

259. Synthese von 4-Trichlorsilylmethylbenzonitril und 4-(2-Trichlorsilyläthyl)pyridin zur Oberflächenmodifikation von Zinndioxid

von Hans-Rudolf Grüniger und Gion Calzaferri

Institut für anorganische und physikalische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

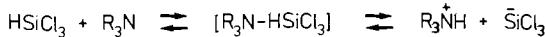
(3.X.79)

Synthesis of 4-Trichlorosilylmethylbenzonitrile and 4-(2-Trichlorosilylethyl)pyridine for Surface Modification of Tin Dioxide

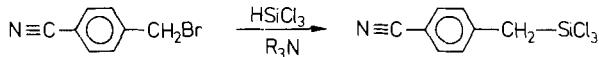
Summary

We describe the synthesis of 4-(trichlorosilylmethyl)benzonitrile and 4-(2-trichlorosilylethyl)pyridine, starting from 4-(bromomethyl)benzonitrile and trichlorosilane or vinylpyridine and trichlorosilane. Trimethoxysilanes are obtained by reaction of the trichlorosilyl compounds with methyl orthoformate. 4-(Trichlorosilylmethyl)benzonitrile and 4-(2-trichlorosilylethyl)pyridine are used to modify the surface of tin dioxide.

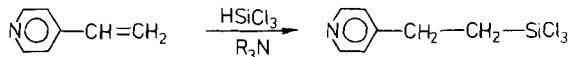
1. Einleitung. Die Gegenwart von tertiären Aminen katalysiert die Reaktionen von Siliziumchloroform mit verschiedenen organischen Halogeniden, Alkenen, Alkinen und Carbonylverbindungen [1]; die Wirkung des tertiären Amins beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines Komplexes mit Trichlorsilan.



Ausgehend von 4-(Brommethyl)benzonitril stellten wir durch Verwendung dieses Reaktionsprinzips 4-(Trichlorsilylmethyl)benzonitril her.



Die Herstellung von 4-(2-Trichlorsilyläthyl)pyridin durch Addition von Siliziumchloroform an die Doppelbindung von 4-Vinylpyridin ist bekannt [2]. Sie erfordert allerdings ein Druckgefäß und eine Reaktionstemperatur von 150 °C. Wie wir beobachtet haben, verläuft diese Reaktion bereits unter viel mildereren Bedingungen:



Mit Orthoameisensäuretriäthylester und katalytischen Mengen Aluminiumchlorid können die Cl-Atome der Trichlorsilylverbindungen gegen Äthoxy-Gruppen ausgetauscht werden [3].



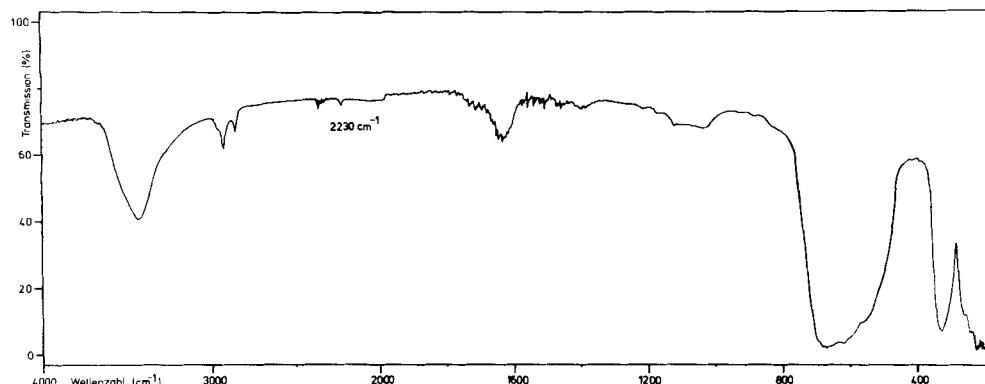
Diese Methode hat sich bei den hier beschriebenen Verbindungen auch zum Einführen von Methoxygruppen bewährt.

2. Oberflächenmodifikation. Schon seit einiger Zeit werden chemisch modifizierte Oberflächen als gebundene stationäre Phasen in der Chromatographie eingesetzt [4]. Ein anderes Gebiet, das seit kurzem bearbeitet wird, sind chemisch modifizierte Elektroden. Eine Möglichkeit zur chemischen Veränderung von Oberflächen ist die Reaktion von Chlorosilanen oder Alkoxy silanen mit Oberflächenhydroxylgruppen von Oxiden [4-6]. In Gegenwart von Wasser werden die Alkoxy silane zu den Silanolen hydrolysiert; diese können sich dann mit Oberflächenhydroxylgruppen kondensieren. Die Silanole neigen zur Selbstkondensation und können daher Polymere sowie Mehrfachschichten ausbilden. Bringt man hingegen Trichlorsilane mit wasserfreiem Zinndioxid zur Reaktion, werden dank ausreichender Anzahl Oberflächenhydroxylgruppen drei Si-O-Sn-Bindungen pro Si-Atom gebildet. Von einer so modifizierten Oberfläche ist zu erwarten, dass sie nur noch schwer hydrolysiert werden kann.

Wir haben daher eine Aufschlämmung von Zinndioxydpulver in Benzol mit 4-(Trichlorsilylmethyl)benzonitril bzw. 4-(2-Trichlorsilyläthyl)pyridin unter völligem Wasserausschluss zur Reaktion gebracht. Der N-, C- und Si-Gehalt der modifizierten Pulver wurde durch Elementaranalyse bestimmt und die daraus ermittelten relativen Atom-Verhältnisse mit den theoretischen Werten verglichen (s. Tab.).

Tabelle. Analyse der mit der entsprechenden Si-Verbindung modifizierten Pulver

Modifiziert mit	Analysenresultat	Atomares Verhältnis N:C:Si im modifizierten Pulver
4-(Trichlorsilylmethyl)benzonitril	0,1 % N 0,62 % C 0,15 % Si	Ber. 1 : 8 : 1 Gef. 1 : 7,2 : 0,75
4-(2-Trichlorsilyläthyl)pyridin	0,1 % N 0,42 % C 0,23 % Si	Ber. 1 : 7 : 1 Gef. 1 : 5 : 1,15



Figur 1. IR.-Spektrum von Zinndioxid, das mit 4-(Trichlorsilylmethyl)benzonitril modifiziert wurde (Nitrilbande bei 2230 cm^{-1})

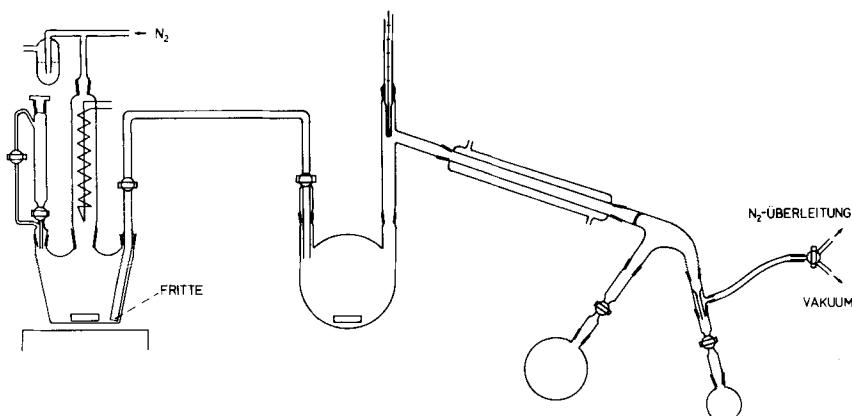
In Anbetracht der kleinen Konzentrationen und der damit verbundenen grossen Messfehlern ist diese Übereinstimmung befriedigend.

Die spezifische Oberfläche des verwendeten Zinndioxidpulvers wurde anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen an Kohlenhüllabdrücken abgeschätzt und mit der Methode von Brunauer *et al.* gemessen [7]. Sie beträgt $6\text{--}8 \text{ m}^2/\text{g}$. In einer Würfelapproximation berechnet sich die Seitenfläche einer SnO_2 -Einheit zu 11 \AA^2 . Wird nun zur Ermittlung der Oberflächenkonzentration der C-Gehalt der Benzonitrilmodifikation berücksichtigt, so erhält man etwa 1 Oberflächenmoleköl pro 2 SnO_2 -Einheiten. Da zudem bei verschiedenen Proben die Elementaranalysen immer ähnliche Resultate ergaben, liegt die Modifikation mit grosser Wahrscheinlichkeit in einer monomolekularen Schicht vor.

Wie *Figur 1* zeigt, ist bei der Nitrilverbindung, dank der intensiven und isolierten Nitrilstreckschwingung und dank der Feinheit des Oxidpulvers, ein Nachweis der Oberflächenbelegung durch Aufnahme des IR-Spektrums vom modifizierten Zinndioxid (KBr-Pille) möglich. So konnte die Nitrilbande noch an Pulvern nachgewiesen werden, die mehrere Stunden bis Tage sauren oder basischen wässrigen Lösungen (pH 3–10) ausgesetzt waren.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Da die Ausgangsstoffe wie die Produkte extrem feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden die Reaktionen immer unter trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Vorbereitungen für die Synthesen erfolgten soweit wie nötig in einem Trockenbox. Ebenso wurden die Produkte dort aufbewahrt und umgefüllt. Die Trocknung der Lösungsmittel geschah mittels Molekularsieb, welches jeweils während 48 Std. bei 350°C i.V. (10^{-3} Torr) regeneriert wurde. Um eine Störung durch Fett zu vermeiden, verwendeten wir zur Dichtung der Glasschliffe Teflonmanschetten und setzten nur Teflonhähnen ein. Trichlorsilan, 4-(Brommethyl)benzonitril, 4-Vinylpyridin, Tripropylamin und Orthoameisensäuretrimethylester stammten von der Firma Fluka AG, Buchs. Das Zinndioxid, welches zu 99,9% rein ist, erhielten wir von Alfa. Seine Struktur wurde röntgenographisch ermittelt. Sie ist vom Rutil-Typ.



Figur 2. Reaktionsgefäß. In der Trockenbox mit Reaktanten oder Lösungsmitteln gefüllte Druckausgleichstrichter werden im Stickstoffgegenstrom auf dem mit Stickstoff gespülten Sulfierkolben gesetzt. Nach der Reaktion wird das Gemisch mit einem kleinen Stickstoffüberdruck durch die Fritte in den Zweihalskolben gepresst und dadurch von Niederschlägen befreit. Von hier aus dampft man zuerst die Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre ab und reinigt das Produkt durch Vakuumdestillation.

4-(Trichlorsilylmethyl)benzonitril. Die Apparatur, die sowohl für die Durchführung der Reaktion, als auch für die darauffolgende Aufarbeitung unter Inertgas verwendet wurde, ist in Fig. 2 dargestellt. Zu einer Lösung von 3,92 g (0,02 mol) 4-(Brommethyl)benzonitril in 15 ml Acetonitril wurden bei 0° aufeinanderfolgend 3,0 ml (0,03 mol) SiHCl₃ und 3,8 ml (0,02 mol) Tripropylamin getropft, langsam auf RT. erwärmt und während 24 Std. bei einer Kühlertemperatur von -10° unter Rückfluss gekocht. Nach abkühlen lassen, wird das Gemisch zum Ausfällen von Tripropylaminhydrochlorid mit 150 ml Äther verdünnt, der dabei entstehende Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand i. V. (0,1-0,4 Torr) destilliert (96-114°). Ausbeute: 2 g (0,008 mol, 40%). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,05 (s, 2 H); 7,35 (AA'BB'-System, 2 H_A); 7,60 (2 H_B).

4-(2-Trichlorsilyläthyl)pyridin. Zu 3 ml (0,03 mol) SiHCl₃ und 0,2 g (0,0014 mol) Tripropylamin wurden bei RT. 3,15 g (0,03 mol) Vinylpyridin getropft (Bildung eines weissen Niederschlags). Die Mischung wurde hierauf mit 5 ml Acetonitril verdünnt, 24 Std. bei einer Kühlertemperatur von -10° unter Rückfluss gekocht, dann eingedampft und i. V. destilliert (78-80% / 0,1 Torr). Ausbeute: 3,7 g (52%). - ¹H-NMR (CDCl₃): 1,75 (AA'BB'-System, 2 H_A); 2,85 (2 H_B) 7,15 (AA'BB'-System, 2 H_A); 8,55 (2 H_B).

Trimethoxyderivate. Es wurden 0,006 mol der Trichlorsilanverbindung mit einigen Körnchen Aluminiumchlorid vermischt und bei leichter Gasentwicklung mit 2,55 g (0,024 mol) Orthoameisen-säuretrimylester versetzt. Nach 18 Std. Kochen unter Rückfluss bei einer Badtemperatur von 100°C wurde die Trimethoxyverbindung i. V. destilliert.

4-(Trimethoxysilylmethyl)benzonitril: Sdp. 106-108% / 0,3 Torr, Ausbeute: 1 g. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,3 (s, 2 H); 3,55 (s, 9 H); 7,35 (AA'BB'-System, 2 H_A); 7,55 (2 H_B).

4-(Trimethoxysilyläthyl)pyridin. Sdp. 72-73% / 0,1 Torr, Ausbeute: 1 g. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,95 (AA'BB'-System, 2 H_A); 2,7 (2 H_B); 3,55 (s, 9 H); 7,13 (AA'BB'-System, 2 H_A); 8,47 (2 H_B).

Oberflächenmodifikation. Zinndioxidpulver (3 g) wurde während einer Stunde in konz. Salzsäure unter Röhren geätzt, abgenutscht, mit Wasser und Methanol gewaschen und zunächst bei 100°, dann 24 Std. bei 140° 0,1 Torr getrocknet. Das Pulver wurde dann durch Röhren in einer Lösung von 0,3 g Trichlorsilanverbindung in 10 ml sorgfältig getrocknetem Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und die Suspension über Nacht gekocht. Schliesslich wurde der Reaktionskolben in eine Trockenbox gebracht und dort das modifizierte Zinndioxid über einem Faltenfilter abfiltriert und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Das über Nacht auf dem Filter vorgetrocknete Zinndioxid wurde dann bei 60° i. V. fertig getrocknet.

Wir danken Herrn D. Lüthi für die Ausführung vieler Experimente und Herrn Prof. Dr. E. Schumacher für die Unterstützung dieser Arbeit. Sie wurde finanziert im Rahmen der Projekte Nr. 2.919-0.77 und 4.099-0.76.04 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R.A. Benkeser, Accounts. chem. Res. 4, 94 (1971).
- [2] U.S. Pat. 2,854,455 (1958).
- [3] L.M. Shorr, J. Amer. chem. Soc. 76, 1390 (1954).
- [4] E. Gruschka, 'Bonded Stationary Phases in Chromatography', Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Mich. 1974.
- [5] F. Riedo, M. Czencz, O. Liardon, E. Kováts, Helv. 61, 1912 (1978).
- [6] P.R. Moses, L. Wier, R.W. Murray, Analyt. Chemistry 47, 1882 (1975); P.R. Moses, R.W. Murray, J. Amer. chem. soc. 98, 7435 (1976).
- [7] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Amer. chem. soc. 60, 309 (1938).