

Additionsverbindungen von Methylhalogensilanen und Pyridin bei tiefen Temperaturen

Addition Compounds of Methylhalogenosilanes and Pyridine at Low Temperatures

Karl Hensen* und Reiner Busch

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main

Z. Naturforsch. **37 b**, 1174–1177 (1982); eingegangen am 13. Januar 1982

Methylhalogenosilanes, Pyridine, Melting Point Diagrams

By analyzing the melting point diagrams of some methylhalogenosilane-pyridine systems the existence of the stable addition compounds $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot 2 \text{ py}$, $\text{CH}_3\text{SiBr}_3 \cdot 2 \text{ py}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2 \cdot \text{py}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot \text{py}$ was proved. In the systems $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2/\text{py}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2/\text{py}$ unstable 1:2-complexes are also found. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ forms no complexes with pyridine.

Als anorganische Lewissäuren bilden die Silicium-tetrahalogenide mit dem Elektronenpaardonator Pyridin bei Raumtemperatur feste Additionsver-

bindungen [1–7]. Die direkte Vereinigung der Komponenten $(\text{CH}_3)_n\text{SiX}_{4-n}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}; n = 1, 2, 3$) mit Pyridin ergibt bei Raumtemperatur keinen Niederschlag. Lediglich beim Methyltribromsilan wurde eine Niederschlagsbildung beobachtet, aus deren Zusammensetzung jedoch nicht die Existenz einer Additionsverbindung abgeleitet werden konnte [8].

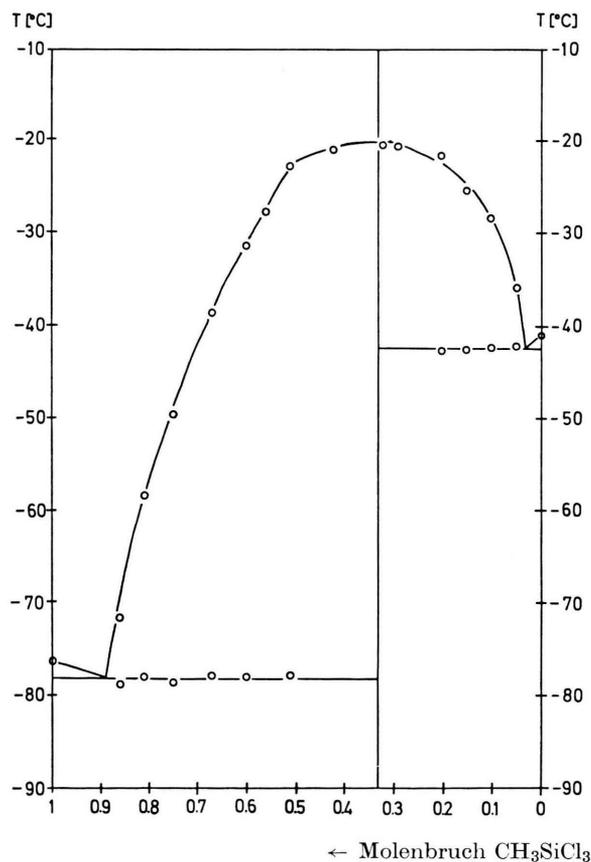


Abb. 1. Schmelzdiagramm des Systems Methyltrichlorosilan-Pyridin.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl Hensen.

0340-5087/82/0900-1174/\$ 01.00/0

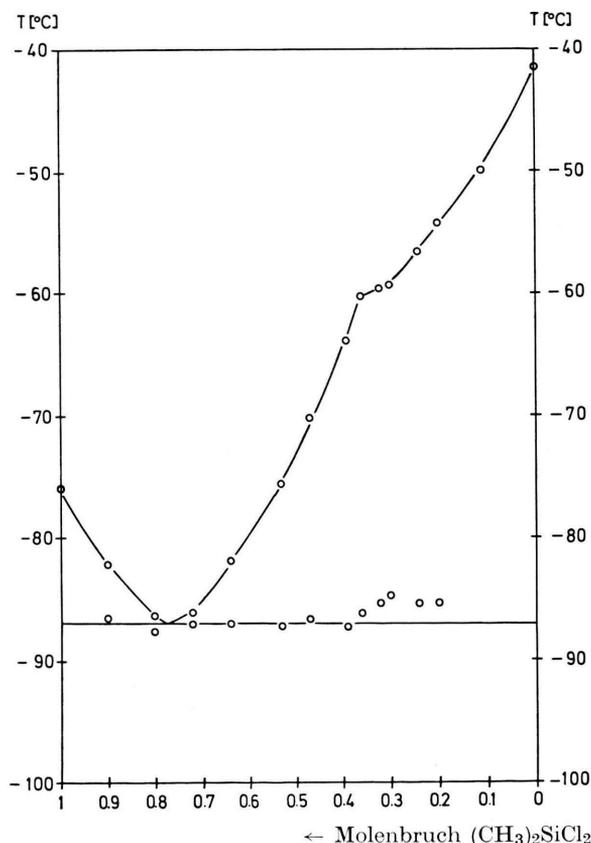


Abb. 2. Schmelzdiagramm des Systems Dimethyldichlorosilan-Pyridin.

Wir haben die Bildung von Verbindungen in den Systemen

Methyltrichlorsilan/Pyridin,
Dimethyldichlorsilan/Pyridin,
Trimethylchlorsilan/Pyridin,
Methyltribromsilan/Pyridin,
Dimethyldibromsilan/Pyridin,
Trimethylbromsilan/Pyridin

bei tiefer Temperatur untersucht.

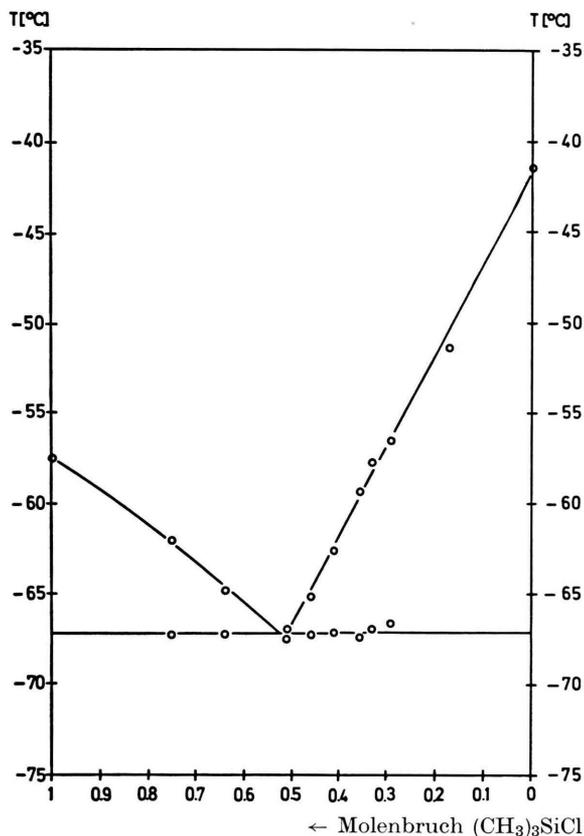


Abb. 3. Schmelzdiagramm des Systems Trimethylchlorsilan-Pyridin.

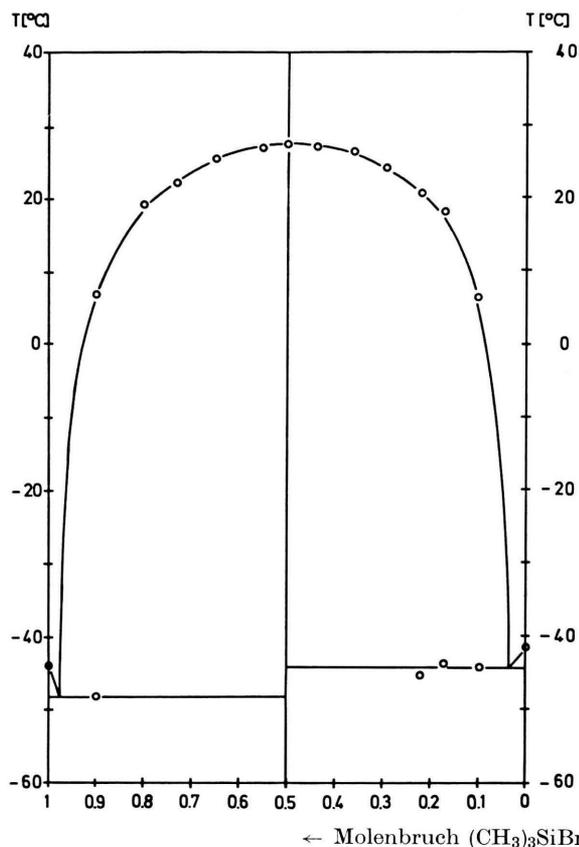


Abb. 4. Schmelzdiagramm des Systems Trimethylbromsilan-Pyridin.

Dazu wurden die Abkühlungskurven von Silan-Pyridin-Gemischen mit wechselnden Molenbruchverhältnissen in einer eigens für diese hydrolyseempfindlichen Systeme entwickelten Apparat [9] aufgenommen, die es erlaubt, in der Reaktionszelle (max. 50 ml) mit konstanter Abkühlungsgeschwindigkeit eine Endtemperatur von $-145\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erzeugen.

Tab. I. Die für die Schmelzdiagramme der Systeme Siliciummethylhalogenid-Pyridin charakteristischen Temperaturen und Molenbrüche.

System	Addukt		Erstarrungspunkt ($^{\circ}\text{C}$)		1. Eutektikum		2. Eutektikum	
	1:1	1:2	1:1	1:2	x_{Si}	T ($^{\circ}\text{C}$)	x_{Si}	T ($^{\circ}$)
CH_3SiCl_3	—	+	—	-20,4	0,05	-42,5	0,89	-78,3
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	—	(+)	—	-60,0	0,76	-87,3	/	/
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	—	—	—	—	0,52	-67,1	/	/
CH_3SiBr_3	—	+	—	15,7	0,02	-44,8	0,89	-31,0
$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$	+	(+)	1,3	-13,7	0,07	-43,1	0,87	-63,9
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	+	—	27,3	—	0,04	-44,1	0,98	-48,4

+ Addukt existiert; (+) instabiles Addukt; — kein Addukt.

Aus den Abkühlungskurven konnten die Schmelzdiagramme der einzelnen Systeme konstruiert werden. Sie sind in den Abbn. 1–6 dargestellt.

Die für die Schmelzdiagramme charakteristischen Größen enthält die Tab. I.

Betrachtet man die Systeme $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$)/Pyridin, so erkennt man die Abhängigkeit der Adduktbildungsfähigkeit vom Halogengehalt der Silankomponente. Während Methyltrichlorsilan und Pyridin ein 1:2-Addukt bilden, ist die entsprechende Verbindung des Dimethyldichlorsilans bereits instabil und für Trimethylchlorsilan nicht mehr nachweisbar.

Dieselbe Abhängigkeit vom Halogensubstitutionsgrad der Silankomponente erhält man für die Systeme $(\text{CH}_3)_n\text{SiBr}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$)/Pyridin.

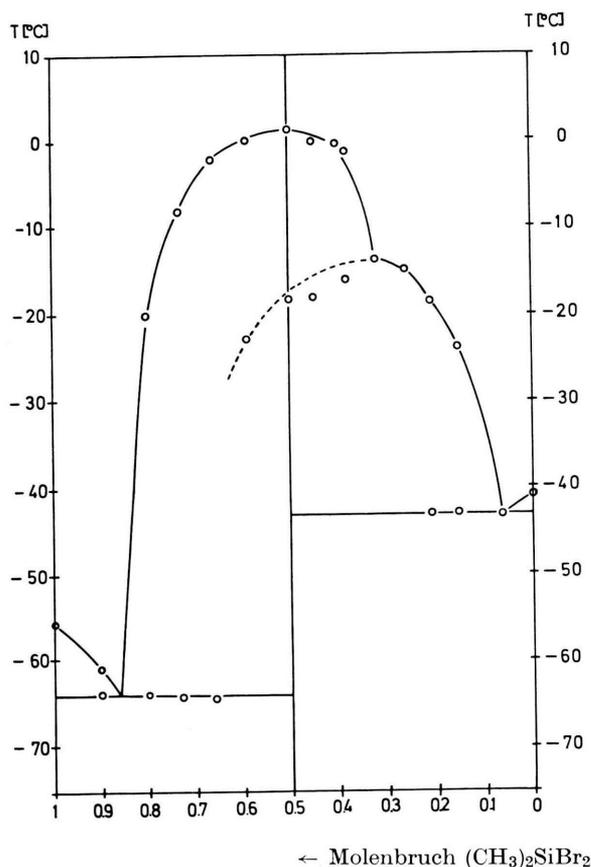


Abb. 5. Schmelzdiagramm des Systems Dimethyldibromsilan-Pyridin.

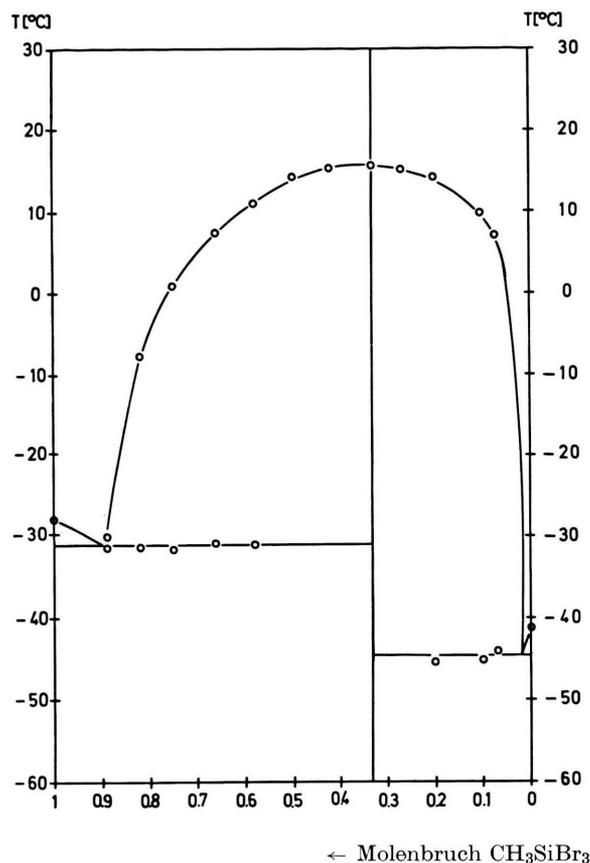


Abb. 6. Schmelzdiagramm des Systems Methyltribromsilan-Pyridin.

Auch hier nimmt die thermische Stabilität der 1:2-Addukte mit geringer werdendem Halogengehalt ab. Überraschend ist das entgegengesetzte Verhalten bei den 1:1-Addukten. Hier steigt die thermische Stabilität mit geringer werdendem Bromgehalt.

Aus der Thermodynamik für Phasengleichgewichte ergeben sich für 1:2- bzw. 1:1-Addukte folgende Gleichungen (9):

$$\ln \frac{27 \cdot x_{\text{Si}} \cdot x_{\text{Py}}^2}{4} = \frac{\Delta H_{\text{Si} \cdot 2 \text{Py}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{S}}} - \frac{1}{T} \right) \quad (1:2\text{-Addukte})$$

$$\ln (4 \cdot x_{\text{Si}} \cdot x_{\text{Py}}) = \frac{\Delta H_{\text{Si} \cdot \text{Py}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{S}}} - \frac{1}{T} \right) \quad (1:1\text{-Addukte})$$

T_S = Temperatur im Dystektikum;
 ΔH = Schmelzenthalpie des Addukts;
 x_{Si} = Molenbruch des Methylhalogensilans;
 x_{Py} = Molenbruch des Pyridins.

Die Schmelzwärmen für die einzelnen Addukte (Tab. II) errechnen sich aus den Steigungen der in den Abb. 7 und 8 dargestellten Geraden.

Tab. II. Schmelzenthalpien für einige Siliciummethylhalogenid-Pyridinaddukte.

Addukte	ΔH_{Add}
$CH_3SiCl_3 \cdot 2 Py$	$4,3 \pm 0,2$ kcal/mol
$CH_3SiBr_3 \cdot 2 Py$	$11,3 \pm 0,3$ kcal/mol
$(CH_3)_2SiBr_2 \cdot Py$	$2,9 \pm 0,3$ kcal/mol
$(CH_3)_3SiBr \cdot Py$	$10,8 \pm 0,8$ kcal/mol

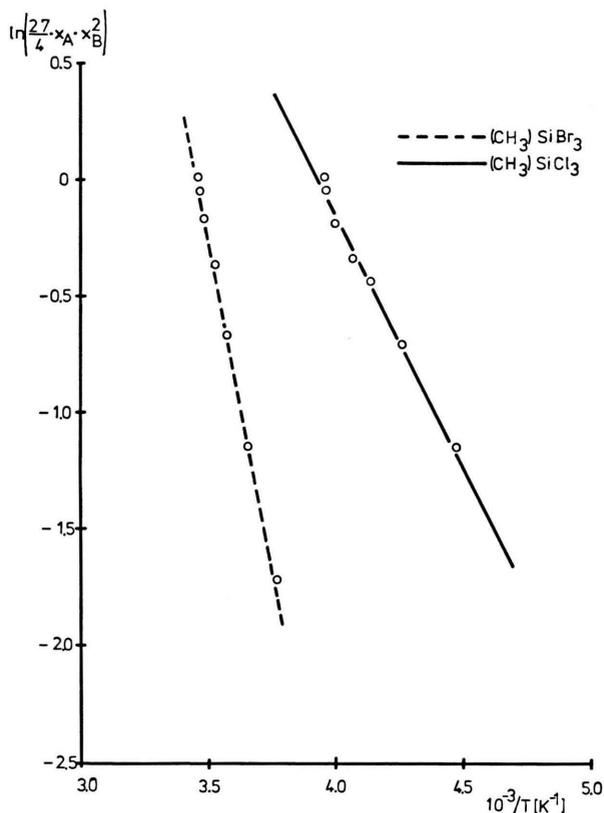


Abb. 7. Diagramm zur Berechnung der molaren Schmelzenthalpien der 1:2-Addukte.

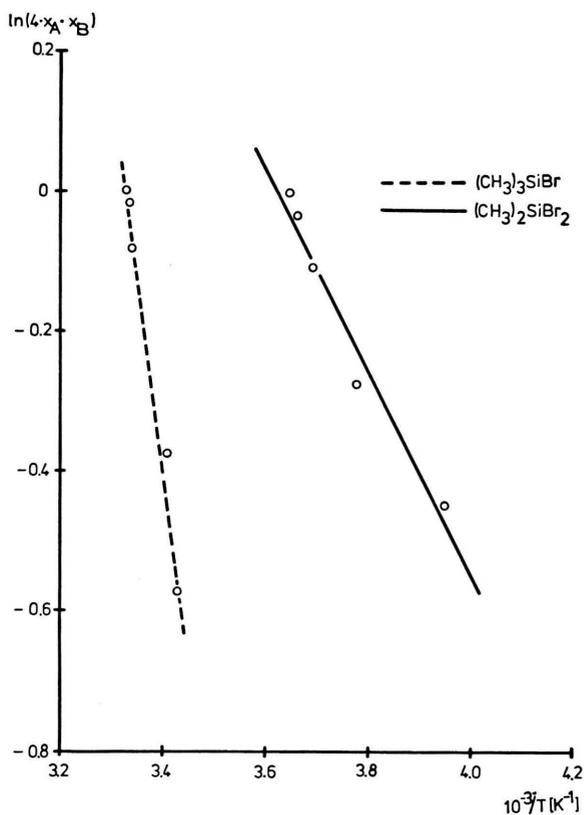


Abb. 8. Diagramm zur Berechnung der molaren Schmelzenthalpien der 1:1-Addukte.

- [1] A. Hardin, J. Chem. Soc. **1887**, 40.
- [2] U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss und K. G. Knauff, Z. Anorg. Chem. **277**, 73 (1954).
- [3] U. Wannagat, K. Hensen und P. Petesch, Monatsh. Chem. **98** (4), 1407 (1967).
- [4] K. Hensen und W. Sarholz, Theor. Chim. Acta **12**, 206 (1968).
- [5] I. R. Beattie, Quart. Rev. (London) **17** (4), 382 (1963).

- [6] J. M. Miller und M. Onyszchuk, Proc. Chem. Soc. **1964**, 290.
- [7] G. Vandrish und M. Onyszchuk, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 3327.
- [8] H. J. Campbell-Ferguson und E. A. V. Ebsworth, J. Chem. Soc. (A) **1966**, 1508.
- [9] R. Busch, Dissertation, Frankfurt 1981.