

SÚBORNÝ REFERÁT

ALKENYLSILÁNY PRÍPRAVA A POLYMERIZÁCIA

IVAN ŠIMEK

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

1. Úvodná časť

1.1. Úvod

Oblasť chémie kremíkoorganických zlúčenín je mladým odvetvím ľudského poznania. Rozvoj výskumu v tejto oblasti ani zďaleka nedosiahol také rozmery ako v klasickej organickej chémii uhlíka. V priebehu dlhých desaťročí zostávali kremíkoorganické zlúčeniny stredobodom výlučne akademického záujmu vedeckých pracovníkov.

Prudký rozmach najmä aplikovaného výskumu možno však zaznamenať po zverejnení publikácií a prác sovietskych vedcov, ktorí po prvýkrát poukázali na možnosť využitia kremíkoorganických zlúčenín na prípravu polymérov s vynikajúcimi technickými vlastnosťami [1—6], a to predovšetkým hydrolyzou a kondenzáciou esterov kyseliny alkylortokremičitej alebo arylortokremičitej. Až o niekoľko rokov neskôr najmä americkí vedci, združení v koncernoch General Electric, Dow Corning a Union Carbide, začali na základe týchto prác prepracovávať metódy syntéz a použitia kremíkoorganických polymérov a nahromadili nesmierne množstvo periodickej a patentovej literatúry.

Silikónové polymérne produkty sa v dnešnej dobe vyrábajú priemyselne vo všetkých formách ako oleje, vazelíny a tuky, tuhé živočíšne látky i materiál podobný kaučuku. Spoločným menovateľom ich vynikajúcich vlastností je vysoká tepelná odolnosť, výborné elektroizolačné vlastnosti a odolnosť voči korozívnym vplyvom, vode i chemikáliám. Pri tekutých produktoch je to aj nízky bod tuhnutia a malá zmena viskozity s teplotou.

Obohatenie sortimentu vysokopolymérnych látok na základe využitia iných základných prvkov okrem uhlíka a najmä kremíka rozširuje nielen surovinovú základňu, ale dáva k dispozícii aj látky s novými technickými vlastnosťami.

Vzhľadom na značnú obsiahlosť problematiky v celej šírke stále v nej ešte zostáva veľa nevyriešeného a neprebádaného. Celá oblasť organickej chémie kremíka, najmä oblasť polymérnych zlúčenín, postráda výskum so zameraním fyzikálno-chemickým, termodynamické údaje a reakčnú kinetiku [7], ako aj štruktúrny výskum.

1.2. Charakteristika kremíka ako prvku

V periodickom systéme prvkov sa kremík nachádza hneď pod uhlíkom v IV. skupine. Táto formálna chemická podobnosť pravdepodobne bola základom pôvodne platného názoru hľadiť na kremíkoorganické zlúčeniny ako na uhlíkaté analógy. Avšak tento názor v boji o správne vedecké poznanie neobstál. Dnes je jasné, že na organickú chémiu kremíka treba hľadiť ako na samostatnú oblasť so špecifickými zvláštnosťami.

Pri kremíku sa v dôsledku značne väčšieho atómového objemu vplyv kladného náboja jadra na valenčné elektróny natoľko neprejavuje ako pri uhlíku. Jednoznačný nekovový charakter uhlíka je pri kremíku zaclonený menšou relatívnou sfinitou k elektrónom. Kremík má zvýšenú tendenciu odovzdávať svoje valenčné elektróny; tvorí teda v IV.

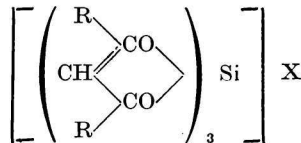
skupine prechod medzi typickým kovom germániom a typickým nekovom uhlíkom. Elektropozitívny charakter atómu kremíka je príčinou značnej afinity k prvkom vyslovene elektronegatívnym a príčinou menšej ochoty zlučovať sa s elektropozitívnymi prvkami. Pre porovnanie uvádzam v tab. 1 hodnoty kovalentných polomerov niektorých atómov [24, 25].

Tabuľka 1
Kovalentné polomery niektorých atómov

Atóm	Polomer v Å	Atóm	Polomer v Å
H	0,30	Cl	0,99
F	0,72	S	1,04
N	0,74	Br	1,14
O	0,74	Si	1,17
C	0,77	Ge	1,22
		J	1,33

1.3. Chemické väzby kremíka

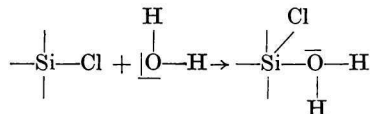
Napriek prevažnej štvorväzbovosti môže sa kremík v dôsledku svojho väčšieho objemu v spojení s atómami s veľkým nábojom jadra a s malým atómovým objemom (F, O) stať maximálne aj šesťväzbovým. Takéto koordinačné komplexy sú známe pri anorganických fluorokremičitanoch $[\text{SiF}_6]^{2-}$, organických diketonátoch typu [26]:



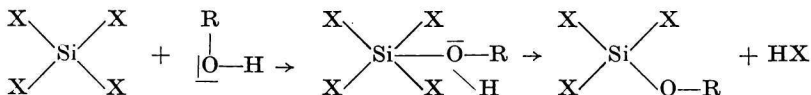
a pri iných kremíkoorganických zlúčeninách [27—32].

Všetky tieto zlúčeniny sú v bezvodých roztokoch pomerne stále, avšak podliehajú zmenám pôsobením hydrolyzačných činidiel.

Mechanizmus výmenných reakcií predpokladá prechodnú existenciu aj päťväzbového kremíka [33—36]:

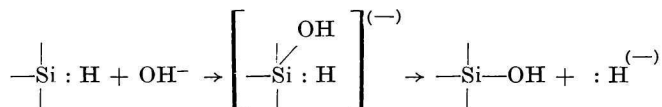


pri esterifikácii halogénsilánov:



Väčší objem atómu kremíka dovoľuje totiž adíciu voľného elektrónového páru kyslíkového atómu.

V dôsledku svojej elektropozitivity kremík v H-zlúčeninách pri pôsobení iónu OH^- môže dokonca odštiepiť atóm vodíka aj s párom elektrónov; vzniknutý hydridový anión vytvára s protónom H_2O molekulový vodík a uvoľnený ión OH^- môže štiepiť ďalšiu väzbu $\text{Si}-\text{H}$. Vychádzajúc z tohto predpokladaného mechanizmu, možno ním objasniť malú stálosť väzby $\text{Si}-\text{H}$:



Značné odchýlky v chemických i fyzikálnych vlastnostiach kremíkoorganických zlúčenín v porovnaní s analogickými uhlíkatými zlúčeninami vyplývajú aj zo značne rozdielnych energií väzieb, ktorých niektoré hodnoty sú uvedené v prácach [44–46].

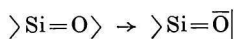
Z analogických údajov pre väzbu $\text{Si}-\text{C}$ (58,0) a väzbu $\text{C}-\text{C}$ (58,6) podľa údajov [37] možno usudzovať, že organické zlúčeniny typu tetrasubstituovaných alkylsilánov (aryl-silánov) budú mať napr. obdobnú termickú stabilitu ako uhlíkaté analógy, čo okrem niekoľkých výnimiek aj vo všeobecnosti platí.

Je zaujímavé sledovať v literatúre názory autorov na stálosť, resp. nestálosť väzby $\text{Si}-\text{Si}$ v pomere ku väzbe $\text{C}-\text{C}$ [38–40]. Zdá sa, že pomerne malý počet zlúčenín s väzbou $\text{Si}-\text{Si}$ sa nedá jednoznačne zdôvodniť len nestálosťou tejto väzby, neochotou atómu kremíka k reťazeniu, takému známemu v organickej chémii uhlíka, ale najmä nedostatkom vhodných preparačných metód.

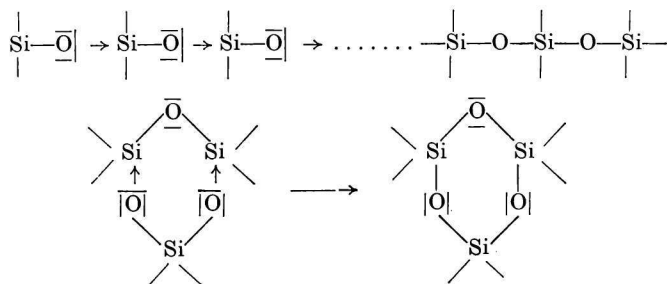
Značne reaktívne sú zlúčeniny s väzbou $\text{Si}-\text{halogén}$, ktoré doteraz sú najvhodnejšími surovinami na prípravu kremíkoorganických zlúčenín. Reaktivita tejto väzby je však do značnej miery ovplyvnená počtom a veľkosťou organických substituentov [41]. Halogénsilány netvoria Grignardove zlúčeniny [42].

Kremík nevytvára dvojité väzby. Podrobnejším výskumom sa zistilo, že každá zlúčenina s predpokladanou dvojitou väzbou je v podstate cyklickým alebo lineárnym polymérom.

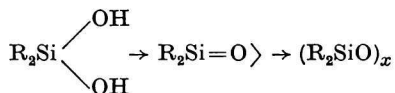
Napríklad neexistuje stabilná väzba $\text{Si}=\text{O}$, a to pre jej silne polárny charakter približujúci sa medznej štruktúre:



Sextet na kremíku sa doplní voľným elektrónovým párom kyslíkového atómu ďalšej molekuly za vzniku polymérnej štruktúry [34]:



Obdobný mechanizmus popri dehydratácii a súčasnej kondenzácii silanolov predpokladá aj K. A. Andrianov [43] pri vzniku organopolysiloxánov:



1.3.1. Väzba kremíka s uhlíkom

Doteraz zozbieraný experimentálny materiál o zlúčeninách Si—C nepostačuje na exaktné určenie všetkých zákonitostí charakterizujúcich túto väzbu. Vo všeobecnosti možno povedať, že zlúčeniny s väzbou Si—C sú obdobne stále ako uhlíkaté analógy, resp. pre neschopnosť kremíka vytvárať dvojité a viacpárové väzby ešte stálejšie. Pravdepodobnosť vzniku väzby Si—C závisí od druhu reakčných zložiek a od reakčných podmienok. So zväčšujúcim sa počtom organických skupín, najmä aromatických, viazaných na kremík, rastie aj obťažnosť vzniku väzby Si—C. Pri syntéze kremíkoorganických zlúčenín z halogénsilánov prejavuje sa i značný vplyv halogénu. Reakčná schopnosť halogénsilánov v zmysle klesajúcich väzbových energií halogén—Si stúpa v rade od fluóru k brómu [47].

Väzba Si—C má kovalentný charakter, čo potvrdzuje aj skutočnosť, že súčet namerných hodnôt kovalentných polomerov atómov Si a C sa v medziach experimentálnych chýb zhoduje s medziatómovou vzdialenosťou väzby Si—C (1,17 + 0,77 = 1,94) [48].

Termická stálosť väzby Si—C je podmienená typom a počtom organických radikálov viazaných na Si; tetrasubstituované silány s alkylsubstituentmi (arylsubstituentmi) vynikajú neobyčajne vysokou termickou stálosťou [49, 50].

Odolnosť väzby Si—C voči chemickým vplyvom závisí od druhu uhlíkatého radikálu viazaného na Si, od štruktúry celej molekuly a od charakteru pôsobiaceho činidla.

Kremíkoorganické zlúčeniny so susednou trojitou väzbou sú nestále a hydrolyzačnými činidlami sa väzba Si—C štiepi pomerne ľahko. Alylové a vinylové väzby sú podstatne stálejšie [51].

Každý typ substitúcie uhlíkatého substituenta značne mení chemické vlastnosti výslednej zlúčeniny. Väzba Si—C je pomerne stála voči účinku alkálií, ale zavedenie negatívneho substituenta do uhlíkatého reťazca ju značne oslabuje, a to úmerne počtu negatívnych substituentov a nepriamo úmerne vzdialenosti substitúcie vzhľadom na kremík a dĺžku alkylového reťazca. Napríklad odolnosť voči alkáliám klesá so stúpajúcim počtom atómov Cl v chlórmetylsiláne [136]. Väzba Si—C v chlórmetylskupine je voči hydrolyze alkáliami stála. V dichlórmetylskupine sa už štiepi pri 45 °C a väzba

$\text{CCl}_2\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ už odštiepuje chloroform vodou za studena. β -poloha alifatického substituenta je mimoriadne citlivá, pretože uhlík je elektropozitívnejší než α -uhlík alebo β -uhlík a väzba β -C—X je ešte polárnejšia než sama väzba C—X, takže umožňuje posun elektrónového páru z α -uhlíka na β -uhlík a tým aj zvýšenie polarít väzby Si—C, ktorá sa tým stala menej stabilnou.

2. Alkenylsilány

Zatiaľ čo experimentálny materiál o kremíkoorganických polyméroch siloxánového typu je pomerne bohatý a v priemyselnej praxi už overený, oblasti polymérnych kremíkoorganických zlúčenín vzniknutých polymerizáciou alkenylsilánov sú výskumníci ešte veľa dlžní. V plnom rozsahu platí pre nich pripomenka autorov monografie [7].

Po skončení druhej svetovej vojny bolo sprístupnené množstvo najmä americkej patentovej literatúry. Táto však má väčšinou čisto špekulatívny charakter. Pre seriózny prístup k problematike má podľa R. Müllera, nositeľa národnej ceny NDR za výskumy v siloxánovej chémii, problematický význam čo do hodnotnosti. V posledných rokoch sa výskumom kremíkoorganických zlúčenín s nenasýteným uhlíkatým reťazcom systematickejšie zaoberajú len vedeckovýskumní pracovníci v Sovietskom sväze [7—22, 119—128].

V tejto užšej oblasti výskum vinylových derivátov až donedávna nebol vôbec prepracovaný. Prispela k tomu jednoducho tá skutočnosť, že nebola známa účelná metodika prípravy uvedených zlúčenín. Vo všeobecnosti alkenylové deriváty alylového typu a s γ -polohami a ďalšími polohami dvojitej väzby voči kremíku bolo možno pripraviť predovšetkým používanou Grignardovou syntézou. Prakticky rozvoj výskumu vinylových derivátov sa začína až r. 1953, keď M. Kanazashi [118] použil s úspechom Wurtzovu reakciu na kondenzáciu alkylochlórsilánov s vinylchloridom, a o rok nato, keď sa H. Normantovi [23] podarilo získať reaktívny vinylmagnéziumhalogenid, vhodný na Grignardovu syntézu vinylsilánov.

Z naznačeného vidieť, že celá oblasť nenasýtených kremíkoorganických zlúčenín je veľmi mladým odvetvím. Doterajšie práce sa väčšinou zaoberajú len syntetickou časťou, prípadne výlučne chemickými vlastnosťami týchto zlúčenín. O výskume priebehu a kinetiky samotných polymerizačných procesov literatúra poskytuje iba veľmi skromný materiál. V prevažnej miere sa polymerizačná schopnosť posudzuje len kvalitatívne.

Výber bližšieho skúmania týchto zlúčenín je teda tematikou novou, vďačnou a neprebádanou: môže priniesť veľa zaujímavého a prospešného z hľadiska otázok základného výskumu i z hľadiska praktického použitia.

2.1. Možnosti prípravy alkenylsilánov

Alkenylsilány možno pripraviť:

1. Grignardovou syntézou z alkyhalogénsilánov a príslušného alkylénmagnéziumhalogenidu,
2. priamou syntézou z nenasýtených halogénuhľovodíkov a elementárneho kremíka,
3. dehydrohalogenizáciou halogénalkylsilánov,
4. adíciou halogénsilánu na uhľovodík acetylénového radu,
5. Wurtzovou sodíkovou kondenzáciou alkyhalogénsilánu s vinylhalogenidom.

2.1.1.1. Vinylovanie pomocou Grignardovej reakcie

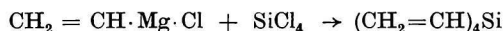
Klasickou metódou sa nepodarilo pripraviť vinylmagnéziumhalogenid. Ako dokázal V. V. Krestinskij [76], pôsobením horčička na éterický roztok vinylbromidu nezíska sa Grignardova zlúčenina, ale tvorí sa etylén a acetylén.

V dôsledku vedľajších reakcií [77, 78] výťažky vinylmagnéziumhalogenidu nie sú viac než 15—20 %, iba snád s výnimkou β -brómstyrénu, ktorý v zaužívaných reakčných podmienkach poskytuje uspokojivé výťažky [79—81]. Až r. 1954 sa H. Normantovi [82—84] podarilo pripraviť organohorečnaté zlúčeniny s vinylovou skupinou reakciou

>C=C-X (X — Br alebo Cl) s Mg v prostredí tetrahydrofuránu. V najnovšej dobe americkí výskumníci [85] používajú na prípravu vinylmagnéziumhalogenidu vinylchlorid. Ako reakčné prostredie volia tak isto tetrahydrofurán s výťažkom 90—98 %.

Vinylovanie pomocou organohorečnatých zlúčenín sa rozšírilo aj na oblasť syntéz iných vinylových zlúčenín cín, ortuti, germánia [86—90], fosforu, arzénu, antimónu a bizmutu [92], selénu [93].

Na syntézu monovinylsilánov až tetravinylsilánov úspešne použili modifikovanú Grignardovu syntézu s Normantovým činidlom americkí výskumníci [91] a sovietski vedeckí pracovníci [88]. Reakciu uskutočnili v tetrahydrofuráne, heptáne a benzéne:

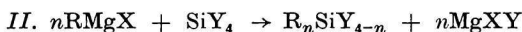


Vinylmagnéziumchlorid sa pripravuje nasýtením tetrahydrofuránu vinylchloridom za prítomnosti horčíka s aktivátorom etylbromidom. Syténie sa robí za chladenia reakčnej zmesi suchým ľadom a acetónom. Vinylchlorid je v tetrahydrofuráne značne rozpustný. Prídavok roztoku vinylchlorid + tetrahydrofurán ku horčíku vedie k rýchlej reakcii s vysokým (viac než 90 %) výťažkom vinylmagnéziumchloridu v priebehu niekoľkých hodín. Podstatná je čistota vinylchloridu, ktorý nesmie byť znečistený fenolom používaným ako stabilizátor. Roztok vinylmagnéziumchloridu v tetrahydrofuráne je relatívne stály. Možno ho skladovať viac než jeden mesiac bez straty aktivity.

2.1.1.2. Grignardova syntéza (v dvoch stupňoch)

V oblasti veľkého počtu syntéz pomocou organohorečnatých zlúčenín [52, 53] zaujímajú nenasýtené organosilány osobitné miesto. Takýmto spôsobom bolo donedávna možné pripraviť všetky alkenylové deriváty s β -polohou a ďalšou polohou dvojitej väzby. Na prípravu vinylových derivátov sa uvedený spôsob hodí až po modifikácii pôvodného spôsobu, opísanej v predchádzajúcej kapitole. Vo všeobecnosti možno kremíkoorganické zlúčeniny týmto spôsobom pripravovať v jednom alebo v dvoch stupňoch.

V prvom stupni sa obvykle pripraví z organického halogenidu a kovového horčíka príslušná Grignardova zlúčenina [139], ktorá v druhom stupni s príslušným halogén-silánom poskytuje alkylovanú zlúčeninu:



(X = halogén, Y = halogén, alkoxykupina, $n = 1$ až 4).

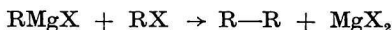
V laboratórnej praxi je postup asi takýto: K horčíku v suchom éteri (sušený chloridom vápenatým a destiláciou cez kolónu vyplnenú sodíkom) sa pridáva éterický roztok organického halogenidu. V priebehu reakcie treba eliminovať vplyv vzdušnej vlhkosti vysušacím uzáverom; reakcia sa iniciuje jódom [54, 61—65]. Príprava väčších množstiev je opísaná vo viacerých prácach [55—60]. K takto pripravenému Grignardovmu činidlu sa potom pridáva príslušný halogén-silán v nadbytku éteru. Vzniknutý horečnatý halogenid je čiastočne v éteri rozpustný a sťažuje izoláciu produktu [66].

Výťažky v prvom stupni závisia od druhu použitého organického halogenidu a od reakčných podmienok. Dosahujú až 98 % teórie. Sovietski autori [67, 68] zistili, že reakciu organického halogenidu s horčíkom v inertnom prostredí (benzén) katalyzuje tetraetoxysilán, a dosiahli tak až 96 % výťažky. Vhodnou voľbou pomerov reakčných komponentov v druhom stupni možno reakciu usmerniť a dosiahnuť uspokojivé výťažky.

2.1.1.3. Jednostupňová Grignardova syntéza

Alkenylmagnéziumhalogenid v nascentnom stave ľahko reaguje s príslušným halogén-silánom. Takto je možné získať konečný produkt priamo v jedinom stupni. Samozrejme vzniká zmes derivátov substituovaných do rôzneho stupňa, ktorá sa rozdelí frakcionáciou. Vhodnou voľbou molárnych pomerov reakčnej zmesi a reakčných podmienok možno výťažky jednotlivých derivátov upraviť v želanom smere.

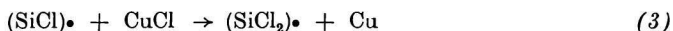
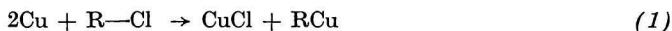
Pri príprave nenасыtých silánov je tento spôsob obzvlášť výhodný, lebo okamžitou reakciou organomagnéziumpulchenidu sa zabráni vedľajšej reakcii [69—75]:



2.1.2. Priama syntéza

Z nenасыtých kremíkoorganických zlúčenín dajú sa napríklad vinylchlórsilány pripraviť reakciou vinylchloridu priamo s elementárnym kremíkom za katalýzy niektorých kovov (Cu, Ag). Reakciou vinylchloridu s kontaktnou hmotou zo zliatiny Si—Cu o zložení 80—95 % Si a 5—20 % Cu vzniká zmes vinylchlórsilánov, ktorá sa rozdelí frakciovaním [94—97]. Pri syntéze alylderivátov exotermický charakter reakcie si vyžaduje zriedovanie pár alylbromidu dusíkom. Optimálne výťažky sa dosahujú pri zriedení na 25—50 % inertným plynom, čím sa zabráni lokálnemu prehriatiu a zabezpečí sa rovnomerné rozdelenie reakčnej teploty. Nevýhodou je však zníženie reaktivity halogenidu zriedením a straty produktov strhávaných inertným plynom. Nezreagované podiely môžu recirkulovať.

V reakčnom mechanizme priamej syntézy E. G. Rochow [98—101] predpokladá prechodnú existenciu alkylmednej (alkylénmednej) zlúčeniny so životnosťou rádu 1/1000 sekundy pri 250 °C. Z početných výsledkov usúdil, že reakcia kovového kremíka s organickým halogenidom prebieha v zmysle rovníc:



Medný katalyzátor plní teda úlohu prenášača halogénu, ktorý aktivuje kremík. Súčasne však predlžuje životnosť organického radikálu — je teda aj jeho prenášačom.

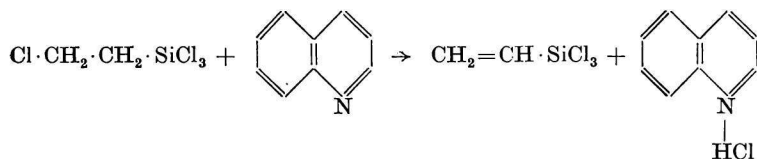
Metóda je všeobecnou a používanou najmä na prípravu metylchlórsilánov. Syntéza alkenylsilánov týmto spôsobom je vhodná len na prípravu vinylderivátov a alylderivátov a jej použiteľnosť je obmedzená nízkymi výťažkami do 20 % teórie.

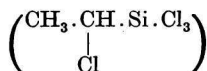
2.1.3. Dehydrohalogenizácia halogénalkylsilánov

Metóda je vhodná na prípravu nenасыtých silánov vtedy, ak sú prístupné príslušné halogénalkylsilány. Halogén z halogénalkylsilánov možno odštiepiť termicky alebo chemicky, a to pôsobením anorganických alebo organických báz.

Například alkenylchlórsilány možno pripraviť z chlóralkylchlórsilánov získaných chloráciou alkylchlórsilánov [102—104] sulfurylchloridom za katalýzy benzoylperoxydom alebo hydrochinónom.

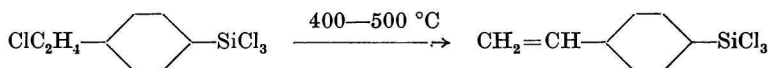
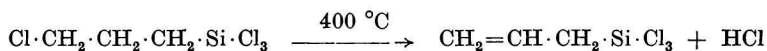
Zo vzniknutej zmesi α -chlóretylderivátov a β -chlóretylderivátov sa odštiepi chlorovodík pomocou terciárnych amínov, chinolínu, *n*-butylalkoholického roztoku hydroxydu draselného [81, 105] například podľa rovníc:





Výťažky sú priemerné a pohybujú sa okolo 50 %.

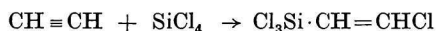
Termickým štiepením chlóralkylchlórsilánov v zmesi s vodíkom možno pripraviť napríklad alychlórsilány [106], resp. z príslušného chlórderivátu *p*-styrylchlórsilány [107]:



Alkenylchlórsilány možno získať aj dehydrochloráciou chlóralkylchlórsilánov zahrievaním pri bode varu za prítomnosti chloridu alebo bromidu hlinitého ako katalyzátora. Výťažky sú však opäť nízke [108].

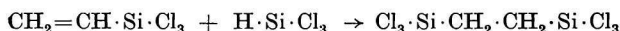
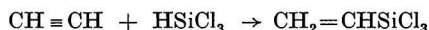
2.2.1. Adícia halogénsilánu na uhľovodík acetylénového radu

Sovietsky výskumný pracovník I. I. Š tetter [109] už r. 1935 zistil, že za vhodných podmienok (zvýšený tlak, teplota, oxychloridy a kyslíčniky kovov ako katalyzátory) prebieha adícia halogénsilánu na acetylén. Zmes reakčných plynov riedil inertným plynom dusíkom:



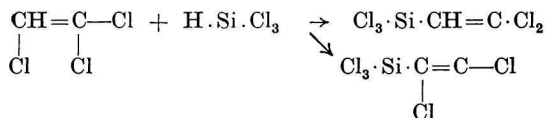
Okrem tetrahalogénsilánov reakciu dávajú aj halogénsilány obsahujúce najmenej jeden atóm H a Cl [110—112, 114, 115].

Častý je však v tomto prípade vznik hexachlórdisilylétanu:



Pomer reakčných zložiek sa volí asi 0,5—3 móly trichlórsilánu na jeden mól acetylénu. Výťažky sú takmer kvantitatívne (95 % na uhľovodík) v zmysle konverzie.

Reakciou trichlóretylénu s trichlórsilánom vzniká po odštiepení HCl pri 490 °C dichlórvinyltrichlórsilán [113]:



2.1.5. Sodíková kondenzácia

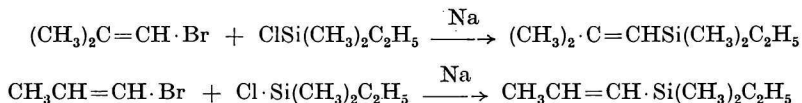
Táto metóda je vhodná na syntézu takmer výlučne tetrasubstituovaných derivátov, a to pre heterogénny charakter reakčného systému. Autori [118, 10] odporúčajú uskutočňovať kondenzáciu v roztoku inertného rozpúšťadla (dietyléter), a to pod ochrannou atmosférou inertného plynu, resp. pár rozpúšťadla bez prístupu vzdušného kyslíka a vlhkosti. Kovový sodík musí byť jemne dispergovaný v reakčnom prostredí. Jemné rozptýlenie sodíka sa dosiahne napríklad roztavením Na v inertnom rozpúšťadle (xylén, toluén) intenzívnym miešaním až 3000 ot./min. a ochladením systému pod bod tavenia sodíka.

Do reakčnej zmesi dietyléru s príslušným halogénsilánom a jemne rozpráškovaného sodíka v ekvivalentných pomeroch sa privádza plyný vinylchlorid rýchlostou asi 10—20 litrov za hodinu, alebo tak, aby sa udržal mierny reflux. Produkt sa po predchádzajúcej hydrolyze nezreagovaného podielu oddelí od éteru, prípadne aj od vedľajších produktov frakciovaním. Syntéza prebieha podľa schémy

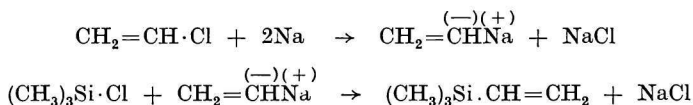


Sodíková kondenzácia aromatických halogenidov prebieha oveľa ľahšie ako pri alifatických halogenidoch. Po prispôbení možno Wurtzovou syntézou substituovať aj alkoxykupiny, resp. aroxykupiny.

Kovový sodík s úspechom použili sovietski autori [116] pri syntéze aromatických, resp. hydroxyaromatických silánov z $SiCl_4$ alebo z R_nSiCl_{4-n} a ArX . Použitelnosť metódy pri syntézach silánov s alifatickými substituentmi je ohraničená nízkymi výťažkami. Napríklad tetraetylsilán sa získal s malým výťažkom a tetraallylsilán sa reakciou prakticky netvorí [117]. Vinylhalogenidy ani ich homológy sa donedávna vo Wurtzovej reakcii nevyužívali. Až konečne M. Kanazashi [118] rozpracoval metodiku prípravy vinylsilánov sodíkovou kondenzáciou za aktivácie etylacetátom. Vypracovaná metodika je použiteľná nielen pre vinylchlorid, ale aj pre jeho homológy, okrem halogenidov alylového a propargylového typu [10]. Sovietskym autorom sa tak isto podarilo syntetizovať dimetyletylizokrotylsilán a dimetyletylizopropenylsilán z príslušných alkenylbromidov:



Pri syntéze tetrasubstituovaných alkylnylsilánov sa predpokladá tento priebeh:



Podľa metodiky, ktorú opísal M. Kanazashi [118] a sovietski autori [10], bol syntetizovaný rad nenasýtených tetrasubstituovaných silánov, základné údaje ktorých sú zhrnuté v tabuľkách uvedených prác.

2.2 Chemické vlastnosti alkenylsilánov

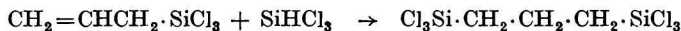
Z hľadiska chemickej reaktivity boli alkenylsilány stredobodom záujmu viacerých vedeckých pracovníkov. Vo všeobecnosti chemická reaktivnosť je odôvodnená čiastočnou polarizovanosťou väzby Si—C (iónový charakter 12 %).

Reaktivnosť alkenylsilánov je určená jednak vlastnou štruktúrou, jednak polohou dvojitej väzby voči kremíku. Vo svojich chemických vlastnostiach sa zásadne líšia homológy vinylového typu od alylového typu. Dvojité väzba v β -polohe je z dôvodov už uvedených oveľa citlivejšia voči chemickým vplyvom než v α -polohe.

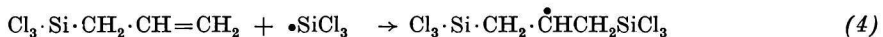
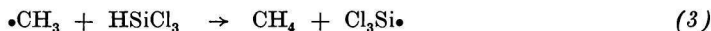
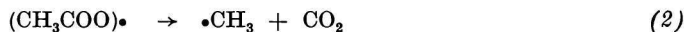
2.2.1. Adícia halogénsilánov na alkenylhalogénsilány

Alkenylsilány sú schopné za vhodných reakčných podmienok (zvýšený tlak v autokláve, teplota 60—150 °C, katalyzátor organický peroxid, napr. diacetylperoxyd) adovať

halogénsilány s väzbou Si—H za vzniku príslušného disilalkylénu s výťažkom 40—60 % [100, 129, 130]:



Je pravdepodobné, že priebeh reakcie má radikálový mechanizmus:

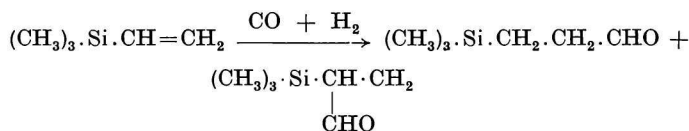
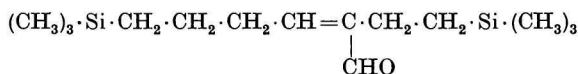
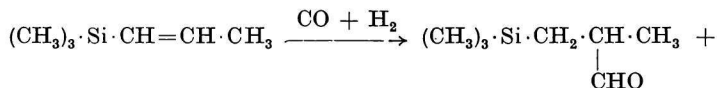


a reťazová reakcia pokračuje ďalej v zmysle rovnice (4) [131].

2.2.2. Oxosyntéza alkylsilylaldehydov [132]

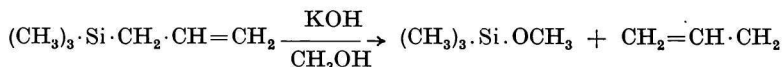
Kysličník uhoľnatý a vodík v pomere 3 : 1 reagujú s alkenylsilánmi v prítomnosti katalyzátora za vzniku príslušných silylaldehydov. Reakcia sa uskutočňuje v autokláve pri tlaku 250—300 at a teplote 115—120 °C. Po poklese teploty a tlaku asi na 60 atm konverzia je asi 30 % produktu, t. j. trimetylsilylbutyraldehydu a jeho diméru vzniknutého aldolizačnou kondenzáciou.

Obdobnou syntézou z trimetylvinylsilánu vzniká α - a β -(trimetylsilyl)-propiónaldehyd:

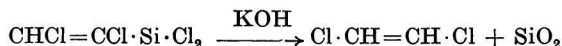


2.2.3. Rozrušenie väzby Si—alkenyl

β -alkenylsilány odštiepujú pôsobením alkoholického roztoku hydroxydu draselného propylénový uhľovodík [133, 134]:



Alkenylderiváty s dvojitou väzbou v α -polohe (včítane vinylových zlúčenín) sú prakticky stále. Na reakcii s alkáliami sa zúčastňujú až po predchádzajúcej substitúcii vodíka vinylovej skupiny halogénom [135]:



2.2.4. Hydrogenizácia

Nenasýtený uhlíkatý reťazec viazaný na kremík možno hydrogenizovať bežnou metódou za katalýzy Raneyovým niklom [133, 134]. Napríklad hydrogenizáciou tetraizobutenylsilánu sa získal tetraizobutylsilán [137].

2.2.5. Chemické vlastnosti vinylovej skupiny viazanej na kremík

Experimentálny materiál s touto tematikou bol uverejnený v Organicznej sekcii 111. zasadania American Chemical Society, usporiadanom v Atlantic City, New York, dňa 16. apríla 1947 a v [138].

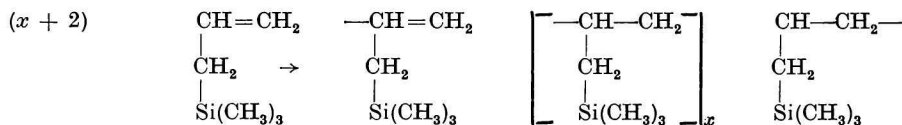
Najjednoduchším predstaviteľom skupiny vinyltrialkylsilánov je trimetylvinylsilán. Preto sa táto zlúčenina vybrala za predmet podrobného štúdia chemických vlastností vinylovej skupiny viazanej priamo na kremík [81].

2.3. Polymerizačné schopnosti alkenylsilánov

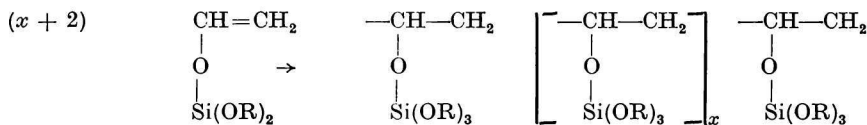
Radikálová polymerizácia

Problematika alkenylsilánov z hľadiska ich polymerizačnej schopnosti ešte nie je dostatočne prebádaná. Chýbajú najmä porovnateľné údaje o polymerizačnej schopnosti za štandardných podmienok, na základe ktorých by bolo možné určiť jednoznačne vplyv kremikového atómu a druhu organických substituentov na polymerizačnú schopnosť alkenylsilánov.

Polyméry tohto typu sa tvoria adičnou polymerizáciou napr. podľa schémy



alebo z esterov kyseliny ortokremičitej, obsahujúcich aspoň jednu dvojitú väzbu:



Kopolymerizáciou s organickými monomérmi môžu vznikáť kopolyméry s rôznou kombináciou vlastností. Pretože kombinačných možností obmeny počtu a druhu alkenylov i ostatných substituentov viazaných na kremík priamo alebo cez siloxánovú väzbu, ako aj pomeru kremíkoorganického monoméru k uhlíkatému monoméru voleného typu je neobyčajne veľa, je táto oblasť veľmi širokým a obsiahlym poľom pre výskum.

Polymerizáciu nenasýtených silánov opísali po prvýkrát S. N. Ušakov a A. M. Ittenberg r. 1937 [140]. Z experimentálnych výsledkov usúdili, že kremíkový atóm v trietylvinylsiláne brzdí polymerizačnú schopnosť vinylovej skupiny viazanej priamo na kremík. Súčasne v literatúre [63, 69] sa objavujú údaje o schopnosti alylsilánov ľahko polymerizovať za iniciácie peroxydmi, ale bez akejkoľvek charakteristiky polymérov.

V literatúre sa nachádzajú v podstate len zmienky o polymerizačných schopnostiach rozličných alkenylsilánov, prípadne podobných zlúčenín [158] iných prvkov. Napríklad alyltrimetylsilán [73] nevytvára polymér ani so 4 % dibenzoylperoxydu v priebehu

120 hodín pri bode varu. Tetraalylsilán v prítomnosti 1 % dibenzoylperoxydu spolymerezizuje na tuhý trojrozmerný polymér za 8 hodín pri 100 °C [70, 71]. Patentové nároky na kopolymerizáciu tetraalylsilánu s vinylacetátom, metylmetakrylátom a butylakrylátom za použitia 1 % dibenzoylperoxydu pri teplotách do 100 °C uplatňujú americkí pracovníci [141] a trialkylmetylsilánu so styrénom, vinylacetátom a metylmetakrylátom s 2% dibenzoylperoxydu pri teplote 60—100 °C [142]. Oprávnenosť existencie kopolyméru je potvrdená nerozpuštnosťou produktov.

Niekoľko patentových zpráv a oznámení v literatúre [143—146, 150—154] sa týka prípravy kremíkoorganických polymérov zmesnou kondenzáciou alkyl- a alyl- (vinyl-) halogénsilánov, prípadne etoxyasilánov.

Emulznou polymerizáciou monomérov a vhodnou kombináciou polyalylsilánov, silylstyrolov a obvyklých monomérov získajú sa produkty, vhodné pre elektroizolačné povrchové nátery na kov a keramiku [147].

Polymérne produkty získané hydrolýzou alkylvinylchlórsilánov (alylchlórsilánov) sa dajú vulkanizovať. Po takomto spracovaní majú dobrú termickú stabilitu [148].

Vinylfenyltrihalogénsilány za prítomnosti organického peroxydu pri 70 °C (BP) sú schopné polymerizácie a kopolymerizácie s organickými monomérmi [149].

Avšak väčšina z týchto patentových a iných údajov má len literatúrnú hodnotu; chýbajú presné konkrétne údaje a hlbšie rozpracovanie problematiky. Oveľa cennejšie sú práce sovietskych výskumníkov, ktorí systematicky až do súčasnej doby rozpracovávajú naznačenú oblasť polymerizácie alkenylsilánov, a to skupina vedcov A. D. Petrov, V. F. Mironov, V. V. Koršak, A. M. Poljakovová a iní.

Podľa [13] nemožno celkom súhlasiť s názorom „negatívneho vplyvu“ atómu kremíka na polymerizačnú schopnosť vinylovej skupiny [140]. Vysokomolekulové tuhé polyméry trojrozmernej štruktúry tvoria len dialkenylsilány a polyalkenylsilány. Monoalkenylsilány polymerizujú na lineárne polyméry s maximálnym polymerizačným stupňom 18. Zníženú polymerizačnú schopnosť možno podľa autorov odôvodniť len výlučne štruktúrou monomérov a nie inhibičným vplyvom atómu kremíka. Trimetylvinylsilán dokonca značne prevyšuje v polymerizačnej schopnosti aj uhlíkaté analógy. Tak isto autori popierajú realnosť patentových a iných údajov [155] o polymerizačnej schopnosti vinyltrichlórsilánu za prítomnosti peroxydov pri nízkych teplotách (50—90 °C) a o termickej polymerizácii tejto zlúčeniny bez iniciátora pri 290 °C a za mierneho tlaku na tetramér.

V sérii článkov sovietski autori [8, 9, 13, 12, 63, 157, 171] uvádzajú výsledky výskumu polymerizácie a kopolymerizácie značného počtu rozličných monoalkenylsilánov a polyalkenylsilánov s α , β , γ , δ -polohou dvojitej väzby voči kremíku pod tlakom [156] do 6000 at a za iniciácie di-*tert*-butylperoxydom. Zistilo sa, že schopnosť polymerizácie je určená jednak charakterom dvojitej väzby, jednak jej polohou voči kremíku. Druh alkylu má tak isto značný význam na rýchlosť polymerizačnej reakcie; polymerizačná schopnosť je najväčšia v rade trialkylvinylsilánov pri trietylvinylsiláne, znižuje sa pri trimetylvinylsiláne a tripropylvinylsiláne a znova rastie pri tributylvinylsiláne. Takmer všetky skúmané alkenylsilány sa použili ako kopolymerizačné zložky v zmesnej kopolymerizácii s metylmetakrylátom a styrénom. Všetky práce sovietskych autorov potvrdili všeobecný záver, že použitie zvýšeného tlaku má priaznivý vplyv na polymerizačnú rýchlosť i na molekulovú váhu vzniknutých polymérov. Pomerne podrobne spracovali problematiku polymerizácie trialkylsilylstyrolov autori [171].

Všetky tieto práce poskytujú už určitý konkrétny obraz o polymerizačných schopnostiach alkenylsilánov. Avšak ani na tomto základe nemožno robiť jednoznačné závery. K úplnosti problematiky chýba tu najmä experimentálny materiál o mechanizme a kinetické štúdie polymerizačných procesov.

Prispáním k tejto problematike viac alebo menej teoretického rázu boli práce na našej fakulte [159—167], týkajúce sa sledovania kinetiky a mechanizmu polymerizácie alkylsilánov a ich kopolymerizácie s metylmetakrylátom, prípadne ich možného praktického použitia v kopolymerizačnej technike.

Polymerizáciu trietoxyvinylsilánu podrobnejšie študovali R. Y. Mixer a D. L. Bailey [168], ktorí zistili, že molekulové váhy sú pomerne nízke.

V najnovšej dobe chceli túto skutočnosť eliminovať niektorí výskumníci zámenou radikálového mechanizmu mechanizmom iónovej polymerizácie [169, 170] za katalýzy chloridov titánu, resp. trietylalumínia. Ako predmet štúdia zvolili si alylsilán, trimetylvinylsilán a trimetylalylsilán. Polymerizačná schopnosť klesá v uvedenom poradí. Polymerizáciu uskutočňovali za relatívne miernych teplotných podmienok (70 °C), a to jednak v bloku, jednak v roztoku (*n*-heptán). Monoalylsilán poskytuje pri použití zmesného katalyzátora tuhý polymér s vysokou konverziou, ktorý pod vplyvom vzdušného kyslíka podlieha sietovaniu — pravdepodobne v dôsledku labilnosti väzby Si—H. Obdobným zmenám podlieha aj pri pôsobení alkoholickými, resp. vodnými roztokmi lúhov.

Súhrn

Z naznačenej problematiky vidieť, že kým oblasť kremíkoorganických monomérov s aspoň jednou dvojitou väzbou v uhlíkatom substituentu je pomerne prepracovaná, základný výskum polymerizačných a kopolymerizačných procesov či už z hľadiska teoretického alebo praktického záujmu je zatiaľ iba v začiatkoch. Efektívnosť praktického použitia alkenylsilánov, a to okamžite, je sporná v polymerizačnej technike. Takmer každý uvedený patent, včítane [171—173], nárokuje si patentové právo a prioritu v príslušnej oblasti praktického použitia (náterové látky, prísady do plastických látok, syntetických kaučukov, kopolyméry atď.).

Zmesi čiste organických polymérov so siloxánmi i polyméry vzniknuté kopolymerizáciou nenasýtených skupín, viazaných na kremík, s organickými monomérmi nie sú ešte dostatočne preskúšané v praktických ohľadoch, a preto o ich aplikácii a technológii nemožno dosť zodpovedne hovoriť. Avšak na základe doterajších výskumov predstavujú veľmi nádejný smer vývoja kremíkoorganických zlúčenín.

LITERATÚRA

1. Andrianov K. A., Sov. pat. 55 899 (1937). — 2. Andrianov K. A., Ž. obšč. chim. 8, 1255 (1938). — 3. Andrianov K. A., Prom. org. chim. 6, 203 (1939). — 4. Kotton M. M., Ž. prikl. chim. 12, 1435 (1939). — 5. Andrianov K. A., *Izolacionnyje materialy, organičeskije dielektriki*, Trudy Vsesojuznogo elektrotechničeskogo instituta, 32—44 (1940). — 6. Andrianov K. A., Kamenskaja A. M., Ž. obšč. chim. 7, 2495 (1937). — 7. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J., *Silikony, organokremičité sloučeniny, jejich příprava, vlastnosti a použití*, Praha 1954. — 8. Petrov A. D., Poljakova A. M. a i., Dokl. Akad. nauk SSSR 99, No 5, 785 (1954). — 9. Koršak V. V., Poljakova A. N. a i., Ž. obšč. chim. 27, No 9, 2445 (1957). — 10. Petrov A. D., Mironov V. F. a i., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk, No 4, 461 (1956).

11. Petrov A. D., Mironov V. F., a i., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk*, No 12, 1491 (1958). — 12. Poljakova A. M., Koršak V. V. a i., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk*, No 8, 970 (1956). — 13. Petrov A. D., Mironov V. F. a i., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk*, No 8, 954 (1958). — 14. Šostakovskij M. F., Kočkin D. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk*, No 1, 174 (1954). — 15. Koršak V. V., Poljakova A. M. a i., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 119, No 2, 282 (1958). — 16. Sadych-Sade S. I., Petrov A. D., *Ž. obšč. chim.* 28, No 6, 1542 (1958). — 17. Bažulin P. A., Jegorov J. P., Mironov V. V., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 92, 515 (1953). — 18. Petrov A. D., Mironov V. F. a i., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 635 (1952). — 19. Petrov A. D., Nikišin G. J., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 93, 1049 (1953). — 20. Petrov A. D., Ščukovskaja G. J., *Ž. obšč. chim.* 25, 1128 (1955).

21. Ponomarenko V. A., Mironov V. F., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 94, 485 (1954). — 22. Kanazashi M., *Bull. Chem. Soc. Japan* 26, 493 (1953). — 23. Normant H., *Compt. rend.* 239, 1510 (1954). — 24. Bažant V. a i., *Silikony*, Praha 1954, 102. — 25. Livingston R. L., Brockway L. O., *J. Am. Chem. Soc.* 66, 94 (1944); C. A. 1179 (1944); *J. Am. Chem. Soc.* 68, 719 (1946); C. A. 3357 (1946). — 26a. Hardy D. V. N., *Endeavour* 6, 29 (1947); C. A. 3554 (1947). — 27. Dilthey W., I, II, III, *Ber.* 36, 933, 1595, 3207 (1903). — 28. Reinboldt H., Wisfeld W., *J. prakt. Chem.* 142, 23 (1935). — 29. Dilthey W., *Ann.* 344, 300 (1905). — 30. Sisler H. H., Pfahler B. a i., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3821 (1948).

31. Sisler H. H., Pfahler B. a i., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3826 (1948). — 32. Sisler H. H., Pfahler B. a i., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3818 (1948). — 33. Reilly A. F., Post H. W., *J. Org. Chem.* 16, 387 (1951); C. A. 422 (1952). — 34. Wichterle O., *Organická chemie II*, Praha 1953. — 35. Helferich B., Hofrichter Ch. J., *J. Org. Chem.* 5, 572 (1940). — 36. Helferich B., Reimann W., *Chem. Ber.* 80, 163 (1947). — 37. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, New York 1945. — 38. Burkhard Ch. A., Norton F. J., *Anal. Chem.* 21, 304 (1949). — 39. Kipping F. S., *J. Chem. Soc.* 119, 647 (1920); C. A. 2416 (1921). — 40. Kinney C. R., *J. Org. Chem.* 6, 220 (1941).

41. Sommer L. H., Kerr G. T. a i., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 434 (1948). — 42. Kipping F. S., Abrams J. T., *J. Chem. Soc.* 81—84 (1944). — 43. Andrianov K. A., Sokolov N. N., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 82, 909 (1952). — 44. Toropov N. A., Žuravlev V. F., *Fizičeskaja chimija silikatov*, Moskva 1941. — 45. Wilcock D. F., *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1545 (1945). — 46. Wright N., Hunter M., *J. Am. Chem. Soc.* 69, 803 (1947). — 47. Jakubovič A. J., Ginzburg V. A., *Uspechi chim.* 18, 46 (1949). — 48. Sheehan W. F., Shomaker V., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3956 (1952). — 49. Helm D. F., Mack E. J., *J. Am. Chem. Soc.* 59, 60 (1937). — 50. Ipatiev V., Dolgov B. N., *Ž. obšč. chim.* 1, 5 (1935).

51. Andrianov K. A., Kamenskaja M. A., *Ž. obšč. chim.* 8, 969 (1938). — 52. Joffe S. T., Nesmejanov A. N., *Spravočnik po magnijorganičeskim sojedinenijam I, II, III*, Moskva 1950; London 1956. — 53. Karasch M. S., Reinmuth O., *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, New York 1954. — 54. Mikulášová D., Hrivík A., Šimek I., *Chem. zvesti* 10, 682 (1956). — 55. Behaghel O., Seibert H., *Ber.* 66, 922 (1933). — 56. Arntzen C. E., *USP* 2 414 505 (1947). — 57. Gluck B., Shaw C., Smith W. E., *Brit. pat.* 601 938 (1948). — 58. Hirsch A., *USP* 2 464 685 (1946). — 59. Meadowcroft A. E., Shaw C., Smith W. E., *Brit. pat.* 609 841 (1948). — 60. Rossell A., *USP* 2 066 198 (1936).

61. Adelson D. E., Larsen R. G., *Brit. pat.* 596 668 (1948). — 62. *Brit. pat.* 616 320 (1949); C. A. 5637 (1949). — 63. Jakovlev B. I., Vinogradova N. V., *Ž. obšč. chim.* 22, 1469 (1952). — 64. Merker R. L., Zisman W. A., *Ind. Eng. Chem.* 41, 2546 (1949).

— 65. Brit. pat. 624 362 (1949). — 66. Hyde J. F., USP 2 413 050 (1946). — 67. Andrianov K. A., Griбанова O. I., *Ž. obšč. chim.* 8, 552 (1938). — 68. Andrianov K. A., *Ž. obšč. chim.* 16, 487 (1946). — 69. Andrianov K. A., Kamenskaja A. M., *Ž. obšč. chim.* 8, 969 (1938). — 70. Kroppa E. L., USP 2 465 731 (1949); C. A. 5999 (1949).

71. Kroppa E. L., USP 2 388 161 (1945); C. A. 592 (1946). — 72. Petrov A. D., Mironov V. F. a i., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 75, 707 (1950). — 73. Swiss J., Arntzen C. E., USP 2 595 727 (1952). — 74. Volnov J. N., Mišelevič A., *Ž. obšč. chim.* 13, 213 (1943). — 75. Brit. pat. 624 361 (1949). — 76. Krestinskij V. V., *Ž. prikl. chim., chim. otd.* 52, 85 (1920). — 77. Krestinskij V. V., *Ber.* 55, 2754, 2762, 2770 (1922). — 78. Kirmann, *Compt. rend.* 184, 1178 (1927). — 79. Ziegler K., *Ann.* 434, 75 (1923). — 80. Hurd C., Webb C., *J. Am. Chem. Soc.* 42, 536 (1927).

81. Sommer L. H., Bailey D. L. a i., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1613 (1954). — 82. Normant H., *Compt. rend.* 239, 1510 (1954). — 83. Normant H., *Compt. rend.* 239, 1811 (1954). — 84. Normant H., *Compt. rend., Bull. soc. chim.*, No 5, 728 (1957). — 85. Ramsden H., Leebrick J. J. a i., *J. Org. Chem.* 22, 1602 (1957). — 86. Seyferth D., Stone F., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 515 (1957). — 87. Rosenberg S., Gibbons H. a i., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2137 (1957). — 88. Petrov A. D., Mironov V. F., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk*, No 12, 1491 (1957). — 89. Seyferth D., *J. Org. Chem.* 22, 478 (1957). — 90. Seyferth D., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2738 (1957).

91. Rosenberg S., Walburn J. a i., *J. Org. Chem.* 22, 1200 (1957). — 92. Maier L., Seyferth D. a i., *Z. Naturforsch.* 12B, 263 (1907). — 93. Jurjev J. K. a i., *Ž. obšč. chim.* 28 (90), 3262 (1958). — 94. Hurd D. T., *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1813 (1945). — 95. Šostakovskij M. F., Kočkin D. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 1, 174 (1954). — 96. Brit. pat. 618 608 (1949). — 97. Hurd D. T., USP 2 420 912 (1947). — 98. Rochow E. G., USP 2 459 539 (1949). — 99. Rochow E. G., *An Introduction to the Chemistry of the Silicon*, New York 1951. — 100. Rochow E. G., *J. Am. Chem. Soc.* 67, 963 (1945).

101. Rochow E. G., *Organosilicon compounds*. Inorganic Syntheses, III. vyd., New York 1950. — 102. Agre C. L., Hilling W., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3895 (1952). — 103. Sommer L. H., Dorfmann E. a i., *J. Am. Chem. Soc.* 68, 488 (1946). — 104. Sommer L. H., Whitmore F. C., *J. Am. Chem. Soc.* 68, 485 (1946). — 105. Hurd D. T., *Vinyl-chlorsilanes*. Inorganic Syntheses III, 58. — 106. Hatcher B. D., USP 2 574 370 (1951). — 107. Hunnell R. H., Hatcher D. B., USP 2 469 154 (1949). — 108. Wagner G. H., Pines An., USP 2 752 380 (1956). — 109. Štetter I. I., *Sov. pat.* 44 934 (1935). — 110. Burkhard Ch. A., Kriehle R. H., *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2687 (1947).

111. Kriehle R. H., USP 2 510 642 (1950). — 112. Wagner R. H., Bailey D. L. a i., *Ind. Eng. Chem.* 45, 367 (1953). — 113. Agre C. L., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3895 (1952). — 114. Agre C. L., *J. Am. Chem. Soc.* 71, 300 (1949). — 115. Burkhard Ch. A., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1402 (1950). — 116. Petrov A. D., Mironov V. F. a i., *Uspechi chim.* 22, 380 (1953). — 117. Bassett A., Emblem H. G. a i., *J. Soc. Chem. Ind.* 67, 177 (1947). — 118. Kanazashi M., *Bull. Chem. Soc. Japan* 20, 493 (1953). — 119. Petrov A. D., Mironov V. F., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 80, 761 (1951). — 120. Petrov A. D., Nikišin G. J., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk*, No 6, 1128 (1952).

121. Petrov A. D., Mironov V. F., *Uspechi chim.* 22, 377 (1953). — 122. Petrov A. D., Poljakova A. M. a i., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 99, 785 (1954). — 123. Petrov A. D., Mironov V. F. a i., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 1123 (1954). — 124. Mironov V. F., Pogonkina N. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 128 (1955). — 125. Bugorkova A. A., Petrova L. N. a i., *Ž. obšč. chim.* 23, 1808 (1953). —

126. Jegorov Ju. P., Bažulin P. A., Dokl. Akad. nauk SSSR 88, 647 (1953). — 127. Plate A. F., Moma I. A. a i., Dokl. Akad. nauk SSSR 97, 847 (1954). — 128. Ponomarenko V. A., Mironov V. F., Dokl. Akad. nauk SSSR 94, 485 (1945). — 129. Brit. pat. 661 094 (1951). — 130. Kriehle R. H., USP 2 479 374 (1949).

131. Sommer L. H., Pietrusza E. W., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc. 69, 188 (1947). — 132. Burkhard Ch. A., Hurd D. T., USP 2 588 083 (1952). — 133. Sommer L. H., Marans N. S., J. Am. Chem. Soc. 73, 5135 (1951). — 134. Sommer L. H., Tyler L. J. a i., J. Am. Chem. Soc. 70, 2872 (1948). — 135. Wagner G. A., Pines A. N., J. Am. Chem. Soc. 71, 3567 (1949). — 136. Kriehle R. H., Rlliott J. R., J. Am. Chem. Soc. 68, 2291 (1946). — 137. Taurke F., Ber. 38, 1661 (1905). — 138. Wagner G. H., Bailey D. L. a i., Ind. Eng. Chem. 45, 367 (1953). — 139. Marko M., *Organická chémia*, Bratislava 1955. — 140. Ušakov S. N., Ittenberg A. M., Ž. obšč. chim. 7, 2495 (1937).

141. McKenzie Ch. A., Rust J. B., USP 2 438 612 (1948). — 142. Pyle J. J., USP 2 448 391 (1948). — 143. Swiss J., Arntzen C. E., USP 2 595 729 (1952). — 144. Swiss J., Arntzen C. E., USP 2 595 728 (1952). — 145. Swiss J., Arntzen C. E., USP 2 595 730 (1952). — 146. Holand. pat. 68 393 (1951). — 147. Baker W. O., Grisdale R. O., Winslow F. H., USP 2 697 029 (1954). — 148. Hurd D. T., Roedel G. F., Ind. Eng. Chem. 40, 2078 (1948). — 149. USP 2 469 154 (1949). — 150. Brit. pat. 618 451 (1949).

151. Kantor S. W., Osthoff R. C. a i., J. Am. Chem. Soc. 77, 1685 (1955). — 152. Brit. pat. 794 629 (1950). — 153. Brit. pat. 797 263 (1956). — 154. Franc. pat. 1 158 705 (1956). — 155. Wagner G. H., Bailey D. L., Ind. Eng. Chem. 45, 367 (1953). — 156. Kobeko P. P., Kuvšinskij E. V. a i., Ž. fiz. chim. 24, 345 (1950). — 157. Koršak V. V., Petrov A. D. a i., Ž. obšč. chim. 26, 1609 (1956). — 158. Koršak V. V., Poljakova A. M., Dokl. Akad. nauk SSSR 112, 436 (1957). — 159. Mikulášová D., Kandidátska dizertačná práca, Bratislava 1956. — 160. Mikulášová D., Hrivík A., Šimek I., Výskumná zpráva CHF, Bratislava 1956.

161. Mikulášová D., Hrivík A., Šimek I., Výskumná zpráva CHF, Bratislava 1957. — 162. Mikulášová D., Hrivík A., Chem. zvesti 11, 641 (1957). — 163. Mikulášová D., Hrivík A., Chem. zvesti 11, 708 (1957). — 164. Mikulášová D., Hrivík A., Chem. zvesti 12, 32 (1958). — 165. Mikulášová D., Hrivík A., Šimek I., Pavlinec J., Chem. zvesti 13, 228 (1959). — 166. Šimek I., Mikulášová D., Sborník vedecských prác Chemickej fakulty SVŠT, Bratislava 1958 (v tlači). — 167. Mikulášová D., Šimek I., Výskumná zpráva CHF, Bratislava 1958—1959. — 168. Mixer R. Y., Bailey D. L., J. Polymer Sci. 18, 90, 573 (1955). — 169. Natta G., Mazzanti G., Chimica e Industria 40, 813 (1958). — 170. Natta G., Mazzanti G., J. Polymer Sci. 31, No 122, 813 (1958).

171. Koršak V. V., Poljakova A. M., Dokl. Akad. nauk SSSR 119, No 2, 282 (1958). — 172. Bjorksten J., Yazger L. L., Mod. Plast. 29, No 11, 124, 188 (1952). — 173. Clark H. A., USP 2 762 717 (1956), Dow Corning Co.

Adresa autora:

Inž. Ivan Šimek, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.