

FORSCHUNGSARBEITEN AUF DEM GEBIETE DER SILIZIUMORGANISCHEN CHEMIE*

Von

V. L. BAŽANT

Prag

(Eingegangen am 20. Juni, 1963)

Die Haupttätigkeit der Abteilung für die Chemie der Organosiliziumverbindungen besteht im Studium der Methoden der Organosilanedarstellung und in der Untersuchung des Einflusses ihrer Struktur auf die Reaktivität.

In der ersten Gruppe widmen wir die größte Aufmerksamkeit der detaillierten Klärung des Verlaufes der direkten Synthese der Organohalogenosilane. Vom Standpunkt des glatten Syntheseverlaufs und seines Mechanismus war es für uns in der letzten Zeit von Interesse, den Einfluß gasförmiger Stoffe auf die direkte Synthese der Methyl- und Phenylchlorsilane zu untersuchen.

Chlorwasserstoff-Zusatz beeinflußt die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes erheblich; der Dimethylchlorsilan-Gehalt verringert sich stark, der Methyltrichlorsilan-Gehalt steigt an, und bis zu einer bestimmten Grenze nimmt auch der Methyl-dichlorsilan-Gehalt zu. Eine ähnliche, wenngleich schwächere Wirkung hat auch die Zugabe von Chlor; offensichtlich reagiert Chlor mit Wasserstoff oder organischen Gruppen, entweder in der Gasphase oder an der Oberfläche der Kontaktmasse, unter Bildung von Chlorwasserstoff. Um den Einfluß von Chlorwasserstoff auf die direkte Methylchlorsilansynthese näher zu klären, untersuchten wir die Kinetik der Reaktion von Chlorwasserstoff mit Silizium im Durchflußapparat, an den ein Gas-Chromatograph angeschlossen war. Aus den Meßergebnissen bei Atmosphärendruck und bei 180, 200 und 220° C geht hervor (Abb. 1), daß als Hauptprodukt der Reaktion Trichlorsilan entsteht (90%) und Dichlorsilan (bis 1,5%) bildet. Den gleichen Verlauf zeigten auch die kinetischen Kurven bei 220° C und verschiedenem Chlorwasserstoff-Partialdruck. Die aus dem Verlauf der kinetischen Kurven ersichtliche Bildung aller Produkte durch Parallelreaktionen verifizierten wir auch experimentell: Die Reaktion von Dichlorsilan mit Chlorwasserstoff in Überschuß macht sich unter den angewandten Reaktionsbedingungen nur unwesentlich geltend, und Trichlorsilan entsteht an der Oberfläche der Kontaktmasse erst bei Temperaturen über 260° C.

* Text eines am 20. Juni 1963 am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Budapester Technischen Universität gehaltenen Vortrages.

Bei gleicher Anordnung untersuchten wir auch den Einfluß von Chlorwasserstoff-Zusatz auf die direkte Methylchlorsilan-Synthese bei Temperaturen von 260, 300 und 350°C. Die Temperatur ist auf die Bildung von Methyl-dichlorsilan ohne wesentlichen Einfluß. Der höchste Methyl-dichlorsilan-Gehalt, fast 18%, wurde bei 300°C und bei einem Molverhältnis von CH_3Cl zu HCl wie 2 zu 3 erhalten.

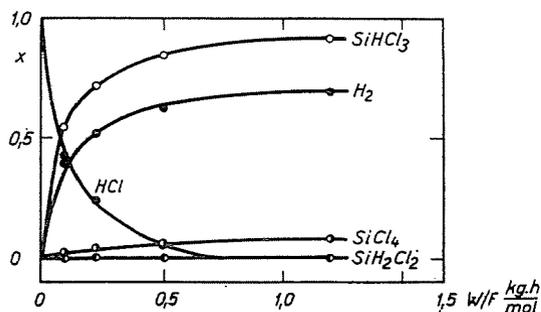


Abb. 1. Konversion von Chlorwasserstoff auf Produkte der direkten Synthese des Trichlorsilans Temperatur 220°C; Druck des Chlorwasserstoffes 730 mm

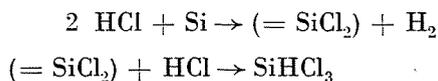
Wie ersichtlich, durchläuft der Methylchlorsilan-Gehalt ein Maximum, während er bei größerem HCl -Überschuß abzunehmen beginnt. Die Trichlorsilanmenge steigt schroff an.

Tabelle I

Die Hauptprodukte der direkten Synthese. (Bei verschiedenen Molverhältnissen $\text{CH}_3\text{Cl} : \text{HCl}$ und bei 300°C)

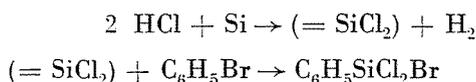
Molarverhältnis $\text{CH}_3\text{Cl} : \text{HCl}$	CH_3SiCl_2 Gew. %	CH_2SiCl_3 Gew. %	$\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ Gew. %	SiHCl_3 Gew. %
6 : 1	78.3	14.3	4.5	1.2
3 : 1	66.8	22.5	8.3	1.5
3 : 2	41.7	31.8	15.1	9.1
1 : 1	31.4	35.9	16.0	14.1
2 : 3	26.5	32.9	17.7	18.5
1 : 3	8.3	39.4	17.2	27.4
1 : 6	7.4	35.0	11.0	40.5

Die unerwartete Bildung von Silikochloroform als primäres Reaktionsprodukt von Chlorwasserstoff und Silizium erklären wir mit einem von dem der Organohalogen-silansynthese einigermaßen abweichenden Mechanismus.

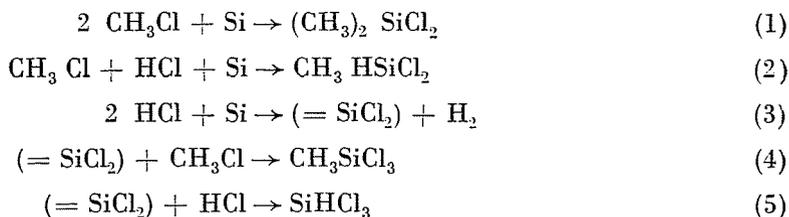


Chlorwasserstoff wird an der Kontaktmasse unter Dissoziation adsorbiert, es folgt die rasche Rekombination der H-Atome, wobei sich molekularer Wasserstoff bildet, der desorbiert wird. Die verbliebenen zwei adsorbierten Chlor-Atome reagieren mit Silizium zu einer Oberflächenverbindung vom Typ des Siliziumsubchlorids, das mit einem weiteren Chlorwasserstoffmolekül Trichlorsilan liefert.

Zur Unterstützung dieses Mechanismus führten wir die direkte Phenylbromsilan-Synthese in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 300° C durch, bei einer Temperatur also, bei der diese Synthese normalerweise nicht verläuft. Im Reaktionsprodukt fanden wir Phenyltrichlorbromsilan, dessen Bildung wir mit folgenden Reaktionen erklären können:

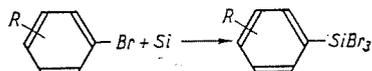


Die Wirkung von Chlorwasserstoff auf die direkte Methylchlorsilansynthese können wir uns durch Hervortreten beider Mechanismen vorstellen. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Methylchlorid und Chlorwasserstoff entsteht bei geringerer Chlorwasserstoffkonzentration neben Dimethyldichlorsilan auch Methyltrichlorsilan (1 und 2): bei größerer Chlorwasserstoffkonzentration nimmt die Bildungswahrscheinlichkeit von Wasserstoff und einer Oberflächenverbindung zu (3), die mit einem weiteren Molekül Methylchlorid unter Bildung von Methyltrichlorsilan oder mit einem weiteren Molekül Chlorwasserstoff unter Bildung von Trichlorsilan (4 und 5) reagiert.

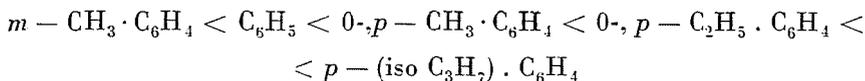


Bei der Phenylchlorsilansynthese unterdrückt Chlorwasserstoffzusatz die Bildung von Diphenyldichlorsilan stark; es entstehen Phenyltrichlorsilan und Tetrachlorsilan in größeren Mengen, aber Benzol und Diphenyl in kleineren Mengen als bei der Synthese ohne Chlorwasserstoffzusatz.

Wir stellten fest, daß man durch direkte Synthese auch Verbindungen von folgendem Typus mit Erfolg bereiten kann.



Der Syntheseverlauf wird aber durch Zersetzungsreaktionen komplizierter, und zwar in umso größerem Maße, je größer die Alkylgruppe ist. Wir fanden, daß die Reaktivität in folgender Reihenfolge ansteigt:



Das quantitative Studium des Einflusses des Substituenten auf die Geschwindigkeit der direkten Synthese der Arylbromsilane, und zwar sowohl hinsichtlich seiner Natur als auch seiner Stellung am aromatischen Kern, begannen wir, indem wir die Kinetik untersuchten. Durch die übliche Verarbeitung der kinetischen Daten erhielten wir die Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des Brombenzols, die sich mittels der für die direkte Methylchlorsilansynthese abgeleiteten Gleichung gut erfassen läßt.

$$r = \frac{kK_A p_A}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_R p_R)^2}$$

- r = Reaktionsgeschwindigkeit,
 K_A = Adsorptionskoeffizient des Alkyl- bzw. Arylhalogenids,
 k = Geschwindigkeitskonstante,
 K_R = Adsorptionskoeffizient des Produktes,
 p_A = Partialdruck des Alkyl- bzw. Arylhalogenids,
 p_R = Partialdruck des Produktes.

Bis jetzt haben wir die Verfolgung der Reaktionskinetik des *o*-, *m*- und *p*-Bromtoluols mit reinem Silizium beendet. Die Resultate zeigten, daß sich hier wie bei anderen von uns untersuchten Reaktionen an festen Katalysatoren sterische Effekte weitaus stärker auswirken als bei den analogen Reaktionen in homogenem Medium und daß umgekehrt der elektronische Einfluß der Struktur auf die Reaktivität an festen Katalysatoren verhältnismäßig schwach ist. Wir fanden, daß die Reaktivität in der Reihenfolge ortho > meta > para ansteigt.

Ähnlich wie bei der Methylchlorsilansynthese haben wir die Reaktion des Chlorbenzols mit chemisch reinem Silizium verfolgt. Zur Analyse der Produkte wird die Gas-Chromatographie herangezogen. Der höchste Gehalt (65–70%) der beiden Hauptprodukte, d. h. Phenyltrichlorsilan und Diphenyldichlorsilan, bewegt sich mit steigender Temperatur zum höheren Chlorbenzol-Durchfluß hin. Die Ausbeuten der beiden Produkte, die Ausnützung der Phenylgruppen des Chlorbenzols sowie das Verhältnis des Diphenyldichlorsilans zur Summe der Hauptprodukte erreichen das Maximum bei

rund 480° C. Der Diphenylgehalt nimmt mit steigender Temperatur ab (20% bei 430° C bis 3% bei 470° C), wogegen Benzol und Tetrachlorsilangehalt (von 11 auf 23% resp. von 0,5 auf 10%) zunehmen. Die höher siedenden Anteile wie Triphenylchlorsilan und die nicht siliziumhaltigen Verbindungen bleiben konstant (5–8%).

Der Einfluß der Beimischungen auf den Syntheseverlauf ist wohl analog wie bei der Synthese der Methylchlorsilane, jedoch zufolge der höheren Reaktionstemperatur noch komplizierter. Am wirksamsten ist wieder Aluminiumchlorid, das eine tiefe Destruktion bewirkt. In kleiner Menge übt aber Aluminiumchlorid einen günstigen Einfluß aus; es aktiviert die Kontaktmasse, so daß die Synthese bei niedrigerer Temperatur als mit reinem Silizium verläuft, es verkürzt die Induktionsperiode, erhöht den Gehalt an Phenylchlorsilanen und deren Phenyllierungsstufe. Bis zur Verflüchtigung der Hauptmenge des AlCl_3 entsteht mehr Diphenyldichlorsilan als Phenyltrichlorsilan, was sich darin äußert, daß das Gesamtprodukt diese beiden Hauptkomponenten in etwa gleicher Menge enthält, während bei der Reaktion mit reinem Silizium das Verhältnis Phenyltrichlorsilan zu Diphenyldichlorsilan höher liegt als 2 zu 1.

Für das Studium des Mechanismus der direkten Synthese ist auch die Zusammensetzung der Nebenprodukte wichtig, weshalb wir uns mit der Analyse der höher siedenden Produkte der Äthylchlorsilansynthese beschäftigen. Wir haben hierbei den Anteil mit einem Siedepunkt von über 155° C der Vakuumdestillation über eine Kolonne mit 30 theoretischen Böden unterworfen. Die einzelnen Fraktionen haben wir weiter mittels der präparativen Gas-Chromatographie getrennt (Kolonne: 9 m Höhe, 16 mm Durchmesser, Apiezon W). Die chromatographisch einheitlichen Verbindungen wurden dann identifiziert durch Elementaranalyse, Vergleich der Siedepunkt und der Elutionsvolumina mit synthetisch hergestellten Mustern oder Umsetzungen in die bekannten Verbindungen, z. B. mit Grignard-Alkylierung. Weitere Nachweise der Struktur der isolierten Verbindungen mittels Infrarotspektroskopie und magnetischer Kernresonanz sowie die quantitative Auswertung der Zusammensetzung dieser Anteile sind noch im Gange. Bis jetzt haben wir folgende 7 Verbindungen isoliert: Diäthyltrichlordisiloxan (C_2H_5)₂(H)Cl₃Si₂O, Dipropyldichlorsilan, Diäthyltetrachlordisiloxan, Äthylpentachlordisilan, Hexachlordisiläthan, 1,1,4,4-Tetrachlor-1,4-disilacyklohexan und Diethyltetrachlordisilethan.

Die zweite Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit dem Studium des Einflusses der Struktur auf die Reaktivität der Organosiliziumverbindungen. Wir untersuchen da den Einfluß der an Silizium gebundenen Substituenten auf die Bindungen zwischen Silizium und Atomen oder Gruppen, die unter A) freie Elektronpaare oder die π -Elektrone der Doppelbindung enthalten, und auch unter B) diejenigen, die weder diese noch jene enthalten.

Zum Studium der Probleme *A* wurden ihrer technischen Wichtigkeit wegen die Bindungen Si—CH₃ und Si—H gewählt. Da die beiden Substituenten, d. h. —CH₃ und —H, gleichzeitig genügend einfacher Natur sind, erlauben sie eine verhältnismäßig gute Korrelierung der kinetischen und physikalisch-chemischen Messungen. So ist uns bei der Bindung Si—CH₃ die Korrelierung gelungen zwischen der Geschwindigkeit der Radikaloxydierung der Methylgruppen in homogener Gasphase und ν C—H dieser Gruppen und zwar für eine ganze Reihe von Modellschubstanzen, die an Silizium mit Siloxy- und Phenylgruppen substituiert sind. Heute korrelieren wir diese Resultate mit denen, die wir für die strukturelle Beeinflussung der Radikalchlorierung der Methylgruppen gefunden haben; die Leichtigkeit der Radikalspaltung der C—H-Bindungen in obenangeführten Verbindungen versuchen wir nun auf Grund der NMR-Spektren zu charakterisieren.

Wenig Schwierigkeiten haben wir mit der Korrelierung zwischen den spektroskopischen Messungen der Siliziumhydride und der Geschwindigkeit ihrer nukleophilen Substitution. Der Frequenz und Intensität Si—H sind in Anwesenheit der zur Bildung *d*—*p* Bindungsfähigkeit Substituenten in direkter proportionellen Beziehung zum log *k* der basisch katalysierten Solvolyse.

Kompliziertere Verhältnisse finden wir bei dem hoch sterisch gehinderten Siliziumatom. Wir studieren neben der basischen Solvolyse der Siliziumhydride auch ihre Radikalreaktionen. Die strukturelle Beeinflussung der Reaktivität ist in diesem Falle komplizierter, weil da die Fähigkeit der Resonanzstabilisierung der Silylradikale in hohem Maße zur Geltung kommt. Radikalreaktionen der Siliziumhydride studieren wir in unserem Institut unter den Bedingungen ihrer thermischen Zersetzung in der Gasphase, woran sich auch das Studium der Radikaloxydation der Si—H-Bindungen mittels Sauerstoff in der flüssigen Phase anknüpft.

Im Rahmen der Forschung der Probleme *B* verfolgen wir insbesondere die elektronische Wechselwirkung der olefinischen und aromatischen Gruppen mit dem Siliziumatom.

Auf Grund der relativen Reaktivitäten der Vinyl-, Äthyl- und 3-Butenylsilane bei der Addition des Dichlormethylens und ihrer IR-Spektren ist uns die quantitative Charakterisierung sowie der +I— als auch der —M-Effekt des Siliziumatoms gelungen. Auf dieselbe Weise konnten wir auch die Unterschiede im elektronischen Einfluß des Siliziums laut seiner Substitution durch die —CH₃-, —OC₂H₅-, —OSi(CH₃)₃- und —Cl-Gruppen charakterisieren. Das weitere Studium dieser Faktoren wird zum Beweis der bisher gewonnenen Schlußfolgerungen auch auf weitere Modellschubstanzen und mittels anderer Methoden (NMR, Messung der Dipolmomente u. a.) führen.

Wir bemühen uns auch bei den aromatischen Siliziumverbindungen, die Elektronen-Wechselwirkung zwischen verschiedenen Silylsubstituenten

(Cl_3Si -, $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}$ -, $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - usw.) und Arylgruppen sowie auf Grund ihrer Reaktivität (beim elektrophilen Halogenieren des aromatischen Ringes), als auch auf Grund der Infrarot-Spektroskopie zu erfassen.

Zusammenfassung

I. Es wurde die detaillierte Klärung des Verlaufs der direkten Synthese der Organo- (Aryl- und Alkyl-) Halogensilane untersucht. Hierbei wurde die Wirkung der Zusatzstoffe HCl und Cl_2 sowie der Nebenprodukte am Mechanismus und an der Kinetik der Reaktion studiert.

II. Es wurde ein Studium über den Einfluß der Struktur auf die Reaktivität der Organosilane bzw. über den Einfluß der an Silizium gebundenen Substituenten auf die Bindungen zwischen Silizium und Atomen oder Gruppen von verschiedenen Typen vorbereitet.

Professor Vladimír BAŽANT, Praha 6. Na Cvičičšti 2. Ústav Teoretickýeh Základu Chemické Techniky, ČSSR.