

## Laboratórna príprava tetravinylsilánu

I. ŠIMEK

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

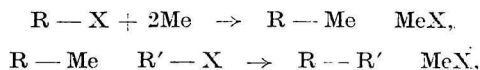
Skúmajú sa najvhodnejšie podmienky laboratórnej prípravy tetravinylsilánu Wurtzovou syntézou pomocou účelných štatistických schém.

Podrobnejší výskum organických zlúčenín kremíka s nenasýteným reťazcom bol donedávna brzdený nedostatkom vhodných preparačných metód. Pre prácu v nenáročnom laboratórnom meradle literatúra odporúča použiť v podstate dve metódy prípravy — Grignardovu metódu v Normantovej úprave [1—12] a modifikovanú Wurtzovu syntézu [13—15]. Vhodnosť použitia obidvoch metód v porovnaní s ostatnými spôsobmi sa hodnotí v literatúre [16, 17].

Grignardova syntéza síce zaručuje vyššie výťažky, ale má voči sodíkovej kondenzácii viaceré nevýhody. Tetrahydrofurán ako rozpúšťadlo je potrebný vo veľkom množstve, je pomerne ťažko dostupný a samotné čistiace operácie sú značne časovo náročné [18]. Kvôli úspornosti a snadnosti pracovného postupu zvolili sme si teda za základnú metódu prípravy tetravinylsilánu sodíkovú kondenzáciu chloridu kremičitého s vinylchloridom v bezvodom éterickom prostredí [13, 14, 17].

Dobré podmienky syntézy sú zabezpečené pri použití inertného rozpúšťadla, ochrannej atmosféry za neprístupu vzdušnej vlhkosti a kyslíka a jemnej zrnitosti i dispergovania sodíka [13, 14]. Sovietski autori [14] pripravili touto metódou tetravinylsilán, pričom zistili, že pri reakcii nevznikajú nijaké medziprodukty — nižšie substituované vinylsilány. Ako reakčnú zložku možno použiť nielen vinylchlorid, ale aj iné jeho homológy.

Problematiku Wurtzovej reakcie teoreticky zdôvodňuje W. Hüchel [19]. Predpokladá túto reakčnú schému:



kde R, R' = organické skupiny,

X = halogén,

Me = sodík alebo lítium.

V prípade sodíka je reakčná rýchlosť prvej reakcie voči druhej veľmi pomalá, a preto sa príslušnú organosodnú zlúčeninu nepodarilo izolovať (organolítina zlúčenina bola izolovaná [20—23]). Dôkazom prechodnej existencie organosodnej zlúčeniny je Wurtzova reakcia za prítomnosti kysličníka uhličitého, pri ktorej vzniká kyselina, ketón a terciárny alkohol. Takýto predpokladaný

mechanizmus potvrdzuje aj skutočnosť, že pôsobením sodíka na neopentylchlorid nedochádza k preskupeniu v neopentyllovom zvyšku [24]. Obdobný mechanizmus majú aj syntézy pomocou zlúčenín lítia [25].

Literatúra však pre konkrétny prípad syntézy tetravinylsilánu poskytuje len veľmi málo a stručného materiálu [4, 6, 14]. Vzhľadom na pomernú experimentálnu náročnosť syntézy považovali sme za užitočné podrobnejšie preskúmať jednotlivé reakčné vplyvy a určiť najvhodnejšie laboratórne podmienky syntézy.

Za metodický prístup k riešeniu tejto problematiky sme zvolili účelné štatistické metódy latinských štvorcov a faktorových pokusov [26—28].

## Experimentálna časť

### *Chemikálie*

*Chlorid kremičitý*, čistý, Lachema, n. p., Brno.

*Vinylchlorid*, čistý, Chemické závody W. Piecka, n. p., Nováky.

*Kovový sodík*, upravený vo forme jemných perličiek [17], E. Merck, A. G. Darmstadt, resp. Riedel de Häen. A. G. Seelze b. Hannover.

*Dietyléter*, technický, zbavený peroxidov soľou dvojmocného železa, predsušený bezvodým chloridom vápenatým, sodíkom a predestilovaný cez kolónu plnenú sodíkom.

*Etylacetát*, čistý, Lachema, n. p., Brno.

### *Pracovný postup*

Kondenzáciu sme uskutočnili v zábrusovej aparátúre [17]. Do trojhrdlej banky sa navázilo určené množstvo sodíka, éteru, etylacetátu a chloridu kremičitého. Po vyhriatí až do refluxu sa cez systém sušiacich kolónok privádzalo určené množstvo plynného vinylchloridu. Prietoková rýchlosť sa určovala na základe údajov ciachovaného clonkového prietokomeru. Po privedení vypočítaného množstva vinylchloridu sa reakčná zmes ešte stanovenú dobu zahrievala pri miernom refluxe, potom sa ochladila zmesou ľadu a soli a získaný éterický roztok produktu sa oddelil od nadbytočného sodíka a chloridu sodného. Do éterického roztoku sa pridával nadbytok ľadovej vody na hydrolyzu nezreagovaného chloridu kremičitého. Éterická vrstva sa od vodnej vrstvy a od vrstvy hydrolyzáto v oddelovacom lieviku. Získaný éterický roztok tetravinylsilánu sa vysušil síranom sodným. Po pridaní asi 0,2 % tanínu sa éter oddestiloval za normálneho tlaku cez výplňovú rektifikačnú kolónu. Po znížení tlaku na 90 torr sa zachytávala frakcia 65—68 °C, ktorou sa určovalo percento výťažku.

Po skončení syntéz sa jednotlivé podiely tetravinylsilánu spojili a rektifikovali na výkonnej výplňovej kolóne s 42 t. p. pri 90 torr.

### *Experimentálne výsledky*

#### I. Štatistická schéma

Na základe predbežných pokusov sme usúdili, že na priebeh kondenzácie a výťažok produktu majú pravdepodobne značný vplyv tieto faktory: množstvo sodíka, resp. molárny pomer  $\text{SiCl}_4 : \text{Na}$ , zriedenie éterom a reakčná doba. Na posúdenie veľkosti

týchto vplyvov sme zostavili latinský štvorec s troma uvedenými premennými podmienkami v zmysle všeobecnej schémy [26]. Všetky ostatné reakčné parametre sme udržiavali na konštantnej hodnote: prietoková rýchlosť vinylchloridu 21,4 g/hod., množstvo chloridu kremičitého 100 g, reakčná teplota pri bode varu zmesi. Faktory sme preskúšali na týchto hladinách: molárny pomer  $\text{SiCl}_4 : 8\text{Na}$  1 1,0, 1 : 1,1, 1 1,2, zriedenie éterom 200, 300 a 400 ml, reakčný čas 5, 7 a 9 hodín.

Z výťažkov vykonaných syntéz sa známym výpočtovým postupom zistili potrebné údaje na vyhodnotenie štatistickej schémy, zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1  
Tabuľka analýzy rozptylu I

Faktor	Súčet štvorcov	Priemer súčtu štvorcov	Stupne voľnosti	Stredný štvorec	Štatistická významnosť %
množstvo sodíka	26,46	8,82	2	4,41	—
množstvo éteru	754,84	251,61	2	125,85	0,6
reakčný čas	94,22	31,41	2	15,70	12
experimentálna chyba	20,61	6,87	2	3,46	—

Hodnoty štatistickej významnosti sa získali interpolovaním vypočítaných testovacích  $F$  hodnôt medzi tabuľkovými údajmi [26] pre počet stupňov voľnosti  $N_1 = 2$  a  $N_2 = 4$ . Experimentálna chyba jednotlivého pokusu je približne 2 %.

Z kvalitatívneho štatistického rozboru vyplýva:

a) Vplyv množstva sodíka, teda molárny pomer  $\text{SiCl}_4 : \text{Na}$  v skúmaných hraniciach leží v rámci experimentálnej chyby. V tomto smere je neúčelné alebo nanejvýš nepravdepodobné hľadať cestu pre zvýšenie výťažku. Vplyv nedosahuje ani 20 % hladiny významnosti.

b) Vplyv reakčného času nemožno v sledovanom rozmedzí vylúčiť. Je pravdepodobné, že tento vplyv je už reálny, aj keď je pomerne malý. Z kvantitatívneho vyhodnotenia schémy vyplýva, že optimálna reakčná doba leží v oblasti strednej hladiny tohto faktora.

c) Najzrejmejším vplyvom na výťažok reakcie má množstvo éteru (zriedenie). Z úvah kvantitatívneho vyhodnotenia vyplýva, že so stúpajúcim zriedením výťažky rastú. Maximálne výťažky sa získali pri najvyššej hladine faktora.

Všetky úvahy platia vo vnútri skúmaných podmienok. Extrapolácia mimo tejto oblasti je možná, ale nemusí viesť ku kladnému výsledku.

## II. Štatistická schéma

Úlohou tohto zoradenia pokusov bol prieskum vplyvu ďalších faktorov na priebeh syntézy a na výťažok reakcie už uvedeným štatistickým postupom. Ako premenné faktory sme zvolili prietokovú rýchlosť vinylchloridu 20, 31 a 45 g/hod., množstvo vinylchloridu na 1/8 mólu  $\text{SiCl}_4$  0,8, 1,0 a 1,2 mólu, dobu zahrievania reakčnej zmesi po skončení prívodu vinylchloridu 0, 40 a 80 minút. Ostatné parametre boli: množstvo sodíka 120 g, množstvo éteru 400 ml a množstvo  $\text{SiCl}_4$  100 g. Reakčná teplota pri bode varu zmesi a reakčná doba predpokladaná podľa prietoku vinylchloridu boli pre všetky kondenzácie pevne určené. Pracovný postup zostal nezmenený. Poradie pokusov bolo ako v predchádzajúcom prípade úplne náhodné. Čiastkové výpočty na základe analýzy rozptylu poskytl údaje uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2  
Tabuľka analýzy rozptylu II

Faktor	Súčet štvorcov	Priemer súčtu štvorcov	Stupne volnosti	Stredný štvorec	Štatistická významnosť %
molárne množstvo vinylchloridu	397,1	132,3	2	66,1	4,9
prietoková rýchlosť vinylchloridu	1139,0	379,0	2	189,5	1,7
doba zahrievania	676,2	225,4	2	112,7	3,3
experimentálna chyba	19,5	6,5	2	3,2	—

Na podklade údajov štatistických tabuliek  $F$  testu [26] pre  $N_1 = 2$  a  $N_2 = 2$  sa interpoláciou zistila štatistická významnosť vplyvu jednotlivých faktorov v sledovanom rozmedzí hladín.

Z rozboru vyplývajú tieto kvalitatívne závery: Vplyv molárneho množstva vinylchloridu v sledovanom rozmedzí je pomerne malý, ale nemožno ho zanedbať. Zahrievanie reakčnej zmesi po skončení privádzania vinylchloridu má tiež reálny význam. Výťažok vzrastá so zväčšovaním doby zahrievania a molárneho pomeru vinylchloridu ku reagujúcim zložkám. Zvyšovaním prietokovej rýchlosti vinylchloridu nad určitú hranicu výťažok klesá. Prietoková rýchlosť vinylchloridu má zo všetkých sledovaných faktorov najväčší význam.

Zo záverov vyplývajúce z kvantitatívneho vyhodnotenia vplyvu faktorov za predpokladu možnej interpolácie možno usúdiť, že upravením podmienok pokusov možno výťažok zvýšiť aj mimo rámca dosiahnutých výťažkov. Výsledky kontrolných pokusov potvrdzujú oprávnenosť tohto predpokladu. (Podmienky kontrolných pokusov: prietoková rýchlosť vinylchloridu 20 g/hod., množstvo vinylchloridu na 1/8 mólu  $\text{SiCl}_4$  1,2, doba zahrievania po skončení pridávania vinylchloridu 80 minút. Ostatné parametre sú nezmenené.) Na základe kvantitatívneho vyhodnotenia schémy predpokladaný výťažok je  $55 \pm 1,46$  %. Dosiahnuté výťažky boli 56,3 a 55,2 %.

### III. Štatistická schéma

Na základe predchádzajúcich výsledkov sme zostavili systém faktorových pokusov typu  $2^4$ , aby sme získali ďalšie údaje o vplyve jednotlivých faktorov. Umožnilo nám to vyhodnotiť aj interakcie medzi faktormi.

Séria syntéz sa uskutočnila pri dvojnásobných pomeroch zložiek než v predchádzajúcich štvorcových pokusoch. Sledoval sa vplyv týchto premenných faktorov na dvoch hladinách: prietok vinylchloridu 40 a 50 g/hod., reakčný čas 5 a 7 hodín, množstvo chlóridu kremenitého 200 a 250 g, zahrievanie zmesi po skončení reakcie 0 a 2 hodiny. Množstvo sodíka 200 g, zriedenie 800 ml éteru a množstvo etylacetátu 14 ml boli pre všetky pokusy nezmenené.

Z výsledkov syntéz sme zostavili systém navzájom ortogonálnych porovnávacích funkcií pre úplný rozklad súčtu štvorcov pre zvolený typ faktorových pokusov [27] (tab. 3).

Na výťažok reakcie teda najviac vplyva správna voľba prietoku vinylchloridu a interakcia prietok  $\times$  reakčný čas. Obidva vplyvy podčiarkujú nevyhnutnosť dodržania optimálneho prietoku z hľadiska výťažku produktu, ako aj reakčného času.

Pri vykonávaných pokusoch sa výťažky uvažovali na nerektifikovaný monomér, aby sa

Tabuľka 3  
Tabuľka analýzy rozptylu III

Faktor	Súčet štvorcov	Stupne volnosti	Priemerný štvorec	F	Štatistická významnosť %
A. prietok vinylchloridu (g/hod.)	1105,06	1	1105,06	17,86	1
B. reakčný čas (hod.)	3,06	1	3,06		
C. množstvo SiCl <sub>4</sub> (g)	27,56	1	27,56		
D. zahrievanie po ukončení reakcie (hod.)	39,06	1	39,06	5,43	
Interakcie I. poriadku					
AB	336,06	1	336,06	5,43	7
AC	27,56	1	27,56		
AD	39,56	1	39,56		
BC	0,06	1	0,06		
BD	189,06	1	189,06	3,06	15
CD	95,06	1	95,06		
Vyššie interakcie a zvyšok	309,30	5	61,86		

predišlo stratám pri rektifikácii. Prepočítanie maximálneho výťažku surového produktu na sodík je 88 %. Po skončení celej série pokusov sa urobila kontrolná kondenzácia pri ekvimolárnom pomere SiCl<sub>4</sub> : Na pri inak nezmenených podmienkach, pričom sa stanovilo množstvo čistého monoméru 77,8 %.

Spracovaním zrazeniny hydrolyzátoz destiláciou s vodnou parou možno získať ešte ďalší monomér. Táto skutočnosť sa však pri výpočtoch neberie do úvahy.

V záverečnom hodnotení všetkých pokusov možno odporúčať tieto reakčné podmienky: prietoková rýchlosť vinylchloridu 50 g/hod., etylacetát 14 ml, ekvimolárne množstvo 184,7 g chloridu kremičitého na 200 g sodíka, zriedenie 800 ml éteru, reakčný čas približne 6—7 hodín pri bode varu zmesi.

Uvedené podmienky zaručujú asi 75 % teoreticky možného výťažku, počítané na reakčné zložky sodík a chlorid kremičitý.

Účelnosť vykonaných pokusov v plánovaných štatistických schémach vystúpi do popredia pri porovnaní dosiahnutých výťažkov s pôvodnou literatúrou [14] (tab. 4).

Tabuľka 4  
Porovnanie dosiahnutých výťažkov s literatúrou [14]

Podmienky reakcie podľa odporúčaných parametrov	Výťažok na Na (%)	Výťažok na SiCl <sub>4</sub> (%)
lit. [14]	65	34
I. schéma	45	45
II. schéma	56	61
III. schéma	75	75

Fyzikálne konštanty ( $n_D^{25}$ ,  $d_4^{20}$ , b. v. pri 66 a 740 torr, obsah Si) súhlasia s údajmi v literatúre [4, 14]. Obsah kremíka sa stanovil podľa modifikovanej metódy Z. Šira a R. Komersa [29].

### Záver

Zo všetkých skúmaných reakčných podmienok najpodstatnejšie ovplyvňuje konečný výťažok reakcie zriedenie reakčnej zmesi éterom a prietoková rýchlosť vinylchloridu aj v prípadnej kombinácii s reakčným časom.

Na základe štatistického rozboru experimentálnych výsledkov možno odporúčať výhodné reakčné podmienky, ktoré zaručujú asi 3/4 teoretického výťažku tetravinylsilánu na východiskové zložky sodík a chlorid kremičitý, čo predstavuje zvýšenie výťažkov o 10 až 40 % v porovnaní s literatúrou [14]. Prípadnou izoláciou monoméru zo zrazeniny hydrolyzátoov možno výťažky ešte ďalej zvýšiť. Táto úprava pracovného postupu sa však pri hodnotení neuvažuje.

Fyzikálne charakteristiky pripraveného tetravinylsilánu súhlasia s údajmi v literatúre.

*Ďakujem J. Alačovi, L. Komorovi a B. Brezovi, ktorí v rámci svojich diplomových tém experimentálne rozpracovávali čiastkové problémy syntézy tetravinylsilánu.*

### ЛАБОРАТОРНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАВИНИЛСИЛАНА

И. Шимек

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,  
Братислава

На основе планированных статистических схем изучалось влияние отдельных реакционных условий на выход тетравинилсилана по реакции Вюрца. Из результатов по рассеянию выбрана удобная комбинация реакционных параметров, обеспечивающих приблизительно 75 % от теоретического выхода. В качестве сырья применялся хлористый кремний и металлический натрий.

*Preložila T. Dillingeroová*

### LABORATORIUMSMÄSSIGE HERSTELLUNG VON TETRAVINYLSILAN

I. Šimek

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der einzelnen Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute der Wurtzschen Synthese des Tetravinylsilans auf der Grundlage von planmässigen statistischen Schemata untersucht. Aus den Ergebnissen der Dispersionsanalyse gewährleistet die gewählte vorteilhafte Kombination der Reaktionsparameter

eine Ausbeute von etwa 75 % der Theorie, berechnet auf die Grundrohstoffe Silicium-tetrachlorid und metallisches Natrium.

Preložil K. Ulbrich

## LITERATÚRA

1. Normant H., *Compt. rend.* **239**, 1510 (1954).
2. Normant H., *Compt. rend.* **239**, 1811 (1954).
3. Normant H., *Bull. Soc. chim. France* **1957**, 728.
4. Rosenberg S. D., Walburn J. J., Stankovich P., Balint A. E., Ramsden H., *J. Org. Chem.* **22**, 1200 (1957).  
Ramsden H., Leebrick J. J., Rosenberg S. D., Miller E. H., Walburn J. J., Balint A. E., Cser R., *J. Org. Chem.* **22**, 1602 (1957).
6. Petrov A. D., Mironov V. F., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1957**, 1491.
7. Seyferth D., Stone F., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 515 (1957).
8. Seyferth D., *J. Org. Chem.* **22**, 478 (1957).
9. Seyferth D., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2738 (1957).
10. Maier L., Seyferth D., Stone F., Rochow E., *Z. Naturforsch.* **12B**, 263 (1957).
11. Jurjev J. K., Mezencova N. N., Vaskovskij V. E., *Ž. obšč. chim.* **28**, 90, 3262 (1958).
12. Rosenberg S., Gibbons H., Ramsden H., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2137 (1957).
13. Kanazashi M., *Bull. Chem. Soc. Japan* **26**, 493 (1953).
14. Petrov A. D., Mironov V. F., Gluchovcev V. G., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1956**, 461.
15. Petrov A. D., Mironov V. F., *Uspechi chim.* **22**, 380 (1953).
16. Šimek I., *Chem. zvesti* **14**, 388 (1960).
17. Šimek I., Alač J., *Chem. zvesti* **15**, 278 (1961).
18. Šorigin P. P., *Izbrannyje trudy*, 81. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1950.
19. Hüchel W., *Theoretische Grundlage der organischen Chemie II*, 736. Akademische Verlagsgesellschaft Geest Portig K.-G., Leipzig 1956.
20. Kočeškov K. A., *Sintetičeskije metody v oblasti metalloorganičeskich sojedinenij elementov IV gruppy*, 94. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva—Leningrad 1947.
21. Gillman H., Clark R., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1675 (1946).
22. Lewis R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 717 (1947).
23. Kočeškov K. A., *Ž. obšč. chim.* **16**, 177 (1946).
24. Reutov O. A., *Teoretičeskije problemy organičeskoj chimii*, 418. Izdatelstvo Moskovskogo universiteta, Moskva 1946.
25. Curry W., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1686 (1956).
26. Homola V., Kaniš J., *O ganickú chemie a technologie* **4** (1954), No. 1—9. *Statistické metody pro chemiky v príkladech, príloha I—VII*.
27. Felix M., Bláha K., *Matematickostatistické metody v chemickém průmyslu*, 206. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1962.
28. Janko J., *Matematiko-statističeskije tablicy*, 135. Gosstatizdat CSU SSSR, Moskva 1961.
29. Šir Z., Komers R., *Chem listy* **50** (80), 88 (1956).

Do redakcie došlo 8. 1. 1963

Adresa autor

Inž. Ivan Šimek, C. Sc., Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollár

. 2.