AlONiY$, w którym obydwa podstawniki X, które mogą być takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, przy czym jeśli obydwa podstawniki X są alkilami, muszą być identyczne, Y oznacza alkil zawierający 1–4 atomów węgla lub chlorowec, przy czym związek jest w postaci kompleksu z donorem elektronów D, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się hydrolizie związek glinoorganiczny o wzorze X_2AlX' , w którym obydwa podstawniki X, które są takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, a X' oznacza alkil zawierający 1–4 atomów węgla, przy czym jeśli obydwa podstawniki X oraz X' są alkilami, muszą być identyczne, przy stosunku molowym wody do związku glinoorganicznego 1:1, a wytworzony produkt hydrolizy poddaje się reakcji ze związkiem nikloorganicznym w postaci kompleksu z donorem elektronów D o wzorze $YNiY' \cdot nD$, w którym Y i Y' są takie same i oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla lub Y oznacza chlorowec, a Y' oznacza alkil o 1–4 atomach węgla, przy czym metaloorganiczne związki wyjściowe stosuje się w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych, a proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym temperatura wzrasta stopniowo od $-80^{\circ}C$ do temperatury niższej od temperatury rozkładu związku powstającego w danym etapie reakcji.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że wodę stosuje się w postaci czystej, roztworu lub emulsji w rozpuszczalnikach elektronodonorowych w postaci azeotropu lub związanej krystalicznie w postaci uwodnionej soli.

6. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki elektronodonorowe stosuje się tetrahydrofuran, dioksan, eter etylowy lub ich mieszaniny z rozpuszczalnikami węglowodorowymi.

7. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że jako związek nikloorganiczny o wzorze $YNiY' \cdot nD$ stosuje się kompleks z dwumetylofenylofosfiną lub trójfenylofosfiną.

8. Sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i nikiel o wzorze $X_2AlONiY$, w którym obydwa podstawniki X, które mogą być takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, przy czym jeśli obydwa podstawniki X są alkilami, muszą być identyczne, Y oznacza II-allil, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się hydrolizie mieszaninę związku glinoorganicznego o wzorze X_2AlX' , w którym obydwa podstawniki X, które są takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, a X' oznacza alkil zawierający 1–4 atomów węgla, przy czym jeśli obydwa podstawniki X oraz X' są alkilami, muszą być identyczne, ze związkiem nikloorganicznym o wzorze $YNiY'$, w którym Y i Y' oznaczają grupę II-allilową, przy stosunku molowym wody do związku glinoorganicznego 1:1, przy czym metaloorganiczne związki wyjściowe stosuje się w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych a hydrolizę prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym temperatura wzrasta stopniowo od $-80^{\circ}C$ do temperatury niższej od temperatury rozkładu powstającego związku.

9. Sposób według zastrz. 8, z n a m i e n n y t y m, że wodę stosuje się w postaci czystej, roztworu lub emulsji w rozpuszczalnikach elektronodonorowych, w postaci azeotropu lub związanej krystalicznie w postaci uwodnionej soli.

10. Sposób według zastrz. 8, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki elektronodonorowe, stosuje się tetrahydrofuran, dioksan, eter etylowy lub ich mieszaniny z rozpuszczalnikami węglowodorowymi.

11. Sposób wytwarzania nowych związków zawierających glin i nikiel o wzorze $X_2AlONiY$, w którym obydwie podstawniki X, które mogą być takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, przy czym jeśli obydwie podstawniki X są alkilami, muszą być identyczne, Y oznacza alkil zawierający 1–4 atomów węgla lub chlorowec, związek jest w postaci kompleksu z donorem elektronów D, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się hydrolizie mieszaninę związku glinoorganicznego o wzorze X_2AlX' , w którym obydwie podstawniki X, które są takie same lub różne, oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla, chlorowec lub alkoksyl zawierający 1–6 atomów węgla, a X' oznacza alkil zawierający 1–4 atomów węgla, przy czym jeśli obydwie podstawniki X oraz X' są alkilami, muszą być identyczne ze związkiem nikloorganicznym w postaci kompleksu z donorem elektronów D o wzorze $YNiY' \cdot nD$, w którym Y i Y' są takie same i oznaczają alkil zawierający 1–4 atomów węgla lub Y oznacza chlorowec, a Y' oznacza alkil o 1–4 atomach węgla, przy czym stosunku molowym wody do związku glinoorganicznego 1:1, przy czym metaloorganiczne związki wyjściowe stosuje się w postaci roztworu w rozpuszczalnikach elektronodonorowych a hydrolizę prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym temperatura wzrasta stopniowo od $-80^\circ C$ do temperatury niższej od temperatury rozkładu powstającego związku.

12. Sposób według zastrz. 11, z n a m i e n n y t y m, że wodę stosuje się w postaci czystej, roztworu lub emulsji w rozpuszczalnikach elektronodonorowych w postaci azeotropu lub związanej krystalicznie w postaci uwodnionej soli.

13. Sposób według zastrz. 11, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki elektronodonorowe stosuje się tetrahydrofuran, dioksan, eter etylowy lub ich mieszaniny z rozpuszczalnikami węglowodorowymi.

14. Sposób według zastrz. 11, z n a m i e n n y t y m, że jako związek nikoorganiczny o wzorze $YNiY' \cdot nD$ stosuje się kompleks z dwumetylofenylofosfiną lub trójfenylofosfiną.