

ÜBER DIE HERSTELLUNG UND UV-SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON P-FLUOROPHENYL-ÄTHOXY-SILANEN

Von

J. NAGY, P. HENCSEI, K. BECKER-PÁLOSSY und L. PÁRKÁNYI

Lehrstuhl für Anorganische Chemie Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 29. April 1970)

Im Laufe der Untersuchungen der Molekülstruktur siliziumorganischer Verbindungen haben wir p-Fluorophenyl-äthoxy-silane hergestellt, um den Einfluß des paraständigen Fluors auf die Phenyl-Silizium-Bindung zu studieren. Die hergestellten Verbindungen wurden nach der UV-spektrophotometrischen Methode untersucht.

Die Herstellung des p-Fluorophenyl-triäthoxy-silans und bis-(p-Fluorophenyl)-diäthoxy-silans war in der Fachliteratur bisher nicht bekannt. Diese Verbindungen haben wir von p-Fluoro-brombenzol und Tetraäthoxy-silan nach der Grignard-Methode bzw. nach der von WHITTINGHAM und JARVIE [1] für die Herstellung von penta-Fluoro-phenyl-äthoxy-silanen beschriebenen, veränderten Grignard-Methode synthetisiert. Die erste Methode führte nur zu monosubstituierten Verbindungen, die zweite ermöglichte jedoch auch die Herstellung des bis-(p-Fluorophenyl)-Derivates. Es war nicht möglich tris-(p-Fluorophenyl)-äthoxy-silan nach diesen Verfahren zu synthetisieren.

Die physikalischen Daten der hergestellten Verbindungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Die Reinheit der Verbindungen wurde teilweise durch den Vergleich der gemessenen und berechneten Molekülrefraktionen, teilweise durch Siliziumgehalt-Bestimmung kontrolliert. Die Silizium-Analyse nach der wohlbekanntenen Schwefelsäure-Methode war wegen dem Fluorgehalt der Verbindungen nicht

Tabelle I

Physikalische Daten der p-Fluorophenyl-äthoxy-silane

	p-FC ₆ H ₄ Si(OC ₂ H ₅) ₃	(p-FC ₆ H ₄) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂
K _p °C/Hgmm	91/1	112/0,6
n _D ²⁵	1,4484	1,4612
d ₄ ²⁵ g/ml	1,0545	1,0537
MR _D (ber.) ml	65,84	79,62
MR _D (gem.) ml	65,64	80,24

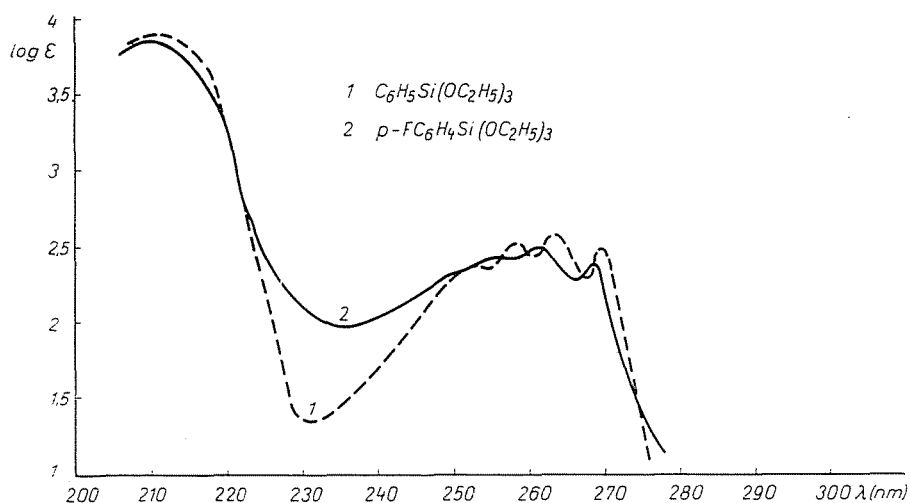


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren der p-Fluorophenyl-triäthoxy-silane und Phenyl-triäthoxy-silane

möglich, weil sich ein Teil des Siliziums in Formen SiF_4 und H_2SiF_6 verflüchtigt hätte. Eben darum wurde die Analyse in einer Parr-Bombe nach einer, im experimentellen Teil beschriebenen Methode von UHLE [2] durchgeführt.

Die UV-Absorptionsspektren der hergestellten Verbindungen wurden mit Hilfe eines UV-Spektrophotometers (Spektromom 201) untersucht. Die Messungen wurden in 96%-igem Äthanol durchgeführt, es wurden Quarzküvetten von 1 cm Länge benutzt und die Konzentrationsgrenze wurde zwischen den Grenzen 10^{-2} – 10^{-5} mol/l geändert. Zur Auswertung der Spektren wurden auch die UV-Spektren des Phenyl-triäthoxy-silans und Diphenyl-diäthoxy-silans benutzt [3].

Die Abbildungen 1 und 2 stellen die UV-Absorptionsspektren dar und in Tabelle II wurden die Daten der Maxima angegeben.

Tabelle 2

UV-Absorptionsdaten der Phenyl-äthoxy-silane und der p-Fluorophenyl-äthoxy-silane

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		$(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	
λ nm	ϵ	λ nm	ϵ	λ nm	ϵ	λ nm	ϵ
211	8060	210	7560	208	30460		
253	240			219	30600	211	9660
259	330	256	280	254	460		
264	400	261	320	260	630	257	460
270	320	269	260	264	730	262	480
				271	570	269	380

Aus den Ergebnissen können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden. Die p-Fluorophenyl-Verbindungen zeigen eine geringe (1–3 nm) hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu den entsprechenden nicht substituierten Phenyl-äthoxy-silanen und eine Extinktionsverminderung. Diese Erscheinungen können durch die Wirkung des Fluoratoms erklärt werden.

Das Fluoratom besitzt einen »-I« induktiven Effekt und zieht die Elektronen der Phenylgruppe an; dadurch wird die partielle negative Ladung der

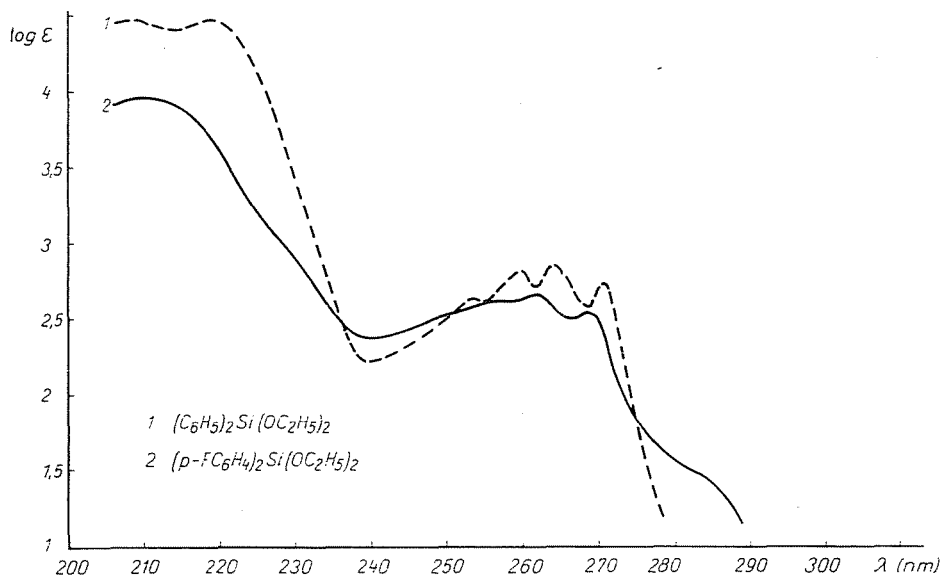


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren der bis-(p-Fluorophenyl)-diäthoxy-silane und Diphenyl-diäthoxy-silane

Kohlenstoffatome kleiner, als im nicht substituierten Phenylring. Die Wirkung des +M mesomeren Effekts beeinflusst die Elektronenverschiebung in den vorherigen entgegengesetzter Weise, ist aber geringer, so daß hauptsächlich der induktive Effekt wirkt. ROBERTSON und MATSEN [4] bewiesen, daß in erster Linie das Coulomb-Integral des angelagerten Kohlenstoffatoms durch den induktiven Effekt des Substituenten auf dem Phenylring beeinflusst, und die Extinktionsveränderung vor allem durch den induktiven Effekt verursacht wird. Auf Grund der Ergebnisse der für Phenyl-silane durchgeführten quantenchemischen Variationsberechnungen [5] wurden die Abnahme der Extinktion und die hypsochrome Verschiebung folgenderweise erklärt. Die partielle Ladung und das Coulomb-Integral des an das Silizium angelagerten Kohlenstoffatoms sind in p-Fluorophenyl-äthoxy-silanen kleiner als in den Phenyl-äthoxy-silanen.

Die Dipolstärke und dieser proportional die Extinktionswerte ergeben sich auf Grund der mit diesen Angaben durchgeführten Berechnungen in Fluor-Verbindungen kleiner als in den nicht substituierten Verbindungen.

Es ist eine Folge des kleineren Coulomb-Integrals, daß π und π^* Niveaus weiter voneinander liegen und die Übergänge bei größerer Wellenzahl und bei niedrigerer Wellenlänge erfolgen, d. h. daß eine hypsochrome Verschiebung im Spektrum zu beobachten ist.

Experimenteller Teil

Herstellung des p-Fluoro-phenyl-triäthoxy-silans

In einen mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Quecksilbersperre versehenen Dreituben-Glaskolben (1 l) werden

6,0 g (0,24 gatom) Magnesium-Späne
166,6 g (0,8 gmol) Tetra-äthoxy-silan
150 ml abs. Diäthyl-äther

eingemessen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasserbad bis zur Siedetemperatur des Äthers erwärmt, dann wurden 15 ml Äthyl-bromid zutropft. Bei der Zugabe der letzten Portion des Äthyl-bromids setzte die Reaktion heftig ein. Nach Abbrechen der Heizung wurden 35 g (0,2 mol) p-Fluoro-brombenzol tropfweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann fünf Stunden lang bei Siedetemperatur gerührt.

Aus dem Reaktionsgemisch wurden der Äther bei atmosphärischem Druck und das zurückgebliebene Produkt im Vakuum (15 Hgmm) abdestilliert. Das Rohgemisch wurde weiter fraktioniert: Tetraäthoxy-silan wurde bei atmosphärischem Druck entfernt, dann das 15,5 g rohe p-Fluorophenyl-triäthoxy-silan bei 1 Hgmm Druck und einer Temperatur von 90–95 °C erhalten. Das Rohprodukt wurde durch weitere fraktionierte Destillation gereinigt um die spektroskopische Reinheit zu erzielen. Im Laufe dieser Reaktion ist kein bis-(p-Fluorophenyl)-diäthoxy-silan entstanden.

Ausbeute, auf das Rohrprodukt bezogen: 30%.

Die Daten des Reinprodukts: $C_{12}H_{19}O_3FSi$

Kp: 91 °C/1 Hgmm
 $n_D^{25} = 1,4484$
Si_{ber.} = 10,87%
Si_{gem.} = 10,93%.

Herstellung p-Fluorophenyl-triäthoxy-silans und bis-(p-Fluorophenyl)-diäthoxy-silans.

In den vorher beschriebenen Dreitubenkolben werden

35 g (0,2 g/mol) p-Fluoro-brombenzol
 5,3 g (0,22 g/mol) Magnesium-Späne
 166,6 g (0,8 g/mol) Tetraäthoxy-silan

eingemessen. Das Reaktionsgemisch wurde bei 60–80 °C Wasserbad-Temperatur aufgewärmt, danach wurden 120 ml abs. Diäthyl-Äther langsam zugegropft. Mit den letzten 30 ml des Äthers wurden noch 10 ml Äthyl-bromid der Mischung zugegeben. Die Reaktion setzte ein und gleichzeitig begannen die Magnesiumsalze auszuscheiden. Das Reaktionsgemisch wurde 7 Stunden lang bei Siedetemperatur gerührt. Die Mischung wurde wie bei der ersten Methode verarbeitet. Die Fraktionierung wurde bei 1 Hgmm Druck durchgeführt.

Fraktion I: 4,5 g p-Fluorophenyl-triäthoxy-silan

K_p 91 °C/l Hgmm

Fraktion II: 11,5 g bis-(p-Fluorophenyl)-diäthoxy-silan

K_p 112 °C/l Hgmm

Daten des bis-(p-Fluorophenyl)-diäthoxy-silans:

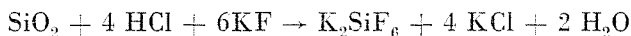
$C_{16}H_{18}O_2SiF_2$	Si _{ber.} = 9,11%
	Si _{gem.} = 9,40%

Ausbeute auf das Rohprodukt bezogen: 31%.

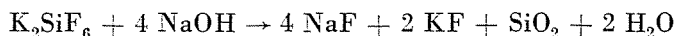
Siliziumgehalt-Bestimmung der Verbindungen

100 mg Fluor-silan wurden in eine Gelatinkapsel eingewogen und die Kapsel wurde in eine Nickelbombe gesetzt. Die Bombe wurde mit Natriumperoxyd, 0,5 g Natriumkarbonat und 170 mg Glycerin bis zu 3/4 des Bombeninhalts gefüllt. Das geschlossene Gefäß wurde mit Hilfe eines Mikrobrenners fünf Minuten lang erhitzt und danach abgekühlt. Nach der Abkühlung wurde der Schmelzkuchen in 40 ml cc Salzsäure und 10 ml cc Salpetersäure gelöst und diese Lösung 20 Minuten lang gewärmt. Zur Mischung wurden 7 ml sechsprozentige Kaliumfluorid-Lösung als Fällungsmittel gegeben und diese Lösung wurde mit festem Kaliumchlorid unter Umrühren gesättigt.

Die folgende Reaktion spielte sich ab:



Der ausgeschiedene K_2SiF_6 Niederschlag wurde durch G 4 Fritte abgesaugt, mit Äthanol gut gewaschen und in 300 ml kohlendioxidfreiem Wasser gelöst, sodann mit $n/10$ NaOH mittels Phenolphthalein-Indikators titriert. Dabei spielte sich folgende Reaktion ab:



Der Siliziumgehalt wurde nach folgendem Zusammenhang berechnet:

$$Si \% = \frac{F_{Si} \text{ Verbrauch (ml)} \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage}}$$

$$F_{Si} = 70,2$$

Zusammenfassung

Es wurden p-Fluorophenyl-triäthoxy-silan und bis-(p-Fluorophenyl)-diäthoxy-silan durch Grignard-Reaktion aus p-Fluorobrombenzol und aus Tetraäthoxy-silan hergestellt. Die physikalischen Daten der hergestellten Verbindungen wurden bestimmt, UV-Spektren aufgenommen und deren Ergebnisse qualitativ ausgewertet.

Literatur

1. WHITTINGHAM, A.—JARVIE, A. W. P.: J. Organometal. Chem. **13**, 125 (1968)
2. UHLE, K.: Z. anal. Chem. **231**, 194 (1967)
3. LÁNG, L.: Absorption spectra in the ultraviolet and visible region. Akadémiai K. Budapest (1967), 1308, 1577
4. ROBERTSON, W. W.—MATSEN, F. A.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 5252 (1950)
5. NAGY, J.—RÉFFY, J.—BORBÉLY-KUSZMANN, A.—BECKER-PÁLOSSY, K.: J. Organometal. Chem. **17**, 17 (1969)

Prof. Dr. József NAGY	} Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn
Pál HENCSEI	
Katalin BECKER-PÁLOSSY	
László PÁRKÁNYI	