



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 938

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 05 80
(21) FV 3769-80

(51) Int. Cl. C 07 F 7/08

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)
Autor vynálezu

NÁDVORNÍK MILAN ing.CSc.
HANDLÍŘ KAREL ing., PARDUBICE
HOLEČEK JAROSLAV ing.CSc., RYBITVÍ
KLIKORKA JIŘÍ prof.dr.ing.
LYČKA ANTONÍN ing.CSc., PARDUBICE

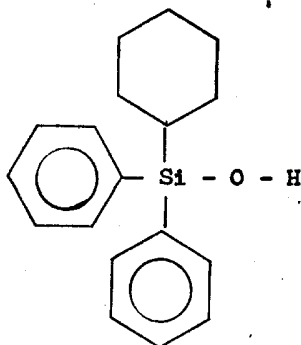
(54) Cyklohexyldifenylsilanol a způsob jeho přípravy

1

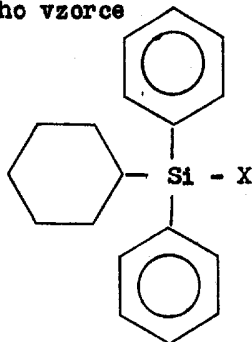
Vynález se týká dosud nepopsané chemické sloučeniny cyklohexyldifenylsilanolu obecného vzorce $(C_6H_{11})(C_6H_5)_2SiOH$ a způsobu jeho přípravy.

Sloučeniny obecného vzorce $R_1R_2R_3SiX$, kde R_1 , R_2 a R_3 jsou aromatické, alifatické nebo alicyklické organické substituenty a X je aktivní snadno zaměnitelný anorganický substituent jako atom halogenu, hydroxylová skupina apod., nabyly v poslední době značného významu jako mezistupně syntézy organokřemičitých esterů kyseliny chromové, které jsou používány jako základní složky vysoce aktivních systémů katalyzujících nízkotlakou polymeraci α -olefinů, zvláště ethylenu. Vedle perfenylovaných silylesterů ($R_1=R_2=R_3=C_6H_5$) kyseliny chromové se začínají v poslední době používat i analogické estery s jedním fenylovým substituentem nahrazeným alkylovou skupinou. Jedním z nich je i bis(cyklohexyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové, k jehož syntéze je zapotřebí jako výchozí komponenty vhodné sloučeniny obsahující cyklohexyldifenylsilylovou skupinu. Jako nejvýhodnější se jeví dosud nepopsaná sloučenina cyklohexyldifenylsilanol.

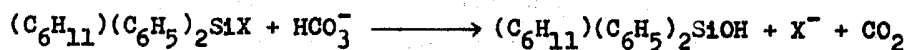
Předmětem vynálezu je sloučenina cyklohexyldifenylsilanol $(C_6H_{11})(C_6H_5)_2SiOH$ strukturního vzorce



Dále je předmětem vynálezu syntéza cyklohexyldifenylsilanolu hydrolyzou cyklohexyldifenylohalogensilanu strukturního vzorce



kde X znamená chlor, brom nebo jod, účinkem vodných roztoků hydrogenuhličitanu sodného nebo draselného v heterogenní rozpouštědlové soustavě, kterou tvoří organické rozpouštědlo a voda. Jako organických rozpouštědel lze použít etherů, aromatických uhlovodíků nebo halogenderivátů uhlovodíků, výhodně diethyletheru, benzenu nebo chloridu uhlíčitého. Reakce probíhá podle vztahu



Hydrolyza se provádí za teploty místnosti mírným přebytkem alkalicky reagující složky a dokončí se jednohodinovým zahřevem na teplotu varu těkavější složky rozpouštědlového systému. Izolace se provádí separací vrstev rozpouštědel, sušením organické vrstvy a krystalizací ze zahuštěného roztoku přidávkou nasyceného alifatického uhlovodíku C_5 až C_8 , s výhodou hexanu. Výtěžek přesahuje 85 % teorie.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícími příklady:

Příklad 1

Ke směsi 100 ml diethyletheru a roztoku 24 g (0,24 mol) hydrogenuhličitanu draselného ve 200 ml vody se během 1 hodiny za míchání přidá roztok 52,4 g (0,174 mol) cyklohexyldifenylochlorsilanu ve 150 ml diethyletheru. Směs se potom další hodinu za stálého míchání zahřívá na teplotu varu organického rozpouštědla. Po vychladnutí se vrstvy oddělí, etherická se promyje čtyřikrát po 50 ml vody a vysuší bezvodým síranem sodným. Zfiltrovaný roztok se destilací zahustí do počátku vylučování tuhé fáze. Přidá se 50 ml hexanu a zahřeje se k varu. Vzniklý roztok poskytne ochlazením hrubě krystalický produkt, který se odsaje, vykryje pentanem a vakuově vysuší. Získá se 42 g bílého krystalického produktu, což představuje 85,6 % teorie.

Příklad 2

V průběhu jedné hodiny se přidá roztok 41,7 g (0,139 mol) cyklohexyldifenylchlorosilanu ve 100 ml benzenu ke směsi 50 ml benzenu a roztoku 16,8 g (0,2 mol) hydrogenuhlíčitanu sodného ve 200 ml vody. Po smíchání se směs ještě 1 hodinu zahřívá k mírnému refluxu. Po ochlazení, separaci vrstev a vysušení benzenové vrstvy se dvě třetiny benzenu opatrně oddestilují a přidavkem 100 ml hexanu a ochlazením se vyloučí krystalický produkt, který se odsaje, vykryje pentanem a za vakua vysuší. Získá se 34 g bílého krystalického produktu (87,2 % teorie).

Ve výtěžcích 85 až 92 % byl získán týž produkt hydrolyzou cyklohexyldifenylbromosilanu a cyklohexyldifenyljodsilanu podle příkladu 1.

Ve výtěžcích 87 až 90 % byl získán týž preparát hydrolyzou za přítomnosti hydrogenuhlíčitanu draselného nebo sodného podle příkladu 1 v prostředích, kde jako organická složka systému byl toluen, dichlormethan, chloroform a chlorid uhličitý. Připravené preparáty byly s výhodou rekrystalovány ze směsi chloroform - hexan nebo benzen - hexan (1 : 1 obj.).

Vlastnosti a identifikace produktu:

Produkt tvoří na vzduchu stálé, bezbarvé, jehličkovité krystaly, dobře rozpustné v benzenu, diethyletheru, chloroformu, dichlormethanu, alkoholu, acetonu, prakticky nerozpustné v uhlovodících jako pentan, hexan.
Teplota tání : 146 až 148 °C.

Tabulka I

Výsledky elementární analýzy pro $C_{18}H_{22}SiO$

Obsah prvků %	C	H	Si	aktivní H
vypočteno	76,54	7,85	9,94	0,357
nalezeno	76,28	7,91	9,71	0,356

Infračervené spektrum.

Vlnočty a přiřazení absorpčních pásů uvádí tabulka II. Infračervené spektrum cyklohexyldifenylchlorosilanu bylo pořízeno [na přístroji Specord IR-75] v rozsahu 400 - 4000 cm^{-1} v KBr kyvetě 0,26 mm (roztok v CCl_4 , CS_2). Interpretace pásů byla provedena na základě vibrační analýzy a porovnáním se spektry.

Tabulka II

Infračervené spektrum cyklohexyldifenylsilanolu

abs. pás (cm ⁻¹)	přiřazení	abs. pás (cm ⁻¹)	přiřazení
420 w	μ (C-C)Ph	1760 vw	komb. a harm. μ (C-H)Ph
495 vs	X-senz. Ph	1810 vw	
523 vs	X-senz. Ph	1870 vw	
612 vw	α (CCC)Ph	1952 vw	
695 vs	dýchání kruhu Ph	2845 vs	ν (C-H)Cy
706 sh	X-senz. Ph	2895 sh	
722 vs	ν (Si-C)Cy	2920 vs	
735 vs	μ (C-H)Ph	2997 m	
815 vs-b	ν (Si-O)	3009 m	ν (C-H)Ph
841 s	μ (C-H)Ph	3022 m	
883 m	ν (C-C)Cy	3048 s	
903 w	μ (C-H)Ph	3068 s	
991 m	μ (C-H)Ph	3085 sh	ν (OH)asoc. ν (OH)
1026 w	β (C-H)Ph	3425 m-b	
1033 w	β (C-H)Ph	3682 s	
1068 w	β (C-H)Ph		
1115 vs	X-senz. Ph	Ph - fenyln	
1166 w	β (C-H)Ph	Cy - cyklohexyln	
1183 m	β (C-H)Ph	X-senz. - pás citlivý na substituci	
1255 w	β (C-H)Ph		
1295 vw	β (C-H)Ph	Intenzity pásů	
1317 vw	β (C-H)Ph	vs - velmi silný	
1368 vw	δ (CH ₂)Cy	s - silný	
1418 vs	ν (C-C)Ph	b - široký	
1438 s	δ (CH ₂)Cy	m - střední	
1475 w	ν (C-C)Ph	w - slabý	
1581 w	ν (C-C)Ph	vw - velmi slabý	
		sh - přehyb	

obdobných sloučenin, především trifenylsilanolu, cyklohexanu a cyklohexanolu. Ve spektru je možno jednoznačně identifikovat přítomnost skupin fenylových, cyklohexylových a vibrace Si-O-H.

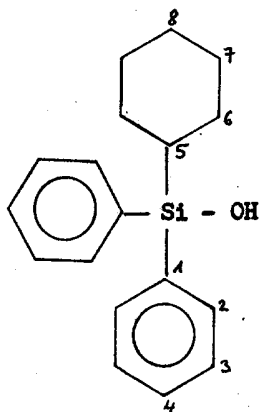
$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ a $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrum.

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrum bylo měřeno při frekvenci 25,00 MHz, $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrum při frekvenci 19,74 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.

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrum:

$\delta(\text{C}_1) = 135,2$	$\delta(\text{C}_5) = 25,4$
$\delta(\text{C}_2) = 134,5$	$\delta(\text{C}_6) \text{ nebo } (\text{C}_7) = 27,8$
$\delta(\text{C}_3) = 127,6$	$\delta(\text{C}_7) \text{ nebo } (\text{C}_6) = 26,7$
$\delta(\text{C}_4) = 129,5$	$\delta(\text{C}_8) = 26,7$

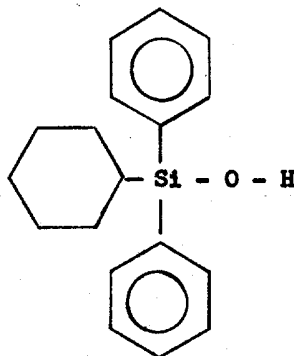
$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrum: $\delta(\text{Si}) = -5,8$



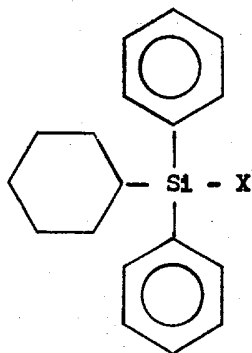
^{13}C a ^{29}Si NMR spektrum jednoznačně prokazuje identitu a předpokládanou strukturu sloučeniny, jakož i vysoký stupeň čistoty preparátu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Cyklohexyldifenylsilanol $(C_6H_{11})(C_6H_5)_2SiOH$ strukturního vzorce



2. Způsob přípravy cyklohexyldifenylsilanolu podle bodu 1, vyznačený tím, že se cyklohexyldifenylhalogensilan strukturního vzorce



kde X znamená chlor, brom nebo jod, hydrolyzuje vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného nebo draselného v heterogenní rozpouštědlové soustavě tvořené organickým rozpouštědlem a vodou.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že jako organických rozpouštědel se použije etherů, aromatických uhlovodíků nebo halogenderivátů alifatických uhlovodíků, výhodně diethyletheru, benzenu nebo chloridu uhličitého.