

Silane X¹⁾**Alkalische Solvolyse von Alkoxy-silanen**

Von G. SCHOTT, J. KREUTZMANN und W. ZAREND

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Substanzen der Formel $(C_2H_5)_x(RO)_{3-x}SiH$ [$R = CH_3$ -, C_2H_5 -, $n-C_3H_7$ -, $s-C_3H_7$ -, $n-C_4H_9$ -, $i-C_4H_9$ -, $s-C_4H_9$ -, $t-C_4H_9$ -] [$x = 0, 1, 2$] wurden der alkalischen Solvolyse in Äthanol/Wasser unterworfen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden an Hand von Substituenten-Effekten diskutiert.

Summary

Alkoxy-silanes listed in „Inhaltsübersicht“ were solvolyzed in alkaline ethanol/water solutions. The rates are discussed by means of substituent effects.

I. Einleitung, Modells-substanzen

Über die alkalische Solvolyse von Trialkyl-silanen liegt bereits umfangreiches Versuchsmaterial vor²⁻⁴⁾, in dem die Anwendbarkeit der TAFTSchen σ^* -Konstanten⁵⁾ zur Beurteilung des Einflusses der Alkylgruppen auf die Reaktionsfähigkeit der SiH-Bindung eindeutig belegt wird⁶⁾. Aufgabe der vorstehenden Untersuchungen sollte es sein festzustellen, wie stark die geringen Unterschiede in den σ^* -Konstanten der Alkylgruppen nivelliert werden, wenn sich ein O-Atom zwischen letzterer und dem Si-Atom befindet, wenn also Alkoxy-silane vorliegen. Dieses Problem sollte an

	Diäthyl-alkoxy-silanen	$(C_2H_5)_2(RO)SiH$
	Äthyl-dialkoxy-silanen	$(C_2H_5)(RO)_2SiH$
und	Trialkoxy-silanen	$(RO)_3SiH$

¹⁾ IX. Mitt.: G. SCHOTT u. W. LANGECKER, Z. anorg. allg. Chem. **358**, 210 (1968).

²⁾ G. SCHOTT u. C. HARZDORF, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 180 (1960); **307**, 105 (1960).

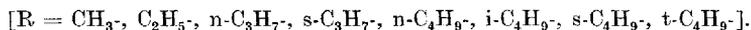
³⁾ G. SCHOTT u. P. EBEL, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 169 (1963).

⁴⁾ G. SCHOTT u. H. WERNER, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 51 (1964).

⁵⁾ R. W. TAFT jr. in M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, New York 1956.

⁶⁾ G. SCHOTT, Z. Chem. **6**, 361 (1966).

studiert werden, wobei für R sämtliche isomeren Alkyl-Reste bis zu den Butyl-Gruppen einzusetzen waren:



Hieraus ergab sich eine Vielfalt von 24 Modellsubstanzen, die zugleich zu untersuchen gestatteten, ob der Substituenten-Effekt der stark elektro-negativen RO-Gruppen, dem gegenüber derjenige der Alkyl-Gruppen als vernachlässigbar gering erachtet werden kann, der Additivitätsregel folgt.

II. Reaktionsbedingungen, Meßmethode

Um Vergleichsmöglichkeiten mit früheren Versuchsergebnissen zu schaffen, wurde wie bisher das Solvolyse- und Löser-Gemisch Äthanol/Wasser (93,7:6,3 Vol.-%) verwendet und bei 20°C gearbeitet. Da die meisten der untersuchten Substanzen (außer den t-Butoxy-Verbindungen) sehr reaktionsfähig sind, mußte mit sehr geringen Silan- und Katalysator-Konzentrationen gearbeitet werden. Beide wurden im allgemeinen bei $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l gewählt. Trotzdem verliefen die Reaktionen meist noch so schnell, daß die übliche gasvolumetrische Meßmethode grundlegend modifiziert werden mußte. Näheres hierüber ist in Abschn. IVb wiedergegeben.

III. Meßergebnisse, Auswertung

Die Reaktionen verliefen bis zu etwa 60% Umsatz eindeutig nach der I. Ordnung. Ihre spezifischen Geschwindigkeits-Konstanten k'' sind in Tab. 1 dargestellt und in Abb. 1 graphisch veranschaulicht.

Tabelle 1

Spezifische Geschwindigkeitskonstanten ($\text{lsec}^{-1} \text{Mol}^{-1}$) der Äthyl-alkoxy-silane $(\text{C}_2\text{H}_5)_x(\text{RO})_{3-x}\text{SiH}$ für die alkalische Solvolyse in Äthanol/Wasser (93,7:6,3 Vol.-%) bei 20°C

	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{RO})\text{SiH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{RO})_2\text{SiH}$	$(\text{RO})_3\text{SiH}$
R = CH ₃ -	—	—	—	44,2
C ₂ H ₅ -	$0,764 \cdot 10^{-3}$	—	61,9	32,5
(n)C ₃ H ₇ -		0,385	58,6	27,1
(s)C ₃ H ₇ -		0,362	37,5	10,3
(n)C ₄ H ₉ -		0,386	49,8	23,4
(i)C ₄ H ₉ -		0,371	48,4	20,1
(s)C ₄ H ₉ -		0,335	22,7	5,9
(t)C ₄ H ₉ -		0,115	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$

Bei den Substanzen, für die Tab. 1 keinen Zahlenwert enthält, ist die Messung dadurch gestört, daß zugleich mit der sehr schnellen SiH-Solvolyse in geringem Umfange auch eine Abspaltung von RO-Gruppen erfolgt. Im Falle der CH₃O-Verbindungen war in der Lösung Methanol nachzuweisen. Nebenbei verlief offensichtlich als Folgereaktion eine Kondensation, die zu einer uncharakteristischen Verlangsamung der SiH-Solvolyse führte.

Vergleicht man die k'' -Werte in Tab. 1 oder Abb. 1 untereinander, so ergeben sich folgende Sachverhalte:

1. Die Diäthyl-alkoxy-silane reagieren sämtlich wesentlich schneller als das Triäthyl-silan. Der Ersatz einer Alkyl-Gruppe durch eine Alkoxy-Gruppe

bewirkt eine Reaktionsbeschleunigung von nahezu drei Zehnerpotenzen. Die k'' -Werte der verschiedenen Diäthyl-alkoxy-silane unterscheiden sich untereinander nur ganz unwesentlich (nivellierender Einfluß des zwischengelagerten O-Atoms) wenn man von der *t*-Butoxy-Verbindung absieht, bei der sich außer dem etwas stärker abweichenden σ^* -Wert wohl schon eine geringe sterische Hinderung bemerkbar macht.

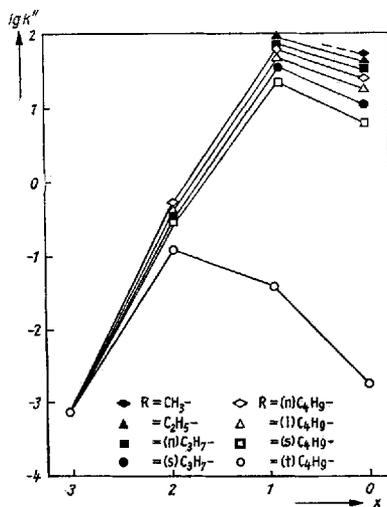
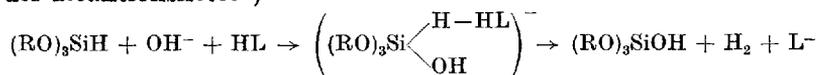


Abb. 1. Spezifische Geschwindigkeitskonstanten der Äthyl-alkoxysilane $(C_2H_5)_x(RO)_{3-x}SiH$ für die alkalische Solvolyse in Äthanol/Wasser (93,7:6,3 Vol-%) bei 20°C

2. Die Werte der Äthyl-dialkoxy-silane lassen eine konsequente Fortsetzung der unter 1. genannten Erfahrungen erkennen. Die allgemeine Geschwindigkeitserhöhung ist etwas geringer geworden (etwa 2 Zehnerpotenzen), woraus ersichtlich ist, daß diese starken Substituenteneffekte bereits in der zweiten Stufe nicht mehr der Additivitätsregel streng unterliegen. Besonders drastisch tritt in dieser Gruppe das Abweichen der *t*-Butoxy-Werte in Erscheinung, zwei derartig stark sterisch hindernde Gruppen wirken sich schon außerordentlich reaktionshemmend aus. Auch die Werte für die beiden sekundären Alkoxy-Gruppen deuten schon geringe sterische Hinderung an.

3. Beim Übergang von den Äthyl-dialkoxy- zu den Trialkoxysilanen treten natürlich die sterischen Effekte der sekundären und tertiären Alkoxy-Gruppen noch stärker in Erscheinung. Überraschend war jedoch das Ergebnis, daß bei allen Trialkoxy-silanen, auch bei denjenigen, wo eine sterische Hinderung kaum in Frage kommen dürfte, ein generelles geringes Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den Äthyl-dialkoxy-silanen festzustellen ist. Ähnliche Beobachtungen sind auch von anderen Autoren schon an der Substanzreihe Dipropyl-äthoxy-silan — Propyl-diäthoxy-silan —

Triäthoxy-silan gemacht worden⁷⁾. Eine Erklärung für diese Tatsache konnte noch nicht gegeben werden, zumal IR-Spektren ein regelmäßiges Anwachsen der SiH-Valenzfrequenz in obiger Reihenfolge ergaben. Wir möchten einen Deutungsversuch für diesen unerwarteten, aber nunmehr bestätigten Sachverhalt durch folgende Annahme geben. Bei den Trialkoxy-silanen ist das Si-Atom durch die drei negativen Substituenten so stark positiviert, daß es bereits Tendenzen zu höherer Koordination unter partieller Einbeziehung seiner 3d-Orbitale zeigt. Damit wäre erklärbar, daß sich in der Reaktionskette⁸⁾



der als Zwischenglied angenommene pentakovalente Komplex etwas fester koordiniert als der entsprechende eines Alkyl-dialkoxysilans und daß er demzufolge auch langsamer zerfällt. Diese Betrachtung steht im Einklang mit Erfahrungen bei der Komplexbildung von Si-Verbindungen.

IV. Experimentelle Angaben

Nähere Angaben zu diesem Abschnitt sind enthalten in ⁹⁻¹¹⁾.

Die Darstellung der Modellsubstanzen erfolgte in allen Fällen durch direkte Einwirkung der entsprechenden absoluten Alkohole auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiHCl}_2$ und SiHCl_3 unter Verwendung von Pyridin oder Dimethylanilin als HCl-Akzeptoren.

1. Diäthyl-methoxy-silan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{O})\text{SiH}$ Kp.: 98°C $n_D^{25} = 1,3920$

	C	H	SiH/Si	Mol-Gew.
ber.:	50,78	11,93	1,00	118,3
gef.:	50,9	11,5	1,00	112–115

2. Diäthyl-äthoxy-silan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiH}$ Kp.: 114°C

	C	H	SiH/Si	Mol-Gew.
ber.:	54,48	12,19	1,00	132,3
gef.:	54,0	11,9	1,01	129

3. Diäthyl-(n)propoxy-silan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{SiH}$ Kp.: 138°C, $n_D^{25} = 1,4025$

	C	H	SiH/Si	Mol-Gew.
ber.:	57,46	12,38	1,00	146,3
gef.:	57,3	12,1	1,02	142

⁷⁾ J. HETFLÉJS, F. MARES u. V. CHVALOVSKY, Collect. czechoslov. chem. Comm. **31**, 586 (1966).

⁸⁾ O. W. STEWARD u. O. R. PIERCE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1916, 4932 (1961).

⁹⁾ W. ZAREND, Dipl.-Arbeit, Univers. Rostock (1963).

¹⁰⁾ J. KREUTZMANN, Dipl.-Arbeit, Univers. Rostock (1963).

¹¹⁾ J. KREUTZMANN, Dissertation, Univers. Rostock (1967).

4. Diäthyl-(s)propoxy-silan $(C_2H_5)_2(C_3H_7O)SiH$ Kp.: 127 °C, $n_D^{20} = 1,3985$

	C	H	SiH/Si	Mol-Gew.
ber.:	57,46	12,38	1,00	146,3
gef.:	57,6	12,3	0,99	144

5. Diäthyl-(n)butoxy-silan $(C_2H_5)_2(C_4H_9O)SiH$ Kp. (1): 17 °C $n_D^{20} = 1,4110$

	C	H	SiH/Si	Mol-Gew.
ber.:	59,93	12,57	1,00	160,3
gef.:	59,9	12,1	1,00	155

6. Diäthyl-(i)butoxy-silan $(C_2H_5)_2(C_4H_9O)SiH$ Kp. (3): 21 °C, $n_D^{20} = 1,4067$

	C	H	SiH/Si	Mol-Gew.
ber.:	59,9	12,57	1,00	160,3
gef.:	60,0	12,4	1,01	155

7. Diäthyl-(s)butoxy-silan $(C_2H_5)_2(C_4H_9O)SiH$ Kp. (14): 50 °C, $n_D^{20} = 1,4072$

	C	H	SiH/Si	Molgew.
ber.:	59,9	12,57	1,00	160,3
gef.:	59,1	12,5	1,01	156

8. Diäthyl-(t)butoxy-silan $(C_2H_5)_2(C_4H_9O)SiH$ Kp. (8): 32 °C, $n_D^{25} = 1,4030$

	C	H	SiH/Si	Molgew.
ber.:	59,9	12,57	1,00	160,3
gef.:	59,7	12,1	1,01	155

9. Äthyl-dimethoxy-silan $(C_2H_5)(CH_3O)_2SiH$ Kp.: 88 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	39,95	10,06	1,00
gef.:	39,5	9,5	0,98

10. Äthyl-diäthoxy-silan $(C_2H_5)(C_2H_5O)_2SiH$ Kp. (65): 55 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	48,67	10,87	1,00
gef.:	48,2	10,9	0,97

11. Äthyl-di(n)propoxy-silan $(C_2H_5)(C_3H_7O)_2SiH$ Kp. (3): 37 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	54,54	11,4	1,00
gef.:	54,5	11,6	1,00

12. Äthyl-di(s)propoxy-silan $(C_2H_5)(C_3H_7O)_2SiH$ Kp. (39): 58 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	54,54	11,4	1,00
gef.:	54,2	11,3	0,98

13. Äthyl-di(n)butoxy-silan $(C_2H_5)(C_4H_9O)_2SiH$ Kp. (5): 66 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	58,76	11,83	1,00
gef.:	58,9	11,5	1,00

14. Äthyl-di(i)butoxy-silan $(C_2H_5)(C_4H_9O)_2SiH$ Kp. (4): 57 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	58,76	11,83	1,00
gef.:	58,9	11,4	1,00

15. Äthyl-di(s)butoxy-silan $(C_2H_5)(C_4H_9O)_2SiH$ Kp. (4): 47 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	58,76	11,83	1,00
gef.:	57,7	11,2	0,99

16) Äthyl-di(t)butoxy-silan $(C_2H_5)(C_4H_9O)_2SiH$ Kp.(14): 60 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	58,76	11,83	1,00
gef.:	59,2	11,6	—

17. Trimethoxy-silan $(CH_3O)_3SiH$ Kp.: 84 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	29,48	8,25	1,00
gef.:	30,0	8,3	0,96

18. Triäthoxy-silan $(C_2H_5O)_3SiH$ Kp.: 136 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	43,90	9,75	1,00
gef.:	44,3	10,1	0,98

19. Tri(n)propoxy-silan $(C_3H_7O)_3SiH$ Kp. (5): 59 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	52,43	10,19	1,00
gef.:	52,3	10,7	0,98

20. Tri(s)propoxy-silan $(C_3H_7O)_3SiH$ Kp. (5): 35 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	52,43	10,19	1,00
gef.:	52,1	10,6	0,99

21. Tri(n)butoxy-silan $(C_4H_9O)_3SiH$ Kp. (5): 101 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	58,00	11,36	1,00
gef.:	58,6	11,4	0,99

22. Tri(i)butoxy-silan $(C_4H_9O)_3SiH$ Kp. (4): 81 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	58,00	11,36	1,00
gef.:	57,8	11,3	0,98

23. Tri(s)butoxy-silan $(C_4H_9O)_3SiH$ Kp. (4): 79 °C

	C	H	SiH/Si
ber.:	58,00	11,36	1,00
gef.:	58,0	11,2	0,97

24. Tri(t)butoxy-silan (C_4H_9O)₃SiH

	C	H	SiH/Si
ber.:	58,00	11,36	1,00
gef.:	57,7	11,2	—

Meßapparat: Die bisher bei ähnlichen Untersuchungen üblich gewesene gasvolumetrische Apparatur wurde wie folgt modifiziert (Abb. 2).

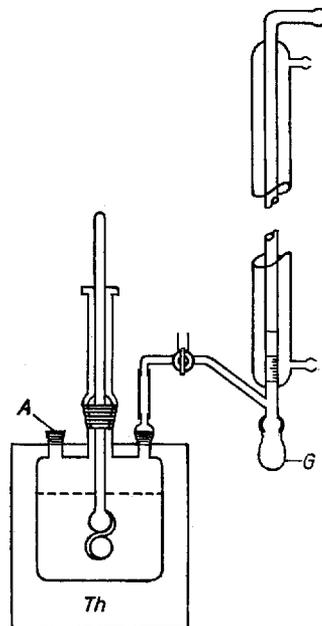


Abb. 2. Apparatur zur Messung schnell verlaufender Solvolyse-Reaktionen

Das Silan wird mittels einer Injektionsspritze beim Tubus A durch eine Silikonummichtung eingegeben. Die Gasbürette ist nicht wie bisher mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt, sondern mit Stickstoff. In der Gummikappe G befindet sich ein Schaummittel (Fit), aus dem eine feine Flüssigkeitsmembran entwickelt und mit N_2 in die Nähe des Kalibrierungs-Nullpunktes gebracht werden kann. Der bei der Reaktion entstehende und zu vermessende Wasserstoff braucht nur das Flüssigkeitshäutchen in der Bürette zu verschieben, um Druckausgleich herbeizuführen. Die Volumenänderung kann so praktisch trägheitslos verfolgt und abgelesen werden.

Rostock, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1967.