

ÜBER DAS VERHALTEN VON ALKOXYSILANEN MIT ALKOHOLEN*

Von

J. NAGY und S. FERENCZI-GRESZ

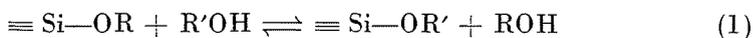
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest
(Eingegangen am 22. Dezember 1962)

In den letzten Jahren entwickelte sich die Chemie der Siliziumverbindungen so rasch, daß tagtäglich neue organische Siliziumverbindungen, insbesondere auch Polymere hergestellt wurden, welche letztere sozusagen eine Revolution auf dem Gebiet der Kunstharze hervorriefen.

Folglich ist es kein Zufall, daß sich die Aufmerksamkeit auch der Physiko-Chemiker auf die neuen Verbindungen richtet, und die Zahl jener Forscher, die die Struktur und Entstehungsreaktionen dieser Verbindungen untersuchen, ständig zunimmt.

In unserem Institut — im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Budapest — wurde die synthetische Arbeit bereits vor zehn Jahren aufgenommen, wobei auch ein neues, allgemein verwendbares Verfahren [1] zur Herstellung von Silikonintermediären entstand. Gleichzeitig begannen wir natürlich auch die physikalisch-chemische Untersuchung der einschlägigen Produkte bzw. Reaktionen.

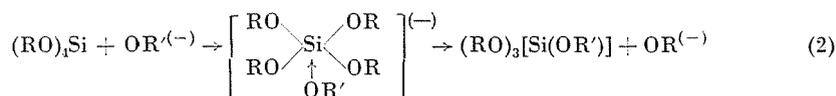
Der folgende Bericht gilt den Untersuchungen über die in der präparativen Arbeit häufig benützte Reaktion der Esterifikation von Tetraalkoxysilanen mit Alkoholen:



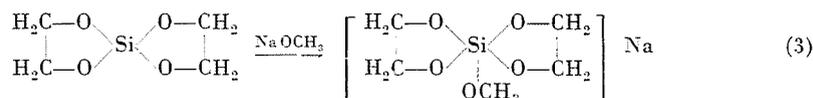
LUISE HOLZAPFEL [2] studierte schon 1941 die Frage, welche Reaktionen zwischen Alkoxysilanen und den entsprechenden Alkoholen verlaufen, und welche Assoziationsverbindungen durch die Reaktionen von Tetraäthoxysilan mit Athanol bzw. von Tetrametoxysilan mit Methanol, weiterhin von Tetraisoamyloxysilan mit Isoamylalkohol zustandekommen. Sie unternahm Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen und stellte fest, daß die entstehenden Verbindungen Wasserstoffbrückenbindungen enthalten. Über Zusammensetzung, Struktur und Stöchiometrie der vorausgesetzten Molekülassociation vermochte sie jedoch nichts weiteres auszusagen.

* Vortrag von S. FERENCZI-GRESZ anlässlich der »Jahrestagung« in Leipzig (23. November 1962).

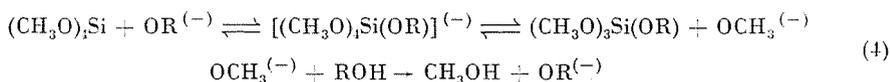
Seither haben mehrere Forscher die Alkoxysilane studiert. EABORN [3] erwähnt in seinem 1960 erschienenen Buch als bekannte Tatsache, daß die oben erwähnte Reaktion im allgemeinen sehr langsam verläuft, durch Katalysatoren, wie Säuren oder Basen hingegen beschleunigt wird. Auf diesen Grundlagen konnte logisch folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden:



Für dieses hypothetische Intermediärprodukt lassen sich auch Analogien hervorzuheben. Nach MEERWEIN und KAIRIES [4] bilden die Ester der Tetraalkoxysilane mit mehrwertigen Alkoholen Säuren vom Ansol-Typ, die sich titrieren lassen. Auf den Glykolester wird z. B. genau ein Mol Natriummethylat ($NaOCH_3$) additiert, während die Koordinationszahl des Siliziums fünf [5] wird. Die entstehende Komplexverbindung ist nämlich monomer:



HELFERICH und REIMANN [4] beobachteten die Wirkung von Alkali-alkoholaten bei der Esterifikation von Tetraalkoxysilanen. Auch sie setzten die Gegenwart von Übergangskomplexen voraus, wie z. B.



Das Reaktionsgemisch wird vor und beim Abdestillieren des Methanols gelartig, — was auf die Ausscheidung eines Komplexes von $Na [(CH_3O)_4Si(OR)]$ zurückgeführt werden kann.

Auf Grund des Gesagten schien es angezeigt, über diesen Assoziationskomplex nähere physikalisch-chemische Untersuchungen zu unternehmen.

Unsere Messungen wurden mit aliphatischen Tetraalkoxysilanen und mit den entsprechenden Alkoholen, d. h. mit den verschiedenen molprozentualen Gemischen folgender Verbindungen unternommen:

1. Äthanol + Tetraäthoxysilan
2. n. Propanol + n. Tetrapropoxysilan
3. i. Propanol + i. Tetrapropoxysilan
4. n. Butanol + n. Tetrabutoxysilan.

Zur Entscheidung der gestellten Fragen fanden wir in erster Reihe die dielektrischen Messungen geeignet. Bei gleicher Temperatur wurden die Werte

der dielektrischen Konstante, der Dichte und der Brechungsindizes der obigen Gemische bei verschiedener Molprozentualität gemessen, worauf wir aus den Daten die Molpolarisation der Gemische errechneten:

$$P_{12} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d}$$

Wenn zwei Komponenten keine Wechselwirkung aufeinander ausüben, kann die Molpolarisation bekanntlich aus der Gleichung

$$P_{12} = x_1 P_1 + x_2 P_2 = x_1 P_1 + (1 - x_1) P_2$$

berechnet werden, wobei

$$P_1 < P_{12} < P_2,$$

d. h. die Molpolarisation des gelösten Stoffes ist kleiner als die des Gemisches, und diese kleiner als die des Lösungsmittels.

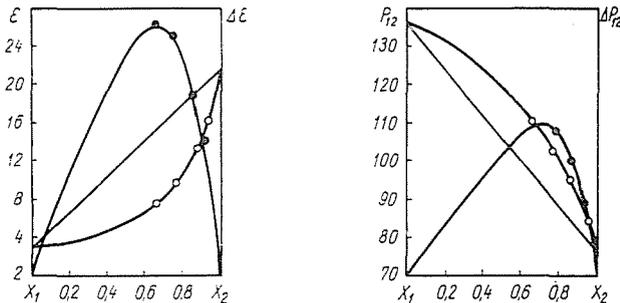


Abb. 1

Stellt man die Molpolarisation in Funktion des Molenbruchs dar, so erhält man einen linearen Zusammenhang. Sofern aber die beiden Komponenten irgendwie aufeinander wirken, d. h. Dipolassoziationen, Quadrupole oder Molekülketten entstehen, erhält man natürlich keine Gerade.

Auf Grund der Ergebnisse unserer Messungen trugen wir die dielektrischen Konstanten (ε) und die Molpolarisationen (P_{12}) als Funktion der Molenbrüche auf, wobei wir bei jedem Gemisch eine Abweichung von der Geraden beobachten konnten; die erhaltenen Werte waren größer als erwartet.

Beim Auftragen von $\Delta\varepsilon$ und ΔP_{12} in Funktion des Molenbruchs lag das Maximum jeder Kurve bei der Zusammensetzung von annähernd 66,6 Mol % Alkohol, und 33,3 Mol % Tetraäthoxysilan.

Für das Gemisch, das wir hypothetisch als aus einer einzigen Komponente bestehend betrachteten, wurde aus obigen Meßergebnissen anhand der Onsagerschen Gleichung das fiktive Dipolmoment der Mischung errechnet.

Die Berechnung erfolgte folgendermaßen:

$$\mu = 0,22 \sqrt{P^*},$$

worin

$$P^* = (\epsilon_0 - \epsilon_{\text{eff}}) \cdot \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_0 (\epsilon_{\text{eff}} + 2)^2} V$$

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{2R + V}{V - R}$$

$$R = 1,05 \cdot MR_D^{2,5} = P_A + P_e,$$

V = Molvolumen

ϵ_0 = gemessener dielektrischer Wert,

MR_D = Molrefraktion.

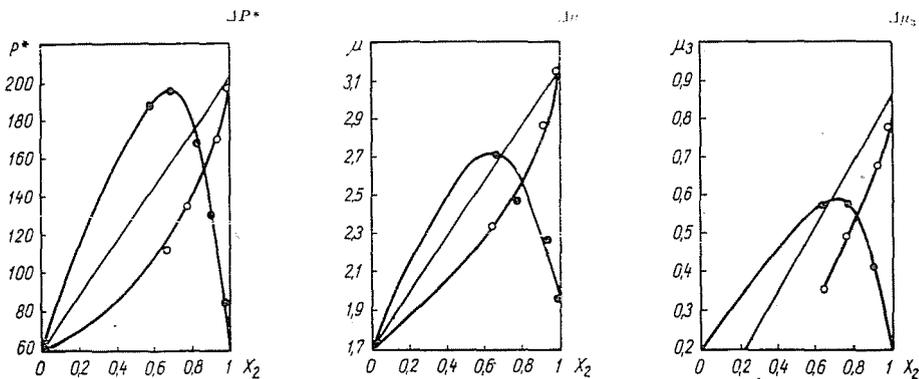


Abb. 2

Ebenso berechneten wir das relative fiktive Dipolmoment (μ_3) aus

$$\mu_3 = \frac{\mu_0}{\mu_1} - 1,$$

worin

μ_0 das fiktive Dipolmoment eines Gemisches der Zusammensetzung x , nach Onsager berechnet, und

μ_1 das für unendlich verdünnte Lösungen extrapolierte fiktive Dipolmoment bezeichnet.

Die graphische Auftragung der für verschiedene Gemische errechneten P^* -, μ - und μ_3 -Werte in Funktion der Molenbrüche ergab keine Geraden. Trägt man die Abweichungen von den erwarteten Werten auf, so zeigen die Kurven in jedem Fall Maxima, die bei 66,6 Molprozent Alkoholkonzentration liegen. Dies weist darauf, daß in der entstehenden Molverbindung das Tetraalkoxysilan und der Alkohol zueinander in einem Molverhältnis von 1 : 2 stehen.

Um diese Vorstellung auch durch andere Versuche bestätigen zu können, griffen wir zu der Methode von GILES [5]. GILES und Mitarbeiter untersuchten zweikomponentige Assoziationsgemische daraufhin, ob sie Molekülverbindungen zu bilden fähig sind. Sie bereiteten gesondert die äquimolaren Lösungen dieser Komponenten in dem gleichen indifferenten Lösungsmittel, vereinten beide in verschiedenen Molverhältnissen und ermittelten die Dielektrizitäts-

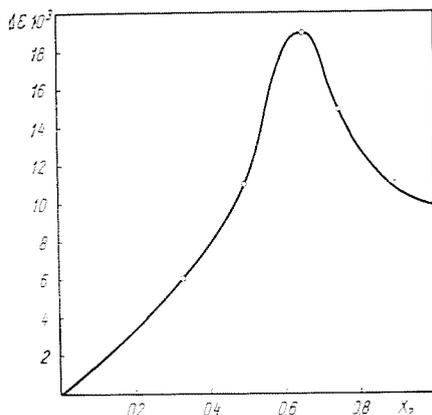


Abb. 3

konstanten der Gemische. Trägt man die Abweichungen der erhaltenen Werte von den minimalen Dielektrizitätskonstanten in Funktion des Molenbruchs auf, so kann man aus der Unstetigkeitsstelle der Kurve auf die Zusammensetzung der Molekülverbindung folgern. Nach OEHME [6] können an den der Zusammensetzung der Molekülverbindung entsprechenden Stellen Maxima bzw. Minima auftreten. Die Zusammensetzung der entstandenen Molekülverbindung läßt sich aus diesen Grenzwerten bestimmen.

Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen kann mit diesen Methoden selbstverständlich auch dann nachgewiesen werden, wenn die entstehenden Addukte — infolge ihrer Labilität — nicht zu isolieren sind.

Nach obiger Methode bereiteten wir die 1,0 molar Lösungen der einzelnen Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff. (Deshalb in Tetrachlorkohlenstoff statt in Benzol, weil das Benzol nach den Untersuchungen von OEHME [6] zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken enthaltenden Verbindungen ungeeignet ist.)

Die Lösungen von gleicher Molarität wurden miteinander in verschiedenem Verhältnis vermischt und die Werte der Dielektrizitätskonstanten der erhaltenen Gemische gemessen:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Lösung}} - \epsilon_{\text{Minimum}}$$

Stellt man $\Delta\epsilon$ in Funktion des Molenbruchs graphisch dar, so erhält man Kurven mit Maxima. Ein schönes Beispiel dafür ist der Fall von i. Propanol und i. Tetrapropoxysilan. Das Maximum erscheint ähnlich der Molpolarisationskurve bei einem Molverhältnis von 2 : 1.

Im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Budapest wurden die infraroten Spektren der beiden reinen Komponenten und der vermuteten Molekülverbindung aufgenommen.

Bei einem Gemisch von n. Butanol und n. Tetrabutoxysilan im Molverhältnis

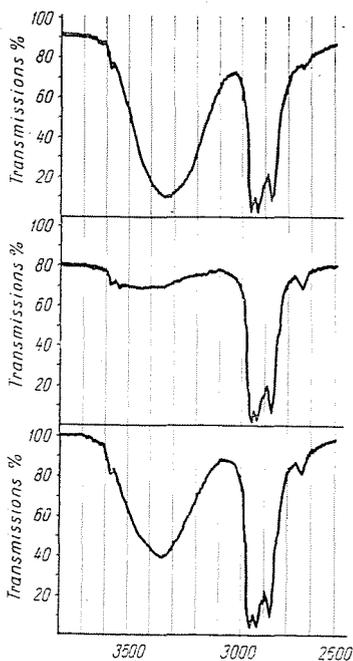
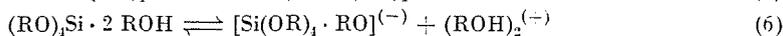
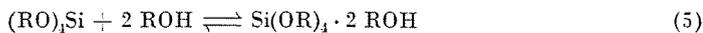


Abb. 4

von 2 : 1 erscheint die Frequenz der OH-Valenzschwingung, in bezug zum Butanol bei einer um 15 cm^{-1} größeren Wellenzahl. (Bei Butanol beträgt diese Frequenz 3335 cm^{-1} beim Gemisch 3350 cm^{-1} .)

Auf Grund der Übereinstimmung der Messungen scheint es berechtigt, das Bestehen einer solchen Komplex- bzw. Molekülverbindung vorauszusetzen, an welcher 2 Moleküle Alkohol und 1 Molekül Tetraalkoxysilan beteiligt sind. Wir nehmen folgenden Reaktionsmechanismus zur Bildung dieser Verbindung an:



Um es zu beweisen, daß die in Gleichung [7] aufgeschriebene Dissoziation tatsächlich auftritt, wurde die spezifische Leitfähigkeit der Gemische be-

stimmt. Die Änderung der Leitfähigkeit wurde natürlich gleichfalls in Funktion des Molenbruchs aufgetragen, wobei die Kurven neben einem hohen Maximum auch ein niedriges aufwiesen.

Sodann wurden die molaren Leitfähigkeitswerte errechnet und die Leitfähigkeit-Verdünnungskurve aufgenommen ($\lambda \leftrightarrow \varphi$). Aus letzterer tritt klar zum Vorschein, daß sich die aliphatischen Tetraalkoxysilane, im entsprechenden Alkohol gelöst, als schwache, Lewissche Säuren verhalten.

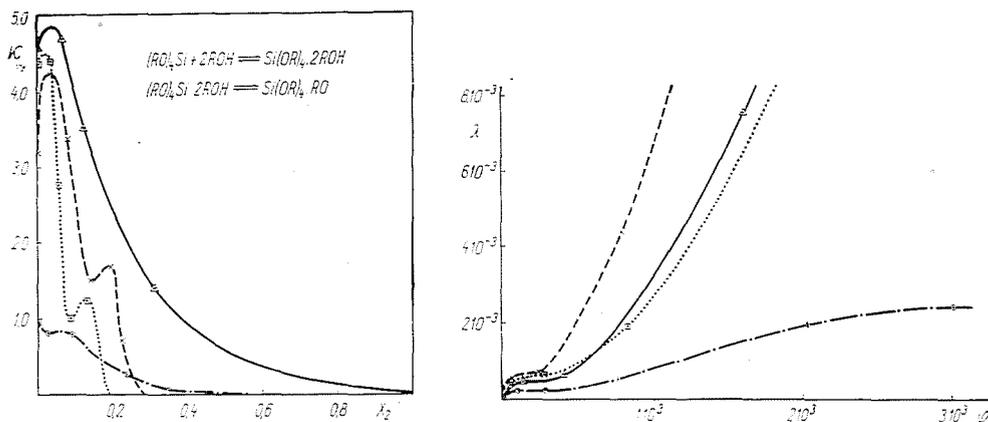
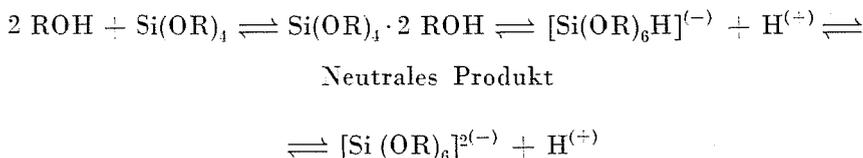
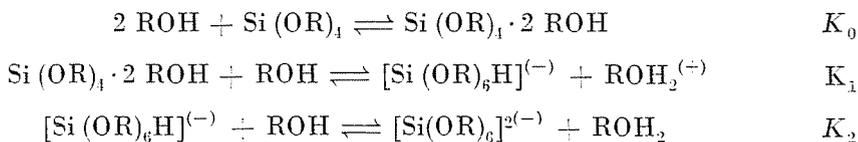


Abb. 5



Das entstandene neutrale Übergangsprodukt dissoziiert in zwei Stufen, wobei die Struktur des Anionkomplexes stabiler wird als die der Pseudosäure.



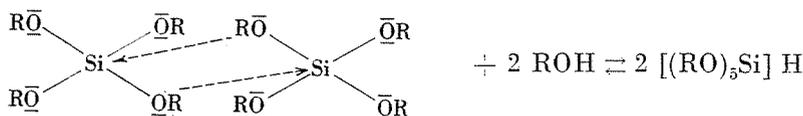
$$K_0 = \frac{a_{\text{Salz}}}{a_{\text{Si(OR)}_4} \cdot a_A}; \quad K_1 = \frac{a_{K_1} \cdot a_H}{a_{\text{Salz}} \cdot a_A};$$

$$K_0 \gg K_1 \gg K_2.$$

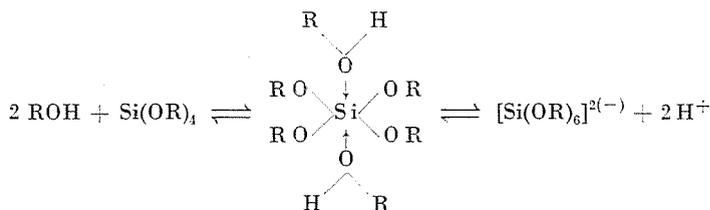
Die zweite Dissoziationskonstante ist folglich sehr niedrig.

Die sehr schwache Pseudosäure konnte leider weder nach der klassischen noch nach der potentiometrischen Methode titrimetrisch als einbasische Säure bestimmt werden.

Aus den Molpolarisationsänderungen konnte weiters gefolgert werden, daß sich die Tetraalkoxysilan-Quadrupole in der alkoholischen Lösung spalten:



Auf Grund unserer Untersuchungen kann es also angenommen werden, daß die Tetraalkoxysilane mit den entsprechenden Alkoholen im Molverhältnis von 1 : 2 eine lockere Komplexverbindung bilden. Ihr Zustandekommen stellen wir uns laut folgenden Reaktionsmechanismus vor:



Diese Vorstellung enthält implizite auch die Behauptung, daß die sp^3 -Hybridbahnen des Siliziums sich in die sp^3d^2 -Hybridbahnen verwandeln — ähnlich wie beim Komplexanion $[\text{SiF}_6]^{2(-)}$, d. h. es würde ein Durchdringungskomplexanion gebildet. Doch tritt eine dermaßen große Hybridisation wahrscheinlich trotzdem nicht ein, da im Falle $[\text{Si}(\text{OR})_6]^{2(-)}$ auch sterische Hindernisse auftreten.

Im Falle des untersuchten Systems dürfen wir wahrscheinlich nur von einer Dipolassoziatio n sprechen.

Die Untersuchungen werden mit Alkyl- und Aryl-Substituenten enthaltenden Alkoxysilanen fortgesetzt.

Experimenteller Teil

Die nötigen Tetraalkoxysilane wurden folgendermaßen hergestellt: Als Ausgangsstoff diente Tetraäthoxysilan, das im Molverhältnis von 1 : 6 mit dem entsprechenden Alkohol — völlig reinem Propanol, Isopropanol, n-Butanol — in Gegenwart von Paratoluolsulfosäure esterifiziert wurde. In einer Kolonne von 10 Tellerzahlen erhielten wir als Kopfprodukt $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,

während das gewünschte Tetralkoxysilan im Kolben zurückblieb. Nachdem wir dieses erneut zweimal destilliert hatten, kontrollierten wir mit Hilfe von Brechungsahl und Dichtebestimmungen die Reinheit des Produkts.

Tabelle

	d ₂₅ ²⁵		n _D ²⁵	
	Literatur ⁷ Angabe	Eigener Befund	Literatur ⁷ Angabe	Eigener Befund
Si(OC ₂ H ₅) ₄	0,9292	0,9289	1,3848	1,3845
Si(OC ₃ H ₇) ₄	0,9150	0,9089	1,3991	1,3880
			20°	
Si(iC ₃ H ₇ O) ₄	0,8810	0,8889	1,3852	1,3840
Si(OC ₄ H ₉)	0,9194	0,9051	1,4128—40	1,4130

Die benützten Stoffe Alkohol, Tetraetoxysilan, Tetrachlorkohlenstoff wurden gründlich entwässert, dann zweimal destilliert.

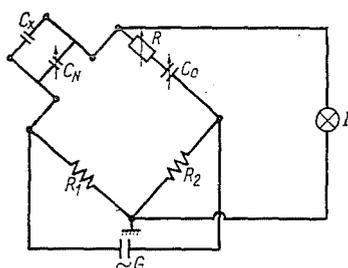


Abb. 6

Zu den Leitfähigkeitsmessungen diene die übliche Einrichtung. Die Brechungsindexe wurden mit dem Abbeschen Refraktometer, die spezifischen Dichten der Gemische mit einem Dilatometer bestimmt.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstante ohne Lösungsmittel wurde uns vom Forschungsinstitut für Organische Chemie ein Dielektrometer des Typs RFT 29 und des Typs Szabó—B. Nagy zur Verfügung gestellt, wofür hier gedankt sei.

Die Messung der Dielektrizitätskonstante mit Lösungsmittel erfolgte bei 800 Hz mit einer von uns zusammengestellten Kapazitätsmeßbrücke, deren Schaltplan in Abb. 6 dargestellt ist.

G ist die Stromquelle, ein zwischen 20—20 000 Hz arbeitender Tongenerator.

C₀ ein rotierender Luftkondensator von 1000 pF;

R_1 und R_2 sind Widerstände von 1000 Ω
 C_N = ein zwischen 100—1100 pF veränderlicher Normal-Kondensator nach Tesla, und
 c_x ist die zu bestimmende Kapazität.

Als Nullinstrument diente ein Oszilloskop des Typs Orion 1514. Die Bestimmung der Kapazitäten erfolgte mit $\pm 0,2$ pF Genauigkeit. Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde ein Flüssigkeitskondensator benutzt. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von $25 \pm 0,01^\circ \text{C}$ ausgeführt, deren Konstanz durch ein Thermostat gesichert wurde.

Wir möchten zum Schluß unseren besten Dank dem Institutsleiter Prof. Dr. J. Proszt für sein Interesse an unserer Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge aussprechen.

Zusammenfassung

Die Tatsache, daß Alkoxysilane mit bestimmten Alkoholen umgeestert werden können, ist in der organisch-präparativen Chemie bekannt und wird vielfach ausgenützt.

Gegenstand der vorliegenden Mitteilung war die Klärung der Frage, ob ein gegebenes Tetraalkoxysilan beim Vermischen mit dem entsprechenden Alkohol eine Komplex- oder Additionsverbindung bildet bzw. wenn dies der Fall ist, welche Zusammensetzung diese Verbindung besitzt.

Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten, der Leitfähigkeiten und IR-Spektren mit Gemischen verschiedener Molverhältnisse sowie die Durchführung der Molpolarisations- und Dipolmoment-Berechnungen nach Onsager führten zu dem Ergebnis, daß alle aliphatischen Tetraalkoxysilane mit dem entsprechenden Alkohol Komplexe im Molverhältnis 1 : 2 liefern. Die so gebildeten Komplexe dissoziieren wie einwertige, sehr schwache Säuren. Die Säurestärke der aus den verschiedenen Alkoxysilanen gebildeten Komplexe nimmt mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome in den Alkoxysilanen ab.

Literatur

1. PROSZT, J.—LIPOVETZ, I.—NAGY, J.: *Magyar Kémikusok Lapja*, 7, 347, 373 (1952).
2. HOLZAPFEL, L.: *Ztschr. für Elektrochem.* 47, 327 (1941).
3. EABORN, C.: *Organosilicon Compounds*, London. Butterworth Publ. 1960. p. 295.
4. HEIN: *Chemische Koordinationslehre*. 1950. p. 306.
5. GILES, C. H. u. Mitarb.: *J. Chem. Soc. London*. 3799 (1952).
6. OEHME, F.: *Chem. Techn.* 525 (1955).
7. ANDRIANOV, K. A.: *Кремнийорганические соединения*. Moskau, 1955.

J. NAGY
 S. FERENCZI-GRESZ } Budapest, XI., Gellért tér 4. Ungarn.