

AUFNAHME DER UV-SPEKTREN SILIZIUMORGANISCHER VERBINDUNGEN IN DER DAMPFPHASE

Von

J. RÉFFY, P. ÉLIÁS und J. NAGY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 18. April 1969)

Die Aufnahme der UV-Spektren von Lösungen hat den Nachteil, daß durch die eigene Absorption des Lösungsmittels bei niedrigen Wellenlängen (bei und unter 200 nm) die Aufnahme verhindert wird, und auch bei höheren Wellenlängen durch die Wechselwirkung mit der untersuchten Substanz die für den reinen Stoff charakteristischen Maxima (meistens in bathochromer Richtung) verschoben werden. Außerdem erschwert der Lösungsmittelleffekt das Beobachten der Vibrations-Feinstruktur der Bande. Da bei den in Dampfphase aufgenommenen Spektren kein Lösungsmittelleffekt auftreten kann, gibt das so erhaltene Spektrum ein wahrheitsgetreueres Bild der Elektronenübergänge des Moleküls.

Für Aufnahmen in Dampfphase wurden im allgemeinen unter Einschalten von Absorptionszellen Emissionsspektrographen [1—4] oder, neuestens, Vakuum-UV-Spektrophotometer benutzt.

Da in Ungarn solche Geräte noch nicht zur Verfügung stehen, versuchten wir den käuflichen Spektrophotometer Typ Spektromom 201 der Firma MOM (Ungarische Optische Werke) für Dampfphase-Aufnahmen umzubauen. Das Gerät wurde zu diesem Zweck mit einigen Hilfsvorrichtungen ausgestattet. Die Konzentration der untersuchten Stoffe wurde in den Küvetten mit Hilfe des Gleichgewicht-Gasdruckes definiert, und die Erhöhung bzw. Verminderung derselben durch Änderung der Küvettentemperatur erreicht. Dazu war es vor allem notwendig, einen thermostierbaren Küvettenhalter zu konstruieren, da das Spektromom 201 ursprünglich nicht für Messungen bei variabler Temperatur benutzt werden kann.

Der von uns benützte Küvettenhalter (Abb. 1) besteht aus einem Kupferzylinder mit zwei Küvettenplätzen für 1 cm Küvetten, welcher mittels zwei Nuten genau auf die drehbare Scheibe des Küvettenhauses angepaßt ist. Der Zylinder ist innen hohl und zwei auf dem oberen Teil angebrachte Ansatzstutzen ermöglichen den Zutritt bzw. Austritt der thermostierenden Flüssigkeit. Den zwei Küvettelplätzen entsprechend ist der Küvettenhalter mit zwei Lichtwegen versehen. Die Küvetten sind ganz in den Halter eingesenkt, und die dazu dienende quadratische Öffnung erweitert sich nach oben zum Kreis-

durchschnitt, um das Ausheben der Küvetten aus dem Halter zu erleichtern. Der Kupferzylinder ist außerdem — zwecks Kontrolle der Temperatur — auch mit einer Thermometeröffnung versehen. Zu beiden Seiten eines der Küvettenplätze sind zwei Löcher angebracht, durch welche man kleine Glasröhren bis zum Lichtwege einsenken kann. Diese Glasröhren dienen zum Einblasen von warmer Luft. Der ganze Küvettenhalter ist schwarz lackiert.

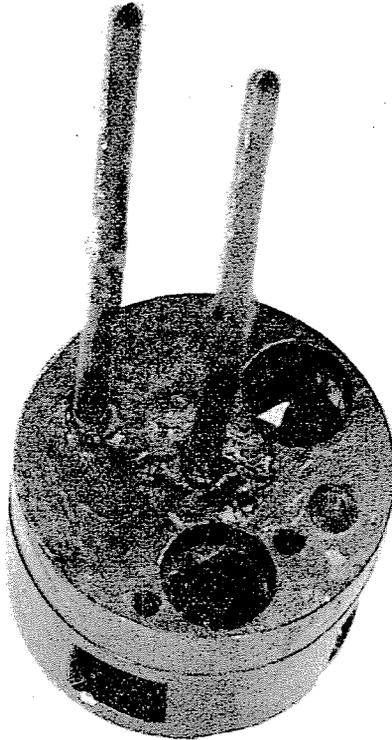


Abb. 1. Thermostierbarer Küvettenhalter

Zu den Aufnahmen verwendeten wir 1 cm Quarzküvetten. Die Vergleichsküvette enthielt Luft, in die andere Küvette wurde mittels einer Kapillare ein Tropfen der zu untersuchenden Substanz eingetragen und nachher mit einer Aluminiumfolie luftdicht verschlossen.

Da der originale, hochklappbare Deckel des Küvettenhauses das Einführen der Thermostierflüssigkeit nicht ermöglichte, wurde er durch einen anderen Deckel ersetzt (Abb. 2). Dieser war mit zwei kreisbogenförmigen Öffnungen (1) als Ausgang für die Thermostat-Ansatzstutzen versehen. Bei dem Drehen des Küvettenhalters um 90° gleiten die Ansatzstutzen (2) von einem Ende des Kreisbogens zum anderen. Um das Eindringen des Lichtes

zu verhüten, wurden auf den Deckel eine 2 mm dicke, runde Bleiplatte (3) und darüber ein rund geschnittenes Filzstück (4) eingepaßt. Beide sind mit zwei Löchern für die Thermostatansatzstutzen versehen und drehen sich mit dem Küvettenhalter.

Im weiteren werden die einzelnen Teile des zu den Messungen benützten Gerätes auf Grund der Skizze in Abb. 3 besprochen. Durch den im Spektro-

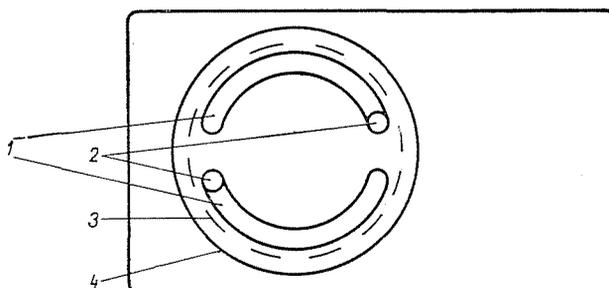


Abb. 2. Deckel des Küvettenhauses, Draufsicht

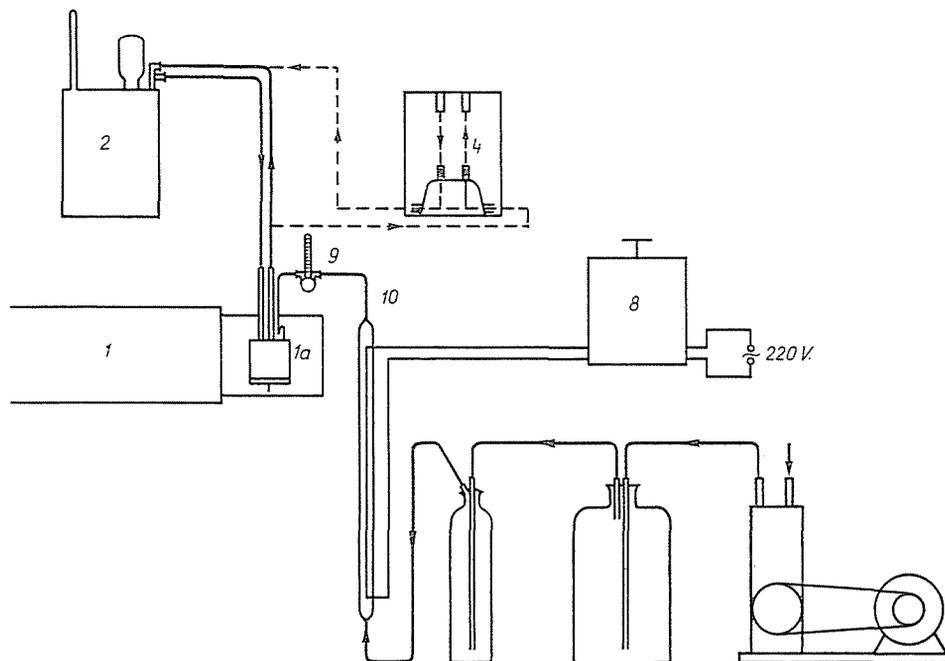


Abb. 3. Skizze des für die Dampfaufnahmen benützten Gerätes

photometer (1) befindlichen Küvettenhalter (1a) wurde die Thermostierflüssigkeit eines auch für Temperaturen unter 0°C geeigneten Ultrathermostates (2) geleitet. Bei Messungen unter Raumtemperatur wurde in das Küvetten-

haus über NaOH getrocknete Luft eingeblasen, um das Ausscheiden der Luftfeuchtigkeit an den Küvettenwänden zu verhüten. Die Kühlung der zirkulierenden Flüssigkeit (denat. Alkohol) wurde durch eine Kühlvorlage (4) erreicht. Bei Messungen über Raumtemperatur kondensiert der Dampf in den Küvetten auf deren in den Lichtweg fallenden Seiten, da diese keinen Kontakt mit den geheizten Seiten des Küvettenhalters haben. Da die kondensierte Flüssigkeit die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt, wurde auf die betreffenden Wände der Küvette — aus den Preßstutzen einer Vakuumpumpe (5) — um einige °C wärmere Luft (als die Temperatur des Thermostates) geblasen. Diese Luft wurde in einem mit Watte gefüllten Adsorber (6) von mitgerissenen Öltröpfen befreit und in einem mit NaOH gefüllten Waschturm getrocknet. Zur Erwärmung der Luft diente ein in ein Glasrohr gelöteter Heizdraht (7) von 500 W/220 Volt Leistung, dessen Heizleistung mit einem Toroid-Transformator (8) geregelt wurde. Die Temperatur der Luft wurde unmittelbar vor dem Eintritt (9) in den Küvettenhalter gemessen. Aus der Heizröhre wurde der Luftstrom über einen hitzebeständigen Silikongummi (10) weitergeleitet.

Die Temperaturkontrolle des in der Küvette befindlichen Dampfes verursachte einige Schwierigkeiten. Wir führten einige Messungen durch, um die Temperaturabhängigkeit des Küvetteninnern von der Thermostierflüssigkeit, der Kühlwirkung der Umgebung und der wärmeren, eingeblasenen Luft zu bestimmen. Das Ergebnis war, daß die Dampftemperatur als Resultat der obigen Faktoren mit der Temperatur des Thermostaten mit einer Abweichung von 1–2 °C übereinstimmt. Eine genaue und fortlaufende Temperaturbestimmung kann erreicht werden, wenn in die Küvette ein aus drei in Reihe geschalteten Thermoelementen bestehendes System hineinreicht, was aber das vollkommene Abschließen der Meßzelle erschwert.

Der Wert des molaren Extinktionskoeffizienten (ε) kann aus dem Dampfdruck (p) des untersuchten Stoffes und aus der gemessenen Extinktion (E) mit Hilfe folgender Gleichungen bestimmt werden:

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d} \quad \text{bzw.} \quad c = \frac{p^\circ}{RT} .$$

Bei der Berechnung der Konzentration mit dieser Gleichung muß vorausgesetzt werden, daß der partielle Dampfdruck des in der Küvette befindlichen Dampf-Luft-Gemisches eindeutig von der Temperatur abhängt, daß es sich also um ein ideales Gemisch handelt und, weiterhin, daß sich die Luft als indifferentes Gas nur zu einem Maße in der Flüssigkeit löst, welches (wenigstens unter den angewendeten Tensionsverhältnissen) vernachlässigt werden kann.

Im Laufe der Arbeit wurden die Spektren folgender Verbindungen aufgenommen: Benzol (C_6H_6), Toluol ($C_6H_5CH_3$), t-Buthyl-benzol [$C_6H_5C(CH_3)_3$], Trimethyl-phenyl-silan [$C_6H_5Si(CH_3)_3$], und Phenyl-trisilan ($C_6H_5SiH_3$). Die Tensionskurven der Kohlenwasserstoffe wurden nach der Literatur [5], und die der Silizium-organischen-Verbindungen auf Grund eigener Messungen nach der Smith-Menzies-Methode in Abb. 4 Antoine-artig dargestellt. Die Abbildung umfaßt den Tensionsbereich (etwa zwischen 2 und 300 Torr), dessen zugehörige Dampfkonzentrationen für die Aufnahme der Dampfspektren erforderlich waren.

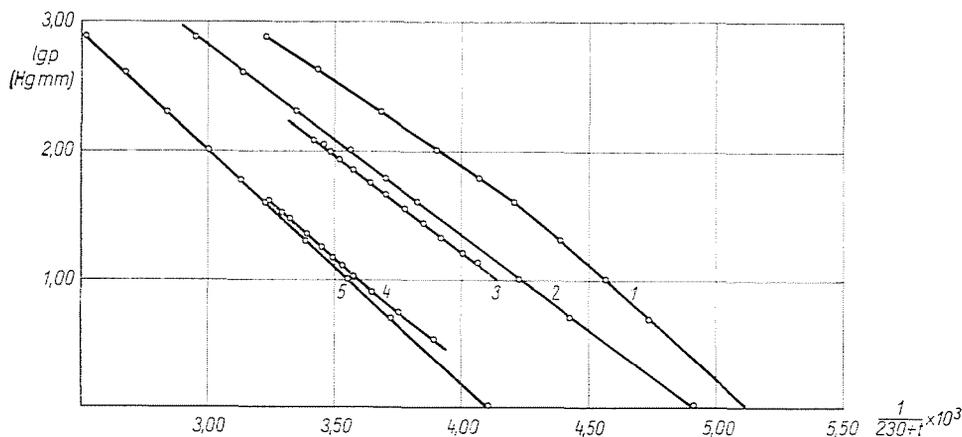


Abb. 4. Tensionskurven der untersuchten Verbindungen 1. Benzol; 2. Toluol; 3. Phenyl-trisilan; 4. Trimethyl-phenyl-silan; 5. t-Buthyl-benzol

Zuerst wurde das wohlbekanntes Spektrum des Benzols im 230–272 nm Wellenlängenbereich (dem α -Band entsprechend) aufgenommen. Das Dampfspektrum wurde mit dem in äthanolischer Lösung aufgenommenen (Abb. 5) verglichen. Aus der Vergleichung ging hervor, daß der Kopf der maximalen Vibrations-Extinktionsbande bei einer Aufnahme in Lösung bei 255 nm und bei einer Aufnahme in der Dampfphase bei 253 nm erscheint. Eine ähnliche Verschiebung ist aus dem ganzen Spektrum ersichtlich. In alkoholischer Lösung erleidet also das Spektrum infolge des Lösungsmittelleffektes eine kleine bathochrome Verschiebung. Bei diesem und bei den weiteren Dampfspektren wurde die Temperatur (hier 13 °C), bei der die Aufnahme erfolgte, angegeben. Der Wert der Extinktionskoeffizienten weist bei den beiden Aufnahmen einen Unterschied auf, da er in alkoholischer Lösung bei 255 nm 268 und in der Dampfphase bei den analogen 253 nm Band 222 beträgt. Diese Differenz kann durch die Ungenauigkeit der Temperaturmessung und dadurch erklärt werden, daß die Aufnahme in Lösung bei Raumtemperatur und in der Dampfphase bei 13 °C erfolgte.

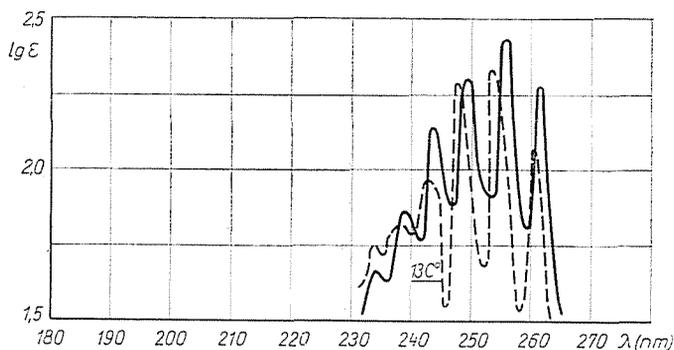


Abb. 5. Dampfspektrum (-----) und Lösungsspektrum (——) von Benzol

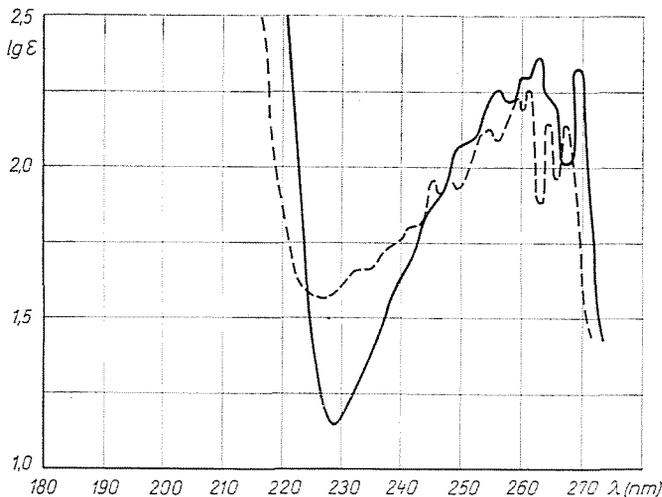


Abb. 6. Dampfspektrum (-----) und Lösungsspektrum (——) von Toluol

Das Spektrum der Phenyl-silane (in alkoholischer Lösung aufgenommen) ist aus der Literatur [6, 7] bekannt. Das UV-Spektrum des Trimethyl-phenyl-silans und Phenyl-trisilans zeigt eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den analogen Kohlenstoffverbindungen. Diese Tatsache beweist — im Einklange mit anderen Versuchsergebnissen [8—11] — daß sich die leeren 3d Bahnen des an die Phenylgruppe gebundenen Siliziumatoms mit dem delokalisierten π -Elektronensystem derselben überdecken und neben der einfachen Bindung auch eine partielle $d\pi - p\pi$ Bindung bilden. Da jedoch die UV-Aufnahmen in alkoholischer Lösung aufgenommen wurden, können die Absorptionsmaxima auch infolge des Lösungsmittelleffektes eine Verschiebung

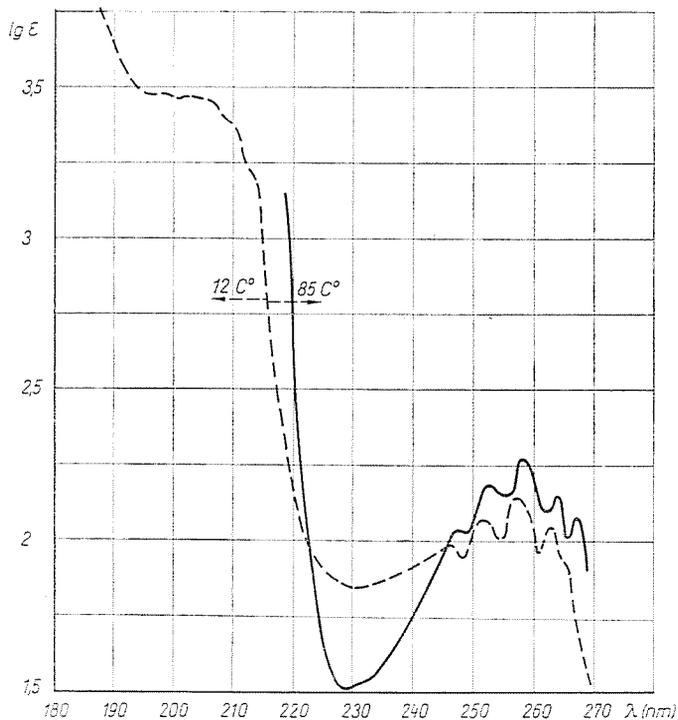


Abb. 7. Dampfspektrum (-----) und Lösungsspektrum (—) von t-Butylbenzol

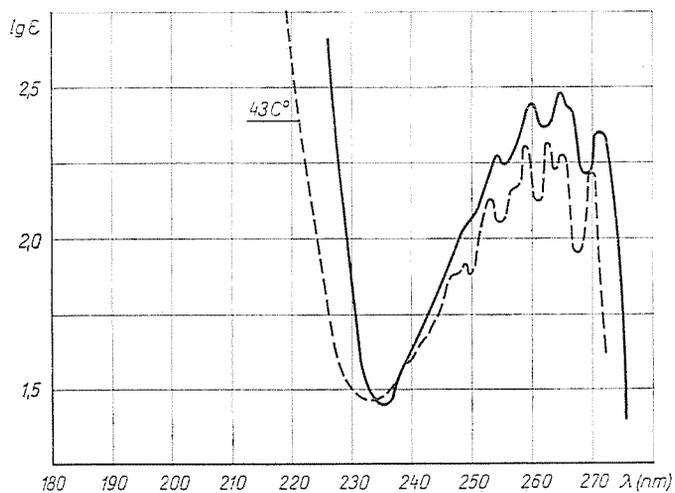


Abb. 8. Dampfspektrum (-----) und Lösungsspektrum (—) von Phenyl-trisilan

erleiden. Es ist also richtiger die Annahme einer $d\pi - p\pi$ Wechselwirkung durch die Dampfspektren der Verbindungen zu unterstützen.

Die in flüssiger und in Dampfphase aufgenommenen Spektren des mit dem Phenyl-trisilan analogen Toluols sind in Abb. 6 zu sehen. Durch das polare Lösungsmittel (Äthanol) wird das Spektrum um etwa 2 nm in bathochromer Richtung verschoben. Gleichzeitig besitzt das Dampfspektrum eine geteilte Vibrations-Feinstruktur. Im Bereich von 220–230 nm weist das Dampf-

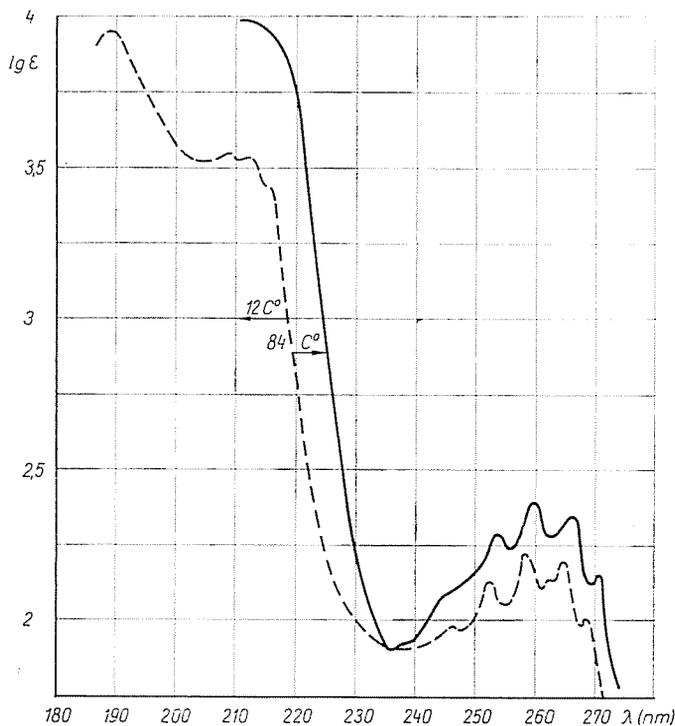


Abb. 9. Dampfspektrum (-----) und Lösungsspektrum (—) von Trimethyl-phenyl-silan

spektrum eine größere Intensität auf als das Flüssigkeitsspektrum, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Dampfaufnahme bei höherer Temperatur erfolgte. Eine ähnliche Wirkung übt das Lösungsmittel auch auf die Spektren des *t*-Buthyl-benzols (Abb. 7), des Phenyl-trisilans (Abb. 8) und des Trimethyl-phenyl-silans (Abb. 9) aus.

In Abb. 10 und 11 wurden die Dampfspektren der Phenyl-silane mit denen der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen verglichen. Tabelle I enthält die charakteristischen Daten der Dampfspektren. Es ist beachtenswert, daß in dem Dampfspektrum des *t*-Buthyl-benzols das dem p -Band des Benzols entsprechende Maximum, und im Dampfspektrum des Trimethyl-phenyl-silans außerdem auch das dem β -Band entsprechende Maximum bestimmbar sind

Tabelle I
Absorptionsmaxima der Dampfspektren

	β -Band		p -Band		α -Band	
	λ (nm)	$\log \epsilon$	λ (nm)	$\log \epsilon$	λ (nm)	$\log \epsilon$
$C_6H_5CH_3$	—	—	—	—	260,5	2,28
$C_6H_5SiH_3$	—	—	—	—	262,5	2,33
$C_6H_5C(CH_3)_3$	—	—	206	3,49	256	2,16
$C_6H_5Si(CH_3)_3$	188	3,99	211	3,58	264	2,21

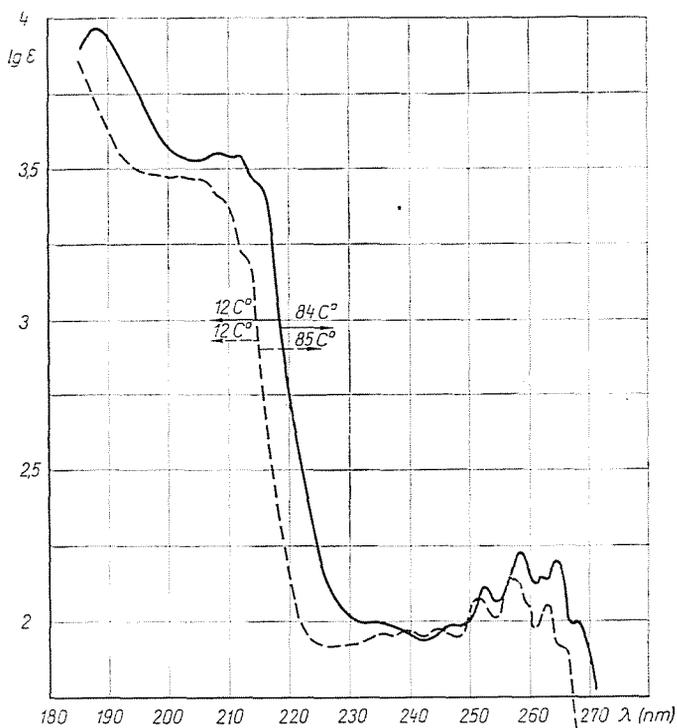


Abb. 10. Dampfspektren von Trimethyl-phenyl-silan (—) und t-Buthyl-benzol (----)

(in äthanolischer Lösung verhindert die Absorption des Lösungsmittels das Wahrnehmen dieser Bande). Die bathochrome Verschiebung der Spektren der siliziumhaltigen Verbindungen gegenüber denen der Kohlenwasserstoffe ist vom selben Maße als bei den in flüssiger Phase aufgenommenen Spektren. Das bedeutet, daß durch die Dampfspektren das Vorhandensein der $d\pi - p\pi$ Wechselwirkung zwischen der Phenylgruppe und dem Siliziumatom bestätigt wird.

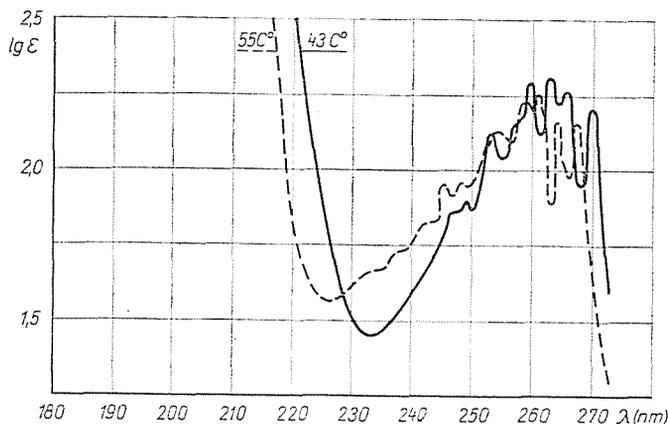


Abb. 11. Dampfspektren von Phenyl-trisilan (—) und Toluol (----)

Zusammenfassung

Ein UV-Spektrophotometer Typ Spektromom 201 wurde durch einige Änderungen zur Aufnahme von Dampfspektren umgebaut. In den Küvetten, die sich in einem von den Verfassern konstruierten Küvettenhalter mit zwei Küvettenplätzen befanden, wurde die Konzentration der untersuchten Verbindungen durch Änderung der Thermostattemperatur erhöht bzw. vermindert. Es wurden die Dampfspektren von Benzol, von Phenyl-silanen und von den entsprechenden Kohlenstoffanalogonen aufgenommen. Bei dem Vergleich der Dampf-Spektren der Phenyl-silane und Kohlenstoffanalogonen mit den Aufnahmen in Lösung wurde festgestellt, daß in letzteren dem Lösungsmittelleffekt entsprechend eine geringe bathochrome Verschiebung erfolgt. Das Dampfspektrum der Phenyl-silane weist bei höheren Wellenlängen als das der Kohlenstoffanalogonen ein Absorptionsmaximum auf.

Literatur

1. HAMINER, W. F., MATSEN, F. A.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2482 (1948)
2. SABADOS, A. N., IGININ, L. A.: Izv. A. N. SSSR, Ser. Fiz. **13**, 627 (1954)
3. FRIEDEL, R. A.: J. Appl. Spectroscopy, **11**, 41 (1957)
4. VARSÁNYI, Gy.: Acta Chimica Hung. **13**, 347 (1958)
5. JORDAN, T. E.: Vapor pressure of organic compounds. 21. p. Interscience Publishers, Inc. New York, London, (1954)
6. NAGY, J., RÉFFY, J., KUSZMANN-BORBÉLY, A., PÁLOSSY-BECKER, K.: J. Organometal. Chem. **7**, 393 (1967)
7. NAGY, J., RÉFFY, J., KUSZMANN-BORBÉLY, A., PÁLOSSY-BECKER, K.: J. Organometal. Chem. **17**, 17 (1969)
8. SPEIER, J. L.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 2930 (1953)
9. EABORN, C.: J. Chem. Soc. **1956**, 4858
10. HUANG, H., HUI, K.: J. Organometal. Chem. **2**, 288 (1964)
11. CURTIS, M. D., ALLRED, A. L.: J. Am. Chem. Soc. **87**, 2554 (1965)

Dr. József RÉFFY }
 Pál ÉLIÁS } Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn
 Dr. József NAGY }