

UNTERSUCHUNG DER METHYLCHLORSILAN-PYRIDIN, -DMF BZW. -DMSO-ADDUKTE

Von

A. BORBÉLY-KUSZMANN, E. ZIMONYI-HEGEDŰS und J. NAGY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 24. September 1975.

Einleitung

Die leeren *d*-Bahnen des Siliziums ermöglichen die Bildung der Donator-Acceptor Komplexe siliziumorganischer Verbindungen. Die Entstehung verschiedener Tetrahalogensilan-Komplexe mit Pyridin und Chinolin wurde zuerst von HARDEN [1], weiterhin von COMEY und Mitarbeitern [2], [3] schon am Ende des vorigen Jahrhunderts beobachtet. Dieses Problem wurde aber erst in den 50er Jahren von WANNAGAT und Mitarbeitern [4], von GOUBEAU und GROSSE-RUYKEN [5] neu bearbeitet. Zuerst untersuchten sie die Reaktion von Pyridin mit Siliziumtetrachlorid bzw. Methylchlorsilanen, doch konnten sie die vorausgesetzten Komplexe weder isolieren noch die Entstehung derselben beweisen. Die Zusammensetzung der Silizium-tetrahalogenid—Pyridin-Addukte wurde durch kalorimetrische Titration bestimmt. EBSWORTH [6] führte Versuche durch, um die Pyridin-Methylchlorsilan-Addukte mittels eines Luftausschußapparates in Vakuum herzustellen, bzw. die Existenz dieser Verbindungen durch IR-spektroskopische Messungen zu beweisen. Diese Experimente waren erfolglos. WORONKOW und DEUTSCH [7] studierten die Methylchlorsilan—Nitromethan bzw. Nitrobenzol-Addukte. Sie bestimmten die Zusammensetzung dieser Verbindungen mittels kyroskopischer Molekulargewichtsbestimmung und elementarer Analyse.

Zielsetzung

Wir versuchten nachzuweisen, daß Methylchlorsilane $[(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}]$ mit Lösungsmitteln von Donator-Typ und von polarem Charakter zur Adduktenbildung neigen. Die ausgewählten Lösungsmittel sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Aus den erwähnten Publikationen wurde es klar, daß die Addukte der Methylchlorsilane ziemlich labile, hauptsächlich im Übergangszustand existierende Verbindungen sind. Nach Sommers [8] Feststellungen über die Hybridisationsverhältnisse des Siliziums ergaben sich die Möglichkeiten der Zusammensetzung der Addukt-Verbindungen. Das Siliziumatom existiert in

Tabelle 1

Die charakteristischen Eigenschaften der angewandten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Donornummer DN_{SbCl_5}	Dielektrizitäts- konstanten	Dipolmoment 3.19% A. s. m.
Pyridin	33.1	12.3	2.26
Dimethylsulfoxid	29.8	45	3.9
Dimethylformamid	26.6	36.1	3.85

seinen Verbindungen in sp^3 sp^3d oder sp^3d^2 Hybridzuständen. Diese Verbindungen — in denen das Silizium im sp^3 oder sp^3d^2 Hybridzustand ist — sind stabil. Der sp^3d Zustand kommt hauptsächlich im Übergangszustand in Intermediär-Verbindungen vor. Vorausgesetzt, daß die entstehenden Verbindungen einen polaren Charakter haben, wurde, um die Bildung und Existenz der Methylchlorsilan—Lösungsmittel-Addukte zu beweisen sowie die Zusammensetzungen derselben zu bestimmen, als Meßmethode die konduktometrische Titration gewählt. Diese Methode wurde von R. C. Paul [9] in Dimethylformamid für ähnliche Zwecke erfolgreich angewendet.

Konduktometrische Messungen und Ergebnisse

Die konduktometrischen Messungen wurden in einem Apparat »Radelkis Type OK—102« in Stickstoff-Atomsphäre bei $25 \pm 0,1$ °C durchgeführt. Aus den zwei Reaktionspartnern wurden in 1,2-Dichloräthan Stammlösungen bereitet. Als Lösungsmittel wurde 1,2-Dichloräthan gewählt, da dessen komplexbildende Eigenschaften vernachlässigt werden können ($DN_{SbCl_5} = 0,1$). Die Konzentration der Stammlösungen war 10^{-2} Mol/Liter. Die Methylchlorsilan-Lösungen wurden auf der Ordinate in μS aufgenommen und das Molverhältnis der Lewis-Säure und -Base (Acceptor und Donator) wurde auf die Abszisse aufgetragen.

Die Abbildungen 1, 2, 3 zeigen die verschiedenen Titrationskurven des Trimethylchlorsilans (Abb. 1), Dimethyldichlorsilans (Abb. 2) bzw. Methyltrichlorsilans mit Pyridin und DMF (Abb. 3). Die entsprechenden Kurven haben im Falle von Pyridin den gleichen Charakter, d. h. sie besitzen ein Maximum bzw. ein Minimum, nur die Werte der Maxima bzw. der Minima zu und dementsprechend ändert sich die Zusammensetzung der Methylchlorsilan-Pyridin-Addukte.

Die Titrationskurven zeigen, daß Trimethylchlorsilan mit Pyridin zwei Addukte bildet: eins bei Molverhältnis 2 : 1 (Maximawert) und ein zweites bei Molverhältnis 1 : 1 (Minimawert). Mit Dimethylformamid und mit Dimethylsulfoxid entsteht nur ein Addukt bei Molverhältnis 1 : 1.

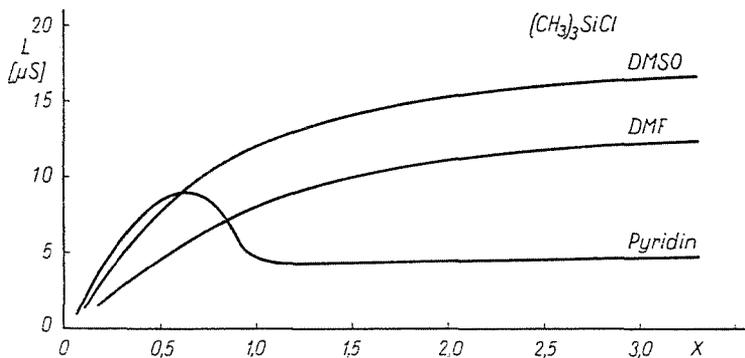


Abb. 1. Konduktometrische Titrationskurven von Trimethylchlorosilan mit Pyridin DMSO und DMF in 1,2-Dichloräthan

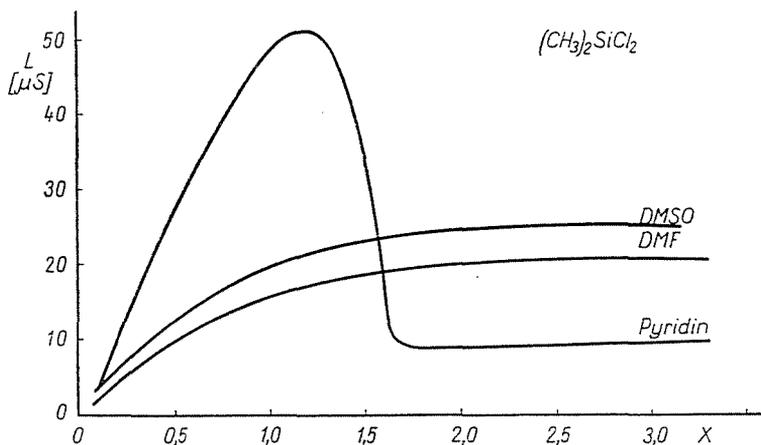


Abb. 2. Konduktometrische Titrationskurven von Dimethyldichlorsilan mit Pyridin DMSO und DMF-o-, in 1,2-Dichloräthan

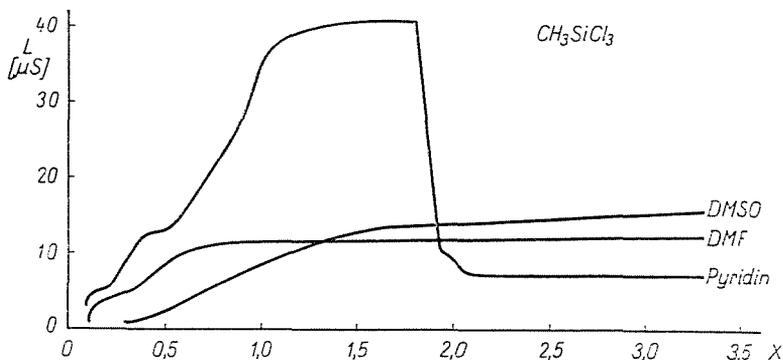


Abb. 3. Konduktometrische Titrationskurven von Methyltrichlorsilan mit Pyridin DMSO und DMF-o-, in 1,2-Dichloräthan

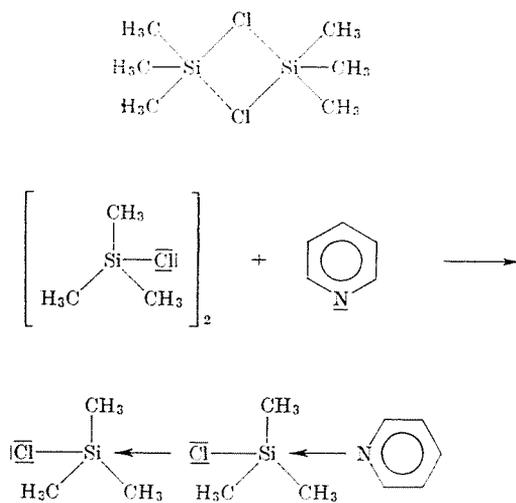


Abb. 4.

Um die Struktur der Trimethylchlorsilan-Pyridin-Addukte erklären zu können, muß in Betracht gezogen werden, daß Trimethylchlorsilan in Flüssigkeitszustand bei der angewendeten Versuchstemperatur in der dimeren Form existiert. In diesem Zustand sind zwei Moleküle durch »Chlorbrücken« zusammengeknüpft. So kann angenommen werden, daß dieses dimere Molekül mit einem Pyridinmolekül reagiert, das durch die Bildungsenergie des Addukts eine »Chlorbrücke« aufspaltet.

Das so gebildete Addukt reagiert mit einem weiteren Pyridinmolekül, wobei auch die andere Chlorbrücke aufgespalten wird und zwei voneinander unabhängige Moleküle entstehen.

Im Falle des Dimethylchlorsilan-Pyridin-Addukts (Abb. 2) wurden die Werte des Maximums und Minimums gegen höhere Molverhältnisse der Lewis-Säure und -Base verschoben. Das Maximum und das Minimum liegen nicht bei bestimmten Molverhältnissen. So ist anzunehmen, daß die beiden Addukte in diesem System nebeneinander existieren. In dem einen liegt das Siliziumatom in sp^3d Hybridzustand (Molverhältnis 1 : 1) und im anderen sp^3d^2 -ähnlichen Hybridzustand (Molverhältnis 1 : 2) vor.

Im Falle der Methyltrichlorsilan-Pyridin-Addukte ist — wie es auch die Titrationskurve zeigt — wieder vorzusetzen, daß mehrere Adduktypen nebeneinander im Gleichgewichtszustand vorkommen. Das wird durch die Wellen der Titrationskurven bewiesen. Die drei Chlorsubstituenten des Methyltrichlorsilans machen eine gleichzeitige Verknüpfung eines Siliziumatoms mit einem Donator-Molekül einerseits und durch die noch vorhandenen Chloratome, über eine »Chlorbrücke«, mit einem anderen Methyltrichlorsilan-Molekül andererseits möglich.

Für die Zusammensetzung der verschiedenen Methylchlorsilan-Dimethylformamid bzw. Dimethylsulfoxid-Addukte ergab sich ein Molverhältnis 1 : 1. In diesen Fällen kommt eine dativkovalente Bindung durch ein »non bonding« Elektronenpaar des Sauerstoffes dieser Donator-Verbindungen zustande.

Im Falle von Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid wurden die Tangenten der Kurven und somit die Zusammensetzung der Addukte bestimmt.

In Tabelle 2 haben wir die Zusammensetzung der Methylchlorsilan-Lösungsmittel-Addukte zusammengefaßt.

Tabelle 2

Die Molverhältnisse in den Methylchlorsilan-Lösungsmittel-Addukten

Lösungsmittel		$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$
Pyridin	max	2 : 1	1 : 1
	min	1 : 1	2 : 3
Dimethylformamid		1 : 1	1 : 1
Dimethylsulfoxid		1 : 1	1 : 1

Dielektrometrische Messungen und Ergebnisse

Um unsere Ergebnisse im Zusammenhang mit der Zusammensetzung der untersuchten Addukte zu kontrollieren, wurden auch dielektrometrische Messungen mittels eines »G. Szabó—S. B. Nagy: Universal-Dielektrometer« durchgeführt. Die relativen dielektrischen Konstanten der verschiedenen Methylchlorsilan-Pyridin- bzw. Methylchlorsilan-Dimethylformamid-Systeme wurden bei verschiedenen Molverhältnissen in Zylohexan-Lösung bei 25 °C bestimmt.

Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse im Falle von Trimethylchlorsilan.

Auf die Ordinate wurden die Werte der dielektrischen Konstante und auf die Abszisse die verschiedenen Donator-Acceptor-Molverhältnisse aufgetragen.

In den Abbildungen 6 bzw. 7 sind die mit Dimethyldichlorsilan bzw. mit Methyltrichlorsilan erzielten Ergebnisse dargestellt.

Wie aus den Abbildungen 5, 6 und 7 zu sehen ist, ergibt sich für die Zusammensetzung der Addukte in jedem Fall innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode ein Molverhältnis von 1 : 1. Eine dem Molverhältnis 2 : 1 entsprechende Zusammensetzung konnten wir im Falle der Methylchlorsilan-Pyridin-Addukte nach dieser Methode nicht beweisen.

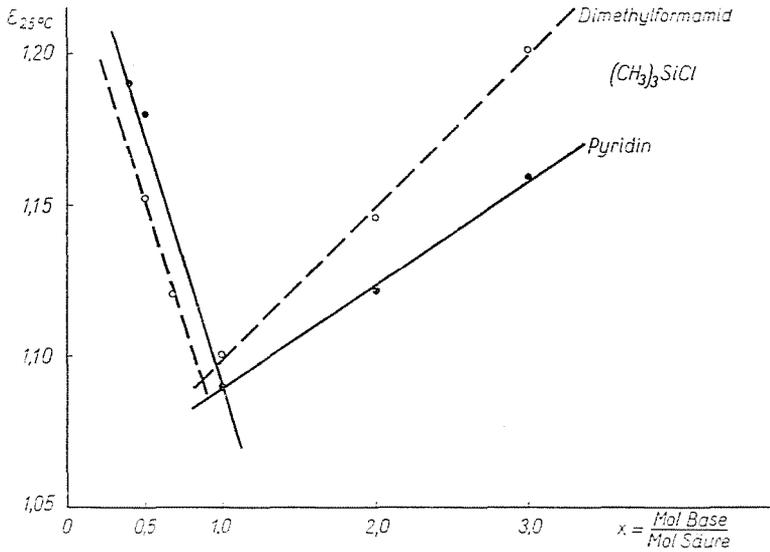


Abb. 5. Dielektrometrische Titrationskurven von Trimethylchlorsilan - Pyridin- bzw. Trimethylchlorsilan - Dimethylformamid-Addukten

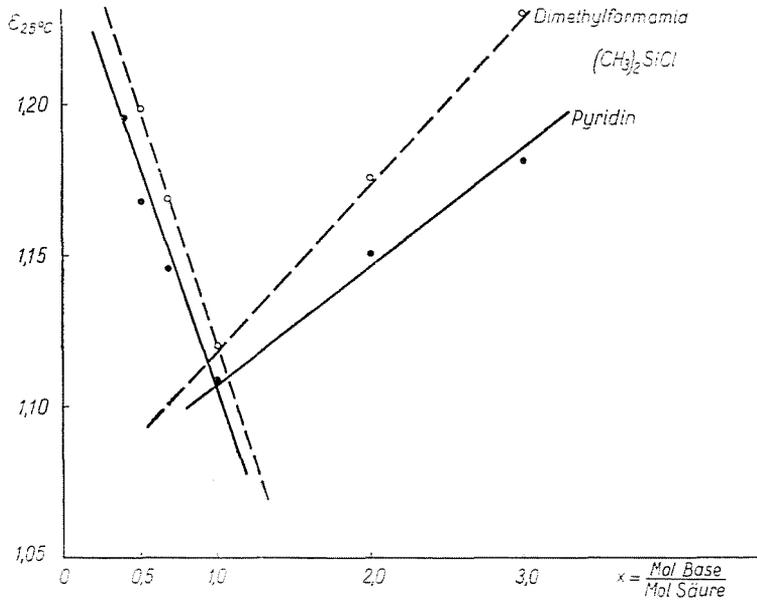


Abb. 6. Dielektrometrische Titrationskurven der Dimethyldichlorsilan - Pyridin- bzw. Dimethyldichlorsilan - Dimethylformamid-Addukten

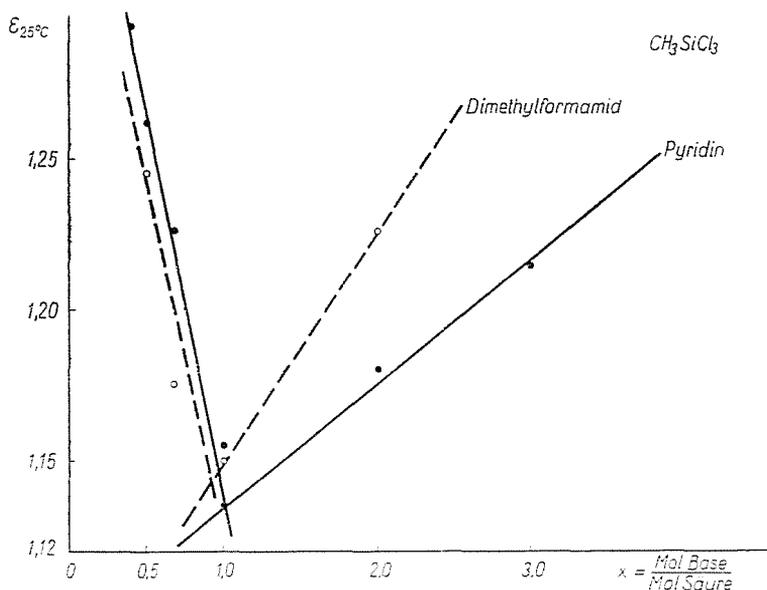


Abb. 7. Dielektrometrische Titrationskurven von Methyltrichlorsilan - Pyridin- bzw. Methyltrichlorsilan - Dimethylformamid-Addukten

Es war auch nicht möglich, die Zusammensetzung der Methylchlorsilan-Dimethylsulfoxid-Addukte mit dieser Methode zu bestimmen, da sich bei den angewendeten Konzentrationen zwischen den Donator- und Acceptor-Molekülen eine Reaktion abspielte, über die weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Die mit den zwei Meßmethoden bestimmten Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die *a*-Werte wurden konduktometrisch, die *b*-Werte dielektrometrisch bestimmt.

Tabelle 3

Die Molverhältnisse in den Methylchlorsilan-Lösungsmittel-Addukten

Lösungsmittel	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$		$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$		CH_3SiCl_3	
	a	b	a	b	a	b
max	2 : 1		1 : 1			
Pyridin		1 : 1		1 : 1	—	1 : 1
min	1 : 1		2 : 3			
Dimethylformamid	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Dimethylsulfoxid	1 : 1		1 : 1	—	1 : 1	—

Durch unsere Versuche wurde bewiesen, daß Methylchlorsilane-Pyridin-DMF-Addukte mit Molverhältnis 1 : 1 existieren. Die Molverhältnisse 2 : 1 bzw. 2 : 3 konnten wir nur konduktometrisch beobachten. Die verschiedenen Methylchlorsilane $[(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}]$ bilden mit den Lösungsmitteln labile penta-kovalente Komplexe, voraussetzlich aus sterischen Gründen. Im Falle von DMSO waren die Addukte nur durch konduktometrische Methode zu beweisen.

Zusammenfassung

Methylchlorsilane $[(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}]$ bilden mit Lösungsmitteln vom Donator-Typ (Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid) Addukte. Da diese Verbindungen nicht isolierbar sind und nur im Übergangszustand existieren, wurden sie mittels ihres polaren Charakters durch konduktometrische Titration nachgewiesen. Auch die Zusammensetzung der Addukte wurde bestimmt. Die Existenz der Addukte wurde auch durch potenziometrische Titration bewiesen.

Literatur

1. HARDEN, A.: J. Chem. Soc. (London) **51**, 47 (1887)
2. COMEY, A.—SMITH, F. W.: Amer. Chem. J. **10**, 294 (1888)
3. COMEY, A.—JACKSON, J.: Amer. Chem. J. **10**, 168 (1888)
4. WANNAGAT, U.—SCHWARZ, R.—VOSS, H.—KNAUFF, K. G.: Z. anorg. allg. Chem. **277**, 73 (1954)
5. GOUBEAU, J.—GROSSE-RUYKEN: Z. anorg. allg. Chem. **264**, 240 (1951)
6. EBSWORTH, E. A. V.—CAMPBELL-FERGUSON, J. H.: International Symposium on Organosilicon Chemistry Prague (1965) 259
7. DEUTSCH, A. A.—WORONKOV, M. G.: International Symposium on Organosilicon Prague (1965) 252
8. SOMMER, L. H.: Stereochemistry, Mechanism and Silicon McGraw Hill New York (1965) 64
9. PAUL, R. C.: New Pathways in Inorganic Chemistry Ebsworth Maddock and Sharpe Cambridge University Press (1968)

Dr. Anna BORBÉLY-KUSZMANN	} H-1521 Budapest
EMESE ZIMONYI-HEGEDŰS	
Dr. József NAGY	