

## Verbesserte Darstellung und Raman-Spektrum von Oktafluorotrisilan

Kurze Mitteilung

Von

**Friedrich Höfler und Reinhold Jannach**

Abteilung für Spektrochemie, Institut für Anorganische Chemie,  
Technische Universität in Graz

(Eingegangen am 16. Januar 1976)

*Improved Preparation and Raman-Spectrum of Octafluorotrisilane*

$\text{Si}_3\text{F}_8$  can be synthesized in good yield by treating  $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$  with  $\text{BF}_3$  in a sealed tube. The Raman spectrum of  $\text{Si}_3\text{F}_8$  is reported and assigned.

### Einleitung

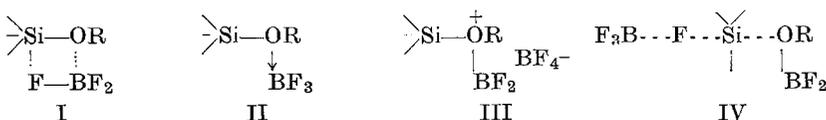
Die Darstellung hoch- oder perfluorierter Oligosilane ist ein sehr schwieriges präparatives Problem. Es existiert zwar bereits eine größere Anzahl von Untersuchungen über Umhalogenierungen von SiCl- oder (in einzelnen Fällen) SiBr-Funktionen mit Fluorierungsmitteln wie HF (in wasserfreiem, wäßrigem oder wäßrig/alkoholischem Milieu),  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{RPF}_4$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ , doch beschränken sie sich größtenteils auf Monosilane bzw. auf niedrig-fluorierte Verbindungen (meist ein F-Atom pro Si)<sup>1</sup>. Bereits am Beispiel des  $\text{Si}_2\text{F}_6$  wurde deutlich, daß eine Übertragung auf längere Siliciumketten bzw. perfluorierte Systeme auf große Schwierigkeiten stößt. Diese Substanz war nach Versuchen von *Ehlers*<sup>2</sup>, *Hilger*<sup>3</sup>, *Johannesen*<sup>4</sup> und *Waldhör*<sup>5</sup> durch Fluorierung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  oder besser  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  mit  $\text{SbF}_3$  bzw.  $\text{ZnF}_2$  oder (mit HF) „aktiviertem“  $\text{ZnF}_2$  infolge von dominierenden Redoxvorgängen (Bildung von  $\text{SiF}_4$ , Ausscheidung von Sb) oder schlechtem Umsatz nur in sehr kleinen Mengen darstellbar.

Einige neuere Fluorierungsmethoden, wie der H/F-, Cl/F- oder Br/F-Austausch mittels  $\text{AgBF}_4$ <sup>6</sup>, die Reaktion von SiH-Gruppen mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$  zu SiF-Gruppen,  $\text{BF}_3$  und Triphenylmethan<sup>7</sup> oder die Fluorierung von SiCl- oder SiBr-Gruppen mittels KF und 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan („18-Krone-6“)<sup>8</sup> sind noch nicht ausreichend oder überhaupt noch nicht hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für Oligo-

silane getestet worden. Das für lange Zeit einzige praktikable Verfahren basierte auf der thermischen Zersetzung von reinen  $(\text{SiF}_2)_n$ -Kondensaten<sup>9</sup> oder Cokondensaten von  $(\text{SiF}_2)_n$  mit Borfluoriden<sup>10-12</sup>, Methylfluorid<sup>13</sup>, Bor-<sup>14</sup>, Schwefel-<sup>15</sup> oder Bromwasserstoff<sup>16</sup> sowie Olefinen<sup>17</sup>.

Erst in letzter Zeit gelang es, einen Schritt weiter zu kommen, als man auf ältere Arbeiten von *Wiberg*<sup>18</sup> und *Sheldrick*<sup>19</sup> zurückgriff. Diese Autoren fanden, daß bei der Umsetzung methoxysubstituierter Monosilane mit Bortrifluorid ein Austausch der Methoxygruppen gegen Fluor erzielt werden kann.

Die Reaktion verläuft nach *Sommer*<sup>20</sup> unter Inversion am Si-Atom. Dies schließt einen Vierzentrenübergangszustand (I) aus; einer Anlagerung von  $\text{BF}_3$  an die Methoxygruppe (II) dürfte vielmehr die Bildung eines ionischen Zwischenzustandes mit einem weiteren  $\text{BF}_3$ -Molekül folgen (III), woran sich ein  $\text{S}_\text{N}2$ -Angriff eines Fluoridions unter gleichzeitiger Eliminierung der Methoxygruppe schließt; der Abgang von  $(\text{RO})\text{BF}_2$  sollte durch die Pentakoordination des Si-Atoms erleichtert sein (IV).

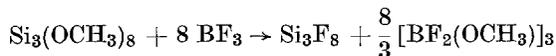


In weiterer Folge ergaben Umsetzungen alkylierter Disilanyläther und -amine mit  $\text{BF}_3$  eine Spaltung der SiOSi- und SiNSi-Bindung unter Ausbildung von SiF-Bindungen und unter Erhalt der SiSi-Bindungen<sup>21, 22</sup>. Auf diesen Ergebnissen aufbauend, erarbeiteten *Hengge* und *Waldhör*<sup>23</sup> eine stark verbesserte Darstellungsmethode für  $\text{Si}_2\text{F}_6$ , ausgehend von Hexamethoxydisilan. Wir konnten nach dem  $\text{BF}_3$ -Verfahren bisher die Hydridsilane  $\text{H}_2\text{Si}(\text{SiF}_3)_2$  und  $\text{HSi}(\text{SiF}_3)_3$ <sup>24</sup> sowie das erste gemischt halogenierte Oligosilan  $\text{ClSi}(\text{SiF}_3)_3$  herstellen<sup>25</sup> und interessierten uns nun für seine weitergehende Anwendbarkeit in der Perfluorsiliciumchemie.

#### Darstellung von $\text{Si}_3\text{F}_8$

Oktafluortrisilan,  $\text{Si}_3\text{F}_8$ , ist erstmals von *Timms*<sup>9</sup> durch thermische Zersetzung ( $250-350^\circ$ ) eines  $\text{SiF}_2$ -Polymeren und anschließende Vakuumfraktionierung isoliert worden; die erzielbaren Mengen lagen im 0,1 g-Maßstab. Als untergeordnetes Nebenprodukt konnte  $\text{Si}_3\text{F}_8$  in den Systemen  $\text{SiF}_2/\text{B}_2\text{H}_6$ <sup>14</sup>,  $\text{SiF}_2/\text{BF}_3$ <sup>10</sup>,  $\text{SiF}_2/\text{B}_2\text{F}_4$  und  $\text{SiF}_4/\text{B}$ <sup>12</sup> nachgewiesen werden.

Uns gelang eine einfache Synthese von  $\text{Si}_3\text{F}_8$  im g-Maßstab nach



in Ausbeuten von 55—60%.

Oktamethoxytrisilan ist leicht durch Methoxylierung von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  zugänglich<sup>26</sup>. Das eingesetzte  $\text{BF}_3$  muß sehr rein sein; es kann z. B. durch Zersetzung von Phenylidiazoniumborfluorid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(\text{BF}_4)$  bei  $120^\circ$  dargestellt werden. Entnimmt man es aus Stahlflaschen, ist eine Feintrocknung über  $\text{AlCl}_3/\text{Glaswolle}$  bzw. ein Ausfrieren von  $\text{HF}$  durchzuführen. Als Reaktionsgefäß dienen Einschlußrohre von 100—200 ml Inhalt, als Schliff-fett bewährt sich Apiezon H. — Nach Einfüllen von ca. 3 g  $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$  wird bei  $-110^\circ$  ein mäßiger Überschuß an  $\text{BF}_3$  (2 l) einkondensiert und das Reaktionsrohr abgeschmolzen. Nach etwa 8stdg. Reagieren bei  $-50$  bis  $-60^\circ$  wird mit flüss.  $\text{N}_2$  gekühlt, das Rohr geöffnet und im  $\text{N}_2$ -Strom an eine Vakuumapparatur angeschmolzen. Überschüssiges  $\text{BF}_3$  und geringe Mengen an entstandenem  $\text{SiF}_4$  werden bei  $-90^\circ$ ,  $\text{Si}_3\text{F}_8$  (ca. 1,3 g) sodann bei einer Badtemp. von  $-20^\circ$  abkondensiert. Zur Abtrennung kleiner Mengen von Hexafluordisilan und mitsublimierten Anteilen an Methoxybordi-fluorid und auch Dimethoxyborfluorid wird noch etwa zweimal umkondensiert.

Die Identifizierung von  $\text{Si}_3\text{F}_8$ , einer farblosen, extrem hydrolysen- und auch sauerstoffempfindlichen Flüssigkeit, erfolgte über seine physikalischen Daten (Schmp.  $-1^\circ$ , Sdp.  $42^\circ$ ) und über sein Massenspektrum<sup>9</sup> [eigene Messung, 70 eV ( $m/e$ , %rel. Int.):  $M^+$  236 und  $\text{Si}_3\text{F}_7^+$  217 eben erkennbar,  $\text{Si}_2\text{F}_5^+$  151 (55),  $\text{SiF}_4^+$  104 (4),  $\text{SiF}_3^+$  85 (100),  $\text{SiF}_2^+$  66 (45),  $\text{SiF}^+$  47 (94)]. An typischen NMR-Daten seien die  $^{19}\text{F}$ -Verschiebungen [124,44 (3), 136,91 (1) gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$ , intern] und  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen [ $-32,35$  (2),  $-94,58$  (1) gegen  $\text{SiF}_4$ ] angeführt<sup>27</sup>.

Beim Übergang zu den in ähnlichen Ausbeuten darstellbaren Isotetrasilanen  $\text{HSi}(\text{SiF}_3)_3$ <sup>24</sup> und  $\text{ClSi}(\text{SiF}_3)_3$ <sup>25</sup> gestaltet sich die Abtrennung des trimeren Methoxybordi-fluorids (Schmp.  $41^\circ$ , Sdp.  $85^\circ$ ) geringfügig schwieriger. Überraschenderweise trat bei Versuchen zur Darstellung von *i*- $\text{Si}_4\text{F}_{10}$  aus reinem *i*- $\text{Si}_4(\text{OCH}_3)_{10}$ <sup>28</sup> stets ein vollständiger Abbau des Gerüsts zu kürzerkettigen Fluorsilanen (in der Reihenfolge abnehmender Mengen:  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{F}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{F}_8$ ) sowie auch Polymerenbildung ein. Als mögliche Erklärungen hierfür können ein Angriff des Borfluorids an der tertiären  $\text{SiF}$ -Bindung oder ein katalysierter Zerfall des Dekaf-luorisotetrasilans über Difluorsilylen,  $\text{SiF}_2$ , diskutiert werden. Das Ausgangsmaterial für das auf anderem Wege bereits hergestellte *n*- $\text{Si}_4\text{F}_{10}$ <sup>9</sup>, *n*- $\text{Si}_4(\text{OCH}_3)_{10}$ , ist bisher in reinem Zustand nicht bekannt, sondern nur im Gemisch mit *i*- $\text{Si}_4(\text{OCH}_3)_{10}$ .

### Schwingungsspektrum

Das von *Timms*<sup>9</sup> angegebene IR-Spektrum von  $\text{Si}_3\text{F}_8$  im Bereich von 400—1200  $\text{cm}^{-1}$  enthält auf Grund seines Linienreichtums zweifelsfrei zahlreiche Banden von Zersetzungsprodukten. Uns gelang es ebenfalls nicht,  $\text{Si}_3\text{F}_8$  unzersetzt in eine IR-Gasküvette überzuführen; die Registrierung eines Raman-Spektrums der in eine Glaskapillare einkondensierten Substanz bereitete hingegen keine Schwierigkeiten. Von

den Auswahlregeln her sind zudem alle 27 Grundschnvingungen von  $\text{Si}_3\text{F}_8$  Raman-aktiv und nur 22 von ihnen auch IR-aktiv: Man hat 9  $A_1$ - (Raman p, IR), 7  $B_1$ - (Raman, IR), 5  $A_2$ - (Raman) und 6  $B_2$ -Schwingungen (Raman, IR) zu erwarten (Symmetrie  $C_{2v}$ ).

Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen an  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ <sup>26</sup> und  $\text{Si}_3\text{Br}_8$ <sup>29</sup> ist auch das beobachtete Raman-Spektrum von  $\text{Si}_3\text{F}_8$  wegen zufälliger Entartungen und äußerst geringer Intensitäten der nicht mit Gerüstschwingungen verkoppelten  $A_2$ - und  $B_2$ -Schwingungen wesentlich linienärmer (Tab. 1).

Tabelle 1. *Raman-Spektrum von  $\text{Si}_3\text{F}_8$*

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung	Rasse
76 m, p	$\delta \text{SiSi}_2$	$A_1$
183 vs, p	$\rho \text{SiF}_3$	$A_1, B_1$
221 s, p	$\delta_s \text{SiF}_3^*$	$A_1$
325 w, p	$\delta_{as} \text{SiF}_3$	$A_1$
335 sh	$\delta_{as} \text{SiF}_3$	$B_1$
366 vw, p	$\left\{ \begin{array}{l} \delta \text{SiF}_2 \\ \delta_s \text{SiF}_3 \end{array} \right.$	$A_1$ $B_1$
498 vs, p	$\nu_s \text{SiSi}_2^*$	$A_1$
515 w, sh	$\nu_{as} \text{SiSi}_2$	$B_1$
892 w	$\nu_s \text{SiF}_3$	$B_1$
910 m, p	$\nu_s \text{SiF}_3$	$A_1$
940 vw	$\nu_s \text{SiF}_2$	$A_1$
970 vw	$\nu_{as} \text{SiF}_3$	$A_1, B_1$

\* Siehe Text.

Auf die ungekoppelten SiF-Valenzschwingungen ( $870\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ ) folgt zu niedrigen Wellenzahlen hin der Bereich der SiSi-Valenzschwingungen.  $\nu_{as}\text{SiSi}_2$  ist etwas unsicher nur als schwache Schulter zu erkennen,  $\nu_s\text{SiSi}_2$  führt hingegen, gekoppelt mit  $\delta_s\text{SiF}_3$ , zu einer sehr intensiven Bande bei  $498 \text{ cm}^{-1}$  („Leitfrequenz“<sup>29</sup>). Die totalsymmetrische  $\delta_s\text{SiF}_3$  wird durch diese Kopplung ähnlich wie in  $\text{Si}_2\text{F}_6$  stark abgesenkt ( $221 \text{ cm}^{-1}$ ).  $\delta_{as}\text{SiF}_3$  und  $\rho \text{SiF}_3$  liegen, wie Vergleiche mit  $\text{H}_n\text{Si}(\text{SiF}_3)_{4-n}$  ( $n = 1, 2$ )<sup>24</sup> und  $\text{ClSi}(\text{SiF}_3)_3$ <sup>25</sup> zeigen, jeweils in engen Frequenzbereichen. Die niedrigste Frequenz kommt der Gerüstdeformation  $\delta \text{SiSi}_2$  zu; die zugehörige Deformationskraftkonstante ist kleiner als in <sup>26</sup> abgeschätzt und beträgt  $0,10\text{--}0,12 \text{ N/cm}$  (bezogen auf  $r_{\text{SiSi}}$ ). Nach Berechnungen mit einem von  $\text{Si}_2\text{F}_6$ <sup>30</sup> übertragenen Kraftfeld ist die SiSi-Valenzkraftkonstante in  $\text{Si}_3\text{F}_8$  um etwa 15% erniedrigt.

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Wien) für die Unterstützung mit Personalmitteln

(Projekt Nr. 2148), der BASF Österreich für die Überlassung von  $\text{BF}_3$  und nicht zuletzt Herrn Prof. Dr. *E. Hengge* für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

### Literatur

- <sup>1</sup> Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 2, Part 1 (*A. G. MacDiarmid*, Hrsg.). New York: Marcel Dekker. 1972.
- <sup>2</sup> *K. P. Ehlers*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1964.
- <sup>3</sup> *K. Hülger*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, 1971.
- <sup>4</sup> *R. B. Johannesen, T. C. Farrar, F. E. Brinkman* und *T. D. Coyle*, J. Chem. Phys. **44**, 962 (1966).
- <sup>5</sup> *S. Waldhör*, Dissertation, Techn. Hochschule Graz, 1973.
- <sup>6</sup> *W. Malisch*, Chem. Ber. **107**, 3835 (1974).
- <sup>7</sup> *J. E. Bulkowski, R. Stacy* und *C. H. van Dyke*, J. organomet. Chem. **87**, 137 (1975).
- <sup>8</sup> *C. L. Liotta* und *H. P. Harris*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2250 (1974).
- <sup>9</sup> *P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert* und *J. L. Margrave*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2824 (1965).
- <sup>10</sup> *P. C. Timms, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, F. E. Brinckman, T. C. Farrar* und *T. D. Coyle*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3819 (1965).
- <sup>11</sup> *D. L. Smith, R. Kirk* und *P. L. Timms*, Chem. Comm. **1972**, 295.
- <sup>12</sup> *R. W. Kirk* und *P. L. Timms*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6315 (1969).
- <sup>13</sup> *W. H. Atwell* und *D. R. Weyenberg*, Angew. Chem. **81**, 485 (1969).
- <sup>14</sup> *D. Solan* und *A. B. Burg*, Inorg. Chem. **11**, 1253 (1972).
- <sup>15</sup> *K. G. Sharp* und *J. L. Margrave*, Inorg. Chem. **8**, 2655 (1969).
- <sup>16</sup> *J. F. Bald, K. G. Sharp* und *A. G. MacDiarmid*, J. Fluorine Chem. **3**, 433 (1973/74); *K. G. Sharp* und *J. F. Bald*, Inorg. Chem. **14**, 2553 (1975).
- <sup>17</sup> *E. Hengge*, Fortschr. chem. Forsch. **51**, 1 (1974).
- <sup>18</sup> *E. Wiberg* und *U. Krüerke*, Z. Naturforsch. **8 b**, 608 (1953).
- <sup>19</sup> *W. Airey* und *G. M. Sheldrick*, J. inorg. nucl. Chem. **32**, 1827 (1970).
- <sup>20</sup> *L. H. Sommer, J. D. Citron* und *G. A. Parker*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4729 (1969).
- <sup>21</sup> *A. D. Craig, J. V. Urenovitch* und *A. G. MacDiarmid*, J. Chem. Soc. **1962**, 548.
- <sup>22</sup> *J. V. Urenovitch* und *A. G. MacDiarmid*, J. Chem. Soc. **1963**, 1091.
- <sup>23</sup> *E. Hengge* und *S. Waldhör*, Z. Naturforsch. **29 b**, 437 (1974).
- <sup>24</sup> *F. Höfler* und *R. Jannach*, Inorg. nucl. Chem. Lett. **10**, 711 (1974).
- <sup>25</sup> *F. Höfler* und *R. Jannach*, Inorg. nucl. Chem. Lett. **11**, 743 (1975).
- <sup>26</sup> *F. Höfler*, Mh. Chem. **104**, 694 (1973).
- <sup>27</sup> *R. B. Johannesen*, J. Chem. Phys. **47**, 955 (1967).
- <sup>28</sup> *F. Höfler* und *R. Jannach*, Z. anorg. allg. Chem. **413**, 285 (1975).
- <sup>29</sup> *F. Höfler*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **78**, 1246 (1974).
- <sup>30</sup> *F. Höfler, W. Sawodny* und *E. Hengge*, Spectrochim. Acta **26 A**, 819 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. F. Höfler*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Abteilung für Spektrochemie*  
*Technische Universität Graz*  
*Stremayrgasse 16*  
*A-8010 Graz*  
*Österreich*