ČJ 019268
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
PŘÍL.
DOSD
11. IV. 91

55

POPIS OBJEVU

K DIPLOMU ČÍS. 60

Přihlášeno: 27.05.1981 (PO 32-81)

Právo přednosti od 31.12.1966

Zveřejněno: Chemické listy č. 3/1986

Uděleno: 05.12.91

MDT 547.1

Vydáno:

Autoři objevu: LOCHMAN LUBOMÍR, ing. CSc, PRAHA
TREKOVAL JIŘÍ, ing. DrSc., PRAHA

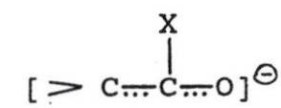
Název objevu: Výměnná reakce kov-kov probíhající mezi organickými sloučeninami lithia a alkoxidy těžších alkalických kovů

Předmět objevu:

1. Jev spočívající ve výměnné reakci probíhající mezi organickými sloučeninami lithia a alkoxidy nebo silanoláty alkalických kovů těžších než lithium (M) za vzniku organického derivátu zmíněného těžšího alkalického kovu (M) a alkoxidu lithného podle schematu:

$$RLi + R'OM \longrightarrow RM + R'OLi$$

kde M znamená alkalický kov ze skupiny Na až Cs; R může být: a) alkyl nebo aryl, b) skupina amidová R''R'''N-, v níž R'' je alkyl nebo aryl a R''' je alkyl nebo vodík, c) skupina enolátová



v níž je X alkyl nebo alkoxyl; R' je alkyl- nebo trimethylsilyl-.

2. Vlastnost systému vzniklého z organické sloučeniny lithia RLi a alkoxidu alkalického kovu těžšího než lithium R´OM spočívající v tom, že vykazuje vůči třetí látce zvýšenou reaktivitu a nebo změněný stereospecifický průběh polymerizace ve srovnání s příslušnou samotnou sloučeninou lithia RLi, přičemž jako konečný produkt této reakce je sloučenina třetí organické látky s alkalickým kovem těžším než lithium a třetí látkou se rozumí organická sloučenina, která je charakterizována schopností reagovat se systémem [RLi + R´OM], reakcí substituční nebo adiční, a která je vybrána ze skupiny uhlovodíků nasycených a nebo nenasycených alifatických, cykloalifatických, aromatických a nebo heterocyklických, případně ze skupiny uvedených uhlovodíků substituovaných skupinami, které nepůsobí rušivě při zamýšlené reakci systému [RLi + R´OM], jako jsou například halogen-uhlovodíky.

Předmětem objevu je prokázání výměnné reakce lithium - těžší alkalický kov probíhající mezi organickými sloučeniami lithia a alkoxidy nebo silanoláty těžších alkalických kovů, které dává vznik organickému derivátu těžšího alkalického kovu a alkoxidu lithnému.

V souvislosti s aniontovou polymerizací mathakrylátu byla studována interakce organolithných sloučenin s alkoxidy alkalických kovů. V případě lithných alkoxidů byla prokázána tvorba komplexů mezi oběma sloučeninami (L.Lochmann, J.Pospíšil, J.Vodňanský, J.Trekoval, D.Lím, Collection Czechoslov.Chem. Commun.30 (1965) 2187), a podobné chování bylo očekáváno i u alkoxidů těžších alkalických kovů.

Při analýze reakční směsi organolithných sloučenin s alkoxidy alkalických kovů těžších než lithium bylo zjištěno, že probíhá výměnná reakce kov-kov s vysokým výtěžkem podle schematu:

$$RLi + R'OM \longrightarrow RM + R'OLi$$

kde R je alkyl nebo aryl, R´ je alkyl nebo trimethylsilyl a M je Na až Cs, při níž vzniká organický derivát těžšího alkalického kovu a alkoxid lithný. Postupně byl průběh této reakce ověřován i u podobných systémů a bylo tak zjištěno, že výměnná reakce má obecnou platnost v uvedeném rozsahu. Struktura reaktantů podléhajících výměnné reakci může být různého typu. Tak u organických sloučenin lithia může být lithium vázáno buď na uhlík

(R ve schématu I = alkyl nebo aryl, například C_4H_9Li) (L.Lochmann, J.Pospíšil, D.Lím, Tetrahedron Letters 1966, 257) nebo na dusík (v tom případě značí R skupinu R´´R´´´N- v níž R´´ je alkyl nebo aryl a R´´´ je alkyl nebo vodík, například $[(CH_3)_2CH]_2NLi$), anebo na kyslík v enolátech ketonů nebo esterů (zde R značí skupinu $\left[\geq C \cdots C(X) \cdots O \right]^{\ominus}$ v níž X je alkyl anebo alkoxyl, např. $\left[CH_2 \cdots C(C(CH_3)_3) \cdots O \right]^{\ominus}$. Také struktura výchozího alkoxidu může být dosti rozmanitá a zahrnuje primární, sekundární anebo terciární alkoxidy; reakce se zúčastňují dokonce i trimethylsilanoláty těžších alkalických kovů.

Průběh výměnné reakce směrem naznačeným ve schématu (I) je překvapivý a neočekávaný, protože vzniká produkt v němž je vázán elektropozitivnější kov s atomem méně elektronegativním než je kyslík v alkoxidu. Pro hnací sílu reakce přicházejí proto v úvahu jiné efekty jako je převyšující stabilita lithných alkoxidů anebo porušování reakční rovnováhy vylučováním nerozpustného produktu z roztoku. Vlastní výměnné reakci předchází tvorba intermediárního komplexu výchozích látek.

Provedení reakce je velmi jednoduché: roztok organické sloučeniny lithia se smísí s roztokem alkoxidu alkalického kovu těžšího než lithium (Na až Cs) a směs se míchá za laboratorní teploty. V případě homogenních systémů je výměnná reakce skončena většinou za několik minut, u heterogenních systémů je třeba

počítat se značně delšími reakčními dobami. Pro praktické provedení je výhodné volit výchozí alkoxid pokud možno dobře rozpustný v použitém rozpouštědle, protože pak je i vzniklý lithný alkoxid dobře rozpustný a izolace produktu je snadná. Jako reakční prostředí je vhodný především uhlovodík, jehož druh se volí podle reaktivity daných reaktantů. Vyloučená organická sloučenina těžšího alkalického kovu je v řadě případů po izolaci velmi čistá a to ve stupni nedosažitelném jinými metodami. Obsahuje také velmi málo lithia, což svědčí o vysoké konversi reakce.

Podle povahy reakčního systému může dojít k následným přeměnám reakčního produktu a to buď žádoucím nebo nežádoucím. Z těch druhých lze uvést např. eliminaci hydridu sodného z organosodných sloučenin, v nichž je kov vázán na sekundární nebo terciární uhlík za vzniku olefinu (L.Lochmann, J.Pospíšil, D.Lím, Tetrahedron Letters 1966, 257). Také termická stabilita organických sloučenin těžších alkalických kovů se zmenšuje se stoupajícím atomovým číslem kovu, a proto je nutné počítat s omezenou stálostí těchto látek. U některých organodraselných sloučenin komplikuje situaci tvorba komplexů produktu s dosud nezreagovanou organolithnou sloučeninou (L.Lochmann, J.Pospíšil, D.Lím, Tetrahedron Letters, 1966, 257).

Případ žádaných následných reakcí nastává, jestliže se výměnná reakce provádí v přítomnosti třetí látky schopné reakce s

organickým derivátem těžšího alkalického kovu, avšak nereaktivní s výchozí organickou sloučeninou lithia (L.Lochmann, J.Pospíšil, D.Lím, Tetrahedron Letters 1966, 257) (R´´´´-H). Takové reakce jsou např. metalace třetí látky podle schématu (L.Lochmann, J.Pospíšil, D.Lím, čs. patent č. 132 254).

$$[RLi+R'OM] + R''''-H \longrightarrow R'''' \; M + R'OLi + R-H \; (M=Na,K) \qquad (II)$$

kde R a R´ mají stejný význam jako ve schematu (I), nebo addice na násobné vazby a podobně. Tímto způsobem lze tedy dosáhnout zvýšených reakčních účinků organických sloučenin lithia. Vzniklý derivát třetí látky obsahuje těžší alkalický kov a z toho vyplývá, že v některém reakčním stupni muselo dojít k výměně kov-kov. Zvýšená reaktivita n-butyllithia v přítomnosti terc.butoxidu draselného byla přibližně ve stejné době pozorována i na dvou jiných pracovištích, aniž by ovšem byla poznána podstata účinku této směsi.

Význam a užití objevu výměnné reakce kov-kov lze shrnout do několika bodů:

Objev objasňuje pochody probíhající při reakci organických sloučenin lithia s alkoxidy alkalických kovů těžších než lithium a vysvětluje chování těchto směsí. Popsaná reakce probíhá proti předpokládanému směru výměny kov-kov a představuje tak nový fenomén v organické chemii.

Výměnnou reakcí vznikají v některých případech deriváty těžších alkalických kovů ve vysoké čistotě, která není dosažitelná jinou známou metodou. Týká se to především n-alkylsodných a n-alkyldraselných sloučenin i některých sodných a draselných disubstituovaných amidů. Tím se obohacuje doposud dosti chudý výběr preparativních metod v této oblasti o nové výhodné možnosti. O významu této metody svědčí, že byla zahrnuta do známého kompendia "Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie" (H.F.Ebel, A.Lüttringhaus v Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie IV. vyd., svazek XIII/1. Metallorganische Verbindungen, str. 388-9, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1970). Uživateli této metody byly meze její aplikace ještě rozšířeny, především E.Weissem (G.Thirase, E.Weiss, J.Organometall.Chem. 81 (1974) C1-C2, E.Weiss, H.Köster, Chemische Berichte 110 (1977) 717).

Výměnná reakce dává do rukou preparativně pracujícím chemikům účinné činidlo pro provádění metalací, addicí na násobné vazby a podobných reakcí u takových látek, které účinkům samotných organolithných sloučenin buď zcela vzdorují anebo reagují příliš zvolna.

Výměnná reakce se uplatňuje i v makromolekulární chemii při přípravě soustav pro iniciaci aniontové polymerizace. Ve všech dosud pozorovaných případech se projevil přídavek alkoxidu těžšího alkalického kovu k organolithnému iniciátoru polymerizace

změnou veličin jako je celková polymerizační rychlost, molekulová hmotnost a její distribuce anebo mikrostruktura u vzniklého polymeru. Tento příznivý účinek byl popsán v řadě případů z nichž se uvádí (Phillips Petroleum Co., Brit.pat. č. 1,029.445, L.Lochmann, M.Rodová, J.Trekoval, J.Polymer Sci., Polym.Chem.Ed. 12 (1974) 2091, L.Lochmann, D.Doskočilová, J.Trekoval, Collection Czechosl.Chem.Commun. 42 (1977) 1355, H.L.Hsieh, C.F.Wofford, J.Polymer Sci. 7 (1969) 449). Se znalostí výměnné reakce lze tedy řídit průběh polymerizace a vlastnosti vznikajících polymerů v určitých mezích. Na základě této výměnné reakce lze převést organické sloučeniny lithia v odpovídající deriváty těžších alkalických kovů a tuto reakci lze využít k přípravě některých čistých organických derivátů těžších alkalických kovů.

Poznatky objevu zakládají podstatu vynálezů na něž byla udělena čs. A.O. č. 170.014, 196.919, čs. pat. č. 132.254.