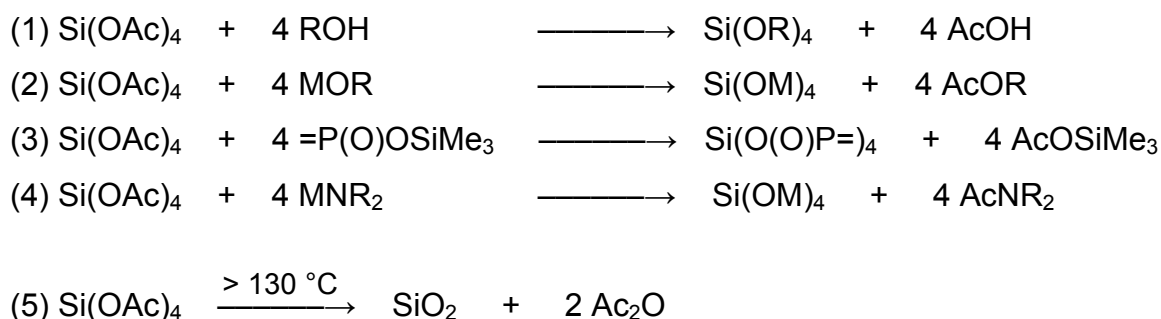


C6190 Pokročilá anorganická chemie - praktikum

Úloha 2. Příprava tetraacetoxysilanu (Mgr. M. Kejík, Dr. I. Doroshenko)

1. ÚVOD

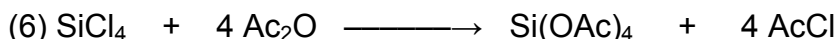
Octan křemičitý – $\text{Si}(\text{OAc})_4$ je bezbarvá krystalická kovalentní sloučenina, která ve vakuu snadno sublimuje, a navíc vykazuje vysokou rozpustnost i v relativně málo polárních aprotických rozpouštědlech, jako jsou tetrahydrofuran, 1,4-dioxan nebo toluen. Díky svým fyzikálním vlastnostem, a protože představuje dobrý kompromis mezi vysoce reaktivním chloridem křemičitým – SiCl_4 a málo reaktivním tetraethyl orthosilikátem – $\text{Si}(\text{OEt})_4$, je všestranným prekurzorem pro přípravu řady silikátových (metalo-,¹ fosfo-,² organosilikátových³) materiálů v reakcích s alkoholy, fenoly, alkoxidy, estery a amidy kovů (viz Rovnice 1–4). Díky své těkavosti byl studován i jako prekurzor pro přípravu tenkých vrstev SiO_2 metodou chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition - CVD), kde dochází k rozkladu dle Rovnice 5 už od přibližně 130 °C.⁴



2. POSTUP PŘÍPRAVY

$\text{Si}(\text{OAc})_4$ lze připravit v jediném kroku acetylací SiCl_4 v reakci s 10–20% nadbytkem acetanhydridu – Ac_2O za laboratorní teploty a bez použití dalšího rozpouštědla.⁵ Protože reaktanty i vznikající vedlejší produkt (acetylchlorid – AcCl) jsou těkavé, krystalizace z reakční směsi a vysušení na dynamickém vakuu poskytnou čistý produkt v téměř kvantitativním výtěžku. Pro získání čistého produktu je nezbytné, aby byl SiCl_4 zbaven produktů hydrolyzy destilací a uchován pod inertní

atmosférou. Komerční acetanhydrid je vhodné predestilovat (nejlépe rektifikovat) pro odstranění kyseliny octové.



Větší Schlenkovu baňku opatřenou magnetickým míchadlem vysušíme a pod inertní atmosférou do ní přeneseme Ac_2O (29,00 cm³; 31,37 g; 307,2 mmol; 10% nadbytek). Následně k míchanému Ac_2O přidáme stříkačkou SiCl_4 (8,00 cm³; 11,9 g; 69,8 mmol). Reakční směs se samovolně zahřeje a chlazení není při tomto rozsahu reakce žádoucí, protože reakční teplo zajistí její kvantitativní průběh v krátkém čase. Reakční směs pomalu mícháme a v závislosti na rychlosti chladnutí po několika minutách začne krystalizovat produkt. Po úplném vychladnutí na laboratorní teplotu mícháme směs ještě minimálně 2 hodiny. Při použití většího nadbytku Ac_2O nebo vyšší laboratorní teplotě je možné, že produkt samovolně nevykrytalizuje. V takovém případě je možné reakční směs zahřát na 50–60 °C, mírně zahustit pod dynamickým vakuem a opět nechat vychladnout. Přednostně těká AcCl , který je lepším rozpouštědlem pro $\text{Si}(\text{OAc})_4$ než nadbytečný Ac_2O , a proto dochází k prudkému poklesu rozpustnosti. Matečný roztok odsajeme injekční stříkačkou nebo s použitím kanyly a krystalický produkt promyjeme suchým hexanem (50 cm³). Čistý suchý produkt získáme sušením pod dynamickým vakuem za laboratorní teploty po dobu minimálně 24 hodin. V případě, že produkt není dostatečně čistý, lze jej dále přečistit krystalizací z horkého acetanhydridu nebo sublimací pod vakuem.

Pozor! SiCl_4 je čirá těkavá kapalina (b. v. 57,7 °C), která v kontaktu s vlhkým vzduchem dýmá a okamžitě produkuje aerosol kyseliny chlorovodíkové společně s významnou produkcí tepla. Veškeré operace s ním provádíme v digestoři za silného odvodu (stažená digestoř, práce skrze okno) a přednostně za využití stříkaček a jehel pro minimální kontakt se vzduchem. Speciální význam má použití rukavic, kdy např. při otevírání Schlenkovy baňky inertní plyn vyfoukne páry SiCl_4 na horní část zátky a prsty. V reakční směsi vzniká AcCl (b. v. 52 °C), který má podobné vlastnosti jako SiCl_4 . Odsátý matečný roztok i kondenzát ve vymrazovačce po sušení reagují prudce s vodou! Před likvidací těchto zbytků je vhodné rozložit AcCl pomalým a postupným přidávkem nadbytku ethanolu. Pozor na vývoj tepla a případný var směsi!

3. ÚKOLY

1. Připravte octan křemičitý podle návodu. Stanovte výtěžek reakce. Produkt uschovejte pod inertní atmosférou pro přípravu porézního silikofosfátového xerogelu.
2. Ověřte identitu a čistotu produktu pomocí ^1H NMR. Porovnejte s literaturou. Kolik signálů očekáváte v ^1H , ^{13}C a $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech čistého produktu a s jakou multiplicitou?
3. Vysvětlete, proč obecně reaktivita vůči nukleofilům klesá v řadě $\text{SiCl}_4 > \text{Si}(\text{OAc})_4 > \text{Si}(\text{OEt})_4$.
4. Navrhněte obecný vzorec produktů částečné hydrolýzy n molekul octanu křemičitého m molekulami vody. U které z navrhovaných metod čištění produktu (krystalizace, sublimace) očekáváte vyšší schopnost oddělit $\text{Si}(\text{OAc})_4$ od produktů jeho hydrolýzy a proč?
5. Vysvětlete, proč je pro syntézu nežádoucí, aby acetanhydrid obsahoval kyselinu octovou. Je syntéza citlivá na přítomnost kyslíku?

4. REFERENCE

1. Stýskalík, A.; Škoda, D.; Pinkas, J.; Mathur, S.; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 63, 3, 463-472.
2. Stýskalík, A.; Škoda, D.; Moravec, Z.; Abbott, J. G.; Barnes, C. E.; Pinkas, J.; Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 197, 204-212.
3. Kejík, M.; Moravec, Z.; Barnes, C. E.; Pinkas, J.; Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 240, 205-215.
4. Maruyama T.; Tago T.; Thin Solid Films, 1993, 232, 201–203.
5. Balthis, J. H.; Rochow, E. G.; White, D. G.; Inorganic Syntheses; Jr, J. C. B., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2007; 45–47.