

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

115 644

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.² B01J 31/28

Zgłoszono: 10.10.78 (P.210216)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1982

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Zygmunt Władysław Koronetka, Jan Bartz
Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Poznań (Polska)

Homogeny katalizator platynowy do wytwarzania związków krzemooorganicznych oraz sposób wytwarzania homogennego katalizatora platynowego do wytwarzania związków krzemooorganicznych

Przedmiotem wynalazku jest katalizator przeznaczony do wytwarzania związków krzemooorganicznych, jak również sposób wytwarzania tego katalizatora.

Z opisu patentowego RFN 1069148 znany jest sposób otrzymywania związków krzemooorganicznych drogą hydrosililowania nienasyconych związków organicznych w obecności kwasu sześciochloroplatynowego. Pierwotnie proponowano stosowanie sześciowodnego kwasu sześciochloroplatynowego lub jego roztworu w wodzie, alkoholu lub innym polarnym rozpuszczalniku. Okazało się jednak, że wobec takiego katalizatora nie we wszystkich przypadkach reakcja hydrosililowania zachodzi lub wydajności są niezadawalające, albo też reakcja nie jest powtarzalna. W szczególności sześciowodny kwas sześciochloroplatynowy nie zawsze katalizuje reakcję addycji wodorosilanów zawierających wiązania krzem-chlor i krzem-alkosyl do związków olefinowych. Dla usunięcia tych niedogodności w charakterze rozpuszczalników kwasu sześciochloroplatynowego zastosowano alkohole o coraz to większej reszcie alkilowej. Tak więc w charakterze rozpuszczalników tego kwasu stosuje się izopropanol (J.L.Speier, J.A.Webster, G.H.Barnes, J.Am.Chem.Soc., 79, 974 (1957), albo izopropanol z benzenem (brytyjski opis patentowy 968470). Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3258477 znane jest stosowanie w charakterze katalizatora reakcji hydrosililowania kwasu sześciochloroplatynowego w metanolu lub etanolu. Z opisów patentowych RFN nr 1156073 oraz 1161270 znane jest stosowanie do katalizatora platynowego etanolu zwłaszcza wraz z trzeciorzędowymi aminami.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3057901 do sporządzania katalizatora platynowego stosuje się n-butanol, natomiast t-butanol stosuje się według opisu patentowego USA nr 3162663. W brytyjskim opisie patentowym 1041082 podano katalizator zawierający pentanol, 2-etyloheksanol lub n-oktanol. Okazało się jednak, że stosowane dotąd katalizatory, uzyskane w oparciu o kwas sześciochloroplatynowy i niektóre rozpuszczalniki zawierające grupy wodorotlenowe, nie zawsze są skuteczne w przypadku gdy do hydrosililowania użyje się wodorosilanów szczególnie wrażliwych na działanie wody lub związków z grupami

wodorotlenowymi. Takimi wrażliwymi na grupy $-OH$ wodorosilanami są wodorosilany z wiązaniem krzem-chlor oraz w mniejszej mierze z wiązaniem krzem-alkoksyl. W takich reakcjach dla osiągnięcia zadowalających wydajności należy użyć znacznych ilości katalizatora. Czas reakcji hydrosililowania jest w tych przypadkach stosunkowo długi.

Alkilosilany, jak również alkoksylany zawierające wiązania krzem-wodór, reagują w buforowanych środowiskach wodnych kwasu sześciochloroplatynowego ze związkami nienasyconymi, zawierającymi nawet grupy wodorotlenowe. Natomiast dla reakcji addycji wodorosilanów wrażliwych na działanie wody lub innych związków zawierających grupy wodorotlenowe konieczne jest stosowanie katalizatorów całkowicie bezwodnych, nie zawierających rozpuszczalników z grupami wodorotlenowymi. Okazuje się zatem, że obecność grup wodorotlenowych w środowisku reakcyjnym jest przeważnie niekorzystna.

Użycie eterów opisane jest w opisie patentowym NRD nr 32938, w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3186965 oraz opisie patentowym RFN nr 1210846. Do wytwarzania katalizatora reakcji hydrosililowania stosuje się czterowodorofuran. Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3798252 do takiego katalizatora stosuje się ketony o charakterze nasyconym, natomiast według brytyjskiego opisu patentowego nr 1042667 estry alifatycznych kwasów karboksylowych. Zastosowanie estrów aromatycznych kwasów karboksylowych opisane jest w brytyjskim opisie patentowym nr 949126 oraz opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3355425. Do sporządzenia katalizatorów opartych na kwasie sześciochloroplatynowym stosowano również winylosiloksany, takie jak sym-dwuwinylodwuetylodwusiloksan. Z powyższego wynika, że kwas sześciochloroplatynowy roztwarza się dotychczas w rozpuszczalnikach organicznych, zawierających różne heteroatomy.

W rozpuszczalnikach kwasu sześciochloroplatynowego, w których jedynym heteroatomem jest atom tlenu, zawarty jest dotąd tylko jeden rodzaj grup funkcyjnych (np. grupy alkoksylowe, albo karbonylowe, albo karboksyalkilowe), które bezpośrednio albo po ich przekształceniu podczas preparowania katalizatora wiążą się z platyną.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie takiego wolnego od grup wodorotlenowych układu katalitycznego do reakcji hydrosililowania, w którym występuje równocześnie kilka różnych grup funkcyjnych zawierających atom tlenu oraz zawierających dodatkowo wiązania podwójne węgiel-węgiel. Przedmiotem niniejszego wynalazku jest homogeny katalizator platynowy do reakcji hydrosililowania. Stanowi go kompleks platyny z eteroestrem allilowym o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym x oznacza liczbę całkowitą 0 lub 1, a n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, rozpuszczony w organicznym rozpuszczalniku.

Jako rozpuszczalnik w katalizatorze tym stosuje się pozbawione grup wodorotlenowych rozpuszczalniki alifatyczne, takie jak estry alifatyczne, etery lub rozpuszczalniki aromatyczne, takie jak benzen, toluen, ksylen. Okazało się przy tym, że najkorzystniejszym rozpuszczalnikiem jest sam eteroester allilowy o wzorze 1. Dokładna struktura kompleksu platyny z eteroestrem allilowym nie jest znana. Eteroestry allilowe o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku otrzymuje się według zgłoszenia patentowego RFN (DS 1933536) oraz opisu patentowego USA nr 3784578 przez transestryfikację odpowiednich estrów metylowych z octanem allilu w obecności alkoholanów metali I, II lub III grupy układu okresowego pierwiastków. Ponadto otrzymywanie stosowanego alliloksyoctanu allilu zostało opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2406590. Natomiast otrzymywanie dwuglikolanu dwuallilu opisali M.F. Szostakowski, A.M. Szur i D.B. Filiminow (Z Prikl. Chim, 30, 971 (1954)). Tam też opisano otrzymywanie estru dwuetylowego kwasu 3-oksoheksanodwukarboksylowego-1,6, z którego drogą transestryfikacji otrzymuje się eter dwuallilowy.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także sposób wytwarzania homogennego katalizatora platyny do reakcji hydrosililowania. W sposobie tym kwas sześciochloroplatynowy w postaci roztworu w mieszaninie wody i alkoholu allilowego poddaje się reakcji kompleksowania z eteroestrem allilowym o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym x oraz n mają wyżej podane znaczenie, przy czym z mieszaniny reakcyjnej usuwa się chlorowodór i wodę.

Stosowany w sposobie według wynalazku alkohol allilowy pozwala na uzyskanie roztworu kwasu sześciochloroplatynowego w fazie organicznej, a ponadto dzięki możliwości wbudowania się do tworzącego się kompleksu katalitycznego działa on aktywująco na ten kompleks. Obecność alkoholu allilowego ułatwia też usuwanie wody przez tworzenie z nią azeotropu. W celu usunięcia wody korzystnie jest dodać do mieszaniny reakcyjnej benzen, który następnie oddestylowuje się wraz z wodą i alkoholem allilowym.

Stosowanie benzenu jest szczególnie korzystne w takim przypadku, gdy do rozpuszczenia kwasu sześciochloroplatynowego użyto małych ilości alkoholu allilowego. Reakcję kwasu sześciochloroplatynowego z eteroestrem allilowym o ogólnym wzorze 1 prowadzi się w temperaturze do $115^{\circ}C$ w czasie 2–12 godzin pod zmniejszonym ciśnieniem. W trakcie trwania ogrzewania zachodzi usuwanie wody i chlorowodoru. Okazało się

bowiem, że eteroestry allilowe, a więc związki, w których układom estrowym towarzyszy wiązanie eterowe oraz wiązania nienasycone, stosowane zwłaszcza w obecności alkoholu allilowego, stanowią nader korzystny substrat, który w reakcji z kwasem sześciochloroplatynowym tworzy wysoce aktywne układy katalityczne dla reakcji hydrosililowania. Nadmienić należy, że obecność w związku o ogólnym wzorze 1 kilku wymienionych grup funkcyjnych prowadzi nadto do poszerzenia stosowalności takich katalizatorów opartych na kwasie sześciochloroplatynowym.

Stosując katalizator według wynalazku otrzymano w reakcji hydrosililowania wydajności znacznie wyższe niż ma to miejsce przy użyciu dotychczas znanych układów katalitycznych.

W niżej podanych przykładach objaśniono bliżej katalizator według wynalazku i sposób jego wytwarzania. Przy wynikach analiz NMR wykonywanych w obecności TMS jako wzorca stosowano następujące oznaczenia literowe:

s = singlet
d = dublet
t = tryplet
q = kwartet
m = multiplet

Przykład I. 25 g 30%-owego wodnego roztworu H_2PtCl_6 uzupełniono do objętości 100 ml alkoholem allilowym. Z tego roztworu pobrano 23,34 ml zawierające 1,00 g platyny i przeniesiono do kolby o pojemności 250 ml. Do kolby dodano 100 ml alliloksyoctanu allilu i 20 ml benzenu. Zawartość kolby ogrzewano na łaźni olejowej przez 2 godziny w temperaturze 25–60°C/3332,5 Pa. Ogrzewanie kontynuowano przez dalsze 6 godzin utrzymując temperaturę łaźni około 100°C. Otrzymano około 100 ml roztworu katalizatora, gdzie 1 ml roztworu zawiera około 10 mg Pt.

Przykład II. Do 1,167 ml wodnego roztworu kwasu sześciochloroplatynowego zawierającego 0,100 g Pt dodano 5 ml alkoholu allilowego, 10 ml dwuglikolanu dwuallilu i 5 ml benzenu. Zawartość kolbki utrzymywano przez 30 minut w temperaturze 20°C pod zmniejszonym ciśnieniem od 266,6 do 106,6 Pa. Następnie kolbkę umieszczono na łaźni olejowej podnosząc stopniowo w czasie 2 godzin temperaturę z 40 do 60°C utrzymując ciśnienie 106,6 Pa. W nowych warunkach zawartość kolbki znajdowała się przez dalsze 3 godziny. Otrzymano 10 ml roztworu katalizatora zawierającego 10 mg Pt w jednym ml roztworu, to jest $5,1 \times 10^{-5}$ m Pt.

Przykład III. W kolbie o pojemności 1 l zaopatrzonej w termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono 26,9 ml (0,25 m) octanu allilu, 27,6 ml (0,275 m) trójchlorosilanu. Do mieszaniny wprowadzono 10 kropli roztworu katalizatora platynowego otrzymanego według przykładu 1. Po upływie 18 minut od chwili dodania katalizatora temperatura wzrosła samoczynnie od 20–40°C. Przez ogrzewanie kolby od zewnątrz doprowadzono mieszaninę do wrzenia (temperatura par 70–74°C). W tej temperaturze wkroplono w czasie 30 minut mieszaninę 438 ml (4 m) octanu allilu i 441 ml (4,4 m) trójchlorosilanu. Kolejno ogrzewano zawartość kolby przez 3 godziny w temperaturze 82°C. Mieszaninę porealacyjną frakcjonowano na kolumnie o długości 30 cm i średnicy 2,8 cm wypełnionej szklanymi pierścieniami Raschiga. Zebrano 841 g $Cl_3SiCH_2-CH_2CH_2OCOCH_3$ o temperaturze wrzenia 119°C/3465,8 Pa, $d_4^{18} - 1,2743$, $n_D^{19} - 1,451$. Wydajność 84,0%.

$Cl_3SiCH_2-CH_2-CH_2-OCOCH_3$

a b c d

1H NMR ($CDCl_3$, δ ppm)

a – 1,3–1,7 m, 2H

b – 1,7–2,05 m, 2H

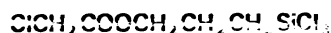
c – 4,17 t, J_{cb} 6,5 (Hz), 2H

d – 2,1 s, 3H

C = O (IR) 1740 cm^{-1}

Uzyskany produkt jest związkiem znanym.

Przykład IV. Mieszaninę 27,5 ml (0,25 m) chlorooctanu allilu, 27,6 ml (0,275 m) trójchlorosilanu oraz katalizatora platynowego otrzymanego zgodnie z przykładem 2, odpowiadającego ilości $2,5 \times 10^{-6}$ m Pt ogrzano do temperatury wrzenia. W ciągu 12 minut ogrzewania temperatura wrzenia mieszaniny reakcyjnej wzrosła od 43°C do 49°C. Temperatura ta utrzymywała się w przeciągu godziny. Dodanie jeszcze 5×10^{-6} m Pt spowodowało podwyższenie temperatury wrzenia w czasie 10 minut z 49 do 116°C. Po usunięciu źródła ciepła wkraplano przez 35 minut mieszaninę 110 ml (1 m) chlorooctanu allilu i 110 ml (1,1 m) trójchlorosilanu w temperaturze od 116–130–127°C. Wznowione ogrzewanie zewnętrzne zwiększyło temperaturę wrzenia, osiągając po 27 minutach poziom 136°C. Ogrzewanie w tej temperaturze kontynuowano przez dalsze 3 godziny. Mieszaninę porealacyjną rozdestylowano i zebrano 220 g frakcji o temperaturze wrzenia 155–6°C/4132 Pa, $d_4^{18} - 1,4732$. Wydajność 65,2% chlorooctanu 3-(trójchlorosililo)propylu.



d c b a

 $^1\text{H NMR /CDCl}_3, \delta \text{ ppm/}$

a – 1,30–1,65 m, 2H

b – 1,74–2,23 m, 2H

c – 4,24 t, J_{cb} 6,5 /Hz/, 2H

d – 4,10 s, 2H

Otrzymany produkt jest związkiem nowym.

Przykład V. 75 ml (1 m) alliloaminy i 2×10^{-5} m Pt w postaci katalizatora otrzymanego zgodnie z przykładem 1, ogrzewano przez 20 minut w temperaturze wrzenia 53°C . Następnie w czasie 30 minut wkroplono 18 ml (1 m) tróchlorosilanu w temperaturze od 53 – 71°C . Po godzinie ogrzewania (71 – 72°C) dodano katalizatora 1 odpowiadającego 8×10^{-5} m Pt. Przez dalsze ogrzewanie w czasie 50 godzin 30 minut temperatura wrzenia wolno osiągnęła poziom 136°C . Mieszaninę poreakcyjną rozdestylowano i zebrano 141,5 g 3-aminopropylotrójtoksyilanu o temperaturze wrzenia 119 – $124^\circ\text{C}/3865,7 \text{ Pa}$, $n_D^{18} = 1,4232$.

Wydajność 63,9%.



f e a b c d

 $^1\text{H NMR (CDCl}_3, \delta \text{ ppm)}$

a – m od 0,38, 2H

b – m do 1,79, 2H

c – 2,63 t, J_{cb} 6,7 Hz, 2H

d – 1,01 s, 2H

e – 3,81 q, J_{ef} 7,0 Hz, 6H

f – 1,19 t, J_{fe} 7,0 Hz, 9H

Uzyskany produkt jest związkiem znanym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Homogeny katalizator platynowy do wytwarzania związków krzemoorganicznych, z n a m i e n n y t y m, że stanowi go kompleks platyny z eteroestrem allilowym o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym x oznacza liczbę całkowitą 0 lub 1, a n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, rozpuszczony w organicznym rozpuszczalniku.

2. Katalizator według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że organicznym rozpuszczalnikiem jest eteroester allilowy o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym x oraz n mają wyżej podane znaczenie.

3. Sposób wytwarzania homogennego katalizatora platynowego do wytwarzania związków krzemoorganicznych, w którym kwas sześciochloroplatynowy rozpuszcza się w organicznym rozpuszczalniku, z n a m i e n n y t y m, że kwas sześciochloroplatynowy w postaci roztworu w mieszaninie wody i alkoholu allilowego poddaje się reakcji kompleksowania z eteroestrem allilowym o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym x oznacza liczbę całkowitą 0 lub 1, a n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, przy czym z mieszaniny reakcyjnej usuwa się chlorowódor i wodę.

4. Sposób według zastr. 3, z n a m i e n n y t y m, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się benzen, który następnie oddestylowuje się wraz z wodą.

5. Sposób według zastr. 3 albo 4, z n a m i e n n y t y m, że reakcję kompleksowania prowadzi się w temperaturze do 115°C w czasie 2–12 godzin pod zmniejszonym ciśnieniem.

