

Phasendiagramme einiger Methylhalogensilane mit Pyridin und Lutidin

Phase Diagrams of Methylhalogenosilanes with Pyridine and Lutidine

Karl Hensen* und Michael Dräbing

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

Z. Naturforsch. **44b**, 63–66 (1989); eingegangen am 6. Mai/29. August 1988

Phase Diagrams, Addition Compounds, Pyridine, Lutidine, Methylhalogenosilanes

By analyzing the phase diagrams of some trimethylhalogenosilane/pyridine- and methyltrichlorosilane/lutidine-systems the existence of the incongruently melting addition compounds $\text{Me}_3\text{SiF} \cdot (\text{Pyridine})_2$, $\text{Me}_3\text{SiCl} \cdot (\text{Pyridine})_2$, $\text{MeSiCl}_3 \cdot (2.5\text{-Lutidine})_2$, $\text{MeSiCl}_3 \cdot (2.6\text{-Lutidine})_2$, $(\text{MeSiCl}_3)_2 \cdot 3.5\text{-Lutidine}$, and the congruently melting compounds $\text{MeSiCl}_3 \cdot 2.4\text{-Lutidine}$, $\text{MeSiCl}_3 \cdot (3.5\text{-Lutidine})_2$ was proven.

Einleitung

Additionsverbindungen von Halogensilanen mit organischen Stickstoffbasen sind im Rahmen der Lewis-Säure-Base-Theorie seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Durch die Aufnahme von Schmelzdiagrammen der Trimethylchlor- bzw. Trimethylbromsilane mit Pyridin konnte Busch [1] die Existenz solcher Additionsverbindungen bei tiefen Temperaturen nachweisen, wobei über den Kurvenverlauf auf eine zumindest teilweise Dissoziation der Verbindungen im geschmolzenen Zustand geschlossen werden muß. Wie Hensen und Gaede [2, 3] zeigten, ist es darüber hinaus auch möglich, mit Hilfe thermodynamisch begründeter Näherungsansätze Schmelzdiagramme solcher Systeme zu beschreiben und thermodynamische Größen, wie z. B. Schmelzenthalpien, näherungsweise zu berechnen.

Im folgenden soll über die Schmelzdiagramme der Systeme Trimethylfluorsilan bzw. Trimethylchlorsilan mit Pyridin und Methyltrichlorosilan mit 2.4-, 2.5-, 2.6- sowie 3.5-Lutidin berichtet werden. Weiterhin wird eine Apparatur zur Aufnahme dieser Schmelzdiagramme bei niedrigen Temperaturen vorgestellt [4].

Experimenteller Teil

Die Abkühlkurven der Systeme Trimethylfluorsilan/Pyridin, Trimethylchlorsilan/Pyridin bzw. die Aufwärmkurven der Systeme Methyltrichlorosilan mit 2.4-, 2.5-, 2.6- und 3.5-Lutidin wurden mit einem

modifizierten Kryo-Refrigerator (R 20) der Firma Leybold Heraeus [7] aufgenommen und daraus die Phasendiagramme der Abbildungen 2 bis 7 konstruiert. Dieser Refrigerator, bestehend aus einer Kompressoreinheit und einem Kaltkopf (Abb. 1) (1), arbeitet mit einem geschlossenen Heliumkreislauf nach dem Gifford-McMahon-Prinzip, wobei die Kompressoreinheit und der Kaltkopf über flexible Druckleitungen miteinander verbunden sind. Die tiefste er-

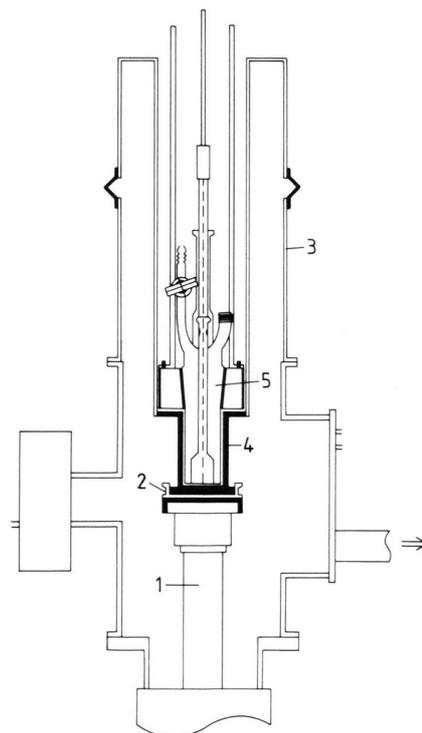


Abb. 1. Kaltkopf mit Vakuummantel und Meßzelle.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl Hensen.

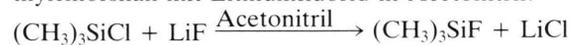
reichbare Temperatur beträgt mit dieser Geräteanordnung etwa 30 K. Zur Isolation dient ein Vakuummantel aus Edelstahl (3), in den eine Probenhalterung aus Kupfer (4) zur Aufnahme der Meßzelle (5) integriert wurde. Bei der Konstruktion der Meßzelle mußte den engen räumlichen Gegebenheiten des Kaltkopfmantels sowie dem Arbeiten mit hydrolyseempfindlichen Substanzen Rechnung getragen werden.

Die Abkühlgeschwindigkeit des Refrigerators ist im Bereich zwischen Raumtemperatur und 100 K nahezu konstant und kann mit der serienmäßig enthaltenen Zusatzheizung variiert werden. Darüber hinaus wurde eine weitere stufenlos regelbare elektrische Heizung (2) in die Apparatur eingebaut, mit deren Hilfe man die Meßzelle auch entgegen der Kälteleistung des Refrigerators aufheizen kann. Dadurch wird neben der definierten Einstellung der Abkühlgeschwindigkeit auch die der Aufwärmgeschwindigkeit möglich.

Mit dieser Geräteanordnung wurden die bei der Aufnahme von Abkühlkurven der Halogensilan-Pyridin-Gemischen beobachteten starken Unterkühlungen [1, 2] auf etwa 1 bis 2 °C vermindert.

Da aus den Schmelzdiagrammen nicht in jedem Fall eindeutig auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden konnte, wurden für die Systeme der Abb. 3 bis 7 Chloridanalysen durchgeführt, bzw. für das System Trimethylfluorsilan/Pyridin ein Protonen-NMR-Spektrum aufgenommen und über das Protonenverhältnis auf die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung geschlossen. Dazu wurden die Komponenten der in Tab. I aufgeführten Substanzen mit den angegebenen Molenbrüchen in einer Analysenapparatur zusammengegeben, mit fl. Stickstoff eingefroren, über die Temperatur des Eutektikums erwärmt und die flüssige Phase abgesaugt. Der verbleibende Feststoff wurde geschmolzen und der Chloridgehalt argentometrisch bestimmt bzw. das NMR-Spektrum aufgenommen (Tab. I).

Die Darstellung des Trimethylfluorsilans erfolgte durch eine Halogenaustauschreaktion von Trimethylchloresilan mit Lithiumfluorid in Acetonitril:



Dazu wurden in einer geschlossenen Apparatur, in der eine Stickstoffatmosphäre mit einem verminderten Druck von ca. 600 Torr aufrechterhalten wurde, 48 ml Trimethylchloresilan zu einer Suspension des doppelten der stöchiometrisch notwendigen Menge Lithiumfluorid (20 g) in 100 ml Acetonitril getropft. Während die Reaktionslösung zwei Stunden unter Rückfluß gekocht wurde, kondensierte das Trimethylfluorsilan (Siedepkt. 17 °C) kontinuierlich aus dem Reaktionskolben in eine auf –60 °C gekühlte

Tab. I. Theoretische (a) und gefundene (b) Analysenwerte für die angegebenen Verbindungen, sowie die Molenbrüche der Silankomponenten in den zur Darstellung der Verbindungen angesetzten Mischungen (c).

	Chloridanalyse [%]		
	a	b	c
$\text{Me}_3\text{SiCl} \cdot (\text{Pyridin})_2$	13,2	12,5	0,39
$\text{MeSiCl}_3 \cdot 2,4\text{-Lutidin}$	41,4	42,1	0,55
$\text{MeSiCl}_3 \cdot (2,5\text{-Lutidin})_2$	29,2	26,6	0,59
$\text{MeSiCl}_3 \cdot (2,6\text{-Lutidin})_2$	29,2	27,6	0,52
$\text{MeSiCl}_3 \cdot (3,5\text{-Lutidin})_2$	29,2	29,0	0,33
$(\text{MeSiCl}_3)_2 \cdot 3,5\text{-Lutidin}$	52,4	52,7	0,73

	Protonenverhältnis		
	a	b	c
$\text{Me}_3\text{SiF} \cdot (\text{Pyridin})_2$	9:10	9,4:10	0,53

Falle. Das in etwa 80-proz. Ausbeute erhaltene Produkt wurde durch Destillation gereinigt.

Die Reinigung der übrigen in dieser Arbeit verwendeten Substanzen erfolgte im Fall der Methylchloresilane durch Destillation über Chinolin sowie der Stickstoffbasen durch Destillation über Calciumhydrid.

Ergebnisse und Diskussion

Anschließend an die Untersuchungen von Hensen und Gaede [2, 3] wurden die Abkühlkurven der Systeme Trimethylfluorsilan und Trimethylchloresilan mit Pyridin [4] bzw. die Aufwärmkurven der Systeme Methyltrichloresilan mit 2,4-, 2,5-, 2,6- und 3,5-Lutidin aufgenommen. Dabei zeigt das in Abb. 3 dargestellte Diagramm des Systems Trimethylchloresilan/Pyridin, über das in der Literatur bereits mehrfach berichtet wurde [1, 5, 6], eindeutig eine inkongruent schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{SiCl} \cdot (\text{Pyridin})_2$. Bei früheren Untersuchungen [1] konnten wir unter Verwendung weit weniger ausgefeilter Methoden diese Verbindungsbildung nicht nachweisen. Aus dem weiteren Verlauf der Gleichgewichtskurve dieses Systems kann die Existenz einer 1:1-Verbindung nicht ausgeschlossen werden, da die Extrapolation des AB_2 -Astes ein Eutektikum bei einem Molenbruch von 0,58, die des Silan-Astes jedoch eines bei $x = 0,64$ erwarten läßt. In diesem Molenbruchbereich unterscheiden sich die Abkühlkurven durch größere Unterkühlungen von denen des AB_2 -Astes. Eine Analyse konnte hier we-

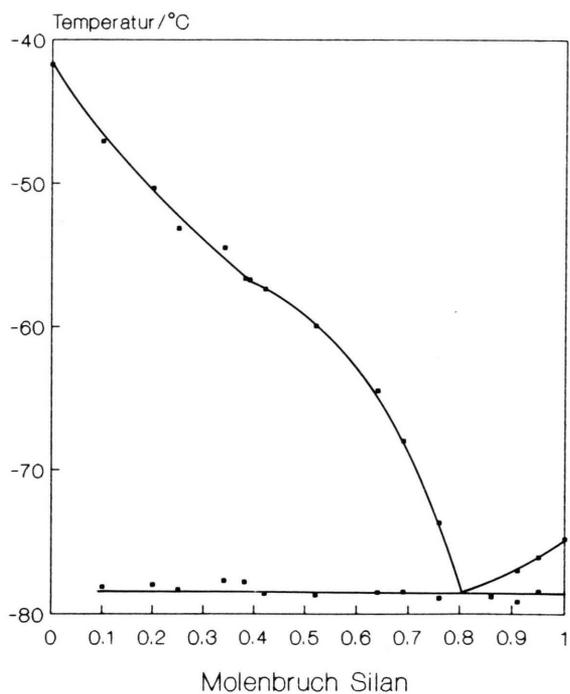


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems Pyridin/Trimethylfluorsilan.

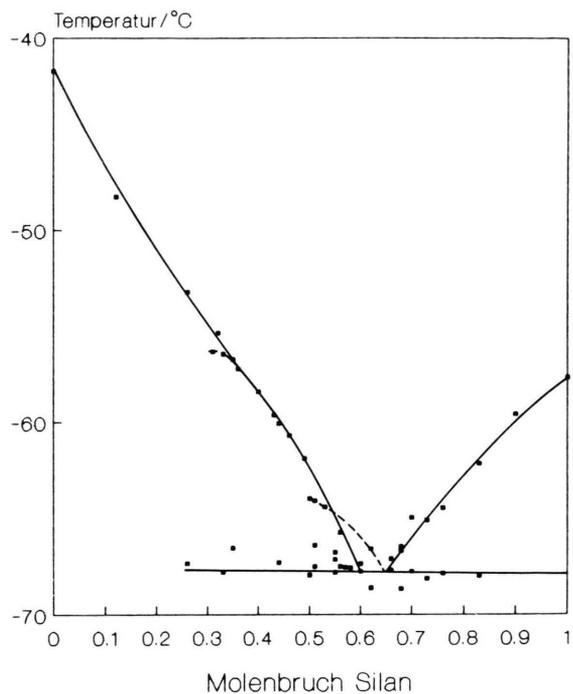


Abb. 4. Phasendiagramm des Systems 2,4-Lutidin/Trimethylfluorsilan.

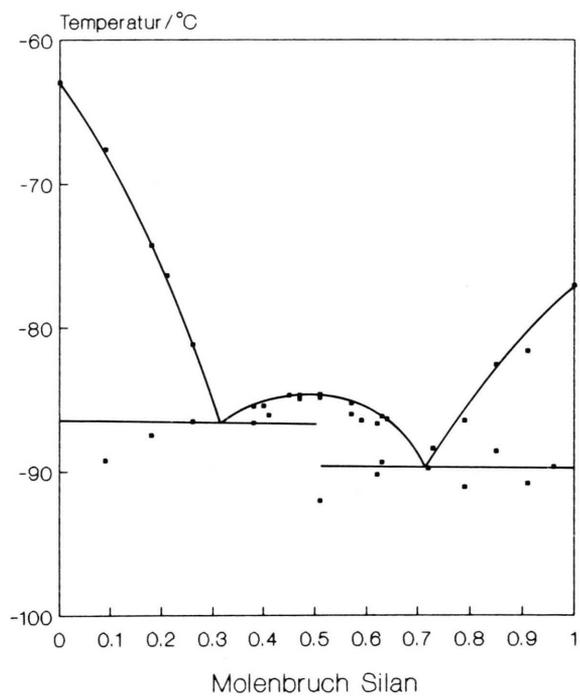


Abb. 3. Phasendiagramm des Systems Pyridin/Trimethylchlorsilan.

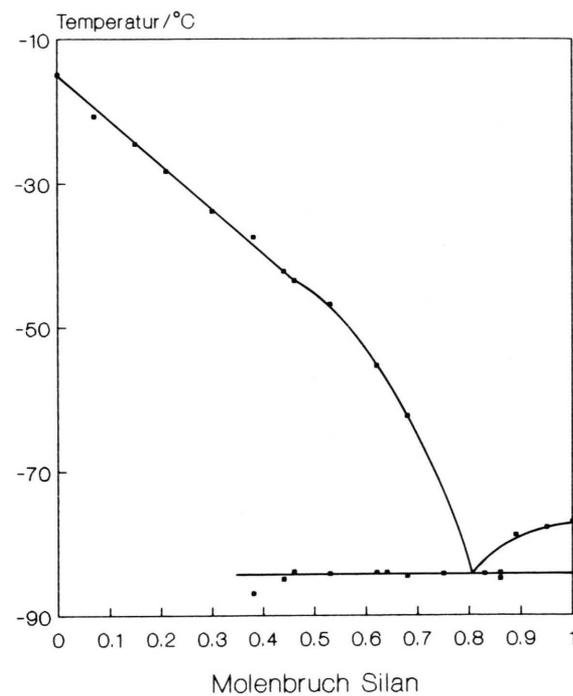


Abb. 5. Phasendiagramm des Systems 2,5-Lutidin/Methyltrichlorsilan.

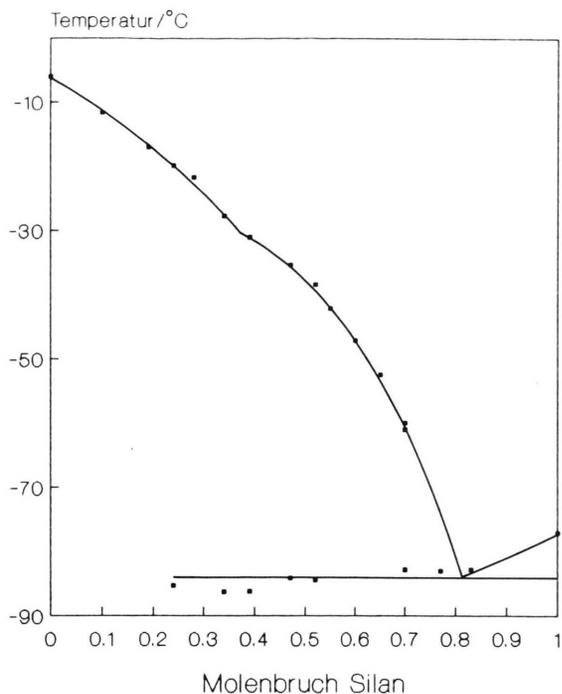


Abb. 6. Phasendiagramm des Systems 2.6-Lutidin/Methyltrichlorsilan.

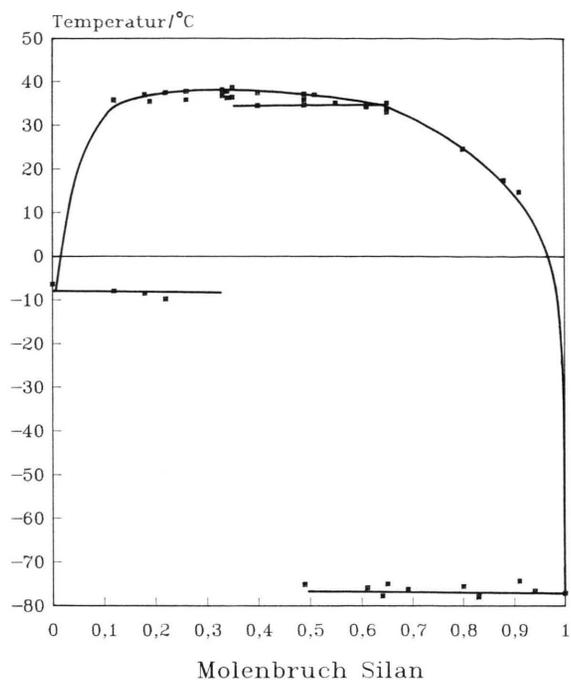


Abb. 7. Phasendiagramm des Systems 3.5-Lutidin/Methyltrichlorsilan.

gen des geringen Temperaturintervalls von 2 °C zwischen Eutektikum und dem möglichen Umwandlungspunkt nicht durchgeführt werden.

Für die Phasendiagramme der Abb. 2, 5 und 6 zeigen die Analysenwerte inkongruent schmelzende 1:2-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{SiF} \cdot (\text{Pyridin})_2$, $\text{MeSiCl}_3 \cdot (2.5\text{-Lutidin})_2$ sowie $\text{MeSiCl}_3 \cdot (2.6\text{-Lutidin})_2$.

Das Phasendiagramm des Systems $\text{MeSiCl}_3 \cdot 2.4\text{-Lutidin}$ (Abb. 4) zeigt eine kongruent schmelzende 1:1-Verbindung mit einem Schmelzpunkt von $-84,6$ °C. Für die mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC 30) der Firma Mettler bestimmte Schmelzenthalpie ergibt sich ein Wert von 17,8 kJ/mol. Bei der Aufnahme der Aufwärmkurven mit der DSC zeigte sich innerhalb des Molenbruchbereichs der 1:1-Verbindung eine Glasumwandlung bei -140 °C. Die Glasumwandlung des reinen 2.4-Luti-

dins wurde bei einer Temperatur von -127 °C ermittelt.

Ein bei Raumtemperatur stabiles, bei 38,1 °C schmelzendes 1:2-Addukt der Zusammensetzung $\text{MeSiCl}_3 \cdot (3.5\text{-Lutidin})_2$ bildet das System Methyltrichlorsilan mit 3.5-Lutidin (Abb. 7). Durch Sublimation bei 28 °C über einen Zeitraum von 2 Tagen konnte dieses 1:2-Addukt in Einkristallen isoliert werden. Mit der Strukturaufklärung dieser Verbindung ist in Kürze zu rechnen. Neben diesem 1:2-Addukt zeigt das Phasendiagramm eine inkongruent schmelzende Verbindung, deren Chloridanalyse einer Zusammensetzung $(\text{MeSiCl}_3)_2 \cdot 3.5\text{-Lutidin}$ entspricht. Von den beiden Verbindungen dieses Systems wurden die Schmelzenthalpien mit der DSC bestimmt. Man erhält für die Schmelzwärme der Verbindung $\text{MeSiCl}_3 \cdot (3.5\text{-Lutidin})_2$ 75,1 kJ/mol und für die Verbindung $(\text{MeSiCl}_3)_2 \cdot 3.5\text{-Lutidin}$ 46,4 kJ/mol.

- [1] K. Hensen und R. Busch, Z. Naturforsch. **37b**, 1174 (1982).
- [2] J. Gaede, Dissertation Universität Frankfurt am Main (1985).
- [3] K. Hensen und J. Gaede, Z. Naturforsch. **42a**, 341 (1987).
- [4] M. Dräbing, Diplomarbeit Universität Frankfurt am Main (1986).

- [5] H. J. Campbell-Ferguson und E. A. Ebsworth, J. Chem. Soc. A **1966**, 1508.
- [6] D. P. Graddon und B. A. Rana, J. Organomet. Chem. **140**, 21 (1977).
- [7] Leybold Heraeus, Gebrauchsanweisung Kryo-Refrigerator GA 770/2.