

Mikrowellenassistierte Synthese von Organosilanen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich
Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann - Wolfgang – Goethe Universität
in Frankfurt am Main

von
Martin Bleuel
aus Fulda

Frankfurt 2007
(D 30)

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
Kapitel 1: Einleitung	
1.1 Einleitung	8
1.2 Das Element Silicium	9
Kapitel 2: Aufgabenstellung	
2.1 Aufgabenstellung	15
Kapitel 3: Die Mikrowelle	
3.1 Mikrowellentechnik	17
3.2 Materialverhalten unter Mikrowellenbedingungen	18
3.3 Der spezielle Mikrowelleneffekt	26
3.4 Die verschiedenen Mikrowellengerätetypen	28
3.5 Die modifizierte Mikrowellenapparatur	30
Kapitel 4: Synthese von Organosiliciumverbindungen in flüssiger Phase	
4.1 Einführung	32
4.2 Die Synthese von Organo – Silicium substituierten Silatranen	33
4.3 Synthese von silatrananalogen Verbindungen	36
4.4 Mikrowellenassistierte Reaktionen mit SiO ₂	37
4.5 Zusammenfassung	41
Kapitel 5: Synthese von Organochlorsilanen in Gas – Feststoff Reaktionen	
5.1 Das Müller – Rochow Verfahren	43
5.2 Spezielle Silansynthesen	50
5.3 Mögliche Reaktionswege zur Produktbildung im Müller – Rochow Verfahren	52
5.4 Der Mikrowellenreaktor für Silicium – Gas Reaktionen	60

	Seite	
5.5	Reaktionen von Silicium mit Chlorgas	68
5.6	Reaktionen von Silicium mit Chlorwasserstoffgas	72
5.7	Reaktionen von Silicium mit Methylchlorid	84
5.8	Reaktionen verschiedener Siliciumarten mit Methylchlorid unter Argonverdünnung	93
5.9	Mikrowellenassistierte Reaktionen von Silicium mit Gasgemischen	98
5.10	Reaktion von Ferrosilicium mit Methylchlorid/ Methanol Mischungen unter Mikrowelleneintrag	105
5.11	Fazit	108

Kapitel 6: Experimenteller Teil

6.1	Allgemeine synthetische Arbeitsmethoden	111
6.2	Charakterisierung der Substanzen	111
6.3	Synthese der Silatrane und der silatrananlogen Verbindungen	112
6.4	Synthesen von Siliciumverbindungen aus metallischem Silicium und gasförmigen Reaktanden	120
6.4.1	Reaktion von Silicium mit Chlor	120
6.4.2	Reaktionen von Silicium mit HCl	121
6.4.3	Reaktionen von Silicium mit HCl unter Argonverdünnung	135
6.4.4	Reaktionen von Silicium mit Methylchlorid	147
6.4.5	Reaktionen von Silicium mit Methylchlorid unter Argonverdünnung	158
6.4.6	Reaktionen von Silicium mit Gasgemischen	168
6.4.7	Reaktion von Silicium mit MeCl/MeOH – Gemisch	178

Kapitel 7: Zusammenfassung und Ausblick

7.1	Zusammenfassung und Ausblick	179
-----	------------------------------	-----

Abbildungsverzeichnis:

		Kapitel	Seite
Abbildung 1:	Inversion der Bindungspolarität	1	10
Abbildung 2:	Struktur des Arduengo – Carbens und des Silicium- Analogen	1	11
Abbildung 3:	Silatran und Silocen als Beispiel für hohe Koordinationszahlen an Silicium	1	14
Abbildung 4:	Schematische Darstellung der resultierenden Richtungsorientierung von Wassermolekülen beim Anlegen eines elektrischen Feldes	3	20
Abbildung 5:	Verhalten von Strahlung an Körpern	3	22
Abbildung 6:	Schema zur allgemeinen Synthese von Silatranen	4	34
Abbildung 7:	Reaktion von SiO ₂ mit Katechol und einer starken Base	4	38
Abbildung 8:	Umsetzung von Spirosilanen zu penta - koordinierten Verbindungen	4	39
Abbildung 9:	Fließschema einer Anlage zur Silikonherstellung	5	46
Abbildung 10:	Schema zur Herstellung verschiedener organo - funktioneller Silane	5	51
Abbildung 11:	Struktur der Arduengo – Carbene und des Silicium – Analogen	5	53
Abbildung 12:	Grenzstrukturen stabilisierter Silylene	5	53
Abbildung 13:	typische Reaktionen von Silylenen	5	53
Abbildung 14:	alternative Insertion von Silylen in eine C-Cl oder Si-Cl Bindung	5	55
Abbildung 15:	Reaktionswege für Donor - stabilisiertes und nichtstabilisiertes Silylen	5	57
Abbildung 16:	Übersicht über den vermuteten Reaktionsverlauf des Müller – Rochow Verfahrens	5	58
Abbildung 17:	Übersicht über mögliche Reaktionswege zur Bildung von Methylchlorsilanen	5	59
Abbildung 19:	Reaktionsweg zur Bildung von SiCl ₄	5	71

Abbildung 20:	postulierter Reaktionsverlauf zur Bildung von HSiCl_3	5	73
Abbildung 21:	Gaschromatogramm der Reaktion von Silicium mit HCl in der Mikrowelle	5	75
Abbildung 22:	Reaktionsweg zur Bildung von HSiCl_3	5	76
Abbildung 23:	Gaschromatogramm der Produkte der Reaktion von Silicium mit Chlor im monomode Mikrowellenprototyp	5	78
Abbildung 24:	Diagramm der Anteile HSiCl_3 und SiCl_4 bei steigender Temperatur im Röhrenofen	5	80
Abbildung 25:	Diagramm der Anteile HSiCl_3 und SiCl_4 bei steigender Temperatur im Röhrenofen unter Argonverdünnung	5	82
Abbildung 26:	Produktverteilung in einer Reaktion von Silicium mit MeCl	5	84
Abbildung 27:	Gaschromatogramm der Produkte der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid	5	85
Abbildung 28:	Übersicht über die Produktbildung in der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid	5	87
Abbildung 29:	Reaktionsweg zur Bildung von Disilanen durch Insertion von Siliciumatomen in die Si-C -Bindung korrespondierender Silylene	5	87
Abbildung 30:	plausibler Reaktionsweg zur Bildung von Disilanen durch Dimerisierung von Silylenen und nachfolgender Addition von Methylchlorid	5	88
Abbildung 31:	Diagramm der Produktbildung einer Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einer neuen Panasonic – Mikrowelle	5	88
Abbildung 32:	Gaschromatogramm einer Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem neuen Panasonic Haushaltsmikrowellenreaktor	5	90
Abbildung 33:	Diagramm der Anteile verschiedener Produkte aus der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid bei steigender Temperatur im Röhrenofen	5	91

Abbildung 34:	Diagramm der Produktverteilung in der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid unter zunehmender Argonverdünnung	5	94
Abbildung 35:	GC-MS Analyse einer typischen Produktverteilung aus der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid unter Argonverdünnung (Verdünnungsverhältnis 1:1)	5	95
Abbildung 36:	Diagramm der Produktverteilung in der Reaktion von Ferrosilicium mit Methylchlorid unter zunehmender Argonverdünnung	5	96
Abbildung 37:	GC/MS Analyse einer typischen Produktverteilung aus der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid unter Argonverdünnung (Verdünnungsverhältnis 1:1)	5	97
Abbildung 38:	Beispiele für nucleophile Substitutionsreaktionen an Chlorsilanen	5	98
Abbildung 39:	Übersicht zu Hydrosilylierungsreaktionen, den Reaktionspartnern und den Produkten	5	99
Abbildung 40:	Produktverteilung der Reaktion von Silicium mit MeCl/HCl im Direkten Prozess	5	100
Abbildung 41:	Produktverteilung der Reaktion von Ferrosilicium mit einem MeCl/HCl Gasgemisch im Verhältnis 1:1	5	101
Abbildung 42:	Reaktionswege zur Bildung von Dimethyldichlorsilan und von Methylchlorosilan	5	102
Abbildung 43:	Produktverteilung der Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/HCl Gasgemisch im Verhältnis 1:3	5	102
Abbildung 44:	Chromatogramm einer Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/HCl Gasgemisch im Verhältnis 1:3	5	103
Abbildung 45:	Diagramm der Produktverteilung einer Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/Cl ₂ Gasmischungen mit zunehmenden Chloranteilen	5	104
Abbildung 46:	Gaschromatogramm der Umsetzung von Silicium mit MeCl/MeOH Gasgemisch im Argonstrom	5	106
Abbildung 47:	Disiloxanbildung in der Umsetzung von Silicium mit MeCl/MeOH Gasgemisch im Argonstrom	5	107

Tabellenverzeichnis:

	Kapitel	Seite
Tabelle 1: Dissipationsfaktoren für einige Materialien	3	23
Tabelle 2: Siedepunkte von Lösungsmitteln unter klassischen und unter Mikrowellenbedingungen	3	27
Tabelle 3: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Methyl- und Phenylsilatranen	4	35
Tabelle 4: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Silocanen	4	36
Tabelle 5: Siedepunkte von verschiedenen Diolen	4	40
Tabelle 6: Produktzusammensetzung im Müller – Rochow Verfahren	5	48
Tabelle 7: Siedepunkte von Methylchlorsilanen	5	48
Tabelle 8: Übersicht über Versuchsergebnisse der Reaktion von Silicium mit HCl mit dem monomode Mikrowellenprototyp	5	79
Tabelle 9: Anteile HSiCl_3 und SiCl_4 bei steigender Temperatur im Röhrenofen	5	80
Tabelle 10: Anteile HSiCl_3 und SiCl_4 bei steigender Temperatur im Röhrenofen unter Argonverdünnung	5	82
Tabelle 11: Übersicht über Versuchsergebnisse mit dem monomode Mikrowellenprototyp in der Reaktion von Silicium mit HCl unter Argonverdünnung	5	83
Tabelle 12: Übersicht über die Produktverteilung der Reaktion von Silicium mit MeCl im Röhrenofen bei steigender Temperatur	5	91
Tabelle 13: Übersicht über die Produktverteilung der Reaktion von Silicium mit MeCl unter zunehmender Argonverdünnung	5	94
Tabelle 14: Übersicht über die Produktverteilung der Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl unter zunehmender Argonverdünnung	5	96
Tabelle 15: Übersicht über die Produktverteilung der Reaktion von Silicium mit MeCl/ Cl_2 mit zunehmenden Chloranteilen	5	104

Bildverzeichnis:

		Kapitel	Seite
Bild 1:	Elektromagnetisches Spektrum	3	18
Bild 2:	Schematische Darstellung eines Magnetrons	3	22
Bild 3:	inverse Temperaturgradienten beim Erhitzen in der Mikrowelle und im Ölbad	3	24
Bild 4:	Wärmeeintrag durch Mikrowellen und durch Konvektion	3	24
Bild 5:	Die modifizierte Mikrowellenapparatur	3	30
Bild 6:	Aufbau der Mikrowellenapparatur für Silicium/ Gas – Reaktionen	5	61
Bild 7:	Innenraum der modifizierten Mikrowelle für Silicium/ Gas – Reaktionen	5	62
Bild 8:	glühendes Silicium zu Beginn der Mikrowellen-einstrahlung	5	65
Bild 9:	Plasmaentladung während einer Reaktion	5	66
Bild 10:	Prototyp einer monomode Mikrowelle	5	77

1.1 Einleitung

Energie ist ein Thema, das die Menschheit schon seit Jahrtausenden beschäftigt und das auch in der heutigen Zeit - mit Blick auf die Zukunft - eine immer wichtigere Rolle spielt.

Mit der Beherrschung des Feuers vollzogen unsere Urahnen den wichtigsten einer ganzen Reihe von Evolutionsschritten, die dann in der jüngeren Vergangenheit bis hin zu der Entwicklung von Computern führte. Eng verbunden ist der Begriff der Energie auch mit chemischen Reaktionen. Aktivierungsenergie, endotherme und exotherme Reaktion, Bildungsenthalpie, Bindungsenergie und Energiehyperflächen sind Begriffe, die sich mit dem Ablauf von Reaktionen befassen und deren Verlauf beschreiben.

Die im Mittelalter sich entwickelnde Alchemie setzte Wärme und Flammen ein, um das gewünschte Gold herzustellen. Wenn dies auch nie gelang – und wie man heute weiß auch nie gelingen konnte – sind mit Hilfe dieser einfachen Mittel viele auch heute noch bedeutsame Entdeckungen gelungen.

Der Einsatz von elektrischer Energie erweiterte den Arbeitsbereich des Chemikers und definierte neue Grenzen des Erreichbaren. Die Etablierung von photochemischen Reaktionen erweiterte dann nochmals das Repertoire.

Der Einsatz von Wärme, Strom und Licht wird unter dem Begriff der klassischen Reaktionsführung zusammengefasst.

Alternativ dazu entwickelte sich in den letzten Jahren das Gebiet der nichtklassischen Bedingungen, das neben Mikrowellenreaktionen auch noch Ultraschall, Laser und Reibung umfasst. Der Einsatz dieser Energieträger ist in der Natur ohne Vorbild und führt daher auch zu teilweise neuen Ergebnissen.

Für die Menschheit ist das Thema Energie in den letzten Jahren immer wichtiger geworden, die Energieumsetzung hat sich dabei vervielfacht. Dabei resultiert die Energieversorgung im wesentlichen aus dem Verbrauch von nicht erneuerbaren, fossilen Energieträgern. Die aus dieser Tatsache in Zukunft entstehenden Probleme können heute nur erahnt werden. Neben der Anwendung in der Informationstechnologie bietet das Element Silicium in Form von Solarzellen durch direkte Umwandlung von Sonnenlicht in Elektrizität schon heute einen Ausweg. In Zukunft wird das jetzt schon vorhandene Interesse an diesem Element und seine Anwendungen weiter an Intensität zunehmen. Nach dem Zeitalter des Kohlenstoffs als Basis für die Entwicklung der Gesellschaft beginnt die Ära des Siliciums.

1.2 Das Element Silicium

Das Element Silicium ist im Periodensystem der Elemente der vierten Hauptgruppe zugeordnet. In keiner anderen Gruppe des Systems ist dabei die Verschiedenheit ihrer Mitglieder so ausgeprägt wie in dieser.

Seinen Namen verdankt es zum einen dem lateinischen *Silex* (= Kieselstein) und zum anderen dem englischen *Silicon*, das aus der engen Beziehung zu *Boron* und *Carbon* herrührt.

Es ist nach dem Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste und mit 25,8% Anteil häufiger als alle anderen Elemente zusammen genommen¹. Obwohl es wesentlich häufiger vorkommt als Kohlenstoff (0,087%), spielt es in der belebten Welt der Biomoleküle keine wesentliche Rolle. Es wird fast nur als SiO_2 in Verbindung mit Sauerstoff angetroffen. Neben den verschiedenen Silikaten mit Calcium-, Magnesium- oder Eisenanteilen trägt Siliciumdioxid in den Variationen Sand, Quarz oder Kieselstein wesentlich zum Aufbau der Erdkruste bei. Diese Moleküle sind sehr hart (Quarz: Mohs-Härte 7), säurefest und bilden in Laugen lösliche Silikate. Silicium besitzt einen Schmelzpunkt von 1410°C und einen Siedepunkt von 2477°C . Seine Dichte beträgt $2,34\text{g/cm}^3$ und seine Masse $28,0855\text{g/mol}$. Es gibt drei natürliche Siliciumisotope, das ^{28}Si (Anteil 92,23 %), das ^{29}Si (4,67%) und das ^{30}Si (3,10%)².

Während Sand und Tonminerale schon seit alters her zu Kulturgegenständen verarbeitet wurden, gelang dem Chemiker J.J. Berzelius die Entdeckung und Isolierung des Siliciums als Element erst im Jahre 1824 durch Reduktion von SiO_2 mit Kohlenstoff. Er konnte so eine amorphe Form des Elements darstellen. Mittlerweile wird neben der braunen, amorphen, ungeordneten auch eine graue, kristalline, metallische Struktur mit Diamantgitter als allotrope Form hergestellt. Die Umwandlung in einen monoklinen Einkristall gelingt heute in großtechnischem Maßstab mittels des Czochralski-Verfahrens³.

Alle erwähnten Siliciumverbindungen enthalten als typisches Strukturelement ein Tetraeder, wobei Silicium immer mit vier anderen Atomen verbunden ist. Die beim Kohlenstoff auftretenden Formen Graphit und Fullerene entsprechenden Analoga sind unbekannt.

¹ Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der anorg. Chemie, de Gruyter, Berlin 1985*

² Atkins, *Lehrbuch der physik. Chemie, VCH Weinheim 1995*

³ D. Meschede, Gehrtsen Physik, *Springer Verlag Berlin, 2002*

Die Chemie der vierten Hauptgruppe, die aus den Elementen Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn) und Blei (Pb) gebildet wird, ist zum einen geprägt durch die Stellung der Elemente in der Mitte des PSE. Zum anderen unterscheiden sich die fünf Elemente deutlich in ihrem Reaktionsverhalten, im Aufbau ihrer Verbindungen und in ihrem metallischen Charakter.

Alle Elemente der vierten Hauptgruppe, auch Tetrele genannt, bilden bevorzugt kovalente Bindungen aus. Besonders erwähnenswert ist die Inversion der Bindungspolarität von Element – Wasserstoff Bindungen beim Übergang vom Kohlenstoff (EN = 2,55) zum Silicium (EN = 1,9), (Wasserstoff (EN = 2,1)), weshalb Siliciumwasserstoffverbindungen eine gänzlich andere Reaktivität als Kohlenwasserstoffe aufweisen.



Abb. 1 Inversion der Bindungspolarität

In allen in der Natur vorkommenden und der überwiegenden Zahl der synthetisch hergestellten Verbindungen bildet Silicium vier Einfachbindungen aus. Diese lange Jahre als gültig angesehene Doppelbindungsregel, wonach Silicium als Element der dritten Periode keine Mehrfachbindungen ausbildet, muss mittlerweile jedoch als überholt angesehen werden,^{4,5} da inzwischen eine Vielzahl synthetisch hergestellter Verbindungen mit Si – Si Doppelbindung und sogar einige mit Si – Si Dreifachbindung bekannt sind. Silicium tritt in der Regel vierwertig auf. Dabei erstreckt sich die Spanne an Bindungspartnern in nieder- und höherkoordinierten Verbindungen zwischen einem und zehn.^{6,7}

Verbindungen des Siliciums in der Koordinationszahl 1 sind unter den Bedingungen unserer Welt nicht existent. Das dem CO analoge SiO unterliegt schon bei wenigen Kelvin der Polymerisation zu (SiO)₂, (SiO)₃ und höher aggregierten Spezies. Erst oberhalb von 1500 K ist dann wieder monomeres SiO zu beobachten. Unter den Bedingungen des interstellaren Weltraums sind jedoch einige Siliciumverbindungen mit nur einem Bindungspartner nachgewiesen worden. Es sind dies Si-C, Si-O, Si-N, Si-S, SiCN, Si-NC und SiC₂.⁸

⁴ M. Driess, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 27, 141

⁵ P. Jutzi, *Chemie in unserer Zeit*, **1981**, 15, 149

⁶ H. Bürger, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 12, 519

⁷ C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem Rev* **1993**, 93, 1371

⁸ A. Barcia, J. Alcolea, V. Bujarrabal, *Astron. Astrophys.*, **1989**, 215, L9

D. Buhl, L.E. Snyder, F.J. Loras, D.R. Johnson, *Astrophys. J. Lett.* **1974**, 192, L97

L.E. Snyder, D.F. Dickinson, L.W. Brown, D. Balil, *Astrophys. J.*, **1978**, 224 512

Verbindungen des Siliciums in der Koordinationsstufe 2 sind hingegen häufiger anzutreffen. Neben den metastabilen Silylenen, wie SiH_2 , SiMe_2 , SiCl_2 ,⁹ usw., die sich, ebenso wie die oben erwähnten Verbindungen der Koordinationszahl 1, nur unter besonderen Druck- und Temperaturverhältnissen direkt beobachten lassen, gibt es auch thermodynamisch stabile Verbindungen. Dies war für lange Zeit als unmöglich angesehen worden. Analog dem Arduengo Carben¹⁰ aus dem Bereich der Kohlenstoffchemie konnte R. West das erste stabile Silylen herstellen^{11,12}. Von E. Wiberg und Sekiguchi stammen die Beschreibungen von Si-Si Dreifachbindungen, den Disilinen¹³.

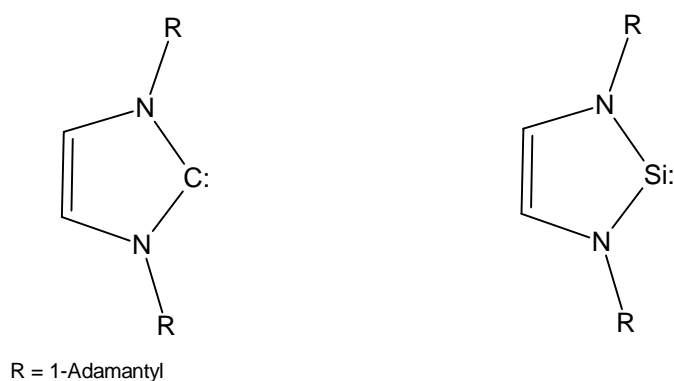


Abb 2: Struktur des Arduengo Carbens und des Silicium –Analogen

Die Verbindungen des Siliciums, in denen das Element von drei Bindungspartnern umgeben ist, lassen sich in zwei große Gruppen unterteilen. Zum einen gelingt es, die resultierenden Verbindungen entweder durch kinetische Hemmung mit Hilfe von sehr großen und sperrigen Substituenten oder durch Einbinden in ein aromatisches System zu stabilisieren. Dies geschieht beispielsweise im Silabenzol¹⁴. Zum anderen existieren hochreaktive Silylradikale¹⁵ und Silicium – Kationen. Lange Zeit waren diese Verbindungen unbekannt und wurden nur als Zwischenstufen in Reaktionen nachgewiesen bzw. diskutiert.

Eine Doppelbindung von Silicium zu anderen Atomen war Anfangs nur dann möglich, wenn diese ebenso wie das Silicium selbst abschirmende und stabilisierende Substituenten trugen.

⁹ Dissertation Jens Elsner, Uni Frankfurt, 2004

¹⁰ A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Diaz, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5330

¹¹ M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691

¹² R. West, D. F. Moser, M. Haaf, T. A. Schwedake, I. Cenjeu, in: *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials Vol V (Eds. N. Auner und J. Weis) VCH Weinheim* **2003**, 19

¹³ N. Wiberg, in: *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials Vol V (Eds. N. Auner und J. Weis) VCH Weinheim* **2003**, 101

¹⁴ K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11336

¹⁵ A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9565

So lassen sich Verbindungen mit Doppelbindungen zu Kohlenstoff (Silene)¹⁶, Silicium (Disilene)¹⁷, Stickstoff (Silaimine)¹⁸ und Phosphor (Silaphosphine)¹⁹ herstellen.

Mittlerweile ist auch die Synthese von Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen Silicium und einem Chalkogen (= O, Se, Te) bekannt. Für die schwereren Elemente Selen und Tellur ist die Darstellung unter Verwendung von großen, raumerfüllenden Substituenten am Silicium (Tbt und Tip) als kinetisch stabilisierte Verbindungen erfolgreich durchgeführt worden.^{20,21} Die Synthese des analogen Silanons (R₂Si=O) ist bislang nicht bekannt. Die Herstellung und Untersuchung dieses Moleküls ist bisher nur in einer Tieftemperaturmatrix möglich²².

Für die Elemente der vierten Hauptgruppe, Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn und Blei ist die am meisten verbreitete Koordinationszahl vier. Für das Silicium gilt, wie weiter oben erwähnt, dass alle in der Natur vorkommenden Siliciumverbindungen diese Koordination aufweisen. Dies trifft auf SiO₂, Silikate, Silane, Silicium - Halogen und Silicium – Organyl sowie Silicium – Halogen/Organyl und weitere Verbindungen zu.

Während der Kohlenstoff als Element der zweiten Periode aufgrund seiner geringen Größe mit dieser Vierbindigkeit auskommen muss, können die schwereren Tetrele diese Zahl deutlich übertreffen. Als Element der dritten Periode kann das Silicium die Oktettregel überschreiten und stabile Verbindungen mit höherer Koordinationszahl bilden. Die Koordinationszahl erweitert sich häufig zu Penta- und Hexakoordination²³. Darüber hinaus wurden auch schon Komplexe mit hepta²⁴- und octakoordinierten²⁵ Siliciumatomen beschrieben.

Verbindungen mit einer höheren Koordination als vier bilden sich am Silicium immer dann aus, wenn das Zentralatom von elektronenziehenden und kleinen Substituenten (-F, -Cl, -CF₃, -NCS) umgeben ist, die seine Lewis-Acidität erhöhen. Durch eine intramolekulare Koordination eines geeigneten Donoratoms stabilisiert sich dann das Molekül. Es bilden sich Strukturen mit fünf oder sechs Bindungspartnern aus. Einerseits können höherkoordinierte

¹⁶ A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Comm* **1981**, 191

¹⁷ R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, **1981**, 214, 1314

¹⁸ I. Henne, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 159

¹⁹ M. Dries, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 102

²⁰ H. Suzuki, N. Toshkito, S. Nagase, R. Ogazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11096

²¹ N. Tokitoh, R. Okazaki, *the 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai, Japan, 1999*, Abstract 4A-23

²² C. A. Arrington, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6176

²³ C. Chuit, J. P. C. Corru, C. Reye, J. C. Young, *Chem Rev* **1993**, 93, 1371

²⁴ N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 25; N. Kano, N. Nakawaga, T. Kawashima, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3558 – 3560; J. Kobayashi, K. Ishida, T. Kawashima, *Silicon Chem*, **2002**, 1, 351 - 354

²⁵ F. Carre, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1097

Siliciumverbindungen als Modellverbindungen für instabile Intermediate wie Übergangszustände bei S_{N2} -Reaktionen der nukleophilen Substitution angesehen werden. Besonders gut eignen sich dafür Silatrane, die wegen ihrer leichten Zugänglichkeit, ihres einfachen Aufbaus und aufgrund der möglichen feinen Abstufung der Atomabstände, den Verlauf einer solchen Substitution ideal beschreiben können²⁶. Andererseits gibt es Perspektiven, Siliciumkomplexe mit höherkoordiniertem Silicium für präparative Zwecke oder für spezielle Anwendungen zu nutzen. So werden sie als Organylierungsreagenzien in der organischen Synthese vorgeschlagen²⁷, als Speichermedium für optische Datenträger genutzt²⁸ sowie ihr Potential als Anti Tumor Medikamente untersucht²⁹. Als zusätzliche Donoratome werden gerne Stickstoff, Sauerstoff und Fluor herangezogen. So reagiert beispielsweise SiF_4 mit Fluorid zu Hexafluorosilikat $[SiF_6]^{2-}$, in dem das Silicium oktaedrisch von 6 Fluoroliganden umgeben ist.

Der Einsatz von Chelatliganden ist günstig, um höhere Koordinationszahlen am Siliciumatom zu erzielen. Beispiele für solche Chelatliganden sind Acetylaceton³⁰, Brenzkatechin³¹, 8-Hydroxychinolin³², Carbonsäurehydrazide³³, 2-Dimethylaminomethylphenyl³⁴, Porphyrine³⁵, und Phtalocyanine³⁶. Seine bislang höchste Koordination erreicht das Silicium mit einer Koordinationszahl von 10 in einem Sandwichkomplex mit Pentamethylcyclopentadien – substituenten (Cp^*)³⁷.

²⁶ Diplomarbeit M. Bleuel, Frankfurt, 1999

²⁷ W. M. Seganish, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1137 – 1143; S. E. Denmark, R. F. Sweis, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 835 – 846; S. E. Denmark, N. Amishiro, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6997 – 7000; C. Wolf, R. Lerebours, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1147 - 1150

²⁸ N. Ito, I. Nishizawa, T. Oguchi, M. Nakatsuka, T. Enomoto, *Jpn Kokai Tokkyo Koho* **1989**, **7.JP 01108264 A2 19890425, JP 87-262595 19871020**

²⁹ M.E. Kenney, Y. S. Li, H. Wu, *34th Organosilicon Symposium* (White Plains, New York, USA, **2001**) Lecture A-7; M. E. Kenney, G. Cheng, X. Peng, G. Hao, V. O. Kennedy, *XIII International Symposium on Organosilicon Chemistry and 35th Organosilicon Symposium* (Guanajuato, Mexico, **2002**) Lecture A-27; K. Kalka, N. Ahmad, T. Criswell, D. Boothman, H. Mukthar, *Cancer Res.* **2000**, *60*, 5984 – 5987; C. M. Whitacre, D. K. Feyes, T. Satoh, J. Grossmann, J. W. Mulvihill, H. Mukthar, N. L. Oleinik, *Clin. Cancer Res.* **2000**, *6*, 2021 - 2027

³⁰ O. Seiler, R. Bertermann, N. Buggisch, C. Burschka, M. Penka, D. Tebbe, R. Tacke, *Z.Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1403 - 1411

³¹ A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Chem.* **1931**, *196*. 160 - 176

³² G. Klebe, D. Tranqui, *Acta Cryst, Sect. C* **1984**, *40*, 476 - 479

³³ D. Kost, B. Gostevskii, N. Kocher, D. Stalke, I. Kalikhman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1053 – 1056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1023 - 126

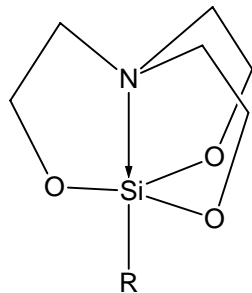
³⁴ F.Carre, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1097

³⁵ K. M. Kane, F. R. Lemke, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1354 - 1359

³⁶ E. Ciliberto, K. A. Doris, W. J. Pietro, G. M. Reisner, D. E. Ellis, I. Fragala, F. H. Herbstein, M. A. Ratner, T. J Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7748 - 7761

³⁷ P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163

KZ = 5, Silatran



mit R = F, Cl, Me, Ph, und andere

KZ = 10, Silicocen

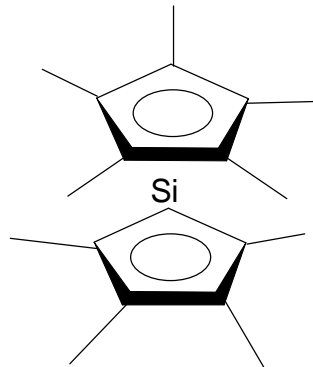


Abb. 3: Silatrane und Silicocen als Beispiele für hohe Koordinationszahlen am Silicium

Auch in ihrem metallischen Charakter gibt es erhebliche Unterschiede zwischen den Elementen der Gruppe 14. Der Kohlenstoff ist als Diamant ein Nichtleiter, als Graphit leitet er nur parallel zu seinen Schichten, nicht senkrecht dazu. Der Grund dafür liegt in dem großen Abstand von Valenz- und Leitungsband, der 5,2eV beträgt.

Die Bänderlücken im Silicium mit einem Abstand von 1,09eV und im Germanium von 0,60eV lassen diese Elemente als Halbleiter klassifizieren. Daraus begründen sich auch ihre speziellen elektronischen Eigenschaften und ihre Anwendung in der modernen Elektronik.

Zinn (0,08eV) und Blei (0eV) besitzen praktisch keine Bänderlücken und sind aufgrund ihrer sehr geringen Werte als Leiter einzustufen³⁸.

³⁸ Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der anorg. Chemie*, de GruyterVerlag Berlin 1985, 728ff

2. Aufgabenstellung

Die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. N. Auner beschäftigt sich schon seit vielen Jahren mit der Chemie des Elementes Silicium. Dabei sorgt eine enge Kooperation vor allem mit den Firmen Dow Corning und Wacker Chemie auch für anwendungsorientierte Fragestellungen.

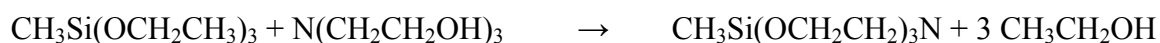
Das Spektrum des Arbeitsgebietes reicht dabei über Untersuchungen kurzlebiger, reaktiver Silicium basierter Zwischenstufen, wie z.B. SiMe_2 und SiCl_2 ¹ über die Knüpfung von Si-C Bindungen² sowie der Untersuchung von verschiedenen kristallinen Zuständen des Elements bis hin zu der Entwicklung eines modernen Konzepts, das Silicium als Energieträger der Zukunft einsetzt.

Zum Studium hoher Koordinationszahlen wurde in der Vergangenheit bereits die Darstellung von verschiedenen Silatranen sowie mit ihnen verwandten Verbindungen und ihr Reaktionsverhalten untersucht³.

Zur Senkung der Reaktionszeiten durch Erzeugung hoher Temperaturen wurde dabei die Synthese von Methylsilatran aus Methyltriethoxysilan und Triethanolamin in einer Mikrowelle durchgeführt.

Eine entsprechende Labormikrowelle mit dazugehörigem Hochdruckaufschlussgefäß aus Teflon stammt von der Firma Merck, Darmstadt. Die Reaktionsbedingungen die das Gefäß bot, erschienen für den Gebrauch in einer an Siliciumchemie interessierten Gruppe zunächst nicht geeignet. Ein einfacher Schraubdeckel auf einem Teflongefäß, keine Möglichkeit mit Schutzgastechniken zu arbeiten und keine Vorrichtung, die Reaktion visuell oder apparativ von außen zu verfolgen, erschienen wenig dazu angetan, hier einen Erfolg versprechenden synthetischen Ansatz zu finden. Dieser sollte das Ziel einer allgemeinen Übertragbarkeit neuartiger Synthesemethoden zur Darstellung von Siliciumverbindungen sein.

Drei Ansätze veränderten dieses Bild. Zum ersten stellte es sich heraus, dass die Synthese von Methylsilatran in einer Kondensationsreaktion, ausgehend von Methyltriethoxysilan und Triethanolamin, in kürzester Zeit und mit absoluter Reinheit der Produkte erfolgreich durchgeführt werden konnte:



Gleichung 1: Darstellung von Methylsilatran

¹ Dissertation J. Elsner, JWG-Universität, 2004

² Dissertation M. Baker, Humboldt Universität Berlin 1999

³ Diplomarbeit M. Bleuel, JWG-Universität, 1999

Silatrane sind aufgrund ihrer Stabilität gegenüber Temperatur, Sauerstoff und Feuchtigkeit besonders für die genannten Bedingungen geeignet. Dies gilt auch für die eingesetzten Edukte.

Darüber hinaus stellte sich im Rahmen einer Literaturrecherche heraus, dass sich die Mikrowellensynthese in der organischen Chemie in den letzten Jahren mit großem Erfolg etabliert hat. Die Anzahl der Publikationen im Bereich der organischen Chemie stieg in der Zeit von vor 1995 bis 2002 von 200 auf 1600.⁴ Auch im Bereich der anorganischen Chemie und in der Anwendungstechnik sind Mikrowellengeräte weit verbreitet. Erstaunlicherweise hatte diese Technik in der Siliciumchemie jedoch bis zu diesem Zeitpunkt keinerlei Einsatz gefunden.

Nach den Silatranexperimenten stellte sich die Frage, ob sich metallisches Silicium durch Mikrowellen anregen lässt. Generell sind Metalle anregbar und auch Kohlenstoff als Nichtmetall kann Mikrowellenenergie aufnehmen. Diese Stoffe besitzen alle eine elektrische Leitfähigkeit. Wie sieht es jedoch mit Silicium als Halbmetall aus? Dazu wurde eine Haushaltsmikrowelle präpariert. Es zeigte sich, dass auch Silicium die Eigenschaft besitzt, Energie aufzunehmen und sich bis zur Weißglut erwärmt, sobald es in einem „Hot-Spot“ platziert wird. Dies sind Punkte, in denen sich die Energie im Inneren des Mikrowellen-Käfigs durch Überlagerung konzentriert.

Als Folge stellte sich die Frage über das Reaktionsvermögen von durch Mikrowellen angeregtem Silicium.

Im Rahmen dieser Dissertation sollte deshalb zum einen Synthesen von siliciumorganischen Verbindungen unter Mikrowellenbedingungen studiert werden. Die notwendigen apparativen Veränderungen sollten für eine sinnvolle Reaktionsführung etabliert werden und die Möglichkeiten für neuartige Synthesen aufgezeigt werden.

Zum anderen ist gerade das Verhalten von metallischem Silicium im Mikrowellenfeld sehr überraschend. Es sollte daher der Frage nachgegangen werden, inwiefern sich daraus Veränderungen für Darstellungsreaktionen ergeben, an denen dieses Material beteiligt ist. Aufgrund der überragenden wirtschaftlichen Bedeutung, gilt dabei ein besonderes Augenmerk der Nachstellung der großtechnisch durchgeführten Müller-Rochow Synthese zur Herstellung von Alkylchlorsilanen in einer bisher unbekanntem Reaktionsführung.

Für die Ausführung im Labor waren aufgrund der einfachen Verfügbarkeit Haushaltsmikrowellen vorgesehen.

⁴ M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, *Chemieingenieurtechnik* **2002**, 74, 910 - 920

3. Die Mikrowelle

3.1 Mikrowellentechnik

In den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde in einem Artikel erstmalig über einen Mikrowellenofen im Zusammenhang mit der Entwicklung eines neuen Geräts berichtet.^{1,2} Der erste kommerzielle Mikrowellenofen wurde 1952 von P. L. Spencer für die Firma Raytheon entwickelt.³ Der Einzug dieser neuen Energieform, die auf den Entwicklungen der Radartechnik während des 2. Weltkriegs beruht, in den häuslichen und kommerziellen Gebrauch erfolgte somit in den Fünfzigern und wurde weltweit in den 70er und 80er Jahre stark verbreitet. Der Einsatz der Mikrowellentechnik in der chemischen Forschung wurde erstmalig Anfang der 70er Jahre in einer Veröffentlichung beschrieben.⁴ Die erste Veröffentlichung über die Verwendung von Mikrowellenenergie folgte im Jahr 1975.⁵ Zu den ersten industriellen Anwendungen zählen die Behandlung von Kohle zur Entfernung von organischen Schwefelresten und anderen Verunreinigungen und die Vulkanisierung von Kautschuk.⁶

Seitdem beschränkte sich die Anwendung der Mikrowellentechnik in der Wissenschaft für eine lange Zeit überwiegend auf den Bereich der Analytik, wo sie hauptsächlich zum Aufschluss von Proben, wie z.B. Lebensmitteln, Ölen, Metallen oder Mineralien eingesetzt wurde und für die Trocknung eingesetzt wird.^{7,8} Mittlerweile findet sie aber vermehrt vor allem in der organischen Synthese, in der organometallischen Synthese, in anorganischen Festkörperreaktionen oder in der Katalyse Anwendung.^{9,10,11,12,13} Durch mikrowellenunterstützten Synthesen werden die beschriebenen Reaktionszeiten zum Teil

¹ Anon., *Electronics* **1946**, 19 (11), 178

² Anon., *Elec. Eng* **1946**, 65 (12), 591

³ P.L. Spencer, *US Patents*, **1950**, 2495429; **1952**, 2593067; **1952**, 2605383

⁴ S.W. Liu, J.P. Wightman, *J.Appl. Chem. Biotechnol.* **1971**, 21, 168

⁵ A. Abu-Samry, J. S. Morris, S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.* **1975**, 47, 1475

⁶ E. D. Neas, M. J. Collins, in *Introduction to microwave Sample Preparation*, **1988**

⁷ S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 26, 233

⁸ D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem Soc. Rev.* **1991**, 20, 1

⁹ H. Katsuki, S. Furuta, S. Komarneni, *J. Pours Mater.* **2001**, 8, 5

¹⁰ A. Loupy, *Microwaves in organic Synthesis*, Weinheim, VCH-Wiley, **2002**

¹¹ P. Lindström, J. Tierney, B. Wathay, J. Westman, *Tetrahedron Letters* **2001**, 57

¹² L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, 57, 9199 - 9223

¹³ C. Strauss, R. Trainor, *Aust. J. Chem.* **1995**, 48, 1665 - 1692

dramatisch verkürzt und die Ausbeuten erhöht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Mikrowellentechnologie inzwischen zu einer immer wichtigeren Anwendungsmethode des hochtechnisierten Wirtschaftssystems und der modernen Forschung entwickelt hat und eine immer interessantere Energiequelle für Reaktionen in der Chemie geworden ist.

3.2 Materialverhalten unter Mikrowellenbedingungen

Unter Mikrowellen versteht man elektromagnetische Wellen, die im elektromagnetischen Spektrum zwischen dem Infrarotbereich und den Radiowellen einzuordnen sind. Sie besitzen eine Frequenz zwischen 300 bis 30.000 MHz, das bedeutet eine Wellenlänge zwischen 1 m und 1 mm.

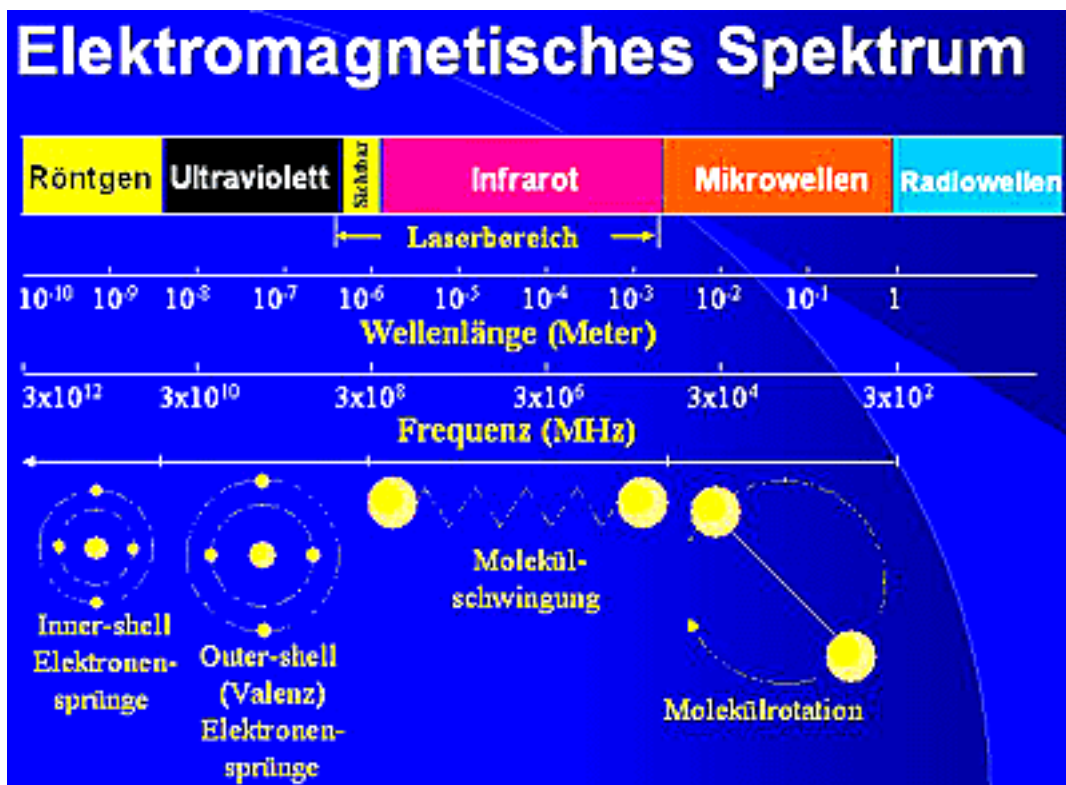


Bild 1: Elektromagnetisches Spektrum¹⁴

¹⁴ Elektromagnetisches Spektrum, Quelle: CEM Mikrowellensysteme, WWW.CEM.de

Für die industrielle Nutzung werden Mikrowellen zwischen 2,45 GHz (12,2 cm) und 900 MHz (33,3 cm) eingesetzt. Am weitesten verbreitet ist der Einsatz von Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz, wie sie auch in üblichen Haushaltsmikrowellengeräten Verwendung findet. Diese wird gewählt, da es sich um eine fernmeldetechnisch zugelassene Frequenz handelt, die nicht mit den nahe gelegenen Radio, Mobilfunk- oder Radarfrequenzen interferiert und daher nicht durch besondere Maßnahmen über die Vermeidung von Leckagen hinaus abgesichert werden muss.

Die Mikrowellenenergie ist eine nichtionisierende Strahlung, bei der durch Rotation von Dipolen und Migration von Ionen Molekülbewegungen ohne eine Veränderung der molekularen Struktur initiiert werden. Die Absorption der Energie und das Aufheizen einer Substanz kann im Wesentlichen durch zwei Mechanismen beschrieben werden. Der erste Mechanismus, die dielektrische Absorption, beruht auf der Absorption von frei beweglichen elektrischen Ladungen, die im elektrischen Wechselfeld beschleunigt werden. Die Erwärmung der Lösung wird durch Reibung hervorgerufen, die aus dem Leitungswiderstand gegen den Fluss der Ladungsträger resultiert. Als Ladungsträger kommen Metalle, in denen freie Elektronen beschleunigt werden, und Ionen in Lösung in Frage. Aufgrund großer induzierter elektrischer Ströme können hierbei enorme Heizleistungen realisiert werden.

Im zweiten Mechanismus, der dipolaren Relaxation, wird die Mikrowellenenergie von polaren Molekülen aufgenommen. Bei dem Versuch, sich im elektrischen Feld auszurichten, beginnen diese durch das sich schnell ändernde Feld der Mikrowelle zu rotieren oder, wie im Fall von Wasser oder Alkoholgruppen, über Wasserstoffbrückenbindungen zu schwingen.

Die Ursache für die Dipolrotation ist die Ausrichtung von Molekülen mit permanenten oder induzierten Dipolmomenten im elektrischen Feld (Abb. 4). Bei einem Anstieg des elektrischen Feldes findet die Ausrichtung statt (Abb. 4.1), während bei einer Abnahme des elektrischen Feldes die thermisch induzierte Umorientierung der Moleküle in einen ungeordneten Zustand erfolgt (Abb. 4.2). Dabei wird die gespeicherte Energie in Form von kinetischer Energie freigesetzt.¹⁵ Die Ausrichtung der Moleküle und ihre Rückkehr in den ungeordneten Zustand erfolgt bei einer Frequenz von 2,45 GHz fast 5×10^9 mal pro Sekunde, was zu einer schnellen Erwärmung der Probe führt.

¹⁵ D. Michael, P. Mingos, *Adv. Mater.* **1993**, 5,5

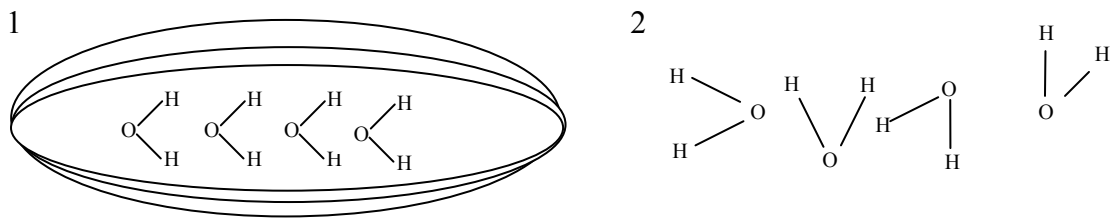


Abb 4: Schematische Darstellung der resultierenden Richtungsorientierung von Wassermolekülen beim Anlegen eines elektromagnetischen Felds

Die einheitliche mathematische Beschreibung für die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie wurde 1865 von James Maxwell erstellt.^{16,17} Die von ihm beschriebenen grundlegenden Beziehungen gelten gleichermaßen für sichtbares Licht wie auch für Mikrowellen. Das bedeutet, letztere können ebenfalls reflektiert und gebrochen werden und besitzen die Fähigkeit zu interferieren. Doch während bei sichtbaren Wellenlängen elektronische Zustände angeregt werden können, sind es im Mikrowellenbereich üblicherweise Rotationszustände polarer Moleküle, die wie beschrieben mit dem elektrischen Wechselfeld der Strahlung wechselwirken können.

Ist die Frequenz ausreichend klein, so sind alle verfügbaren Dipole, z.B. in Form von Wassermolekülen, zu jedem Zeitpunkt bestmöglich ausgerichtet; das Wasser hat dann eine Sättigungspolarisierung erreicht. Die Ausrichtungsgeschwindigkeit hängt von der Mobilität der Moleküle ab und ist folglich in der Gasphase (Wasserdampf) höher als in flüssigem Zustand, und im festen Aggregatzustand eventuell gar nicht möglich. Bei Wechselfeldern zu hoher Frequenz sind die Wassermoleküle zu träge, um sich nach dem elektrischen Feld auszurichten. In beiden Fällen, bei sehr kleinen und zu hohen Frequenzen, wird die Absorption der elektromagnetischen Strahlung gering sein, da die Moleküle dadurch nur geringfügig in Bewegung versetzt werden können. Unpolare Moleküle sowie Gasproben erfahren durch Mikrowellen keine Heizwirkung, da sie keine Phasendifferenz ausbilden können.

Der Dissipationsfaktor ($\tan \delta$) einer Probe beschreibt die Fähigkeit eines Materials, elektromagnetische Energie bei gegebener Frequenz und Temperatur in Wärme zu transformieren. Definitionsgemäß ist der Dissipationsfaktor gegeben durch das Verhältnis des dielektrischen Verlustes (ϵ'') und der dielektrischen Konstante (ϵ') der Probe.

¹⁶ J. C. Maxwell, *Phil. Trans.* **1865**, 155, 459

¹⁷ J. C. Maxwell, *Phil. Trans.* **1868**, 158, 643

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Gleichung 2: Definition des Dissipationsfaktors $\tan \delta$

Die dielektrische Konstante (ε') bezieht sich auf die Polarisationsfähigkeit der Moleküle in einem elektrischen Feld. Dieser Wert ist bei geringen Frequenzen am höchsten, d.h. die Energiespeicherung besitzt ein Maximum. Bei dem dielektrischen Verlust (ε'') handelt es sich um ein Maß für die Effizienz der Umwandlung von elektromagnetischer Strahlung in Wärme. Ein hoher Dissipationsfaktor ist mit der Absorption von viel Energie und der Freisetzung einer großen Wärmemenge verbunden. Für das Verhalten von Wasser gilt, dass der dielektrische Verlust während der Abnahme der dielektrischen Konstante in Abhängigkeit von der Frequenz ein Maximum durchläuft. Die größte Erwärmung kann daher bei diesem Maximum erzielt werden, das bei 10 GHz liegt. Bei dieser Frequenz ist die Eindringtiefe in eine Probe jedoch nur gering, so dass eine praktische Anwendung nur eingeschränkt möglich ist. Eine Näherung zwischen der Eindringtiefe D_p und dem dielektrischen Verlust ε'' gibt die folgende Gleichung, wobei λ_0 die Wellenlänge der Strahlung ist.¹⁸

$$D_p \sim \lambda_0 \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}}$$

Gleichung 3: Bestimmung der Eindringtiefe D_p

Mikrowellen für die dielektrische Heizung werden mit Hilfe eines Magnetrons erzeugt. Dieses erzeugt nach dem Prinzip der Wanderfeldröhre¹⁹ resonante Strahlung einer baulich festgelegten Wellenlänge. Hierbei werden Elektronen von einer Glühkathode zu einer Hohlraumanode beschleunigt, in deren Hohlraumresonatoren (Schwingkreis) ein Kreisstrom fließt. Dadurch tragen unterschiedliche Antennenflügel unterschiedliche elektrische Ladungen. Solche gleicher Ladungen sind zum Modenabgleich miteinander verbunden. Die Beschleunigungsspannung legt die Leistung des Magnetrons fest. Durch gegenseitige Wechselwirkungen werden sowohl die zur Anode hin beschleunigten, als auch die darin im Kreis fließenden Elektronen beschleunigt bzw. abgebremst, so dass sie in „Bündeln“ zirkulieren. Ein elektromagnetisches Wechselfeld wird durch eine Antenne ausgekoppelt, um damit die Heizaufgabe zu erfüllen.

¹⁸ D. Michael, P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1

¹⁹ J. C. Maxwell, *Phil Trans.* **1868**, 158, 643

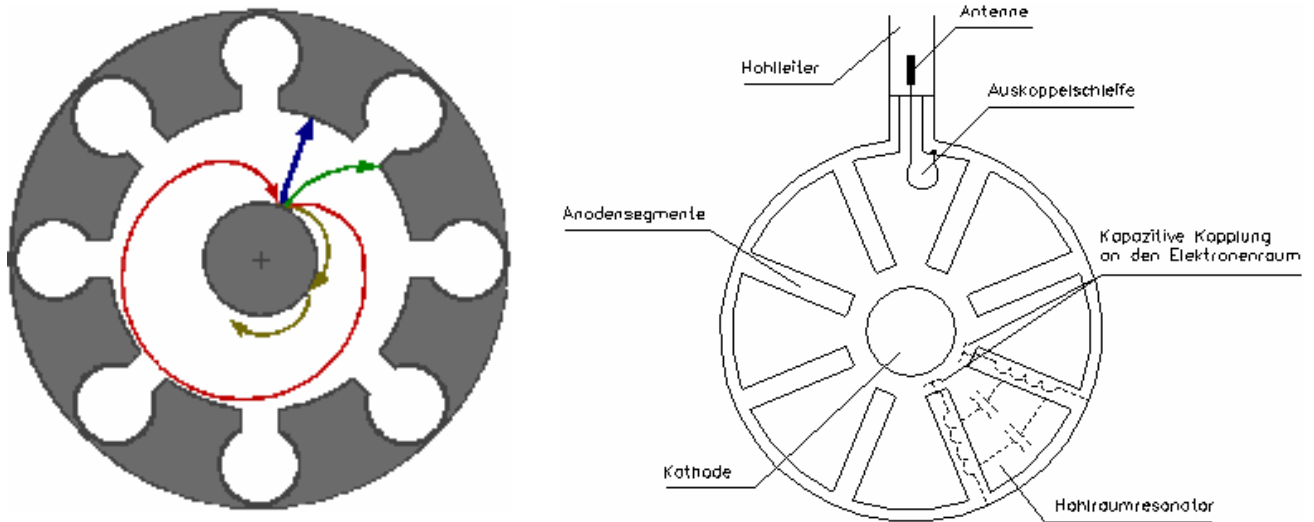


Bild 2: Schematische Darstellung eines Magnetrons

Durch den Einfluss elektromagnetischer Strahlung können in einem Material drei unterschiedliche physikalische Eigenschaften bzw. Konsequenzen hervorgerufen werden: Die Strahlung unterliegt der Reflexion, Transmission oder Absorption. Diese grundsätzlichen Wechselwirkungen sind in folgendem Schema gezeigt.

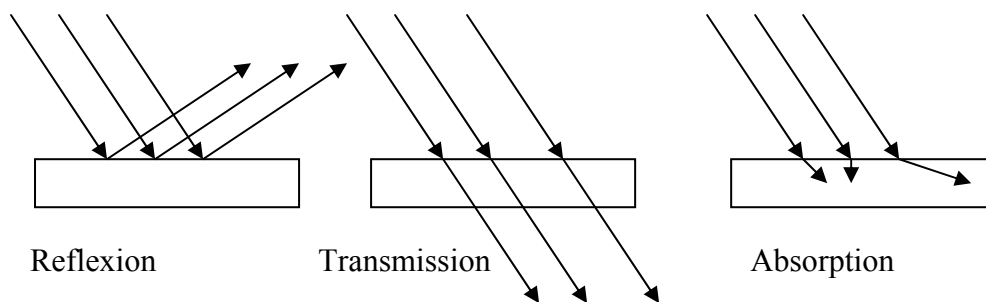


Abb. 5: Verhalten von Strahlung an Körpern

Zu einer Reflexion der elektromagnetischen Energie kommt es unter anderem bei Metallen. Bei Materialien mit einem nur geringen dielektrischen Verlust ϵ'' , d.h. mit einer fast unendlichen Eindringtiefe, kann man von Transmission der Strahlung ausgehen. Diese Materialien, wie z.B. Glas, Kunststoffe oder Teflon, sind gegenüber Mikrowellenstrahlung

transparent und können daher gut als Gefäßmaterial verwendet werden. Die Dissipationsfaktoren für verschiedene Materialien sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst: ²⁰

Material	tan δ	Material	tan δ
Wasser	1570,0	Borsilikat – Glas	10,6
Nylon 66	128,0	Polystyrol	3,3
Plexiglas	57,0	Polyethylen	3,1
Polyvinylchlorid	55,0	Teflon	1,5
Phosphat - Glas	46,0	Quarz - Glas	0,6

Tab.1: Dissipationsfaktoren für einige Materialien

Im Gegensatz dazu spricht man bei Materialien mit einem hohen dielektrischen Verlust ϵ'' und einer geringen Eindringtiefe, wie es bei Wasser und ähnlich polaren Medien oder Lösungsmitteln der Fall ist, von einer Absorption der Strahlung. Eine Erwärmung von Flüssigkeiten ist nur in diesem Fall zu registrieren. Zwischen der klassischen Methode der Heizung durch Erwärmen von außen und Verteilen der Energie durch Konvektion, und dem Energieeintrag durch Mikrowellenstrahlung, sind einige gravierende Unterschiede zu beobachten. Beim Wärmeausgleich durch Konvektion ist ein Temperaturgradient von außen nach innen unausweichlich. Durch die kontaktlose, interne Wärmezufuhr mittels Mikrowellenstrahlung, bei der die Energieübertragung auf alle anwesenden Moleküle ausgedehnt wird, findet eine simultane Erwärmung der gesamten Probe statt, solange eine ausreichende Eindringtiefe gewährleistet ist. Durch diesen homogenen Energieeintrag kann eine sofortige und gleichmäßige Erhitzung erzielt werden. Die folgenden Bilder stellen diesen Zusammenhang noch einmal graphisch dar.

²⁰ E. D. Neas, M. J. Collins, *Introduction to microwave sample Preparation*, Am. Chem. Soc. Washington DC, 1988, 8

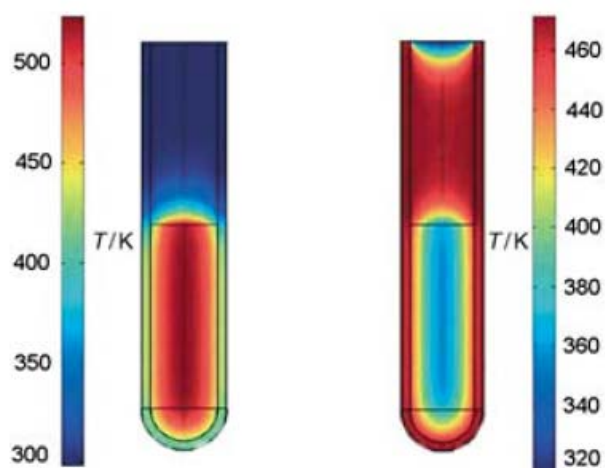


Bild 3: Inverse Temperaturgradienten beim Erhitzen in der Mikrowelle (linkes Bild) und beim Erhitzen im Ölbad (rechtes Bild)²¹

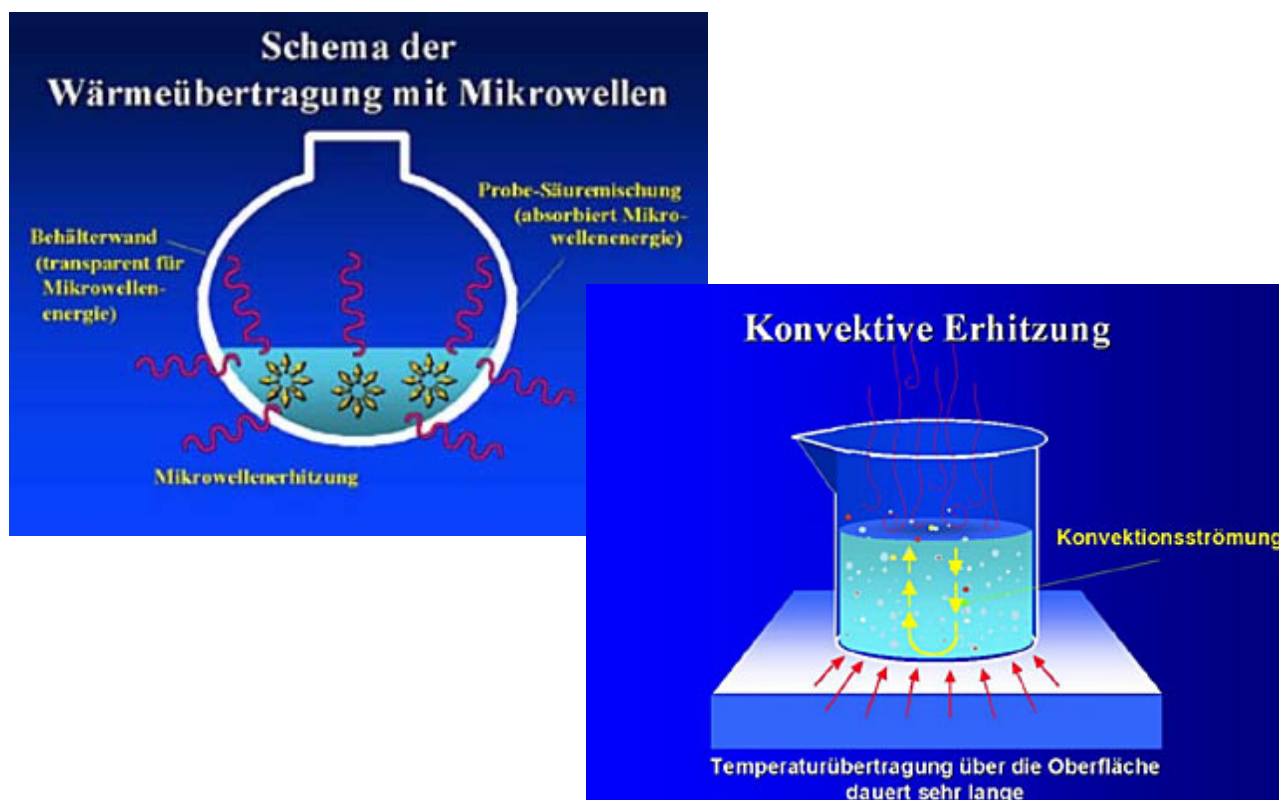


Bild 4: Wärmeeintrag durch Mikrowellen und durch Konvektion²²

²¹ C. O. Kappe, *Angew. Chem* **2004**, 116, 6408

²² Quelle: CEM Mikrowellensysteme, WWW.CEM.de

Die vollständige Polarisation eines Moleküls ist die Summe einiger individueller Komponenten:²³

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i$$

Gleichung 4: Bestimmung der vollständigen Polarisation

Dabei sind die einzelnen Komponenten wie folgt definiert:

- α_e ist die elektronische Polarisation, die von der Reorientierung der Elektronen am jeweiligen Kern bestimmt wird.
- α_a ist die atomare Polarisation, die von der ungleichen Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls herrührt.
- α_d ist die dipolare Polarisation, die vom Bestreben permanenter Dipole getragen ist, sich nach dem elektrischen Feld auszurichten.
- α_i ist die interfaciale Polarisation, auch bekannt als Maxwell – Wagner Effekt, die immer dann auftritt, sobald Ladungen an Grenzflächen gebildet werden.

In dem oszillierenden elektromagnetischen Feld hängt das Verhalten des Materials von der Zeitskala der Orientierungs- und Disorientierungsphänomene relativ zur Frequenz der Strahlung ab.

Diese ist für Polarisationen und Depolarisationen (α_e und α_a) weitaus größer als für Mikrowellenfrequenzen. Daher sind diese Effekte kein Bestandteil des dielektrischen Heizens. Im Gegensatz dazu ist die Zeitskala für permanente Dipole (α_d) und interfaciale Prozesse (α_i) mit Mikrowellen vergleichbar.

Die interfaciale Polarisation ist ein spezieller Fall von dielektrischer Polarisation, der in dieser Arbeit nicht zur Anwendung kommt. Diese Wechselwirkung, die effektivste unter allen Polarisationen, findet in Gemischen von absorbierenden oder reflektierenden und mikrowellentransparenten Stoffen statt.

Die eine Komponente muss Mikrowellen sehr gut absorbieren oder zum Teil unter Veränderung reflektieren. Die andere Komponente ist zunächst inaktiv.

Diese Komponentengemische nutzen eine der herausragenden Eigenschaften von Mikrowellen, die der selektiven Erwärmung, die in konventionellen Heizprozessen nicht möglich ist.

Während die inaktive Komponente unbeeinflusst durchdrungen wird, wird die andere Energie absorbieren. Von der Oberfläche reflektierte Wellen können dann von dem Partner

²³ D. Michael, P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1

aufgefangen werden. Prototypen solcher Systeme sind Metallpulver/ Schwefel Gemische mit einem hohen Schwefelanteil.

3.3 Der spezielle Mikrowelleneffekt

Wie in Kapitel 2 bereits erwähnt, wurden in der jüngeren Vergangenheit besonders im Bereich der organischen Chemie eine große Zahl Publikationen zum Thema „Mikrowellen in der Synthese“ veröffentlicht. Diese Reaktionen umfassen thematisch eine große Bandbreite, allen gemeinsam ist jedoch, dass sie im flüssigen Medium ablaufen.

Berichtet wird unisono über zum großen Teil erhebliche Reaktionsbeschleunigungen und darüber hinaus oft auch über begleitende Ausbeutesteigerungen der Zielprodukte.

Werden mikrowellenassistierte Reaktionen in geschlossenen Druckgefäßen durchgeführt, kann die daraus erfolgende Siedepunktserhöhung in Verbindung mit den dann vorhandenen Druckbedingungen für die Reaktionsbeschleunigung verantwortlich gemacht werden. So führt für ein Molekül eine Erwärmung um 100°C über den normalen Siedepunkt mit einer durchschnittlichen Aktivierungsenergie nach der Arrheniusgleichung etwa zu einer Beschleunigung um den Faktor 1000.

Forschungsergebnisse, die jedoch unter normalem Atmosphärendruck erzielt werden, geben Anlass zur Diskussion.^{24,25,26,27}

Detaillierte kinetische Untersuchungen ergaben dabei keinen Unterschied zur herkömmlichen Synthese unter temperaturkontrollierten Bedingungen. Die Untersuchungen von Gedye, Rank, Smith und Westaway^{28,29} zeigen jedoch, dass die meisten organischen Lösungsmittel unter dem Einfluss eines Mikrowellenfeldes deutlich über ihren konventionellen Siedepunkt erhitzt werden können. Ursache dafür ist die weiter oben beschriebene Art der Energiezufuhr.

In ihrem chemisch-physikalischen Verhalten lassen sich die Lösungsmittel in drei Klassen einteilen:

Die erste Klasse, deren typischer Vertreter Ethanol ist, zeigt eine kontinuierliche Erwärmung bis zu einem Maximum, ohne dabei Blasen zu bilden. Am Maximum fängt Ethanol an zu sieden und die Temperatur fällt auf ein etwas niedrigeres Niveau. Dieses liegt aber immer noch ca. 20°C über dem normalen Siedepunkt. Entfernen des Mikrowellenfeldes bewirkt ein sofortiges Absinken auf die normale Siedetemperatur.

²⁴ R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, *Langmuir* **1998**, 14, 5988

²⁵ H. Laurent, A. Larporterie, J. Dubac, J. Berlan, S. Lefeuvre, M. Audhuy, *J. Org. Chem* **1992**, 57, 7099

²⁶ N. Kuhnert, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1943

²⁷ C. Strauss, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3741

²⁸ R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 17

²⁹ R. Gedye, M. Rank, K. Westaway, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 706

Die zweite Gruppe, wie beispielsweise Methanol, erwärmt sich unter diesen spezifischen Bedingungen ebenso linear bis hin zu ihrem Siedepunkt. Dieser liegt 13° – 26 °C über dem herkömmlichen Siedepunkt. Es kommt nicht zu einer Erwärmung über diesen Punkt hinaus und das normale Refluxieren beginnt. Auch hier bewirkt die Entfernung des Mikrowellenfeldes eine Absenkung auf die relevante Siedetemperatur.

Die dritte Klasse beinhaltet solche Flüssigkeiten wie Wasser, die keine deutlich höheren Siedepunkte aufweisen. So siedet Wasser bei 104°C unter Mikrowellenbedingungen. Eine vergleichende Aufstellung über das Verhalten einiger Lösungsmittel gibt die folgende Tabelle:³⁰

Lösungsmittel	Siedepunkt klass. in °C	Siedepunkt MW in °C	Differenz	Typ
Dichlormethan	40	55	15	1
Essigester	78	95	17	1
Chlorbutan	78	100	22	1
Ethanol	79	103	24	1
Propan-2-ol	82	100	18	1
Acetanhydrid	104	155	15	1
Chlorbenzol	132	150	18	1
Aceton	56	81	25	2
Methanol	65	84	19	2
THF	66	81	15	2
Iso-Propylether	69	85	16	2
Butan-2-on	80	97	17	2
Acetonitril	81	107	26	2
1,2Dimethoxyethan	85	106	21	2
Trichlorethan	87	108	21	2
Butanol	118	132	14	2
Iso-Pentanol	130	149	19	2
DMF	153	170	17	2
Diglyme	162	175	13	2
Wasser	100	104	4	3

Tabelle 2: Siedepunkte von Lösungsmitteln unter klassischen und unter Mikrowellenbedingungen

³⁰ D. Michael, P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1

Unter diesen Betrachtungen bleiben jedoch Einflüsse, die durch Wechselwirkungen des Mikrowellenfeldes mit eventuell vorhandenen polaren Einheiten der Reaktionspartner hervorgerufen werden, vollkommen unberücksichtigt. Diese erfolgen natürlich simultan zu den bezüglich der bei Lösungsmitteln diskutierten Effekte.

Übereinstimmend lässt sich feststellen, dass der Einsatz von Mikrowellenenergie in einigen Fällen zu Ergebnissen führt, die mit Hilfe der klassischen Vorgehensweise sowohl in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf die Selektivität der gebildeten Produkte nicht darstellbar sind. Diese Effekte werden momentan diskutiert.^{31,32,33,34,35} Die nichtthermischen Mikrowelleneffekte resultieren dabei vermutlich aus einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die durchzuführende Reaktion^{36,37,38}.

3.4 Die verschiedenen Mikrowellengerätetypen

Grundsätzlich lassen sich die in Frage kommenden Geräte in zwei unterschiedliche Klassen einteilen. Es sind dies die monomode und die multimode Mikrowellengeräte. In allen Geräten wird die Strahlung auf gleichem Weg wie weiter oben beschrieben in einem Magnetron erzeugt. Der Weg der Strahlung zur Probe und die Größe des Probenräume sind jedoch stark unterschiedlich. Aus dem Magnetron gelangt die Strahlung in einen Wellenleiter. In Multimodegeräten erreicht sie dann über einen Verteilerkopf und das Austrittsfenster den Probenraum. Dort wird sie an den Wänden bis zur erfolgten Absorption reflektiert. Während es sich bei Haushaltsmikrowellen in der Regel um statische Verteiler handelt, besitzen technische Geräte einen sich drehenden Feldverteiler. Sie erzeugen so ein möglichst homogenes Feld. Zudem ist die zerstörerisch wirkende Rückstrahlung so gut wie ausgeschlossen. Die Leistungsregelung erfolgt bei den Haushaltsgeräten über das gepulst arbeitende Magnetron. Dieses gibt immer nur die volle Leistung ab und wird je nach gewählter Stufe immer nur zeitweilig zugeschaltet. Die Dauer der Pulse beträgt dabei immer

³¹ K.C Westaway, R. Gedeye, *J. Microwave Power* **1995**, 30, 219

³² F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, A. Ortis Diaz, E. Barra Diez, *Contemp. Org. Synth.* **1997**, 4, 373

³³ L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, 57, 9199

³⁴ N Kuhnert, *Angew. Chem* **2002**, 114, 1943

³⁵ C. R. Strauss, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3741

³⁶ C. Kappe, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 6408

³⁷ L. Perreux, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9199

³⁸ P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9225

einige Sekunden. Es kommt daher zu einem Auf- und Abschwingen der Reaktionsintensität bei reduzierter Leistung. Eine Ausnahme davon stellen die Geräte der Firma Panasonic dar. Diese sind in der Lage, die eingestrahelte Leistung kontinuierlich zu regeln. Für bestimmte Reaktionsführungen ist dies unabdingbar.

In monomode Geräten ist der Wellenleiter in seinen Dimensionen so bemessen, dass er die Welle phasenrichtig reflektiert, also eine stehende Welle gebildet wird. Die gesamte Strahlung ist in dem kleinen Volumen des Wellenleiters eingeschlossen und dringt nur von einer Seite in die Probe ein. Eine Änderung der Feldverteilung kann, wenn es die apparative Auslegung gestattet, über ein Tuningelement erreicht werden. Durch Eindrehen von Stellschrauben in den Leitungskanal wird dieser verändert und die Phase der Welle verschoben.

Welcher der beiden Gerätetypen in chemischen Reaktionen eingesetzt werden sollte, ist sehr umstritten bzw. stark abhängig von der Fragestellung und dem Anwendungsgebiet. Reaktionen in Haushaltsgeräten sind oft nicht reproduzierbar, da in jedem Gerät eine individuelle Energieverteilung vorhanden ist. Darüber hinaus findet keine Temperatur- und Druckkontrolle statt. In diesen und anderen Multimodegeräten resultiert auf die vom Magnetron ausgestrahlte Strahlung durch Störungseinflüsse eine Ablenkung der Ausbreitungsrichtung sowie eine große Inkohärenz der Strahlung. Dies sorgt zwar für eine gleichmäßigere Erwärmung, gerade bei größeren Proben, bedeutet aber auch, dass lokal sehr unterschiedliche Erwärmungen, die so genannten „Hot Spots“ möglich sind, die praktisch nicht erfasst werden können.

In monomode Geräten werden kleine Proben im Bereich maximaler Amplitude einer kohärenten, stehenden Mikrowelle positioniert. Sie können so mit großer Leistung erhitzt werden. Neben einer aufwendigen Technik ist es leider auch hier oft der Fall, dass Ergebnisse schlecht reproduzierbar sind. Dies liegt zum einen an den temperaturabhängigen Dielektrizitätskonstanten der Proben, da sich dadurch während des Erhitzens stets die Länge des Resonanzraums für die stehende Welle verändert. Zum anderen entstehen an der Grenzfläche zwischen Materialien unterschiedlicher Dichte andere Wellentypen und die Verteilung des elektrischen Feldes ändert sich häufig. Bereits geringe Änderungen am Einbauort, veränderte Reaktoren oder Materialien sowie unterschiedliche Ansatzmengen führen zu größeren Störungen der Feldverteilung und ändern so die Einkopplung in das System.

Es gibt daher keine einheitliche Meinung dazu, welche der beiden Gerätetypen die bessere Wahl für eine gewünschte chemische Reaktionstechnik darstellt.^{39,40,41}

³⁹ P. Lindström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron Letters* **2001**, 57, 9225

3.5 Die modifizierte Mikrowellenapparatur

Um mit üblichen Labormaterialien arbeiten zu können, wurde ein kommerziell erwerbliches, gewöhnliches Haushaltsmikrowellengerät modifiziert. Am auffälligsten ist, wie in der nachstehenden Abbildung zu erkennen, die Öffnung des Sicherheitskäfigs mit einer 3 cm starken Bohrung und die Abschirmung gegen Leckstrahlung mittels eines aufgesetzten Kupfertubus mit einer Länge von 12 cm. Ähnliche Anordnungen sind in der Literatur beschrieben.^{42,43} Die Bohrung bleibt damit deutlich unter der halben Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung ($\lambda_{2,45 \text{ GHz}} = 12,2 \text{ cm}$). Die Dimension des Tubus gewährleistet, dass sich die Welle darin ausläuft und keine Strahlenbelastung außerhalb auftritt.

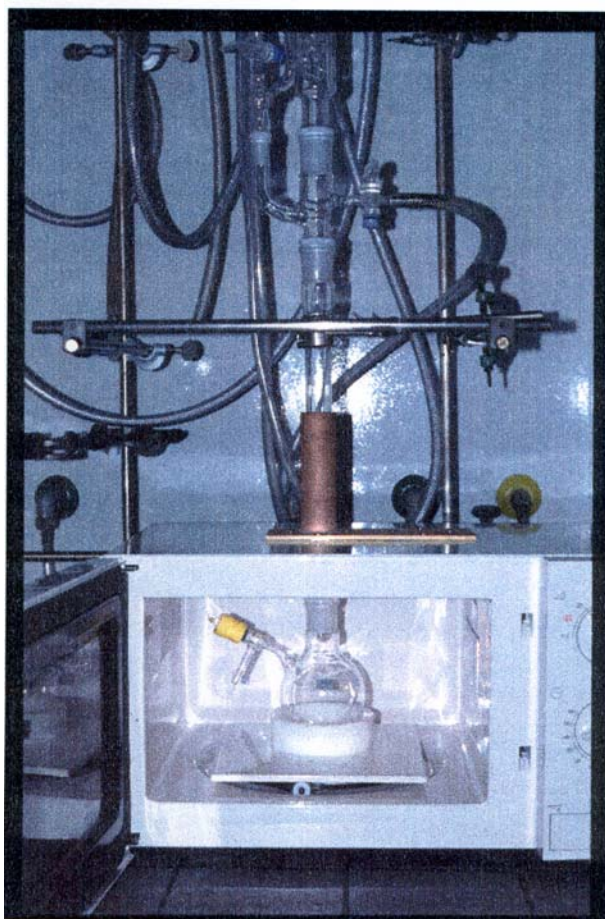


Bild 5: modifizierte Mikrowellenapparatur

⁴⁰ M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, A. Tied, W. Lautenschläger, *Chem. Eng. Technol.* **2003**, 26, 1207

⁴¹ M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.* **2004**, 6, 128

⁴² D. Michael, P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1

⁴³ A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, J. Moreno, F. Langa, *Eur. J. Org. Chem* **2000**, 12, 3659

Auch muss der Antrieb der normalerweise rotierenden Bodenplatte des Gerätes außer Funktion gesetzt werden. Dies geschieht durch Ersatz der angetriebenen Glasplatte durch eine handelsübliche Fliese. Als geeignet haben sich dabei dünne und harte Fliesen erwiesen.

Entsprechende Distanzrohre aus Duranglas ermöglichen nun die Verwendung der üblichen Laborausstattung. Lediglich der Auflagenring wurde aus mikrowellentransparentem Teflon gefertigt.

Die vorgenommenen Änderungen ermöglichen es, unter drucklosen Bedingungen zu arbeiten. Auch Refluxieren, Schutzgasatmosphäre und Zutropfen von Komponenten ist unter Verwendung geeigneter Aufsatzelemente problemlos möglich.

4. Synthese von Organosiliciumverbindungen in flüssiger Phase

4.1 Einführung

Die in Kapitel 3 beschriebene modifizierte Mikrowellenapparatur eignet sich sehr gut für den Einsatz in der Synthese von Organosiliciumverbindungen, sofern einige grundsätzliche Gegebenheiten berücksichtigt werden.

Als Bedingung für die Durchführung von Mikrowellenreaktionen in flüssiger Phase muss mindestens ein Reaktionspartner oder das Lösungsmittel einen zumindest lokalen Dipol besitzen. Ansonsten kann keine Mikrowellenenergie einkoppeln. Tetramethoxysilan ist beispielsweise eine zunächst vollkommen symmetrische aufgebaute Verbindung und es sollte aufgrund dessen keine Energieabsorption erfolgen. Obwohl diese Verbindung kein Dipolmoment besitzt, lässt es sich unter dem Einfluss eines Mikrowellenfeldes dennoch leicht bis zum Sieden erhitzen. Die Energieabsorption erfolgt durch die lokal unterschiedliche Elektronenverteilung. Die größere Elektronegativität der im Molekül vorhandenen Sauerstoffatome führt im Vergleich zu den an ihnen gebundenen Kohlenstoff- und Siliciumatome zu einer Partialladung und einem lokalen Dipol. Dadurch wird es Tetramethoxysilan ermöglicht, auf das elektromagnetische Wechselfeld zu reagieren und, wie zuvor beschrieben, Energie aufzunehmen.

Eine weitere wichtige Voraussetzung ist das Fehlen von spontan reagierenden funktionellen Gruppen in den Edukten. Die Synthesechemie zur Herstellung von siliciumorganischen Verbindungen ist geprägt durch Reaktionen, die unter inerten Bedingungen und bei eher tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Die gerade bei Fluor- oder Chlorsubstituenten besonders ausgeprägte hohe Reaktivität führt beim Einsatz derart funktionalisierter Silane zu Reaktionswegen, die keine Temperatursteigerungen erfordern. Zum Erzielen eines kontrollierten Reaktionsverlaufs sollte dann vielmehr bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden.

Neben diesen einschränkenden Aspekten, die bereits einen Großteil der siliciumorganischen Synthesen ausschließen, ist es essentiell, dass die gebildeten Produkte unter

Mikrowellenbedingungen stabil sind. Gerade die direkte Wirkung der elektromagnetischen Strahlen im Inneren des Reaktionsgefäßes, die alle Moleküle über die gesamte Reaktionszeit gleichermaßen erfahren, stellt an die beteiligten Substanzen erhöhte Anforderungen an ihre Stabilität.

4.2 Die Synthese von Organo – Silicium - substituierten Silatranen

Die Synthese von unterschiedlichen organosubstituierten Silatranen wird in der vorliegenden Arbeit als Modellreaktion zur Darstellung siliciumorganischer Verbindungen angesehen.

Daneben sind Silatrane jedoch auch in anderer Hinsicht interessante Verbindungen.^{1,2,3,4}

In ihnen liegt Silicium als Zentralatom in einem insgesamt neutralen Molekül pentakoordiniert vor. Es wird von einem Triethanolamin in einer Hälfte seines zur Verfügung stehenden Raums in einer Art Käfig umgeben dabei koordiniert das Stickstoffatom des Amins auf das Silicium. Als Folge variiert der Abstand zwischen dem Silicium- und dem Stickstoffatom, abhängig von der Elektronegativität des weiteren transständigen Siliciumsubstituenten. Stark elektronegative Halogene verringern beispielsweise die Elektronendichte am Silicium zusätzlich und sorgen dafür, dass der Koordinationspartner Stickstoff näher an das zentrale Silicium heranrückt, um Ladungsdefizite auszugleichen.^{5,6}

Physiologisch gesehen zeigen Silatrane erstaunliche Eigenschaften, die im wesentlichen von der Art der Substitution der freien Valenz am Silicium abhängen. So sind sie z.B. in ihrer Wirkungsweise außerordentlich toxisch, bzw. sie führen bei oraler Verabreichung zu außerordentlicher Körperbehaarung.^{7,8}

Synthetisch werden Silatrane üblicherweise entweder aus den entsprechend substituierten Trichlorsilanen mit Triethanolamin als Reaktionspartner unter Freisetzung und Abfangen von

¹ V. E. Sidorkin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1980**, 49, 789

² M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, L. P. Pethukov, V. I. Rakhlin, R. G. Mirskov, V. A. Pestunovich, *J. Organometal. Chem* **1988**, 358, 39

³ R. Corriu, *J. Organometal. Chem.* **1990**, 400, 81

⁴ M. G. Voronkov, V. M. D'yakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organometal. Chem* **1982**, 233, 1

⁵ V. E. Sidorkin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1980**, 49, 789

⁶ M. G. Voronkov, V. M. D'yakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organometal. Chem* **1982**, 233, 1

⁷ R. Tacke, *Chemie in unserer Zeit* **1980**, 197

⁸ M. G. Voronkov, G. I. Zelchan, E. Luckewitz, *Silizium und Leben, Akademie Verlag Berlin* **1975**

HCl^{9,10,11,12,13,14} oder aber aus der Kondensationsreaktion des entsprechenden Trialkoxysilans mit Triethanolamin unter Freisetzung des Alkohols erhalten (Abb 6).^{15,16,17}

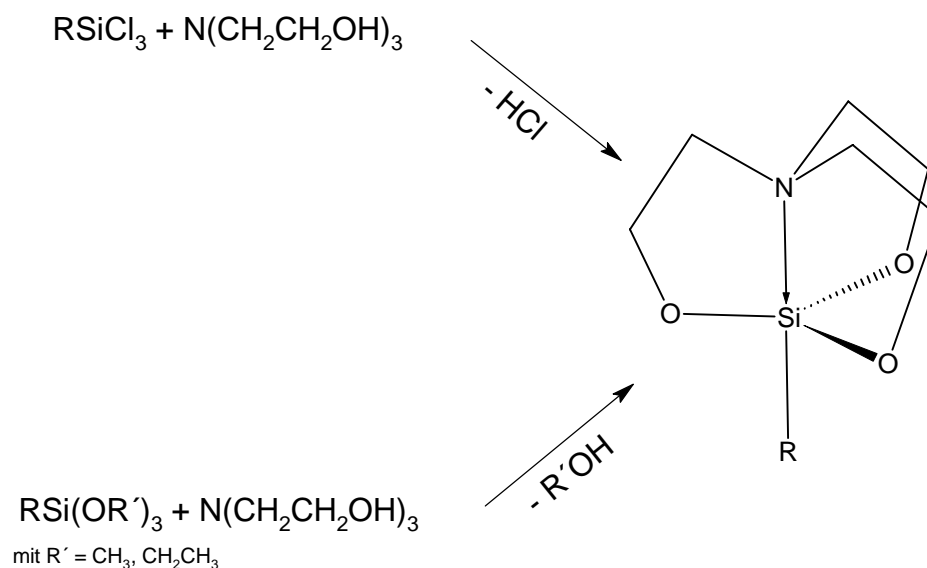


Abb 6: Schema zur allg. Synthese von Silatranen

In einer Reaktion nach der Ethoxyroute sind alle Bedingungen für eine erfolgreiche Mikrowellensynthese optimal erfüllt.

Zur Durchführung der Modellreaktion sind sowohl das verwendete Phenyltriethoxysilan als auch das Triethanolamin auf Seiten der Edukte mikrowellenaktiv. Darüber hinaus findet die Energieabsorption in beiden Reaktionspartnern genau in dem Teil des Moleküls statt, der zur Reaktion gebracht werden soll.

Ethanol als Reaktionsprodukt erfüllt das Kriterium der Mikrowellenakzeptanz ebenso und kann sehr leicht, wie auch in der klassischen Synthese, im Verlauf der Reaktion abdestilliert werden. Durch die Ausbildung der dativen N→Si Bindung hat die Produktbildung eine hohe Triebkraft und das Zielmolekül eine hohe Stabilität.

⁹ M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, G. A. Kuznetsova, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)* **1983**, 53, 1512

¹⁰ M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, G.A. Kuznetsova, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)* **1996**, 66, 1889

¹¹ G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, A. V. Churakov, E. V. Avtomov, J. Lorberth, D. Hertel, *J. Organomet. Chem* **1996**, 523, 221

¹² S. N. Adamovich, D. Propokopyev, V. I. Rakhlin, R. G. Mirskov, M. G. Voronkov, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1961**, 21, 1261

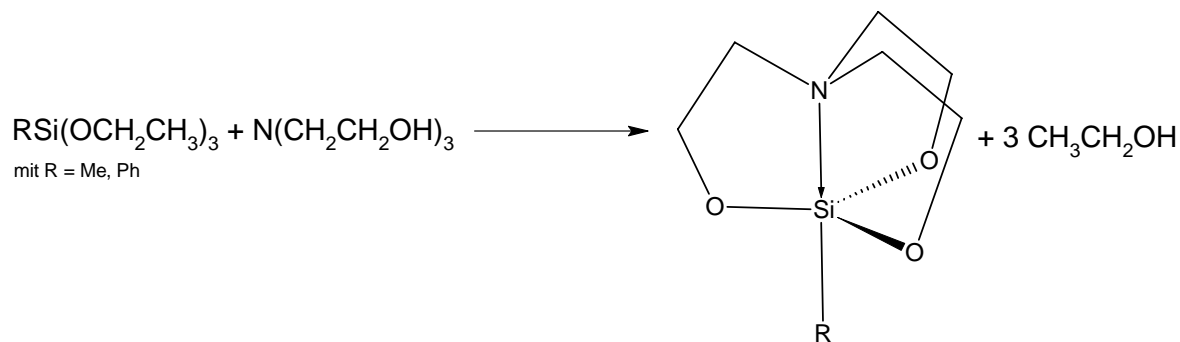
¹³ M. G. Voronkov, V. M. D'yakov, G. A. Kuznetsova, O. N. Florensova, T. S. Dolgushina, N. A. Kozlova, V. A. Pukhnarevich, *Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.)* **1984**, 18, 467

¹⁴ M. G. Voronkov, L. I. Gubanova, Yu. L. Frolov, N. F. Chernov, G. A. Gavrilova, N. I. Chipania, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 169

¹⁵ C. L. Frye, G. E. Vogel, J. A. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 996

¹⁶ Cereveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, Reye, *J. Organomet. Chem* **1987**, 328, C 17

¹⁷ L. Parkanyi, P. Hencsei, L. Bihatsi, *J. Organomet. Chem* **1982**, 232, 315



Gleichung 5: Synthese von Methyl- und Phenylsilatran

Rest R	Mikrowelle			klassische Synthese	
	Zeit	Faktor	Ausbeute	Zeit	Ausbeute
Ph	3 min.	x 60	90%	~ 180 min.	92 %
Me	3 min	x 60	83%	~ 180 min.	83%

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Methyl- und Phenylsilatran nach klassischer Vorgehensweise und unter Mikrowelleneintrag

Wie schon für viele organische Reaktionen beschrieben, resultiert in der Mikrowelle unter sonst vergleichbaren Bedingungen aufgrund der veränderten Reaktionsführung eine drastische Verkürzung der Reaktionszeiten, hier um den Faktor 60. Die Ausbeuten sind gleich hoch. Die Eignung für eine Reaktionsführung unter Mikrowelleneinstrahlung lässt sich auch aus einem Vergleich der ^1H -NMR Spektren der Rohprodukte, erzeugt, einmal nach klassischer Synthese und einmal unter Mikrowelleneintrag, ablesen.

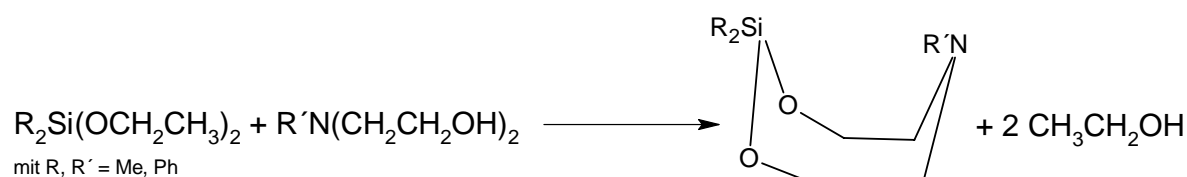
Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes, entnommen direkt aus dem Kolben der Mikrowellenreaktion, zeigt für die Brückenatome des Silatrankäfigs nur zwei Triplets bei 3,69 und 2,77 ppm. Ein Signal der eingesetzten Edukte ist nicht mehr nachweisbar. Ein vergleichbares Spektrum, das vom Rohprodukt der klassischen Thermolysereaktion aufgenommen wurde, enthält darüber hinaus noch Signale von Triethanolamin ($\delta = 3,6\text{ppm}$) und von Phenyltriethoxysilan ($\delta = 2,6\text{ppm}$).

Vergleichend und zusammenfassend wird demnach unter Mikrowelleneintrag in direkter Reaktion ein sehr reines Produkt mit erheblicher Beschleunigung erhalten. Auch der erforderliche Energieeinsatz ist erheblich geringer.

4.3 Synthese von Silatran-analogen Verbindungen

Zur weiteren Überprüfung des effizienten Einsatzes von Mikrowellen zur Synthese von Organosilanen, wurde versucht, silatrananaloge Verbindungen, einige Silocane, aufzubauen.^{18,19,20} Diese leiten sich von Silatranen durch den Ersatz einer OCH_2CH_2 -Brücke gegen einen Organorest des korrespondierenden tertiären Amins ab. Die resultierenden Verbindungen tragen dadurch jeweils einen Organosubstituenten mehr am Silicium, sowie einen Substituenten am Stickstoff. Sie verlieren als Folge die ausgeprägte Käfigstruktur und die in Silatranen stark dative $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ Bindung wird – wenn überhaupt – zur schwachen Wechselwirkung. In Abhängigkeit von der Elektronegativität und des Raumannspruchs der Substituenten am Silicium- und/oder Stickstoffatom ist diese geschwächt oder aber vollständig verschwunden.

Die Darstellung verschiedener Silocane erfolgt unter Mikrowelleneinstrahlung im Sinne einer Kondensationsreaktion (Gleichung 6) und verläuft im Vergleich zu einer thermischen Synthese in gleich hoher oder sogar leicht verbesserter Ausbeute. Sie erfolgt unter erheblichen Reaktionszeitverkürzungen.



Gleichung 6: Synthese von silatrananalogen Silocanen

¹⁸ M. Földeag, P. Hencsei, Gy. Zsombok, J. Nagy, *J. Organomet. Chem* **1983**, 251, 289

¹⁹ E. I.Kupche, E. Liepins, E. Lukevits, *J Organomet. Chem* **1983**, 248,131

²⁰E. Liepins, L. Birgele, G. Zelchan, U. P. Urtane, E. Lukevits, *J. Gen. Chem USSR (Engl. Transl.)* **1983**, 53, 952

R	R'	Mikrowelle			klassische Synthese	
		Zeit	Faktor	Ausbeute	Zeit	Ausbeute
Me	Me	7 min.	x 30	75%	~ 210 min.	67%
Me	Ph	7 min.	x 30	82%	~ 210 min.	73%
Ph	Me	9 min.	x 23	72%	~ 210min.	67%
Ph	Ph	9 min.	x 23	63%	~ 210 min.	65%

Tabelle 4: Reaktionsparameter zur Synthese von Silocanen

Im Vergleich zur Silatransynthese reduziert sich unter Mikrowelleneinstrahlung der Geschwindigkeitsvorteil auf die Hälfte. Die mikrowellenassistierte Reaktion ist im Vergleich zur klassischen Synthese dennoch um den Faktor 25 – 30 schneller.

Die Art der Organosubstitution im Eduktsilan beeinflusst dabei entscheidend die Reaktionsgeschwindigkeiten. Zwei Methylgruppen am Silicium im Dimethyldiethoxysilan lassen eine Reaktion nach Gleichung 6 im Vergleich zu zwei Phenylgruppen im Diphenylanalogon schneller ablaufen, was auf den geringeren sterischen Anspruch der Methylgruppen zurückgeführt wird. Die Organogruppe am Stickstoff hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit nach unseren Untersuchungen keinen Einfluss.

4.4 Mikrowellenassistierte Reaktionen mit SiO₂

Für mikrowellengesteuerte chemische Reaktionen, die unter Beteiligung von SiO₂ ablaufen, liegen andere Gegebenheiten vor, als sie in den vorhergehenden beiden Kapiteln beschrieben wurden. Von akademischem und industriellem Interesse ist dabei vor allem die sehr stabile Si-O Bindung im SiO₂ (molare Bindungsenergie 444 kJ/mol; Si-H = 323kJ/mol; C-O = 358 kJ/mol; C-H 414 kJ/mol; Si-S = 226 kJ/mol; Si-N = 335 kJ/mol),²¹ die die Grundlage der gesamten anorganischen Welt bildet, aufzubrechen und in siliciumfunktionelle Verbindungen zu überführen, um damit einen Baustein zum Aufbau neuer Verbindungen oder Materialien in den Händen zu halten.

²¹ Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter Verlag Berlin, 1985, 139

Während für die auf Kohlenstoff basierende Industrie auf zahlreiche natürliche Quellen wie z.B. Rohöl, Kohle und Erdgas vorhanden sind, die dazu auch noch in der Lage sind, eine Vielzahl geeigneter Verbindungen in großer Menge bereitzustellen, ist die großtechnische Siliciumchemie einzig und allein auf die carbothermische Reduktion von SiO_2 zu Silicium angewiesen. Dieses wird dann durch Reaktionen mit beispielsweise HCl oder MeCl in die zum Aufbau von siliciumhaltigen Werkstoffen notwendige Grundstoffe überführt.

Neue Syntheserouten, die zu diesen Materialien führen, sind daher von großem Interesse, besonders, wenn sie von vergleichsweise billigem SiO_2 ausgehen und auf Prozessmethoden basieren, die die Energie-intensive carbothermische Reduktion vermeiden, die auch nur in sehr teuren und aufwendigen Anlagen durchgeführt werden kann.

Solche Ansätze wurden bereits in der Vergangenheit verfolgt, indem direkt eine hexakoordinierte Siliciumverbindung durch Reaktion von SiO_2 mit Katechol (1,2-Dihydroxybenzol) unter Beteiligung einer starken Base hergestellt werden konnte²².

Leider ist diese Verbindung sehr stabil und kann nur durch starke Nucleophile wie LiAlH_4 , Grignard – Verbindungen oder lithiierten Verbindungen modifiziert werden. (Abbildung 7)

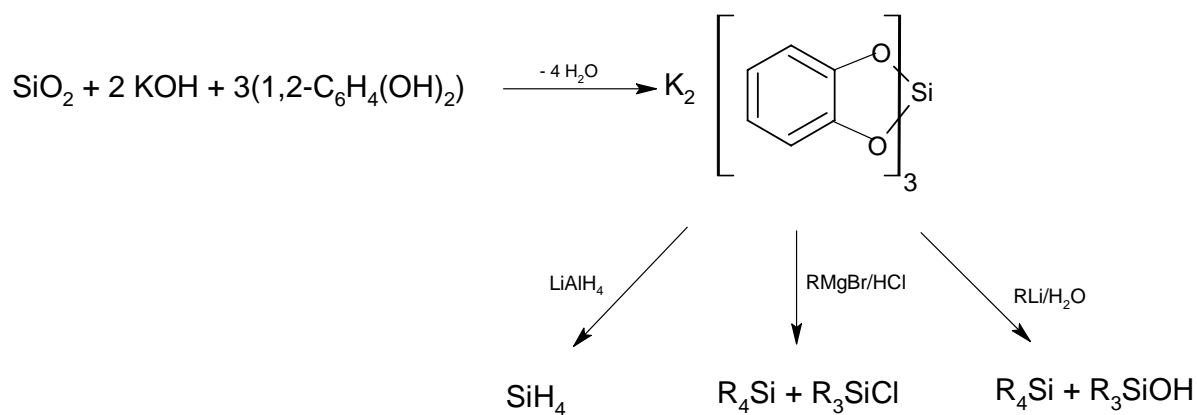


Abb. 7: Reaktion von Sand mit Katechol und einer starken Base

Untersuchungen, durch Reaktionen von SiO_2 -Materialien mit Diolen lösliche siliciumfunktionelle Verbindungen aufzubauen, die ihrerseits Grundlagen für eine weitere Siliciumfolgechemie darstellen können, wurden von verschiedenen Gruppen durchgeführt.²³

²² A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **1986**, 25, 474

²³ C. L. Frye, *J Org. Chem* **1969**, 34, 2496

C. L. Frye, G. A. Vincent, W. A. Finzel, *J. Am. Chem. Soc* **1971**, 93, 6805

Am viel versprechendsten ist dabei die Reaktion von SiO₂ mit Diethylenglykol in Anwesenheit eines Überschusses an Alkalimetallhydroxid, die von Laine et. al. durchgeführt wurde und zu pentakoordiniertem Spirosilan führt (Abb. 8). Diese reaktive Verbindung kann dann direkt weiter zur Herstellung von Polymeren, Gläsern und Keramiken verwendet werden.²⁴

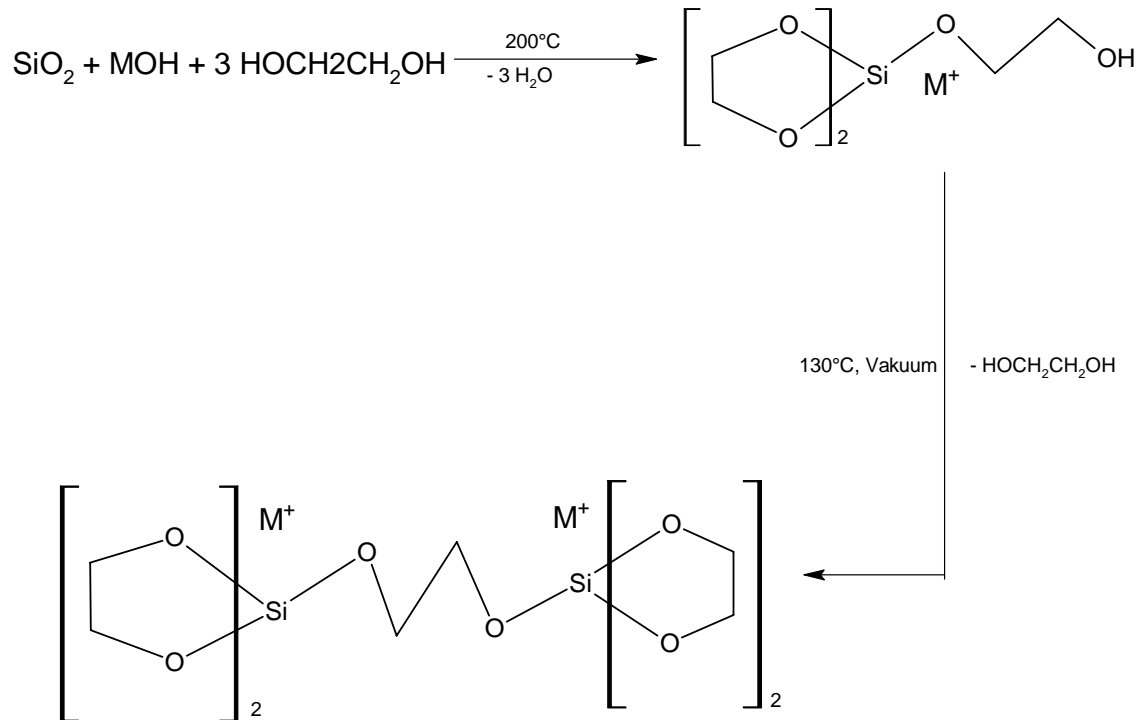
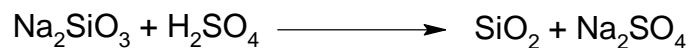


Abb 8: Umsetzung von SiO₂ zu pentakoordinierten Verbindungen

Eine Probe „Fused Silica“, das aus der Fällungsreaktion von Natriumwasserglas mit Schwefelsäure gemäß Gleichung 7 stammt und eine Oberfläche von 182 m²/g aufweist, benötigt dabei bei klassischer Reaktionsführung eine Reaktionszeit von 18 Stunden.



Gleichung 7: Herstellung von „fused Silica“

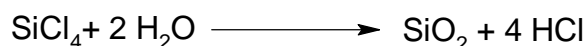
Bei einer Probe „Fumed Silica“ findet die analoge Umsetzung in 6 Stunden statt. Dieses Material stammt aus der Reaktion von SiCl₄ mit Wasser, welches in einer Wasserstoffflamme

C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1205

V. Jitchum, S. Chivin, S. Wokasenjit, H. Ishida, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3997

²⁴ R. M. Laine, K. Y. Blohoviak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. Nardi, J. Kampf, J. Uhm, *Nature* **1991**, 353, 642

erzeugt wird und nach Gleichung 8 unter Freisetzung von HCl hergestellt werden kann. Das Material weist eine Oberfläche von 280 m²/g auf,



Gleichung 8: Herstellung von „fumed Silica“

Eine derartige Reaktionsführung ist aufgrund der Gegebenheiten prinzipiell nach den weiter oben formulierten Bedingungen auch für den Einsatz unter Mikrowelleneintrag geeignet, um SiO₂ mit verschiedenen Diolen in lösliche Verbindungen zu überführen. Die Übertragung derartiger Syntheseüberlegungen und -ansätze, gestaltet sich jedoch problematisch.

In den hier vorgestellten Reaktionen von SiO₂ mit verschiedenen Diolen wird die Energie nur in das Diol eingebracht, SiO₂ verhält sich gegenüber Mikrowelleneinstrahlung passiv, d.h. es absorbiert Mikrowellenenergie nicht. Die Reaktionsdauer ist ebenfalls stark von der Größe der Oberfläche des eingesetzten Siliciums abhängig.

Zum Einsatz für Reaktionen in der Mikrowellenapparatur kam „fumed Silica“:

Zur Umsetzung mit Diethylenglykol wird in der Mikrowelle bei einem zur klassischen Reaktionsführung identischen Aufbau der Apparatur mit Rundkolben, Distanzrohr, Destillationsbrücke und Vorlagenkolben bereits nach 30 min. eine klare Lösung erhalten. Diese Beobachtung wird in Analogie zur klassischen Reaktionsführung als Maß für den Reaktionsfortschritt gewertet. Dies entspricht einer Reaktionsbeschleunigung um den Faktor 12. Aus dieser Lösung kristallisiert die in Abbildung 8 beschriebene pentakoordinierte Siliciumverbindung aus. Ein Vergleich mit einer aus der klassischen Thermolysereaktion erhaltenen authentischen Probe zeigt für beide Produkte identische Verschiebungswerte in ¹H, ¹³C und ²⁹Si NMR – Spektren. Auch die Elementaranalyse ergab keinen signifikanten Unterschied. Beide Reaktionsführungen ergeben Ausbeuten von über 80%.

Der Versuch, diese Reaktion auf weitere, längerkettige Dirole zu übertragen, scheitert jedoch. Diese versprechen zwar durch ihre höheren Siedepunkte, die in Tabelle 5 zusammengefasst sind, eine nochmals verkürzte Reaktionszeit und während der Durchführung kann ebenfalls beobachtet werden, dass die weiße Trübung, die von dem eingesetzten SiO₂ herrührt, aufgelöst wird. Jedoch können in allen Fällen als Produkte leider nur unlösliche Polymere isoliert werden.

Diol	Siedepunkt in °C
1,2 Ethandiol (Ethylenglykol)	198
1,3 Propandiol	215
1,4 Butandiol	230
1,5 Pentandiol	240 - 244

Tabelle 5: Siedepunkte von verschiedenen Diolen

Durch die mit steigender Kettenlänge erhöhten Siedepunkte verkürzen sich erwartungsgemäß die Reaktionszeiten, besonders in der klassischen Vorgehensweise, etwas: Von den 6 Stunden Reaktionszeit für das Ethylenglykol bis hin zu ungefähr 5,5 Stunden für das 1,5 Pentandiol.

Es zeigt sich, dass unter den Bedingungen der mikrowellenassistierten Reaktionsführung für alle Diole weiterhin ca. 30 min benötigt werden, um eine klare Lösung zu erhalten.

Die dann beim Abkühlen der Lösung ausfallenden Produkte sind jedoch auch unter Verwendung der Mikrowelle unlösliche Polymere. Einzig das Erreichen der klaren Lösung während der Reaktion zeigt, dass das eingesetzte Siliciumdioxid mit dem jeweiligen Diol reagiert hat. Diese Beobachtung muss als einziges Kriterium für die Bestätigung des Ablaufs der Reaktion herangezogen werden, da die aus der Lösung ausfallenden Produkte unlöslich sind. Eine einfache Charakterisierung der Stoffe ist daher nicht möglich.

4.5 Zusammenfassung zur Synthese von Organosilanen in Lösung

Ausgewählte Reaktionen zur Synthese von Organosiliciumverbindungen verlaufen unter Mikrowellenbedingungen bedeutend schneller als unter klassischen Reaktionsbedingungen, sofern sie bestimmte Anforderungen erfüllen. Beispielhaft ist die Synthese von Silatranen, da sie als Modellreaktion für die Darstellung von siliciumorganischen Verbindungen unter Mikrowellen - Assistenz betrachtet werden kann.

Auch wenn von den eingesetzten Edukten nur ein Reaktionsteilnehmer mikrowellenaktiv ist, wie beispielsweise in der Reaktion verschiedener Diole mit SiO_2 , können sich Mikrowellenbedingungen sehr vorteilhaft auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. –dauer auswirken.

Mikrowellenassistierte Reaktionen liefern im Vergleich zur klassischen Vorgehensweise identische Produkte, in der Regel laufen die Reaktionen erfreulicherweise erheblich schneller ab.

5. Synthese von Organochlorsilanen in Gas – Feststoff Reaktionen

5.1. Das Müller-Rochow-Verfahren

Der englische Chemiker Frederick Stanley Kipping (1863 – 1949) experimentierte am Anfang des 20. Jahrhunderts mit Silicium und seinen Verbindungen. Zuvor war es bereits Friedel und Crafts 1863 gelungen, die erste Kohlenstoff – Silicium – Bindung zu knüpfen.¹ Sie stellten Tetraethylsilan durch die Umsetzung von Diethylzink mit Tetrachlorsilan dar. Kipping verbesserte den Zugang zu Organochlorsilanen durch den Einsatz von Grignard – Reagenzien.² Er stellte zunächst eine große Anzahl an Silicium - Kohlenstoff Verbindungen mit der allgemeinen Formel $R_{(4-x)}SiCl_x$ her, die es in der Natur nicht gibt. Nebenbei entdeckte er auch harzartige Produkte, die er als Silicone bezeichnete. Er ging davon aus, die ketonanalogue Siliciumverbindung mit einer Silicium – Sauerstoff Doppelbindung synthetisiert zu haben. Heute wissen wir, dass es sich um polymere Verbindungen handelt. Die monomere Baueinheit zeigt dabei formal einen ketonanalogen Aufbau. Aus den englischen Ausdrücken für Silicium und Keton (**Silicon** und **Ketone**) entstand der Begriff Silicone. Unabhängig voneinander entwickelten 1940 Richard Müller in Deutschland und Eugene G.Rochow ein nach ihnen benanntes technisches Verfahren.^{3,4} Dieses ermöglicht es, die Vorläufersubstanzen für die technisch wichtigen Silicone, die Organochlorsilane, in großem Maßstab herzustellen. Silicone besitzen technisch interessanten Eigenschaften und einen schier unbegrenzten Einsatzbereich.^{5,6,7} Hauptprodukt aus der Umsetzung von fein gepulvertem Silicium mit Methylchlorid in Gegenwart ist von Kupfer Dichlordimethylsilan, dass, nachdem es in einer stark exothermen Reaktion hydrolysiert wurde, in einer Kondensationsreaktion die Polymerkette zum Polydimethylsiloxan (PDMS) aufbaut.

¹ C. Friedel, J.M. Crafts, *Ann*, **1863**, 127, 28

² F.S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **1907**, 91, 707

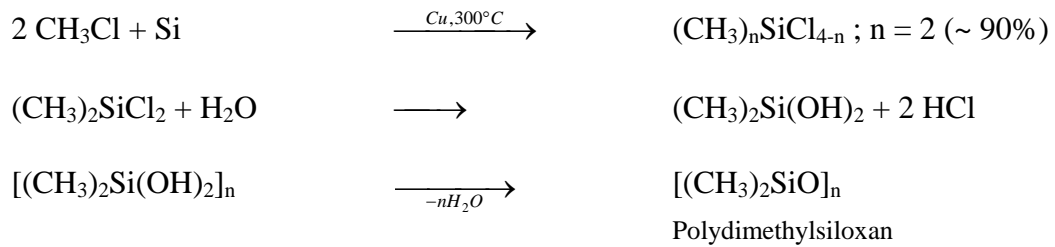
³ E. G. Rochow, *J. Am Chem Soc* **1945**, 67, 963

⁴ D. Seyferth, *Organomet.* **2001**, 20, 4978

⁵ R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem in unserer Zeit* **1987**, 121

⁶ J. Ackermann, V. Damrath, *Chem in unserer Zeit* **1989**, 3, 86

⁷ U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 237



Gleichung 9: Herstellung von Polydimethylsiloxan

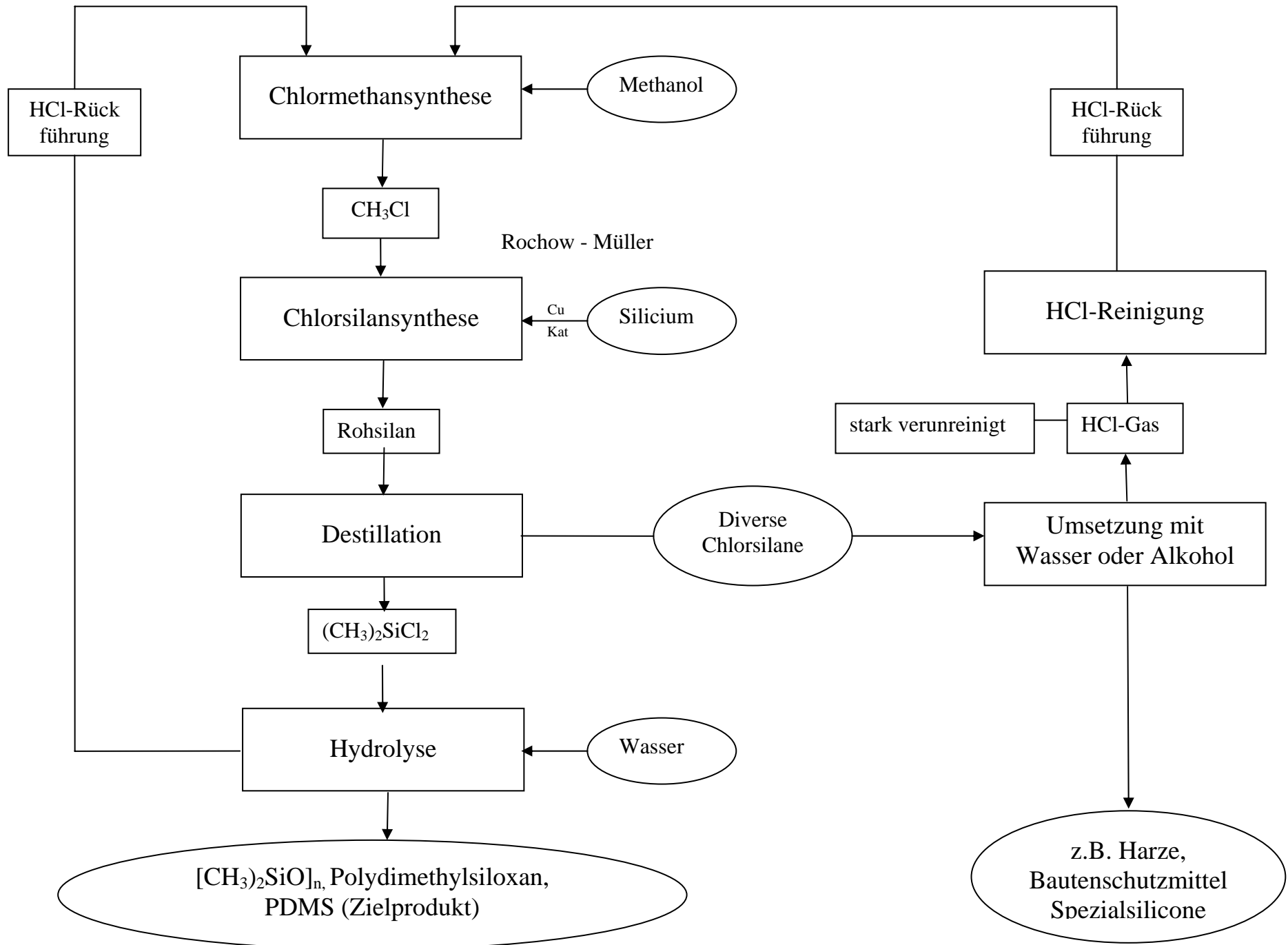
Derart entstehen polymere Silicone mit Si-O-Si Bindungen. Ihre außergewöhnlichen physikalisch – chemischen Eigenschaften resultieren aus ihrem molekularen Aufbau. Sie sind wasserabweisend und sehr temperaturbeständig. Die Wärme- und Kältebeständigkeit ist dabei auf den Anteil an Siliciumatomen in der Polymerkette zurückzuführen, die Elastizität und die wasserabweisende Eigenschaft auf die vorhandenen, eher unpolaren Alkylgruppen. Wärme- und kältebeständige Siliconöle sind meist einfach aufgebaute Methylsilicone mit kürzeren Ketten. Sie werden beispielsweise als Brems- und Hydraulikflüssigkeiten und in der Kosmetik und Medizin anwendungstechnisch als Zusätze in Hautschutzsalben eingesetzt. Längerkettige Silicone sind in ihrer Konsistenz zäh und gummiartig, sie bilden die Klasse der Siliconkautschuke. Diese sind in einem Bereich von -100° bis $+250^\circ\text{C}$ elastisch und gegen Chemikalien und Verwitterungseinflüsse äußerst beständig. Sie werden daher zur Herstellung von Laborschläuchen, für Kabelummantelungen und für viele weitere Anwendungen eingesetzt. Sind die Polymere durch zusätzliche Verwendung von Alkyltrichlorsilanen und von Tetrachlorsilan dreidimensional miteinander vernetzt, erhält man die duroplastischen Siliconharze. Diese werden vorzugsweise zu Silikonlacken verarbeitet oder dienen als Dichtungsmassen in der Bauindustrie.

Auch über 65 Jahre nach der Einführung der Müller - Rochow Synthese zur großtechnischen Darstellung von vor allem Dimethyldichlorsilan, Me_2SiCl_2 , ist der genaue mechanistische Ablauf der Reaktion noch unklar. Für eine wirtschaftliche Umsetzung müssen an das eingesetzte Silicium bestimmte Anforderungen gestellt werden⁸. Die Reinheit des Ausgangsmaterials muss mindestens 97% betragen, die Korngrößen müssen zwischen 45 – 250 μm liegen. Reineres Silicium führt zu trägeren Umsetzungsraten, während das Rohsilangemisch bei einer Siliciumreinheit $< 95\%$ eine ungünstige Zusammensetzung zeigt. Nachfolgend ist das Fließschema einer modernen Anlage zur technischen Silikonherstellung mit vollständiger Rückgewinnung des HCl-Gases gezeigt:⁹

⁸ www.theochem.uni-duisburg.de in Zusammenarbeit mit Wacker Chemie

⁹ A. Tomanek, *Silicone und Technik*, Hanser Verlag **1990**

Abb. 9: Fließschema einer Anlage zur Siliconherstellung



Insgesamt reagiert die Müller – Rochow Synthese sehr sensibel auf die Einwirkung von Fremdmetallen. Reaktionsbeschleunigend und selektivitätssteigernd reagiert sie auf Kupferkatalyse.^{10,11,12,13,14,15,16,17,18} Allerdings wirkt sich ein zu hoher Kupferanteil eher negativ aus: Die Reaktion zwischen elementarem Silicium und gasförmigem Methylchlorid „springt“ dann zwar schnell an, aber die Umsatzraten sind wegen des schnellen Siliciumsverbrauchs schlechter. Andere Metalle wie Aluminium oder Blei verringern die Selektivität und führen bereits in Spuren zu unerwünschten Nebenprodukten. Durch Zugabe von Zink in Form des Chlorids oder Sulfats (bis 0,2%) wird dem entgegengewirkt.^{19,20,21,22,23} Während bereits geringe Spuren an Blei die Reaktion inhibieren, sind Antimon und Zink Promotoren, die bei geeigneter Dosierung eine beschleunigte Umsetzung bewirken.²⁴

Um die Selektivität der Produkte in Richtung halogenreicherer oder halogenärmerer Silane zu steuern, kann dem Gasstrom wahlweise HCl oder H₂ beigemischt werden.

Zur Herstellung der so genannten Kontaktmasse, die dann in Fließbettreaktoren mit Methylchlorid zur Reaktion gebracht wird, verwendet man entweder Silicium-Kupfer-Legierungen oder ein Gemisch aus beiden Metallen, das fein vermahlen wird.^{25,26,27,28,29} Die genaue Wirkungsweise des Kupfers ist nicht endgültig geklärt. Über die bis dato erzielten Erkenntnisse wird im nächsten Abschnitt berichtet.

Da zur Durchführung der Müller – Rochow Synthese nur in einem Temperaturbereich zwischen 250° – 300° C hohe Raum – Zeit – Ausbeuten und eine hohe Ausbeute des technisch wichtigen Dichlordimethylsilans erzielt werden, bedarf die stark exotherme Reaktion einer exakten Temperaturkontrolle. Gesteuert wird diese über einen Kühlmantel und durch Zugabe von Inertgas.

In der Reaktionsführung ist die Durchmischung der Kontaktmasse mit dem Chlormethanstrom von ebenso großer Bedeutung. Neben einer Verbesserung der Kontaktfrequenz vermeidet man lokale Überhitzungen. Um diesen verfahrenstechnischen Anforderungen zu genügen, arbeitet man inzwischen fast ausschließlich in Wirbelschichtreaktoren. Hierbei wird die Kontaktmasse in den Reaktor

¹⁰ L. N. Lewis, W. J. Ward, *Ind. Eng. Chem Res.* **2002**, 41, 397

¹¹ S. Yilmaz, N. Floquet, J. L. Falconer, *J. Cat.* **1996**, 159, 31

¹² W. F. Banholzer, N. Lewis, F. Ward, *J. Cat.* **1986**, 101, 405

¹³ D.-H. Sun, B. E. Bent, A. P. Wright, B. M. Naasz, *Cat. Lett.* **1997**, 46, 127

¹⁴ W. J. Ward, A. Ritzer, K. M. Carroll, J. W. Flock, *J. Cat.* **1986**, 100, 240

¹⁵ T. C. Frank, K. B. Kester, J. L. Falconer, *J. Cat.* **1985**, 91, 44

¹⁶ T. C. Frank, J. L. Falconer, *Langmuir* **1985**, 1, 104

¹⁷ W. J. Ward, K. M. Carroll, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 227

¹⁸ T. C. Frank, K. B. Kester, J. L. Falconer, *J. Cat.* **1985**, 95, 396

¹⁹ H. Ehrich, D. Born, J. Richter-Mendau, H. Lieske, *App. Organomet. Chem* **1998**, 12, 257

²⁰ Amerikanische Patent: US 6,258,970B1

²¹ Europäisches Patent: EP 0893448A2

²² DDR – Patent: DD 265407A1

²³ Europäisches Patent: EP 1184387A2

²⁴ K. Feldner in *Silicone: Chemie und Technologie*, Vulkan Verlag Essen **1981**, 9

²⁵ Deutsches Patent: DE 19618971A1

²⁶ Europäisches Patent: EP 0440414A1

²⁷ Deutsches Patent: DE 10118483C1

²⁸ Britisches Patent: GB 2119808A

²⁹ Europäisches Patent: EP 0604092A2

eingbracht und bei 280° C mit einem kräftigen, tangentialen Chlormethanstrom verwirbelt. Dabei wirkt die starke Verwirbelung lokalen Überhitzungen im Fließbett entgegen und es wird sichergestellt, dass die Reaktionspartner in gewünschter Stöchiometrie abreagieren. Feste Teilchen, die im Gasstrom mitgerissen werden, werden nach Verlassen des Reaktors in Zyklotronen abgetrennt und wieder in den Reaktor eingetragen. Auch das Rohsilangemisch wird durch Kondensation von nicht umgesetztem Chlormethan getrennt. Während die Silane mittels Kolonnendestillation weiter aufgetrennt werden, wird das überschüssige Chlormethan erneut dem Syntheseprozess zugeführt.

Technische Anlagen werden in einem Druckbereich von 1 bis 5 bar betrieben und sind in der Lage, bis zu 40.000 t Rohsilan pro Jahr herzustellen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Produktzusammensetzung:

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	65 – 85%
CH_3SiCl_3	7 – 18%
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	2 – 4%
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	~ 0,5%
Polysilane	6 – 8%

Tabelle 6: Produktzusammensetzung nach dem Müller – Rochow Verfahren

Die Reinigung des Rohsilangemischs erfolgt durch Destillation in mehreren hintereinander geschalteten Kolonnen. Dabei ist besonders vor allem der Reinheitsgehalt des Dichlordimethylsilans entscheidend. Bereits geringe Anteile an trifunktionalen Silanen führen in der Siliconsynthese zu Vernetzungsreaktionen. Anteile von monofunktionalen Silanen führen zum Kettenabbruch. Beide Verunreinigungen verändern die Zusammensetzung der Produkte maßgeblich.

Die Siedepunkte der im Müller – Rochow Prozess gebildeten Haupt- und Nebenprodukte unterscheiden sich mitunter nur wenig (siehe Tabelle 7). Entsprechend aufwendig gestaltet sich die destillative Trennung über Glockenbodenkolonnen.

Name	Formel	Siedepunkt
Chlordimethylsilan	$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	35°C
Dichlormethylsilan	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	41°C
Chlortrimethylsilan	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57°C
Trichlormethylsilan	CH_3SiCl_3	66°C
Dichlordimethylsilan	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70°C

Trichlortrimethyldisilan	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{Cl}_3$	152 – 156°C
Tetrachlordimethyldisilan	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$	152 – 156°C
Höhere Silane		> 156°C

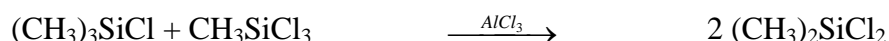
Tabelle 7: Einige Methylchlorsilane und ihre Siedepunkte

Dazu werden Kolonnen mit bis zu 200 theoretischen Böden und einem Rücklaufverhältnis von 1:500 eingesetzt. Wegen der Gefahr eines Wasserdurchbruchs muss mit Luft gekühlt werden.

Aufgrund des geringen Siedepunktunterschieds von nur 4°C zwischen Trichlormethylsilan und dem Hauptprodukt Dichlordimethylsilan ergeben sich große Probleme. Um eine der Produktspezifikation entsprechende Reinheit zu erreichen, wird hier nach der Rohsilandestillation noch eine Feindestillation durchgeführt. Problematisch ist darüber hinaus noch die Entstehung azeotroper Gemische von Chlortrimethylsilan und Tetrachlorsilan.

Technisch werden hochsiedende Nebenprodukte (Di- und Trisilane) unter dem katalytischen Einfluss von Aminen mit HCl zu dem gewünschten Si-1-Bausteinen, besonders zu Dichlordimethylsilan, umgesetzt.^{30,31}

Eine weitere Ausbeutesteigerung des Hauptprodukts erzielt man durch eine gezielte gemeinsame Umsetzung höher- und niedermethylierter Produkte in Gegenwart von AlCl_3 . Dabei erfolgt z.B. zwischen Chlortrimethylsilan und Trichlormethylsilan eine Komproportionierung unter Bildung von Dichlordimethylsilan³²:



Gleichung 10: Katalytische Komproportionierung von Chlortrimethylsilan und Trichlormethylsilan

³⁰ Europäisches Patent: EP 0829484a2

³¹ Amerikanisches Patent: US 4,985,579

³² A. Tomanek, Silicone und Technik, *Wacker Chemie* **1990**, 17

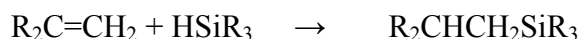
5. 2. Spezielle Silansynthesen

Neben der Direktsynthese nach dem Müller-Rochow Verfahren spielen in der Silicium - basierten Produktion noch drei weitere Syntheserouten zur Si-C Bindungsknüpfung eine, wenn auch im Vergleich der Größenordnungen untergeordnete, Rolle.¹ Es sind dies die

- Additionsreaktion (Hydrosilylierung), die
- Nucleophile Substitution und die
- Grignard – Reaktion.

Diese Synthesen zielen darauf ab, organofunktionelle Gruppen unter Knüpfung einer Si-C Bindung in die Zielverbindungen einzuführen. Nachfolgend werden sie kurz beschrieben:

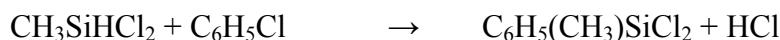
In der Hydrosilylierungsreaktion werden Silane mit Si-H Funktionalitäten auf radikalischem Weg oder aber unter Katalyse mit Edelmetallverbindungen an Doppel- oder Dreifachbindungen einer Kohlenstoffkette addiert (Gleichung 11):



Gleichung 11: Hydrosilylierung an Alkenen

Technisch von besonderer Bedeutung sind hierbei platinkatalysierte Hydrosilylierungen, um dadurch Silane mit endständigen Vinylgruppen, Aminogruppen und ähnlichen Funktionen herzustellen.

Durch nucleophile Substitutionsreaktionen können Chlor-, Alkoxy- und Wasserstoffsubstituenten ausgetauscht werden. Diese Methode wird beispielsweise zur Synthese von Phenylsilanen angewandt, da bei diesem Verfahren, im Gegensatz zu anderen Synthesewegen, keine Biphenyle als Nebenprodukte entstehen:



Gleichung 12: nucleophile Substitution an Methylchlorosilan

¹ A. Tomanek, *Silicone und Technik*, Wacker Chemie **1990**, 13ff

Durch die Grignard-Reaktion erfolgt eine direkte Übertragung von Organogruppen. Dieses sehr teure Verfahren wird hauptsächlich wegen seiner guten Steuerbarkeit (Selektivität) und Vielseitigkeit im Labormaßstab angewandt. Großtechnisch findet es Einsatz in der Herstellung von Vinylsilanen.



Gleichung 13: Grignard Reaktion mit Chlorsilan

Das folgende Bild gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Herstellung verschiedener organofunktioneller Silane, ausgehend von Trichlorsilan:

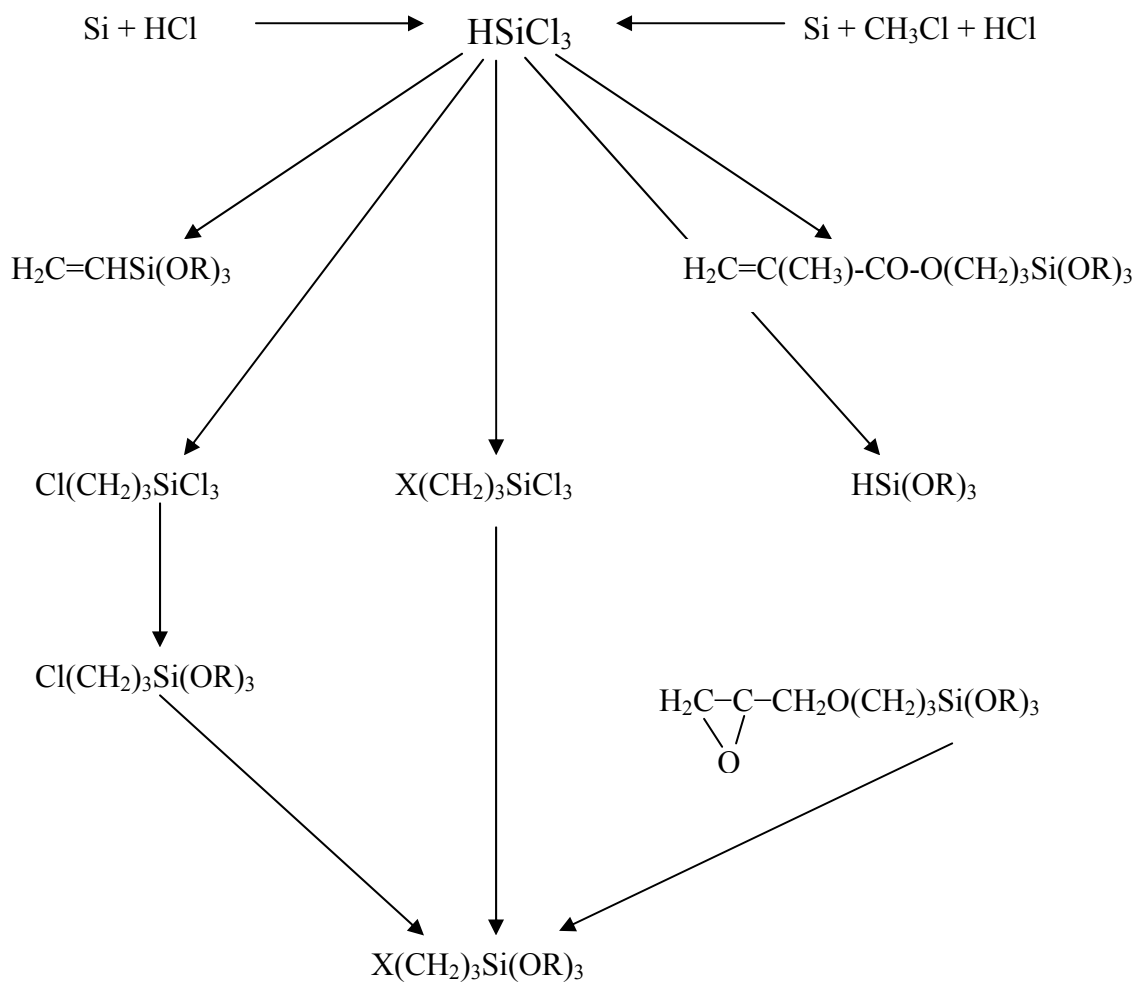


Abb.10: Schema zur Herstellung verschiedener organofunktioneller Silane

5. 3. Mögliche Reaktionswege zur Produktbildung im Müller-Rochow Verfahren

Die direkte Synthese von Methylchlorsilanen ist, wie vorlautend beschrieben, der wichtigste Prozess zur industriellen Produktion von Siliconen. Der Mechanismus der Chlorsilanbildung ist bis heute trotz intensiver Forschung nicht vollständig geklärt und Gegenstand einer zum Teil kontroversen Diskussion. Die Reaktion eines Gases mit einem Feststoff, der aus mehreren verschiedenen Metallen in unterschiedlichen Phasen besteht, bedeutet für die Untersuchungen eine erhöhte Schwierigkeit. Um den Reaktionsablauf besser zu verstehen, muss das Verhalten von Zwischenstufen an der Oberfläche und die Region direkt unter der Oberfläche untersucht werden.

Zu dieser Fragestellung wurden in der Vergangenheit viele Vorschläge gemacht, die sowohl Anzeichen für Radikalreaktionen^{1,2,3} als auch für oxidative Additionen unter Bildung von Silylenen an der Oberfläche beinhalten. In der jüngeren Vergangenheit finden sich immer mehr Hinweise darauf, dass die Silylenroute dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entspricht. Daher wird nachfolgend darauf eingegangen.

Als Silylene wird eine Verbindungsklasse bezeichnet, für die es lange Zeit keine Nachweise gab und deren Existenz lediglich als Zwischenstufe postuliert wurde. Das Siliciumatom weist in diesen Molekülen neben zwei Bindungspartnern auch zwei ungepaarte Elektronen auf. Es handelt sich daher, ebenso wie bei den Analogen des Kohlenstoffs, den Carbenen, um potentiell sehr reaktive Spezies. Es gelang in jüngerer Vergangenheit, die Chemie der Carbene⁴ auf das Element Silicium zu übertragen und intramolekular stabilisierte Verbindungen herzustellen. Das schon länger bekannte „Arduengo Carben“ findet seine Analogie in dem von West et. al. vorgestellten Silylen.⁵

¹ D.H. Sun, B. Bent, A. P. Wright, B. M. Naasz, *Cat. Lett.* **1997**, 46, 127

² R. J. H. Voorhoeve, *Organohalosilanes, Precursors to Silicones*, Elsevier, Amsterdam **1967**

³ T. C. Frank, K. B. Kester, J. L. Falconer, *J. Catal.* **1985**, 95, 396

⁴ A.J. Arduengo III, H.V. Rasiska Dias, R.L. Harlov, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5330

⁵ M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A.V. Belyakov, H.P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2691

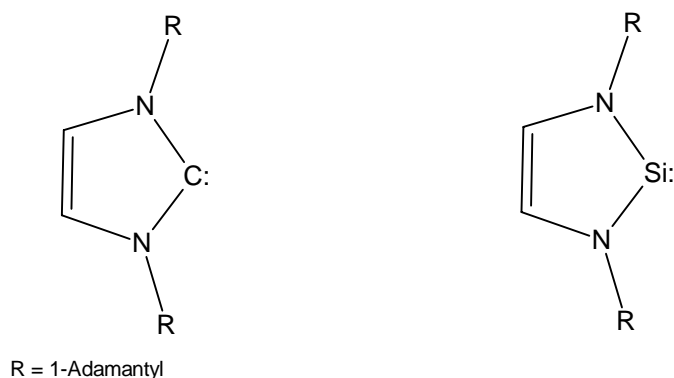


Abb 11: Struktur des Arduengo Carbens und des Silicium –Analogen

Die erfolgreiche Stabilisierung wurde von West et. al. durch die Eigenschaft des Stickstoffs erreicht, als Elektronendonator zu wirken. Dadurch erhalten die Si – N Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter. Die ansonsten leeren p – Orbitale des Siliciums, die für die hohe Reaktivität verantwortlich zeichnen, werden in Anspruch genommen und die Koordination von Reaktionspartnern wird unterdrückt. Unterstützt wird dies durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Stickstoff. Die Formulierung der Grenzstrukturen verdeutlicht diesen Zusammenhang.⁶

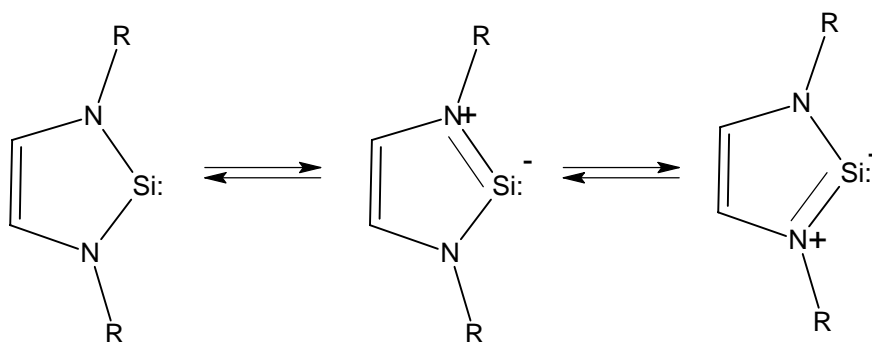


Abb 12: Grenzstrukturen eines stabilisierten Silylens

Weitere Untersuchungen unterstützen die Annahme, dass die Elektronen im Ringsystem zu einem gewissen Grad delokalisiert sind und das Molekül so eine aromatische Stabilisierung erfährt.⁷

In der letzten Zeit gibt es vermehrt Beiträge, die die Existenz von Silylenen als Intermediate zur Chlorsilanproduktbildung vorschlagen.^{8,9,10}

⁶ R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, 785

⁷ : Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2023

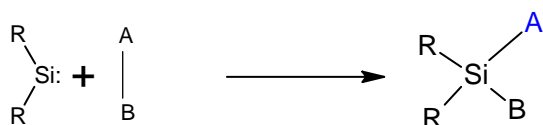
⁸ L. Lorey, G. Roewer, *Silicon Chem.* **2004**, 1, 299

⁹ M. Okamoto, S. Onodera, T. Okano, E. Suzuki, Y. Ono, *J. Organometal. Chem* **1997**, 531,67

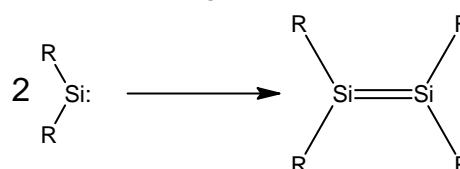
¹⁰ L. Lorey, G Roewer, in : *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials Vol V* (Eds. N. Auner und J. Weis) VCH Weinheim **2003**, 509

Silylene sind, wie beschrieben, Verbindungen des zweibindigen Siliciums, die sich in Anwesenheit kleiner, sterisch wenig abschirmender Substituenten durch eine hohe Reaktivität auszeichnen. In ihrem Reaktionsverhalten unterliegen sie der Insertion, der Addition und der Dimerisierung.¹¹

Insertion:



Dimerisierung:



Addition:

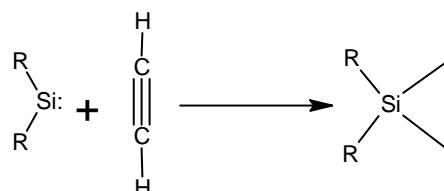
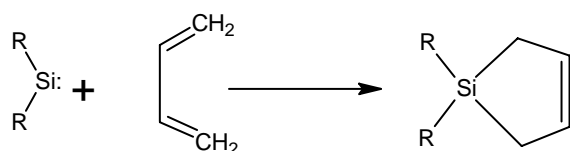
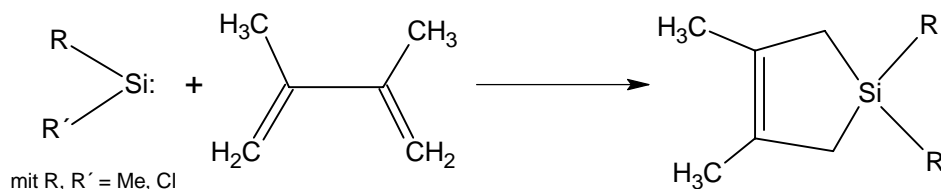


Abb. 13: typische Folgereaktionen von Silylenen

Eine mögliche Übertragung einer Silylenfolgechemie auf den Müller – Rochow Prozess legt nahe, dass der entscheidende Zwischenschritt zur Bildung des $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ als technisches Hauptprodukt und auch zur Bildung der anderen Silane auf der Existenz eines intermediären Silylens $(\text{CH}_3)\text{SiCl}$ beruht.¹² Dieses Molekül sowie Dichlorsilylen und Dimethylsilylen wurden durch Abfangreaktionen mit 2,3 Dimethylbutadien und durch massenspektroskopische Untersuchungen in der Gasphase unter Hochvakuumbedingungen nachgewiesen.¹³



Gleichung 14: Abfangreaktionen von Silylenen mit 2,3 Dimethylbutadien

¹¹ R. West, D. F. Moser, M. Haaf, T. A. Schwedacke, Ilija Ceujen, in: *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials Vol V* (Eds. N. Auner und J. Weis) VCH Weinheim **2003**, 19

¹² L. Lorey, G. Roewer, *Silicon Chem.* **2002**, 1, 299

¹³ K. M. Lewis, D. McLeod, B. Kanner, J. L. Falconer, T. C. Frank, *Catalyzed Direct reactions of Silicon*, eds. K. M. Lewis & D. G. Rethwisch Elsevier Amsterdam **1993**, Kapitel 16, 412

Silylene können im diskutierten Prozess in einem weiteren oxidativen Additionsschritt mit Methylchlorid reagieren. Daraus resultieren die Monosilanprodukte. Alternativ dazu sind Silylene aber auch in der Lage, in die Si-Cl Bindung eines ebenfalls an der Oberfläche adsorbierten, benachbarten Chloromonosilans zu insertieren. Aus diesem Reaktionsweg resultieren Disilane, die im technischen Prozess als hochsiedende Fraktion abgetrennt werden. Das folgende Schema zeigt die alternativen Wege:

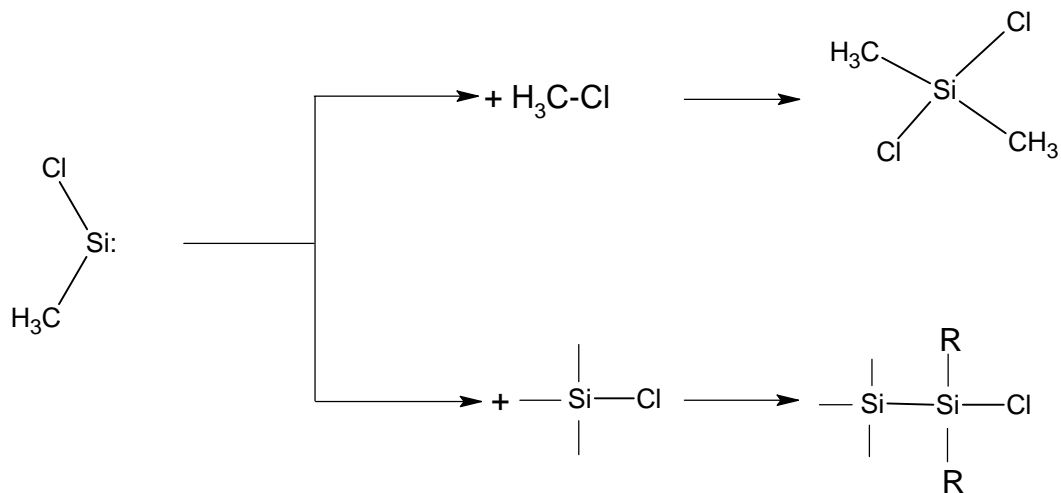


Abb. 14: Alternative Insertion von Silylen in eine C-Cl oder Si-Cl Bindung

Silylenoide, das bedeutet „silylenanalogue“ Verbindungen, die auf der Oberfläche der Kontaktmasse, bestehend aus Silicium und Kupfer sowie einigen weiteren Metallen in geringer Konzentration, gebildet werden, sind die Schlüsselintermediate des direkten Prozesses. Ob es in der Reaktion zur Bildung von Monosilan kommt, oder ob die Reaktion in Richtung der Bildung von Si-Si Bindungen verläuft, ist von der Zusammensetzung der Kontaktmasse abhängig. Der elektronische Einfluss, der von verschiedenen Metallen ausgeübt wird, ist dafür entscheidend, welchen elektronischen Zustand das Silicium einnimmt, das mit Methylchlorid reagieren soll. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang praktisch alle Metalle im Periodensystem.¹⁴ Übereinstimmend ist die Literatur darin, dass Kupfer den Prozess ermöglicht und, dass Zink und Zinn die Ausbeute am gewünschten Dimethyldichlorsilan erhöhen. Viele andere Elemente besitzen ebenfalls einen Einfluss auf das Reaktionsverhalten, die entsprechenden Untersuchungen ergaben aber uneinheitliche Resultate. Zum großen Teil liegt dies an den Schwierigkeiten, die Auswirkungen folgerichtig abzuleiten.

¹⁴ W.J. Ward, A. Ritzer, K. M. Carroll, J. W. Flock, *J. Catal.* **1986**, 100, 240

Der elektronische Zustand des Siliciums bestimmt die Selektivität der Reaktion. Die Korrelation zwischen diesem und der Produktzusammensetzung wurde von Lorey und Roewer durch Photo-EMF Messungen bestimmt.¹⁵ Sie verwendeten dazu in unterschiedlichen Mengen Phosphor und Phosphor/Zinn Mischungen. Diese wurden dem Silicium in ppm-Anteilen zugemischt, um dotierte Elektronenüberschuss- Halbleiter (n-Typ, Leiter mit neg. Ladung) zu erzeugen. Für Elektronendefekt – Leiter (p-Typ, Leiter mit pos. Ladung) wurden Bor und Indium verwendet. Diese Proben (Partikelgröße 70 – 200 µm) wurden von ihnen untersucht, indem sie in einem Rührbettreaktor mit Methylchlorid bei 350°C umgerührt wurden. Man erhielt ein Produktgemisch, bestehend aus verschiedenen Monosilanen ((CH₃)SiCl₃, (CH₃)₂SiCl₂ (Hauptprodukt), (CH₃)₃SiCl) sowie Disilanen Si₂(CH₃)_xCl_{6-x}. Die Reaktivität hing dabei direkt von der Dotierung des Siliciums ab. Wurden p-dotierte Proben verwendet, resultierte eine geringere Reaktivität. Darüber hinaus wurde vermehrt die Bildung von Disilanen registriert. Dieser Anteil nahm signifikant ab, sobald das dotierte Silicium eine neg. Ladung trug. Die Aktivität war neben der Art der Dotierung auch sehr stark von der Menge des verwendeten Zinns abhängig. Die n - Dotierung unterstützt die Besetzung von energiereichen Zuständen des Siliciums. Diese können mit den Grenzorbitalen des Methylchlorids oder eines Intermediats, wie z.B. eines gebildeten Silylens, reagieren. Die Ergebnisse von Lorey und Roewer zeigen, dass Silylene auf der Siliciumoberfläche durch verbesserte Donoreigenschaften stabilisiert werden. Dadurch wird die Insertion in die C-Cl Bindung des Methylchlorids, im Vergleich zur Si-Si Bindungsbildung durch Insertion in eine benachbarte Si-Cl Bindung oder eine Oligomerisierung der Silylene, favorisiert. Die gesteigerte Selektivität zugunsten der Produktion von Monosilan wird durch Doping vom n-Typ erreicht. Im Fall von starkem p – Doping sind die intermediär gebildeten Silylene aufgrund ihrer geringeren elektronischen Stabilisierung durch die Oberflächenmetalle der Kontaktmasse reaktiver. Diese gesteigerte Reaktivität der Silylene führt zu mehr zufälligen Reaktionsschritten und damit auch vermehrt zu Insertionen in Si-Cl Bindungen. Als Resultat werden di- und länger-kettige Silane gebildet. Sobald durch geeignete Dotierung gute Elektronendonoreigenschaften an der Oberfläche des Siliciums zur Verfügung stehen, kommt es zur Stabilisierung der intermediären Silylene und zur Insertion in die C-Cl Bindung von Methylchlorid. Abbildung 14 zeigt noch einmal diesen Zusammenhang:

¹⁵ L. Lorey, G. Roewer, *Silicon Chem.* **2004**, 1, 299

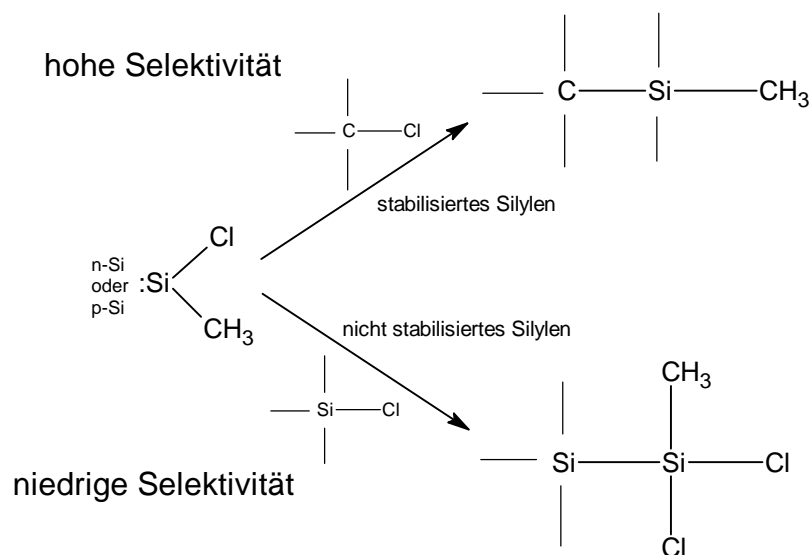


Abb. 15: Reaktionswege für donorstabilisiertes und nicht stabilisiertes Silylen

Diese Resultate stehen im Einklang mit Untersuchungen von Tamao et.al., der den Einfluss einer Donorstabilisation auf das Reaktionsverhalten von Silylenen beschreibt¹⁶. Demnach ist die Aktivität eines Silylens von der Beeinflussung der HOMO/LUMO – Orbitale durch das vorhandene Metallatom abhängig. Die Kombination eines geeigneten Metalls mit einem Reaktionspartner ist in der Lage, Oxidationen am Siliciumatom zu vereinfachen. Eine genaue Einstellung der Verhältnisse kann durch feines Dotieren erreicht werden.

Für die Oberfläche der Kontaktmasse, in der neben Silicium auch Kupferatome vorhanden sind, bedeutet dies, dass Methylchlorsilylen durch die oxidative Addition von Methylchlorid an Silicium durch elektronische Unterstützung des Kupfers gebildet wird. Eine darauf folgende oxidative Addition eines weiteren Methylchlorid – Moleküls an das zuvor gebildete Silylen führt zu dem Hauptprodukt Dimethyldichlorsilan. In Konkurrenz zur Insertion in die C-Cl-Bindung des zweiten Methylchlorids stehen Umlagerungsreaktionen des Methylchlorsilylens. Diese führen vermutlich zu einer Steigerung des Anteils an Dimethyl- und Dichlorsilylen, die ihrerseits auch auf alternativen Wegen gebildet werden. In der Reaktion mit Methylchlorid entstehen daraus dann Trichlormethylsilan und Trimethylchlorsilan. Weitere Umlagerungen und Insertionen sind möglich und führen zur Bildung von Si-H, Si-C und Si-Si Bindungen. Abbildung 16 gibt einen Überblick über die möglichen Reaktionsabläufe.

¹⁶ K.Tamao, M. Ashara, T. Saeki, A. Toshimitsu, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 600, 118

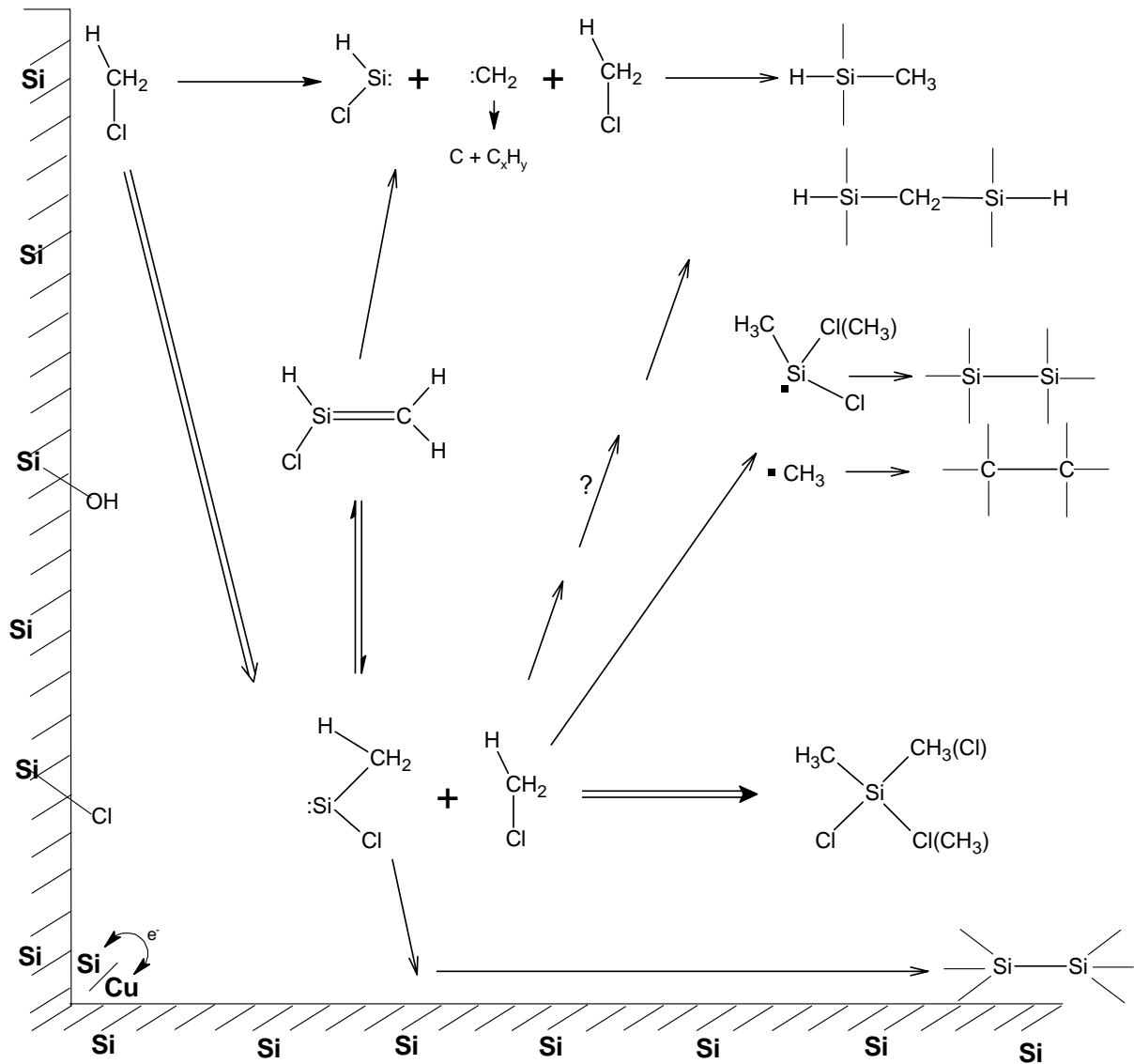


Abb. 16: Übersicht über den vermuteten Reaktionsverlauf des Müller – Rochow - Verfahrens

Die intramolekulare Umlagerung des Silylens in das Silen mit Si=C Doppelbindung ist eine Möglichkeit, die eine geringe Aktivierungsenergie benötigt¹⁷. Weitere Reaktionspfade sind denkbar. Es ist davon auszugehen, dass beide Intermediate parallel vorliegen.

Eine weitere Quelle zur Änderung der Produktzusammensetzung im Müller – Rochow – Verfahren sind Umlagerungen und Rekombinationen von gebildeten Silylenen auf der Silicium/Kupferoberfläche. Das folgende Schema zeigt noch einmal die Bildung und die weiteren Reaktionen dieser Silylene auf der Oberfläche der Kontaktmasse. Durch Sekundärreaktionen kommt es zur Umlagerung unter Bildung von :SiCl_2 und $\text{:Si(CH}_3\text{)}_2$. Aus

¹⁷ L. Lorey, G. Roewer, *Silicon Chem.* **2004**, 1, 299

diesen Umlagerungen resultiert dann die Bildung von Methyltrichlorsilan sowie Trimethylchlorsilan durch die jeweilige Insertion der Zwischenstufe in ein Molekül Methylchlorid.

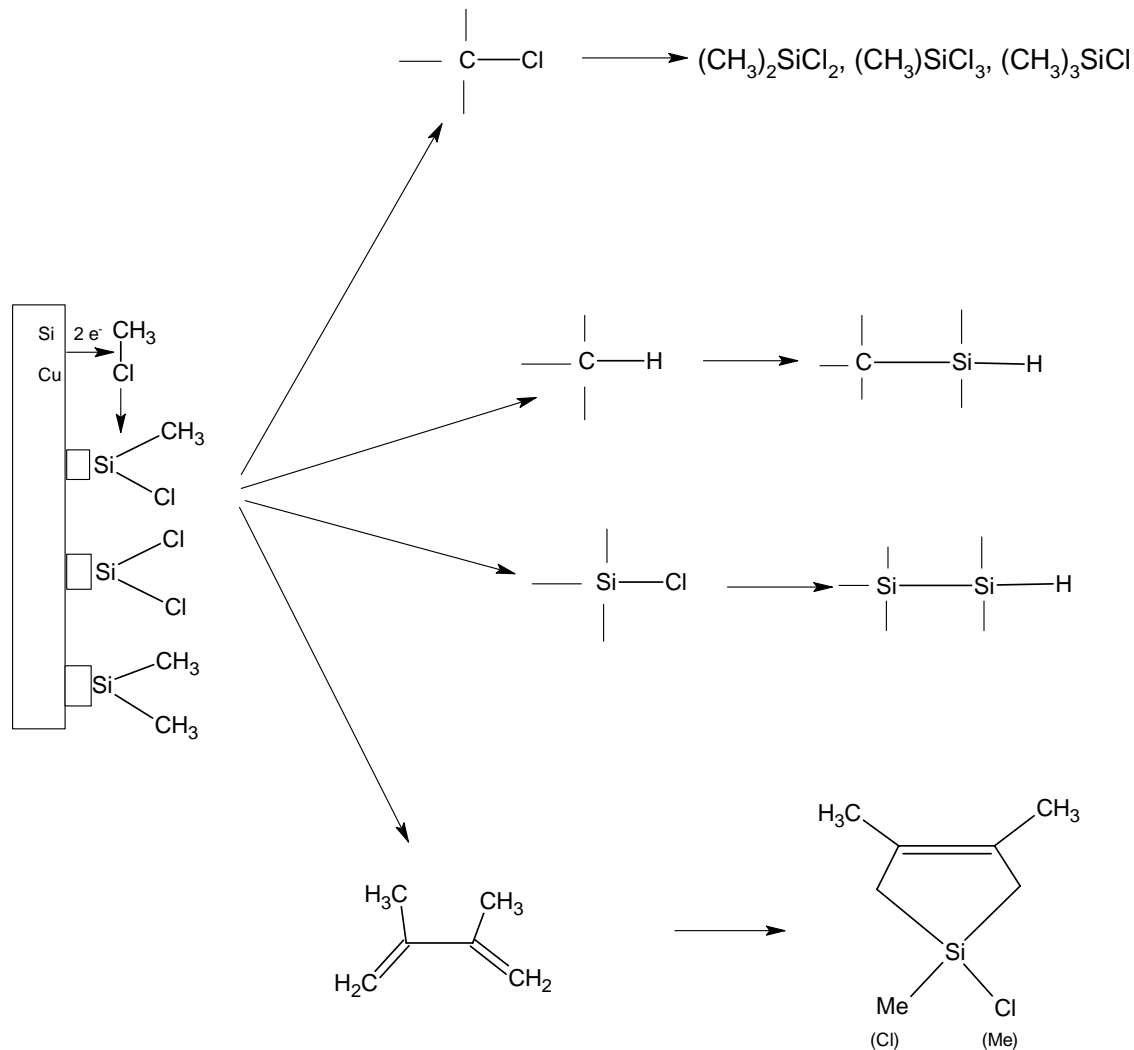


Abb. 17: Übersicht über mögliche Reaktionswege zur Bildung von Methylchlorsilanen sowie über die Abfangreaktionen zum Nachweis von Silylenen als Zwischenstufe

Neben den Insertionsreaktionen der Silylene in Si-Cl Bindungen, die zur Bildung der Disilane führen, sind alternativ dazu metallgebundene Silylenliganden in der Lage, mit Alkylchloriden unter Bildung von Alkylradikalen zu reagieren¹⁸. Dieser Reaktionsablauf stellt eine weitere mögliche Quelle für Disilane dar und erklärt darüber hinaus das Auftreten von weiteren Nebenprodukten wie Kohlenwasserstoffen.

¹⁸ T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 972

5.4. Der Mikrowellenreaktor für Silicium-Gas Reaktionen

Wie bereits in Kapitel 2 kurz beschrieben, zeigt metallisches Silicium unter Mikrowelleneinstrahlung ein vollkommen unerwartetes Verhalten. Im Vergleich zu den Reaktionen im flüssigen Medium, bei denen die dipolare Polarisierung für die Energieübertragung sorgt, ist dafür die bei Metallen mögliche elektronische Polarisierung verantwortlich. Durch die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften des Metalls im Vergleich zum chemisch gebundenen Element in Molekülen ändert sich das Verhalten in der Mikrowelle völlig.

Für den Einsatz in der Mikrowelle ist es – wie auch in anderen Festkörperreaktionen des Siliciums, wie z.B. im Müller – Rochow Verfahren – notwendig, eine Auswahl bezüglich der Größe der verwendeten Siliciumkörnchen zu treffen. Im Gegensatz zum technischen Prozess, in dem an das verwendete Fließbettverfahren vor allem Anforderungen hinsichtlich Umsatzrate und Produktzusammensetzung gestellt werden, sind hier die Kriterien der Auswahl durch das Verhalten des Materials während des Energieeintrags bestimmt.

Hervorzuheben ist dabei die Beobachtung, dass für eine effiziente Energieübertragung in unterschiedlichen Siliciumproben eine Mindestpartikelgröße notwendig ist.

Sowohl für Reinsilicium mit einer Reinheit von 99,99%, als auch für Ferrosilicium mit einem Anteil Eisen von 1,5% standen verschiedene Chargen zur Verfügung. Es war notwendig, eine Mindestkorngröße von 70 μm zu überschreiten, um eine Energieeinkopplung zu erhalten. Folglich kam für alle nachfolgend beschriebenen Untersuchungen Silicium in einer Korngröße von 70 – 400 μm zum Einsatz. Weitere Proben der Firma Wacker, die feinere Körnungen in der Größe 0 - 45 μm und 0 – 70 μm aufwiesen, waren nicht imstande, in der modifizierten Haushaltsmikrowelle Energie aufzunehmen. Dagegen zeigte ein Stück eines Wafers, also hochreines Silicium, ebenfalls Aktivität. Daraus kann geschlossen werden, dass eine gewisse Partikelgröße zur Energieaufnahme benötigt wird. Es ist zu vermuten, dass die Polarisierungseffekte eine gewisse Oberfläche benötigen, um sich entsprechend entfalten zu können.

Für Umsetzungen des elementaren Siliciums mit verschiedenen Reaktionsgasen musste der in Kapitel 3 beschriebene Mikrowellenapparat weiter modifiziert werden.

Bild 6 zeigt einen zweckmäßigen Aufbau für Reaktionen des elementaren Siliciums mit Gasen. Durch das Einbringen von weiteren Bohrungen und den Aufsatz von Kaminen wird es

ermöglicht, Reaktionsgas mit Hilfe eines U-Rohres durch die Mikrowellenkammer durchzuleiten und Reaktionsprodukte in einer nachgeschalteten Kühlfalle zu sammeln. Ein seitlich an das U-Rohr angelegter Schliff der Größe NS 29 ermöglicht es, das mit Metall belegte Steinschiffchen in die Reaktionszone zu bringen.



Bild 6: Aufbau der Mikrowellenapparatur für Silicium / Gas Reaktionen

Wie in Bild 6 dargestellt, wird dabei der Reaktionspartner durch das mittlere Rohr eingeleitet und verlässt die Kammer nach der Reaktion durch das linke Rohr. Direkt im Anschluss werden die Produkte und das nicht reagierte Edukt ausgefroren.

Zu Beginn der Untersuchungen gab es erhebliche Probleme, einen stabilen stationären Reaktionsprozess zu installieren. Die sich durch Mikrowelleneintrag sehr schnell einstellende Weißglut des Siliciums führte dazu, dass das übliche Labormaterial wegen der sehr hohen Probertemperatur nicht eingesetzt werden konnte.

Durch die Verwendung eines speziellen, aus feuerfestem Schamottstein geschnittenen Schiffchens, das in Bild 7 zu erkennen ist, wird diese Schwierigkeit behoben. Aufwendige und langwierige Versuche mit den unterschiedlichsten Glas – und Keramiksorten zeigten, dass keines dieser Materialien in der Lage war, die enormen Aufheizraten, die das Silicium unter dem Einfluss des Mikrowellenfeldes erreicht, unbeschadet übersteht. Infolgedessen ist unter diesen Bedingungen der stabile Aufbau der Apparatur bei Verwendung anderer Bauteile nicht gewährleistet und eine kontrollierte Reaktionsführung nicht möglich.



Bild 7: Innenraum für Silicium/Gas-Reaktionen

Auch der Einsatz von Quarzglas als Unterlage für das Silicium scheidet als Möglichkeit aus, da dieses das aus Laborglas gefertigte U-Rohr durch den geringen Abstand und die ungenügende Isolationswirkung zum Schmelzen bringt. Eine reine Quarzglasapparatur ist im Vergleich zum üblichen Duranglas aufgrund der veränderten Feldlinienführung im inneren des Rohres nicht verwendbar.

Das Verhalten von Substanzen im Inneren des abgeschirmten Mikrowellenraumes wird von der örtlichen Energieverteilung bestimmt. Wie in Kapitel 3 beschrieben, strahlt das elektromagnetische Wechselfeld von der Seite herein und wird bei Haushaltsgeräten durch einen statischen Verteiler in sämtliche Raumrichtungen verteilt. An den Wänden werden die Strahlen bis zur erfolgreichen Absorption immer wieder reflektiert. Daraus resultiert eine sehr komplexe, dreidimensionale Energieverteilung mit energiereicheren und energieärmeren Regionen, die auf äußere Einflüsse sehr empfindlich reagieren. Am einfachsten sind die energiereichen Punkte detektierbar, indem man angefeuchtetes Thermofaxpapier in die Mikrowelle einlegt. Das Wasser kann die Energie aufnehmen und an den Stellen, an denen sich die Wellen überlagern, treten als erstes schwarze Punkte auf.

Die Bohrungen wurden so platziert, dass die sich Glasapparatur exakt an einem solchen Punkt befindet. Ausgewählt wurde ein Mikrowellenreaktor, in dem sich dieser Punkt direkt in der Achse des Austrittsfensters in der Mitte des Käfigs befand.

Wie vorlaufend erwähnt, verändert eine Quarzglasapparatur diese Überlagerungen, so dass die Energiedichte nicht mehr ausreicht, um das Silicium zur Reaktion zu bringen.

Nur Schamottstein aus dem Ofenbau zeigte sich den Anforderungen hinsichtlich der erforderlichen Stabilität gegenüber Temperatur und Aufheizrate gewachsen. Im Verlaufe von Reaktionen des Siliciums mit verschiedenen weiteren Reaktionspartnern fing auch dieser an zu glühen, so dass die durchgeführten Experimente mit Rücksicht auf die Glasapparatur nach einigen Minuten Reaktionsdauer abgebrochen werden mussten. Die Reaktionen konnten jedoch über einen Zeitraum von ca. 6 – 8 Minuten Reaktionsdauer störungsfrei durchgeführt werden. Bei Reaktionen mit organischen Verbindungsbestandteilen zeigten die Schamottsteine nach Mikrowelleneintrag durch Kohlenstoffeinbrand eine Grau- oder Schwarzfärbung und damit, durch verstärkte Mikrowellenabsorption, eine verstärkte Neigung zum Glühen. Infolgedessen konnte jedes Reaktionsgefäß nur einmal verwendet werden.

Das Gesamtsystem ist generell durch eine hohe Sensibilität gegenüber Veränderungen wie Um- und Einbauten gekennzeichnet. So ist es nicht möglich, dann Reaktionen durchzuführen, wenn die Probe nur wenig außerhalb des für jedes Gerät individuellen Energiedichtemaximums (Hot-Spot) platziert wird. Um unter dauerhaft vergleichbaren

Bedingungen zu arbeiten, war es außerdem notwendig, Mikrowellengeräte der Firma Panasonic zu verwenden. Dies ist der einzige Anbieter, der unter der Bezeichnung „Inverter Mikrowellen“ Geräte anbietet, die auch bei Leistungsreduzierung kontinuierlich Energie in den Reaktionsraum einstrahlen. Alle anderen Geräte arbeiten mit Pulsweitenmodulation. Das bedeutet, dass das Magnetron immer nur für mehrere Sekunden mit voller Leistung arbeitet, um dann kontinuierlich abgeschaltet zu werden.

Interessant sind Beobachtungen, die bezüglich des Verhaltens des Materials unter Mikrowelleneintrag gemacht werden konnten. Das Aufglühen des Siliciums innerhalb von nur wenigen –meistens zwischen drei und fünf – Sekunden steht im Einklang mit Erfahrungen, die mit anderen Metallen beschrieben werden.¹ Dieses Verhalten des Halbleiters Silicium ist jedoch keineswegs selbstverständlich. Aufgrund des bei Halbleitern vorhandenen relativen großen Abstands zwischen den mit Elektronen besetzten und zur elektrischen Leitung befähigten unbesetzten Energieniveaus – 1.09 eV für Silicium – existieren nach dem Bändermodell keine frei beweglichen Elektronen, die für einen Heizeffekt verantwortlich gemacht werden können.² Das elektromagnetische Feld verursacht demnach zunächst eine Polarisation, die mit dem Feld schwingt. Die damit verbundene Aufheizung befördert einige Elektronen in das Leitungsband. Dort können sie mit dem Feld in Phase schwingen und die Aufheizung durch Polarisationseffekte ermöglichen. Daraus resultiert das rote Glühen des Metalls in den ersten Sekunden der Bestrahlungszeit.

¹ D. Michael, P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1

² Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter Verlag Berlin* **1985**, 733



Bild 8: Glühendes Silicium zu Beginn der Mikrowelleneinstrahlung

Mit zunehmender Temperatur wird die Bänderlücke anschließend von immer mehr Elektronen überwunden, der Halbleiter wird immer mehr zu einem metallischen Leiter. Die damit verbundene, ständig anwachsende Leitfähigkeit verändert die Art der Mikrowellenabsorption. Die nunmehr frei beweglichen Elektronen geben die Energie über Ohm'sche Heizeffekte weiter. Mit der verbesserten Absorption ist gleichzeitig eine stetige Abnahme der Eindringtiefe verbunden.

Bemerkenswert sind neben der zur Aufheizung notwendigen geringen elektrischen Energie von nur 250 Watt die Veränderungen, die auf der Oberfläche des Siliciums auftreten. Während der Energieaufnahme kommt es durch lokale Feldstärkenüberhöhung zu vereinzelt Plasmaentladungen, die für Mikrowellen durchaus üblich sind.³

Im Bereich dieser Entladungen sind in den Schamottstein Vertiefungen eingebrannt, die glasartig überzogen sind. Trotz der dazu notwendigen, und auch nach visuellem Eindruck vorhandenen Temperaturen, sind die Siliciumkörner weder im direkten Umfeld noch in entfernteren Regionen geschmolzen. Zu beobachten ist lediglich ein geringfügiges

³ Gehrtsen, *Physik*, Springer Verlag Heidelberg 2001, 473ff

Zusammenbacken (Sintern), das durch Aufspalten des Sinterkuchens mit Hilfe eines Spatels leicht rückgängig gemacht werden kann. Die Entladungen sind selbst durch die getönte Frontscheibe der Mikrowelle noch als gleißend zu bezeichnen und werden von einem weichen, tiefen Brummen begleitet.

Außer einer Abnahme der vorgelegten Menge sind am Silicium keine weiteren Veränderungen zu bemerken. Bild 9 zeigt die Plasmaentladungen, die während des Energieeintrags zu beobachten sind.



Bild 9: Plasmaentladung während einer Reaktion

Aufgrund der hohen elektrischen Spannungsdifferenzen, die an der Oberfläche des Siliciums auftreten, kommt es zu Übersschlägen zwischen den Partikeln und an den Kornspitzen auch zu Plasmaentladungen.

Immer dann, wenn diese experimentellen Beobachtungen gemacht werden konnten, waren die durchgeführten chemischen Umsetzungen zwischen Silicium und Reaktionsgasen erfolgreich. Aufgrund des für elementares Silicium aus wirtschaftlicher und grundlagentechnologischer Sicht herausragenden Interesses bezüglich einer Reaktion analog zum Direkten Prozess

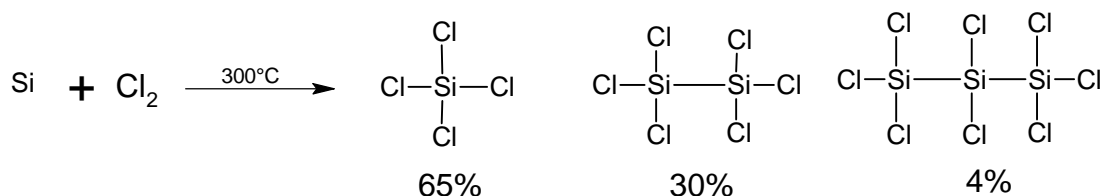
erfolgten die im folgenden beschriebenen Umsetzungen in großer Analogie dazu. Die Adaption der Ergebnisse des Müller-Rochow-Verfahrens auf die Bedingungen unter dem Einfluss eines Mikrowellenfeldes zeigen im Labormaßstab sowohl verblüffende Übereinstimmungen als auch gravierende Unterschiede.

5.5 Reaktionen von Silicium mit Chlorgas

In einer ersten Reaktionsfolge sollten die speziellen apparativen Reaktionsbedingungen zur Synthese von Chlorsilanen unter Mikrowellenbedingungen definiert werden. Als Reaktionspartner des Siliciums wurde reines Chlorgas gewählt. Die hohe Reaktivität zum einen, sowie die zu erwartende einfache Produktverteilung zum anderen, prädestinieren diesen Reaktionspartner.

In der industriellen Umsetzung wird dem Silicium Calcium als Katalysator beigemischt, um eine optimale Reaktionsführung zu ermöglichen.^{1,2}

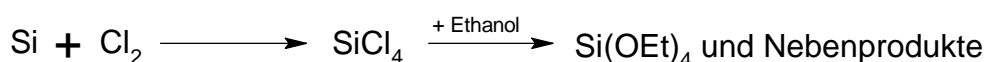
Als Resultat werden bei 300°C die perchlorierte Silane Tetrachlorsilan, Hexachlordisilan und Octachlortrisilan erhalten.



Gleichung 15: Reaktionen von Silicium mit Chlor

In der Mikrowellenreaktion wird eine veränderte Produktverteilung erzielt, denn in GC/MS – Analysen werden keine Anzeichen für die Bildung von Di- und Trisilan gefunden. Es erfolgt ausschließlich die Bildung von Tetrachlorsilan. (Abb.: 18)

Die GC – MS – Untersuchungen wurden an Proben durchgeführt, die mit Ethanol gequench waren. Zu diesem Zeitpunkt stand für das Gerät noch keine Säule zur Verfügung, die speziell für die Untersuchung von Chlorsilanen geeignet war. Daher werden im GC/MS – Spektrum auch noch zwei kleinere Signale mit Retentionszeiten von 3.71 und 5.39 Minuten detektiert. Diese werden aufgrund der Verwendung nicht ganz reinen Alkohols registriert. Offensichtlich sind noch Spuren von Wasser vorhanden, so dass das SiCl_4 auch unter Bildung von Si-OH Einheiten und Kondensation zu Hexamethoxydisiloxan weiterreagiert.



Gleichung 16: Quenchen von Chlorsilan mit Ethanol

¹ Deutsches Patent: DE 10126558C1

² Europäisches Patent: EP 0832895A2

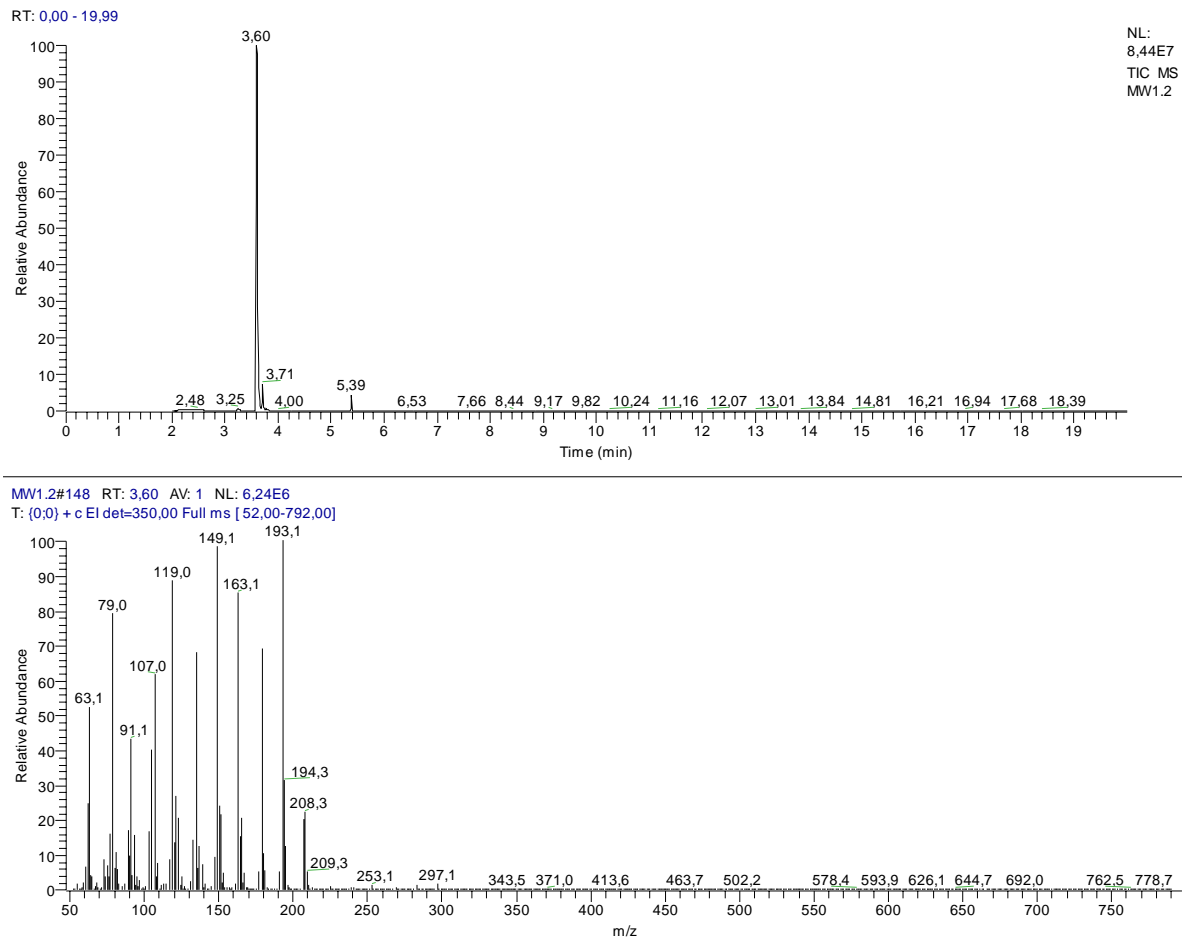


Abb. 18: Reaktion von Silicium mit Chlor: mit Ethanol gequenchte Probe

Die Reaktion wurde zunächst mit voller zur Verfügung stehender Leistung von 900 Watt durchgeführt. In weiteren Experimenten zeigte sich, dass dieser Leistungseintrag bis auf 250 Watt zurückgenommen werden konnte, ohne, dass die Reaktion durch mangelnde Energiezufuhr zum Stillstand kam. Der reduzierte Energieeintrag führte erwartungsgemäß zu verlängerten Reaktionszeiten, da die Einkopplung auf den Schamottstein geringer ausfällt und so eine längere Verweilzeit bis zum Schmelzen des Duranglases erreicht werden kann. Die so ermittelten Einstellungen erwiesen sich dann auch für andere Reaktionen als am besten geeignet.

Auch mit geringerem Leistungseinsatz entsteht SiCl_4 in unverändert glatter Reaktion. Einer quantitativen Umsetzung des Siliciums sind nur durch die diskutierten apparativen Gegebenheiten Grenzen gesetzt.

Ein zentraler Aspekt zur Erforschung des Reaktionsverhaltens von Silicium in technischen Prozessen betrifft die Rolle von geeigneten Aktivatoren und Promotoren.

In der hier beschriebenen Reaktion des Siliciums mit Chlor zeigt sich bereits eine der hervorragenden Eigenschaften der Mikrowellensynthese. Auch ohne Verwendung von Calcium wird eine glatte Reaktion nachgewiesen. Die im technischen Prozess gebildeten länger-kettigen perchlorierten Silane, insgesamt ca. 35%, entstehen unter Mikrowellenbedingungen nicht. Zurückzuführen ist dies offensichtlich auf einen veränderten Reaktionsablauf unter dem Einfluss des Mikrowellenfeldes. Wesentlich bedeutsamer ist dies für die Reaktion des Siliciums mit Methylchlorid, doch zeigt bereits die Reaktion mit Chlor, dass fundamentale Unterschiede im Reaktionsverlauf bestehen.

Unter Mikrowelleneintrag in das System Silicium/Chlorgas erfolgt keine Knüpfung von Si-Si Bindungen. Lorey und Loewer beschrieben diese Produktbildung im konventionellen Prozess als Folge der Insertion eines Dichlorsilylens in die Si-Cl Bindung eines intermediären Methylchlorsilylens in der Untersuchung des Ablaufs der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid.³ Welche Vorgänge genau ablaufen bleibt hier leider ungeklärt. Die Stabilisierung des Silylens durch Dotierung des Siliciums findet jedoch nicht statt. Auch die in der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid gefundenen Resultate, die in Kapitel 5.3. beschrieben sind und die verschiedene Nebenreaktionen als Folge von Umlagerungen und Sekundärreaktionen beschreiben, lassen sich hier nicht beobachten. Die sehr reaktive Spezies Dichlorsilylen mit ihren zwei ungepaarten Elektronen sollte eigentlich in der Lage sein, mit verschiedenen in seiner Umgebung vorhandenen Verbindungen zu reagieren. Wenn die Dichlorsilylenbildung im Bereich der Oberfläche des metallischen Siliciums stattfindet, sollte es möglich sein, dass unter Einbeziehung eines weiteren Siliciumatoms und Addition von verfügbaren Chloratomen Hexachlordisilan gebildet wird. Auch eine Dimerisierung mit einem weiteren Dichlorsilylen zum Tetrachlordisilen mit anschließender Addition von Chlor unter Bildung von ebenfalls Hexachlordisilan findet nicht statt. Abbildung 19 zeigt diesen Zusammenhang noch einmal.

³ L. Lorey, G. Roewer, *Silicon Chem.* **2002**, 1, 299

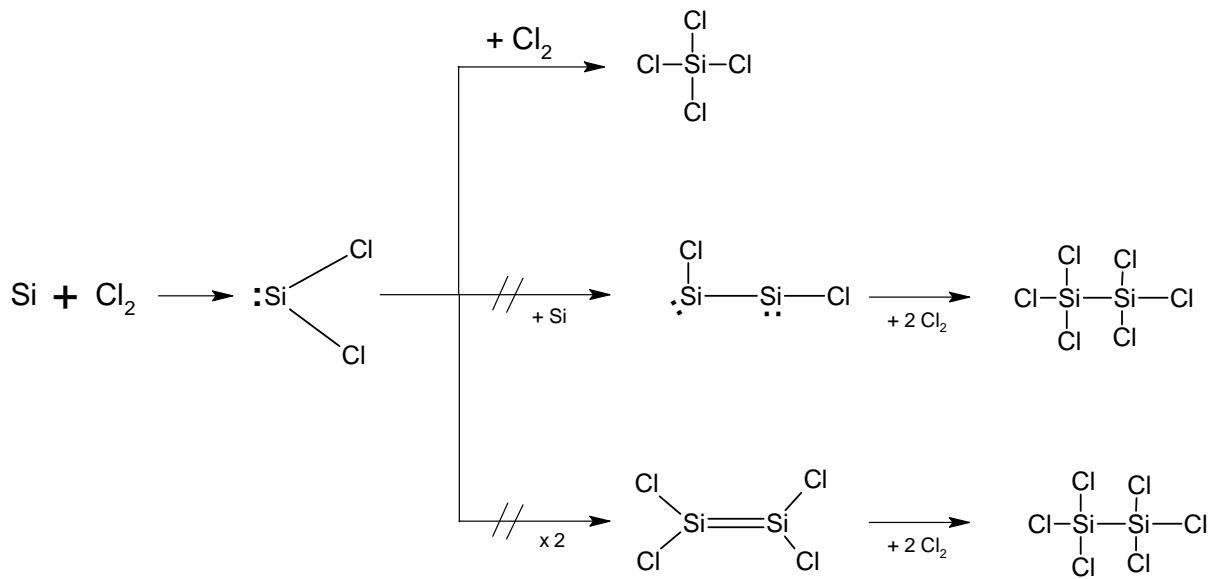


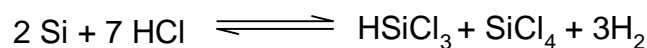
Abb. 19: Reaktionsweg zur Bildung von SiCl_4

Im vorliegenden Fall muss die spezielle Art der elektronischen Anregung in der Mikrowelle für die alleinige Bildung von SiCl_4 verantwortlich sein. Es ist vorstellbar, dass die beschriebenen „Spitzeneffekte“ aktives, möglicherweise sogar atomares, Silicium erzeugen, die unter den Bedingungen der Weißglut möglicherweise Atome aus der Siliciumoberfläche herausgeschlagen werden. Diese reagieren dann mit dem Chlorgas unter Bildung von Dichlorsilylen. Das gebildete Intermediat insertiert in einem weiteren Reaktionsschritt ausschließlich in die Cl-Cl Bindung eines weiteren Chlormoleküls. Offensichtlich erfolgt dieser Reaktionsschritt so schnell, dass alle Nebenreaktionen unterdrückt werden.

5.6 Reaktionen von Silicium mit HCl-Gas

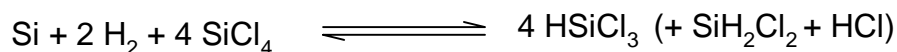
Die Untersuchungen hinsichtlich der Reaktivität von metallischem Silicium mit HCl-Gas als Reaktionspartner unter Mikrowelleneintrag sind unter mehreren Gesichtspunkten interessant. Zum einen ist das potentielle Produkt HSiCl_3 ein wichtiger Ausgangsstoff zur Herstellung von reinem Silicium für Anwendungen in der modernen Halbleitertechnik.

Die Hydrochlorierungsreaktion von Silicium ist eine Gas – Feststoff Reaktion, die großtechnisch in Wirbelbettreaktoren durchgeführt wird. In einem ersten Reaktionsschritt reagiert das Silicium zum einen unter Bildung des gewünschten HSiCl_3 . Darüber hinaus entstehen in der Reaktion jedoch auch SiCl_4 und H_2 gemäß Gleichung 17¹.



Gleichung 17: Reaktion von HCl mit Silicium

Diese an dieser Stelle unerwünschten Verbindungen SiCl_4 und H_2 reagieren ihrerseits jedoch glücklicherweise in weiteren Reaktionsschritten bei den hohen Reaktionstemperaturen mit Silicium unter Bildung von HSiCl_3 weiter. Dabei werden auch geringe Mengen H_2SiCl_2 und HCl gebildet (Gleichung 18) Die Selektivität für HSiCl_3 beträgt dabei über 90%.



Gleichung 18: Folgereaktion der Produkte der Umsetzung von HCl mit Silicium

Für dieses System wurde ein Reaktionsschema vorgeschlagen, nach dem das SiCl_4 in einer heterogen katalysierten Hydrierungsreaktion mit H_2 zu HSiCl_3 und HCl reagiert.² Dieses HCl setzt sich dann in einer schnellen Reaktion mit Silicium zu HSiCl_3 und H_2 um.
(Abbildung 20)

¹ Dissertation F. Becker, TH Aachen 2005

² J. Mui, D. Seyferth, *JPL Contract Nr. 955382*, 1981

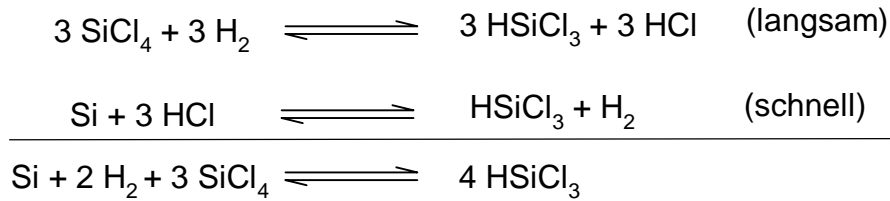


Abbildung 20: postulierter Reaktionsverlauf zur Bildungsreaktion von HSiCl₃

Die schnelle Reaktion von Silicium mit HCl wird von der Reaktivität des eingesetzten Metalls bestimmt. Die langsame Reaktion des SiCl₄ mit H₂ ist für den Anteil an SiCl₄ verantwortlich. Dieser Anteil wird jedoch nicht nur durch die langsame Reaktion bestimmt, sondern auch von der schnellen Reaktion des Siliciums beeinflusst, die zur Bereitstellung des Reaktionspartners H₂ führt. Eine hohe Reaktivität des Siliciums führt daher direkt zu einer gesteigerten Ausbeute an HSiCl₃. Darüber hinaus wird das Gleichgewicht der Reaktion mit SiCl₄ von dem in der Reaktion gebildetem Wasserstoff hin zum Zielmolekül HSiCl₃ verschoben³.

Eine katalytische Wirkung von Eisen wurde für diese Reaktion nachgewiesen⁴. In der Bruttoreaktion aller Reaktionsführungen wird durch die Hydrierungsreaktion HSiCl₃ und HCl gebildet, wobei das gebildete HCl in einer parallelen Reaktion mit Silicium schnell zu HSiCl₃ und H₂ weiterreagiert. In der Reaktion von Silicium in Gegenwart zusätzlicher HCl – Anteile setzt sich dieses schnell zu HSiCl₃ und mit HSiCl₃ teilweise zu SiCl₄ um. Im Temperaturbereich von 500° bis 600°C wurde auf katalytisch aktiviertem Ni_xSi_y adsorbiertes SiCl₂ nachgewiesen⁵. Aus diesem Intermediat könnte HSiCl₃ durch Insertion resultieren. Ob diese Spezies auch in der Katalyse mit Eisen - oder Kupfermetall auftritt ist nicht bekannt. Ebenso existiert zum momentanen Zeitpunkt kein detaillierter Reaktionsmechanismus und auch der geschwindigkeitsbestimmende Elementarschritt ist unklar.

Im Siemens-Verfahren wird hochreines Trichlorsilan mit Verunreinigungsanteilen von weniger als 1 ppb Fremdatomen hergestellt. Zu diesem Zweck wird Rohsilicium, das aus der Reduktion von Quarzsand mit Kohlenstoff im Lichtbogenofen stammt, in einer Reihe von Schritten gewonnen. Zuerst wird das Silicium bei 380°C mit HCl wie beschrieben zu Trichlorsilan umgesetzt.

Es folgt eine Reinigung durch Destillation (Sdp. HSiCl₃: 31,8°C), in der die erwünschte Reinheit erreicht wird. In einem Abscheidungsreaktor scheidet sich polykristalines Silicium in einer Atmosphäre aus hochreinem Wasserstoff an ca. 1100°C heißen, elektrisch geheizten, U

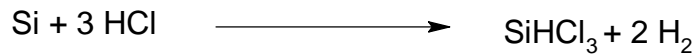
³ Kürschner, Pätzold, Hesse, Lieske, *Silicon for the chemical Industrie VII*, Ed. H.A. Oye, A. Holas, L. Nygaard, Trondheim, Norway, **2004**, Abstract Band, 177

⁴ G. Anderson, J. Hoel, H. Oye, *Silicon for the chem. Ind.V*, **2000**, 193

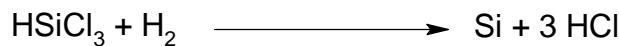
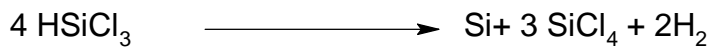
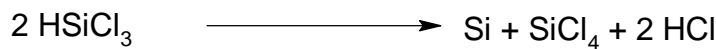
⁵ H. Walter, G. Roewer, k. Bohmhammel, *J. Chem. Soc Faraday Trans*, **1996**, 92 (22), 4605

– förmigen, dünnen Stäben aus Reinstsilicium ab. Es ist dies die Umkehrung der Bildungsreaktion. Das freigesetzte HCl wird dann erneut zur Bildung von Trichlorsilan verwendet. Das folgende Schema verdeutlicht noch einmal den Zusammenhang:⁶

Bildungsreaktion:



Zersetzungreaktionen:



Gleichung 19: Bildung und Zersetzung von Trichlorsilan im Siemens - Verfahren

Eine chlorfreie Alternative stellt die Zersetzung von Monosilan, SiH₄, dar. Dieses kann nach der Herstellung und einer Reinigung wieder an beheizten Oberflächen zersetzt werden⁷.

An dieser Stelle sollte nachdrücklich festgestellt werden, dass unsere Untersuchungen in einer Haushaltsmikrowelle aus wissenschaftlicher Sicht vollkommen unbefriedigend sind. Die komplexe Energieverteilung innerhalb des Mikrowellenreaktors, die schon bei Geräten derselben Produktionslinie stark differiert, führt dazu, dass die experimentellen Ergebnisse nur für jeweils ein individuelles System gültig sind. Eine Reproduzierbarkeit ist bei Versuchsdurchführungen mit einem Zweitgerät oftmals nicht gegeben. Es ist daher notwendig, experimentelle Bedingungen zu schaffen, die eine zuverlässige Aussage über Produkte und Reaktionswege erlauben.

Daher wurden zunächst Reaktionen in einer modifizierten Haushaltsmikrowelle untersucht. Die Durchführung einer vergleichbaren Reaktion in einer speziellen singlemode Mikrowelle unter jetzt kontrollierten Verhältnissen erlaubt es dann, einen Vergleich bezüglich der Produktbildung in beiden Verfahren, d.h. unter multimode – Bedingungen, zu ziehen. Darüber hinaus können die Ergebnisse dieser Experimente in einer parallel durchgeführten Versuchsreihe unter Nutzung eines konventionellen Röhrenofens verglichen werden.

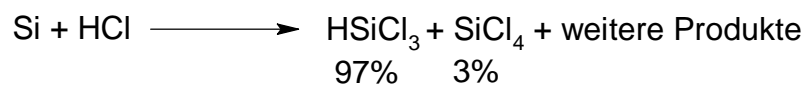
⁶ C. Fischer, E. Wolf, *Z. f. anorg. u. allg. Chem.* **1964**, 333, 64

⁷ Hollemann-Wiberg, *Anorg. Chemie*, VCH-Verlag, **1985**, 741

Aufgrund der thermischen Stabilität des HCl wurden unter allen drei apparativen Bedingungen vergleichbare Produkte erhalten.

Im technischen Prozess wird nach Gleichung 20 für eine Umsetzung unter Cu – Katalyse bei 380°C ein Anteil von 75 – 80% HSiCl₃ erzeugt. Zusätzlich werden 20 – 25% SiCl₄ erhalten, die jedoch unerwünscht sind.

In Übereinstimmung zu den Umsetzungen mit Chlorgas sorgen die Energieverhältnisse in der multimodalen Haushaltsmikrowelle für die fast ausschließliche Erzeugung eines Produkts: HSiCl₃ entsteht in einem Anteil von 97%. SiCl₄ ist nur in geringen Mengen von 3% nachzuweisen.



Gleichung 20: Reaktionen von Chlorwasserstoff mit Silicium in einer Haushaltsmikrowelle

Der Produktnachweis erfolgte hier und bei allen folgenden Proben durch Echtzeit - Gasanalytik der chlorhaltigen Silane. Ermöglicht wurde dies durch eine spezielle GC/MS – Säule, die der Arbeitsgruppe durch die Firma Dow – Corning zur Verfügung gestellt wurde. Dafür bedanken wir uns an dieser Stelle ausdrücklich. Nach Sammlung der Produkte in einer Tieftemperaturkühlfalle und nach Erwärmung auf Raumtemperatur, wurden diese auch der NMR – spektroskopischen Analyse unterzogen (¹H, ²⁹Si – NMR) und ihre Anteile im Produktgemisch durch Integrationsmethoden bestimmt.

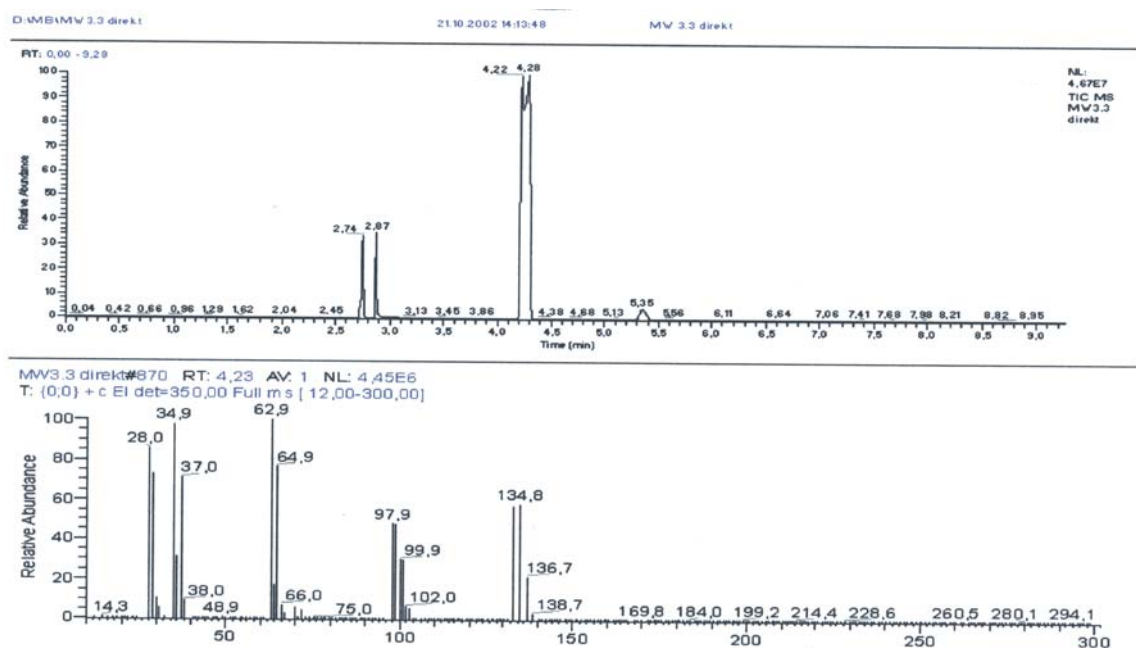


Abb. 21: Gaschromatogramm der Reaktion von Silicium mit HCl in der Mikrowelle

Die Bildung von Trichlorsilan lässt sich auch hier durch mikrowellenaktiviertes Silicium erklären, das in HCl Moleküle insertiert. Dabei sind verschiedene Reaktionswege vorstellbar. Aktiviertes Silicium kann in einem ersten Schritt direkt in ein HCl Molekül insertieren. Das dabei gebildete Silylen bindet anschließend noch zwei weitere Chloratome und wird damit intermolekular donorstabilisiert. Eine Wasserstoffabspaltung führt zu Trichlorsilan. Alternativ dazu ist eine intermediäre Bildung von H_2SiCl_2 zu diskutieren, das unter Wasserstoffabspaltung Dichlorsilylen freisetzt, welches dann mit HCl zum Produkt abreagiert. Auch aus der Bildung von SiCl_4 ist zu folgern, dass das Silicium unter den Bedingungen des Mikrowelleneintrags bevorzugt eine Bindung mit Chloratomen eingeht.

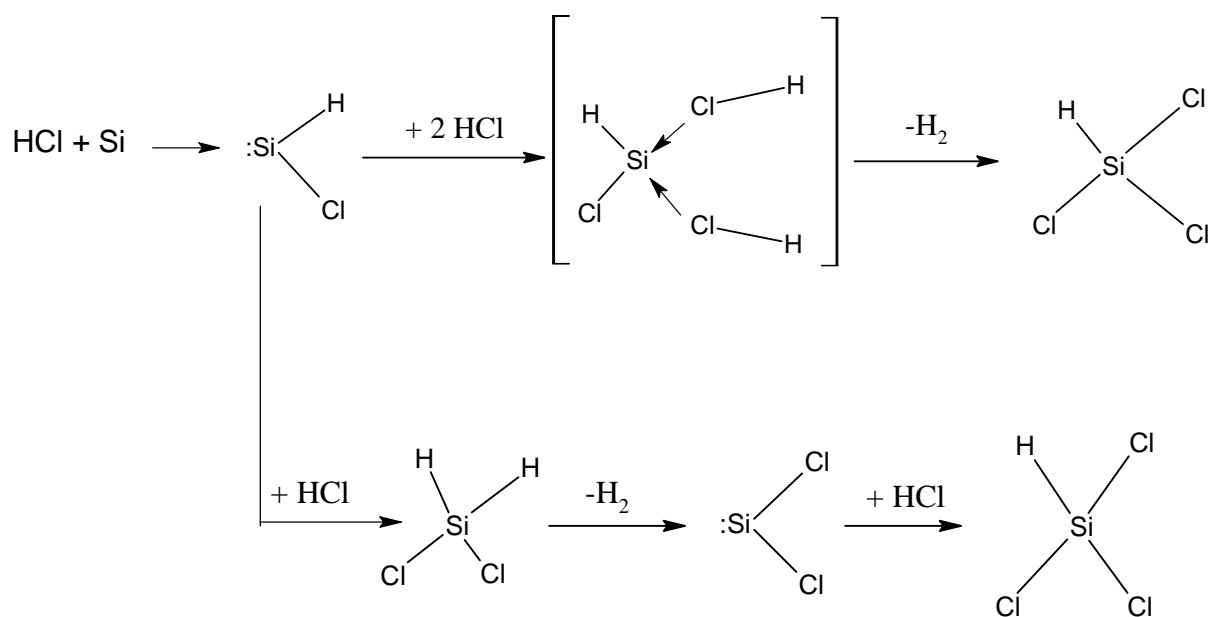


Abb. 22: Reaktionswege zur Bildung von HSiCl_3

Um von den bereits angesprochenen, wenig kontrollierbaren Bedingungen einer Haushaltsmikrowelle, in der solche Parameter wie z.B. ein exakter Energieeintrag, die Überlagerung von Wellen sowie das Messen weiterer definierter Reaktionsbedingungen Schwierigkeiten bereiten, auf exakt definierte Verhältnisse zu wechseln, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Muegge (Reichelsheim) versucht, vergleichbare Umsetzungen in Singlemode Mikrowellen nachzuvollziehen. Dazu wurden verschiedene Prototypen, die sich in Form, Größe und Einstrahlrichtung unterschieden, verwendet. Das nachfolgende Bild zeigt den Prototypen, der einem Käfigaufbau am nächsten kommt

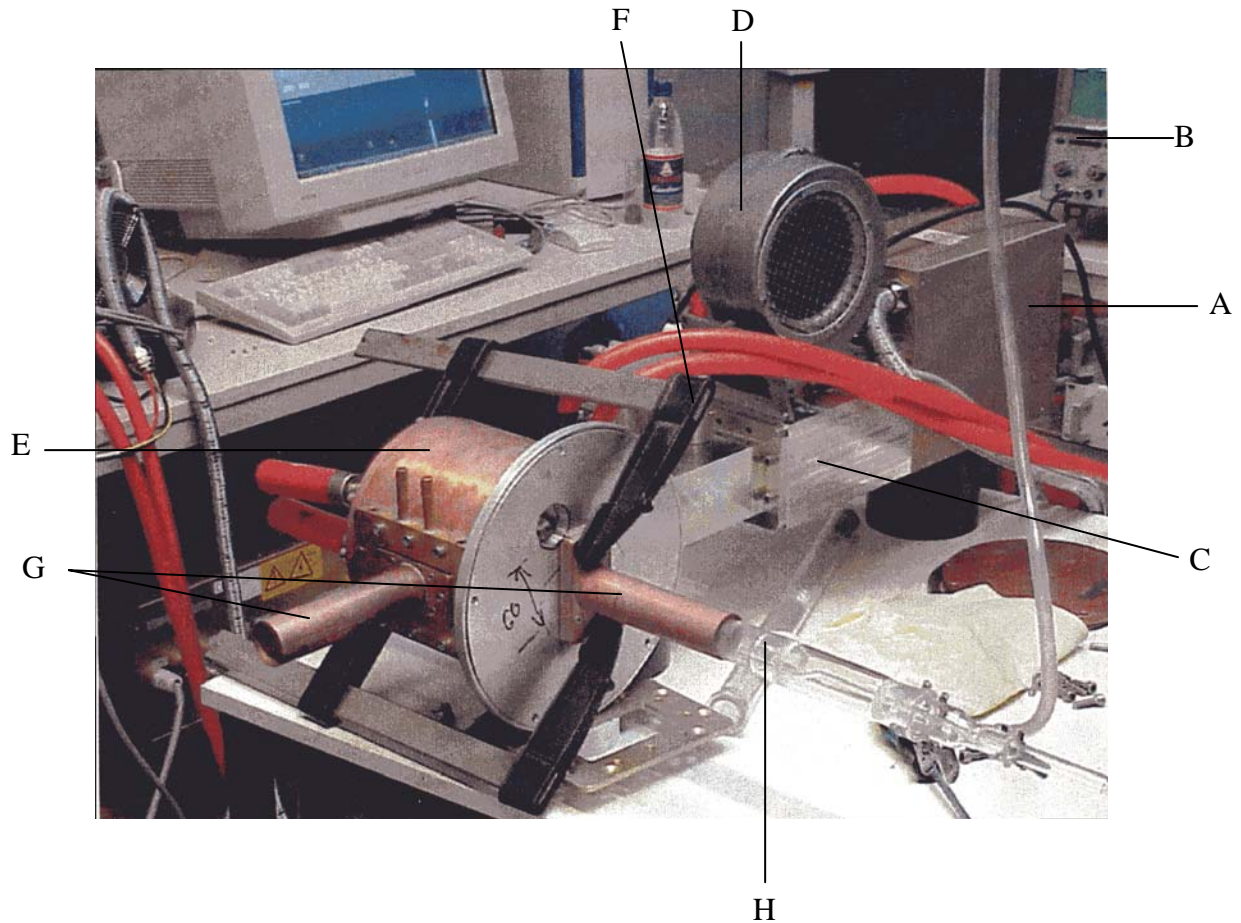


Bild 10: Prototyp einer monomode Mikrowelle

Dem Magnetron (A) ganz rechts ist ein Filter angeflanscht, der zurückstrahlende Wellen seitwärts ableitet. Dort werden sie absorbiert und ihre Stärke erfasst. Das Oszilloskop (B) zeigt die Differenz zwischen eingestrahelter und absorbiertes Strahlung. Auf dem Filterelement (C) sitzt ein Kühlgebläse (D). Vor der runden Reaktionskammer (E) ist ein Tuningelement (F) zwischengeschaltet. Mit den verdeckt erkennbaren Einstellschrauben kann die Welle so in ihrer Phase verschoben werden, dass sie auf jeden Punkt im Inneren des Reaktionsraumes, der sich in Verlängerung des Leitungschanals befindet, fokussiert werden kann. Die Kammer ist mit zwei Bohrungen versehen, die mit 12 cm langen Kupferrohren (G) abgeschirmt werden. In diesem Aufbau ist auch das verwendete Quarzglasreaktionsrohr mit eingesetztem Gaszuführungsrohr (H) zu sehen. Im vorliegenden Fall werden Reaktionsrohr und Gaszuführung seitlich zur Welle eingeführt, um das Energiemaximum und damit die Reaktionsfläche auf eine möglichst große Fläche zu verteilen. Diese Anordnung sollte ein verstärktes Auftreten thermischer Erwärmung und der damit verbundenen Beeinflussung der Reaktionsführung verhindern. Am Ende des abgeschmolzenen Quarzrohres befindet sich das Silicium auf einem Quarzglasschiffchen. Das dünne Zuleitungsrohr wird noch bis hinter die Siliciumprobe geführt, damit das Reaktionsgas gleichmäßig über das Silicium strömen kann.

Die gebildeten Produkte werden vom Gasstrom mitgenommen und in eine nachgeschaltete Kühlfalle transportiert.

Wie im thermischen Prozess, werden mit einer derartigen Anordnung Gemische aus HSiCl_3 und SiCl_4 erhalten. Das Chromatogramm in Abbildung 23 zeigt eine typische Produktverteilung. Im Gegensatz zur Darstellung der Ergebnisse in der Haushaltsmikrowelle, ist der Anteil an SiCl_4 jetzt deutlich erhöht.

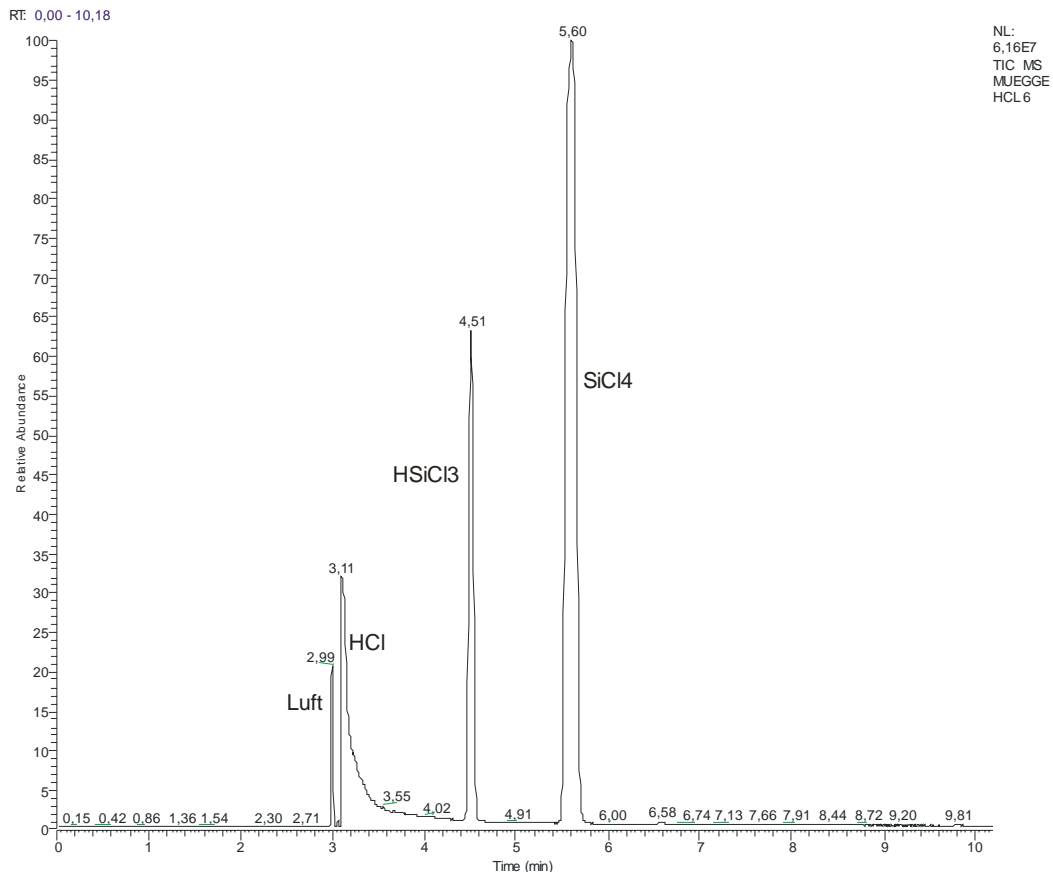


Abb. 23: Gaschromatogramm der Produkte einer Reaktion von Silicium mit Chlor im monomode Mikrowellenprototyp

Durch die Auslegung der Apparatur mit einem Tuningelement im Strahlenleitungskanal wird es möglich, die Mikrowellenenergie auf bestimmte Punkte zu konzentrieren und auch die absorbierte Leistung zu messen. Daraus lassen sich exakte Aussagen über die vom bestrahlten Medium aufgenommene Energie machen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, im Millisekundenbereich zu pulsen. Dies bewirkt eine Feldstärkerhöhung ohne einen zusätzlichen Leistungseintrag.

Besonders hervorzuheben ist die unterschiedliche Produktverteilung in multi- und monomodalen Mikrowellen. Die Reflexionen in der multimode Panasonic Haushaltsmikrowelle sorgen mit ihrer speziellen Charakteristik für deutlich andere Energieverhältnisse als in dem Aufbau mit Singlemodequelle. Als Folge davon kommt es zu

einer vermutlich veränderten Stabilisierung in den Zwischenstufen der Reaktion und die Bildung von Trichlorsilan wird im Vergleich zur thermischen Reaktion offensichtlich begünstigt.

Um die unterschiedlichen Strahlungsreflektionen in monomode und multimode Mikrowellen zu untersuchen, wurde das Monomodesystem an das Gehäuse der multimode Mikrowelle angeflanscht und die Auswirkungen auf die Reaktion untersucht. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Reaktionsbedingungen und die erzielten Ergebnisse:

Nummer	Leistung	Einkopplung	Besonderheiten	HSiCl ₃	SiCl ₄	eff. Leistung
1	400 W	~ 40%	Pulse (10 ms Leistung, 30 ms aus)	30,88%	69,12%	40 W
2	500 W	~ 40%		22,70%	77,30%	200 W
3	200 W	~ 75%		22,74%	77,26%	150 W
4	400 W	~ 75%	Pulse (10 ms Leistung, 10 ms aus)	15,17%	84,83%	150 W
5	500 W	~ 90%	Panasonic-MW mit monomode Quelle	2,77%	97,23%	450 W
6	800 W	~ 90%		0	100%	720 W

Tabelle 8: Übersicht über die Versuchsergebnisse mit dem monomode Mikrowellenprototyp

Um die erzielten Ergebnisse mit einer Produktbildung und Verteilung in einer klassischen Thermolysereaktion zu vergleichen, wurde ein entsprechendes Temperaturprofil einer Reaktion in einem konventionellen Röhrenofen ermittelt. Die Bedingungen des großtechnisch durchgeführten Prozesses sind für einen Vergleich nicht geeignet, da dort in Fließbettreaktoren gearbeitet wird. Um die Reaktionsbedingungen vergleichbar zu gestalten, wurde der Röhrenofen mit demselben Glasrohr bestückt, das auch in der Mikrowelle verwendet worden war. Die folgende Abbildung zeigt die Darstellung der Produktverteilung einer Umsetzung nach Gleichung 19 als Funktion der Temperatur und der GC – MS analytisch ermittelten Produktzusammensetzung, Tabelle 9 spiegelt die entsprechenden Zahlenwerte wieder.

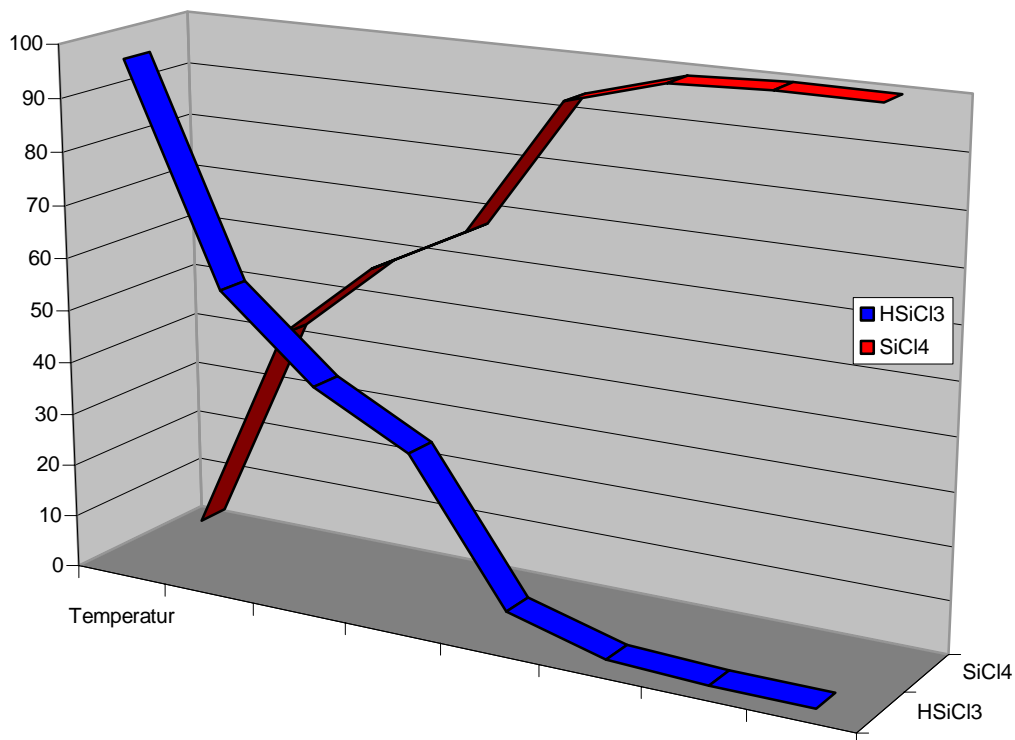


Abb. 24: Diagramm der Anteile HSiCl₃ und SiCl₄ bei steigender Temperatur im Röhrenofen

Temperatur in °C	400	450	550	650	750	850	950	1050
Anteil HSiCl ₃	97,21	56,56	41,29	31,95	5,9	0,79	0	0
Anteil SiCl ₄	2,79	43,44	58,71	68,05	94,1	99,21	100	100

Tabelle 9: Anteile an HSiCl₃ und SiCl₄ bei steigender Temperatur im Röhrenofen aus der Reaktion von Silicium mit HCl

Ein Vergleich zeigt, dass die monomode Mikrowelle in ihrer Produktzusammensetzung deutlich dem Verhalten folgt, wie es auch in einer klassischen Thermolysereaktion nachgestellt werden kann. Je geringer die eingestrahelte Leistung ist, desto höher ist der Anteil an HSiCl₃. Durch gepulste Einstrahlung lässt sich der Anteil weiter steigern. Das Ergebnis der Versuchsdurchführung in der multimode Haushaltsmikrowelle mit seinem ausgesprochen hohen Anteil an HSiCl₃ entspricht offensichtlich dem Resultat einer Reaktionsführung bei niedriger Temperatur im konventionellen Ofen.

Dies bedeutet konkret, dass Mikrowelleneintrag das Silicium unter solchen Bedingungen aktiviert. Dies ist möglicherweise ein experimenteller Hinweis auf nicht thermische Aktivierung von Substraten durch Mikrowellen. Dieser Effekt wird in der Literatur kontrovers diskutiert und in der Zusammenfassung der Ergebnisse unter Kapitel 5.11 noch einmal detailliert aufgegriffen. Unterstützt wird eine derartige Aussage durch einen Befund, der aus der visuellen Beobachtung während der Reaktionsabläufe gezogen wurde:

Während in der monomode Mikrowelle ein vergleichsweise geringerer Leistungseintrag noch mit einem schwächeren Glühen verbunden ist (siehe Bild 8, Seite 65), zeigt das multimode Gerät bei gleichem Energieeintrag eine hellweiße Glut (siehe Bild 9, Seite 66). Diese sollte extrem hohen Temperaturen des Probenmaterials ($T \sim 1000^\circ\text{C}$) entsprechen und konsequenterweise die Anteile an Trichlorsilan deutlich minimieren. Folglich sind im klassischen Röhrenofen Temperaturen, die einer Weißglut des Siliciums entsprechen, mit einer vollständigen Umsetzung zu SiCl_4 verbunden.

In einem weiteren Experiment zeigte sich deutlich, wie das System gegenüber selbst geringsten baulichen Veränderungen empfindlich reagiert. Dazu wurde die „Panasonic-Mikrowelle“ einer vormals multimode Anordnung mit dem singlemode Einlasssystem kombiniert. Als Folge dieser Maßnahme wurde nur noch ein der thermischen Reaktion vergleichbares Ergebnis beobachtet. Durch die jetzt veränderten Energieverhältnisse lassen sich die vorher beobachteten Verteilungen nicht mehr nachvollziehen.

Eine weitere Möglichkeit, den Anteil an HSiCl_3 zu steigern besteht darin, Zwischenverbindungen, wie z.B. Silylene und/oder ihre donorstabilisierten Addukte vor unkontrollierten Folgereaktionen zu schützen, beziehungsweise ihre Existenzfähigkeit zu stabilisieren. Dies geschieht beispielsweise durch Verdünnung des Reaktionsmediums, d.h. im konkreten Fall durch Zumischung von Inertgas. Im Fall mikrowellenassistierter Reaktionen bietet sich dazu Argon an, da dieses Gas auf das elektromagnetische Feld nicht reagiert.

Als Referenz zur Mikrowellenreaktion dient wieder die klassische Thermolysereaktion im Röhrenofen, deren Temperaturprofil nachfolgend abgebildet und in Tabelle 10 aufgelistet ist. Das Verhältnis HCl/Ar betrug 1:1:

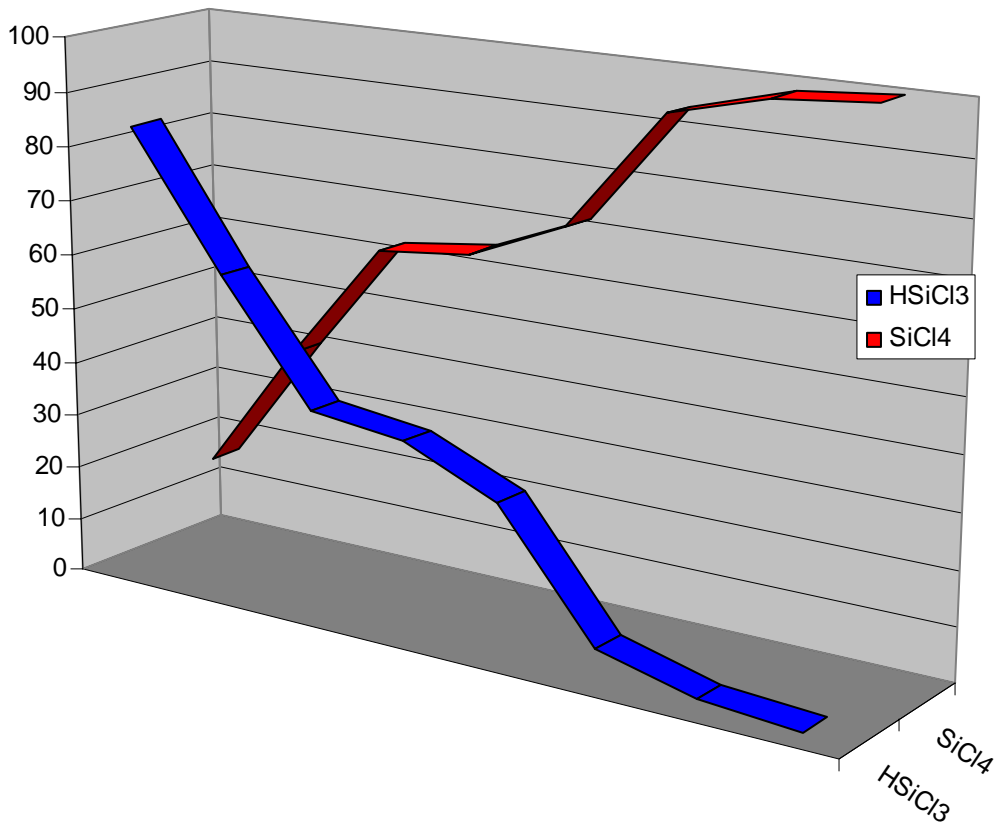


Abb. 25: Diagramm der Anteile an HSiCl₃ und SiCl₄ bei steigender Temperatur im Röhrenofen unter Argonverdünnung

Temperatur in °C	400	450	550	650	750	850	950	1050
Anteil HSiCl ₃	83,47	59,31	37,42	35,32	27,95	5,98	1,32	0
Anteil SiCl ₄	16,53	40,69	62,58	64,68	72,05	94,02	98,68	100

Tabelle 10: Anteile HSiCl₃ und SiCl₄ bei steigender Temperatur im Röhrenofen unter Argonverdünnung

Wie dem Diagramm und der Tabelle zu entnehmen ist, sorgt die Argonverdünnung erwartungsgemäß für eine begünstigte Bildung von HSiCl₃. Erst bei höheren Temperaturen kommt es ausschließlich zur Bildung von SiCl₄. Der in der „unverdünnten Reaktionsfolge“ nachgewiesene rasante Anstieg an SiCl₄ ab Temperaturen oberhalb von 450°C tritt unter diesen Bedingungen nicht auf. Erst bei ca. 100°C höheren Reaktionstemperaturen erreicht die Reaktion vergleichbare Konzentrationen an SiCl₄, die im vorliegenden Fall aber eher linear ansteigt.

Analoge Umsetzungen wurden in der Mikrowellenapparatur unter sonst gleichen Bedingungen vollzogen. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die erzielten Resultate.

Nummer	Leistung	Einkopplung	Besonderheiten	HSiCl ₃	SiCl ₄	eff.Leistung
7	200 W	~ 60%		34,74%	65,26%	120 W
8	200 W	~ 80%	Pulse (5 ms Leistung, 5 ms aus)	28,66%	71,34%	160 W
9	500 W	~ 25%		21,46%	78,54%	125 W
10	500 W	~ 90%	Panasonic-MW mit monomode Quelle	0%	100%	450 W

Tabelle 11: Übersicht über die Versuchsergebnisse mit dem monomode Mikrowellenprototyp in der Reaktion von Silicium mit HCl unter Argonverdünnung

Aus der Auflistung lassen sich grundsätzlich zwei Trends ableiten. Zum einen sorgt die Argonverdünnung erwartungsgemäß für einen Anstieg des HSiCl₃-Anteils. Zum anderen lässt sich die Tendenz bestätigen, dass ein geringerer Leistungseinsatz ebenso zu Reaktionsmischungen mit höherem HSiCl₃ - Anteil führt.

Eine Panasonic Mikrowellenapparatur in Verbindung mit dem Monomodegenerator ist nicht dazu geeignet, die vorher erzielten Ergebnisse nachzustellen. In diesem System zeigt das Silicium eine Anregung nur bei hohem Leistungseintrag. Geringere Leistungsstufen erbrachten keine Energiekopplung, so dass auch keine Umsetzung zum Trichlorsilan erfolgen konnte.

5.7. Reaktionen von Silicium mit Methylchlorid

Reaktionen des Siliciums mit Methylchlorid ermöglichen den Zugang zu Methylchlorsilanen. Über die großtechnische Bedeutung dieser Verbindungen als Ausgangsmaterialien zur Produktion von Siliconen wurde bereits in Abschnitt 5.1. berichtet.

In einem ersten Versuch wurde 99,99% reines Silicium in der modifizierten Haushaltsmikrowelle nach Bild 7 und 8 direkt mit CH_3Cl zur Reaktion gebracht und die resultierende Produktmischung durch eine GC/MS Messung analysiert. Die Probe setzt sich dabei wie in Abbildung 26 gezeigt zusammen.

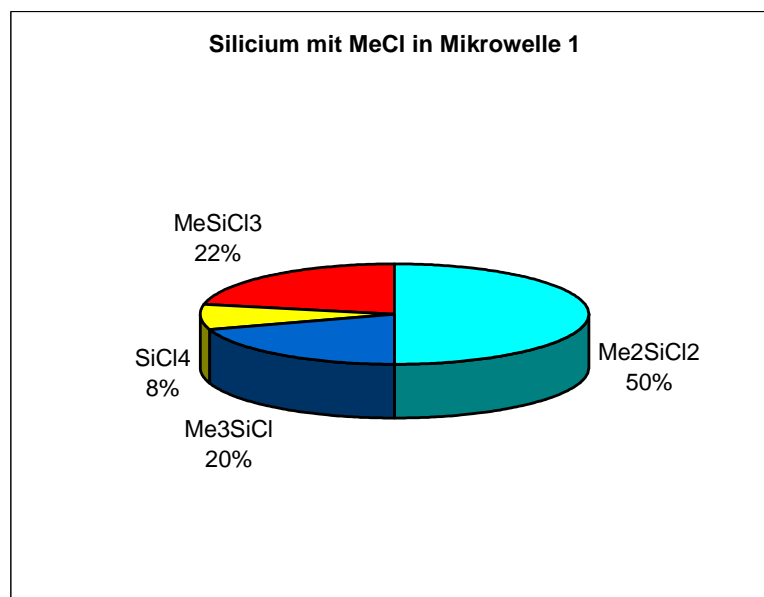


Abb 26: Produktverteilung in einer Reaktion von Silicium mit Methylchlorid

Nachdem schon durch relativ geringen Energieeintrag von 250 Watt hell weiß aufleuchtendes Silicium erzeugt wird (siehe Bild 9, Seite 66), entsteht in erstaunlich glatter Reaktion Dimethyldichlorsilan als deutlich bevorzugtes Hauptprodukt. Wie schon für die Reaktionen mit Chlor und HCl beschrieben, zeigt auch hier das Silicium wenig Neigungen, Si-Si Bindungen auszubilden. So ist im Gaschromatogramm der Probe nur ein schwaches Signal bei einer RT von 9.23 Minuten ($m/z = 207$) zu detektieren, das der Masse des Trimethyltrichlordisilans entspricht. Dies kann sowohl aus einer Dimerisierung von zwei Methylchlorsilylenen, gefolgt von einer Addition von MeCl an die Si=Si – Doppelbindung, als auch durch Insertion von Silicium in eine Si-Cl Bindung erzeugt werden. Derartige

Reaktionswege stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Roewer.¹ Das folgende Chromatogramm zeigt beispielhaft das Ergebnis einer GC-MS – Messung und die Zuordnung zu den resultierenden Produkten:

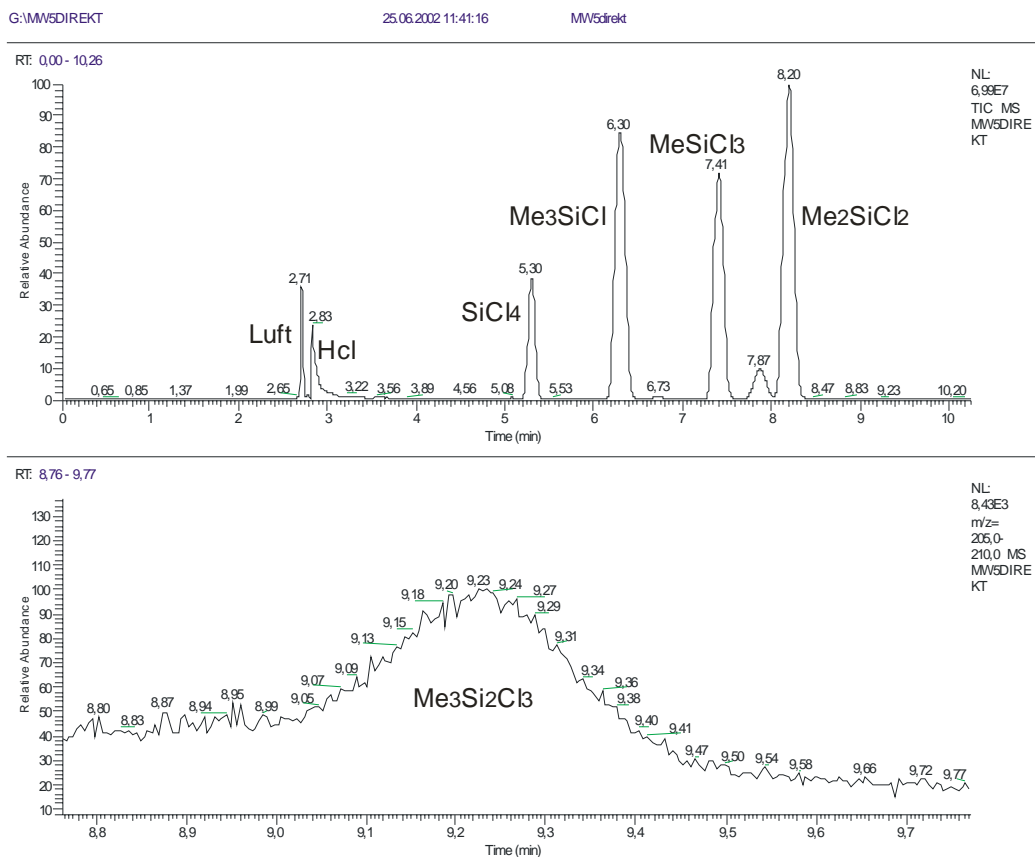


Abb. 27: Gaschromatogramm der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid

Um vor allem die Verdampfungseinheit und die spezielle Säule, die uns von der Firma Dow Corning dankenswerterweise zur Verfügung gestellt wurde, des empfindlichen GC/MS-Geräts nicht mit den aggressiven chlorhaltigen Silanen übermäßig zu belasten, wurden die Messungen als statische Spacehead - Messung ausgeführt. Dazu wird eine Probe aus dem Gasraum über der Mischung aus dem Aufbewahrungsgefäß entnommen und direkt in den Einlass des Gerätes gebracht. Durch diese Vorgehensweise vermeidet man das Quenchen mit Alkohol und die damit verbundenen Nebenreaktionen. Die aus der direkten Messung resultierenden Chromatogramme liefern allerdings bei einer Integration verfälschte Werte über die Anteile der einzelnen Komponenten in der Produktmischung. Grund dafür sind die unterschiedlichen Siedepunkte der einzelnen Substanzen. Dieser Zusammenhang wird durch das Raoult'sche Gesetz beschrieben, wonach die Partialdrücke einzelner Komponenten durch

¹ L. Lorey, G. Roewer, *Silicon Chem.* **2004**, 1, 299

den Partialdruck des Stoffes bei der vorhandenen Temperatur sowie dem Stoffmengenanteil in der Komponentenmischung gegeben werden. Aus dem Vermessen von geeigneten Testmischungen bekannter Konzentration, die alle in Frage kommenden Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten, lässt sich dieser Einfluss mit Hilfe von ermittelten Korrekturfaktoren ausgleichen.

Die Bestimmung des Anteils eines möglichen Reaktionsprodukts, des Trimethyltrichlordisilans, gestaltet sich dabei sehr schwierig. Zum einen ist der Siedepunkt mit 152 – 156°C erheblich höher als die der monomeren Methylchlorsilane mit Siedepunkten zwischen 57 und 70°C, zum anderen ist das Signal aufgrund der geringen Menge und der langen Verweilzeit in der Säule zeitlich auseinander gezogen. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren lässt sich der Anteil mit einer gewissen Unsicherheit zu 0,4 - 0,5% bestimmen.

Das folgende Schema gibt einen Überblick über mögliche Reaktionswege, die zur Bildung der verschiedenen Methylchlorsilane führen. Ausgehend von der Insertion eines Siliciumatoms in eine Methylchlorbindung bildet sich das Methylchlorsilylen. Dieses kann dann in ein zweites Methylchlorid insertieren, wobei sich das Dimethyldichlorsilan direkt bildet. Über Umlagerungen bzw. Pyrolyseschritte bereits gebildeter Silane bilden sich möglicherweise Dichlor- und Dimethylsilylen. Diese Spezies sind genauso wie das Methylchlorsilylen in dem Beitrag von Lorey und Roewer zur Aufklärung der Zwischenschritte im Direkten Prozess durch Abfangen der korrespondierenden Spezies, vornehmlich Silylenen, mit 2,3 Dimethylbutadien nachgewiesen worden.²

² L. Lorey, G. Roewer, *Silicon Chem.* **2004**, 1, 299

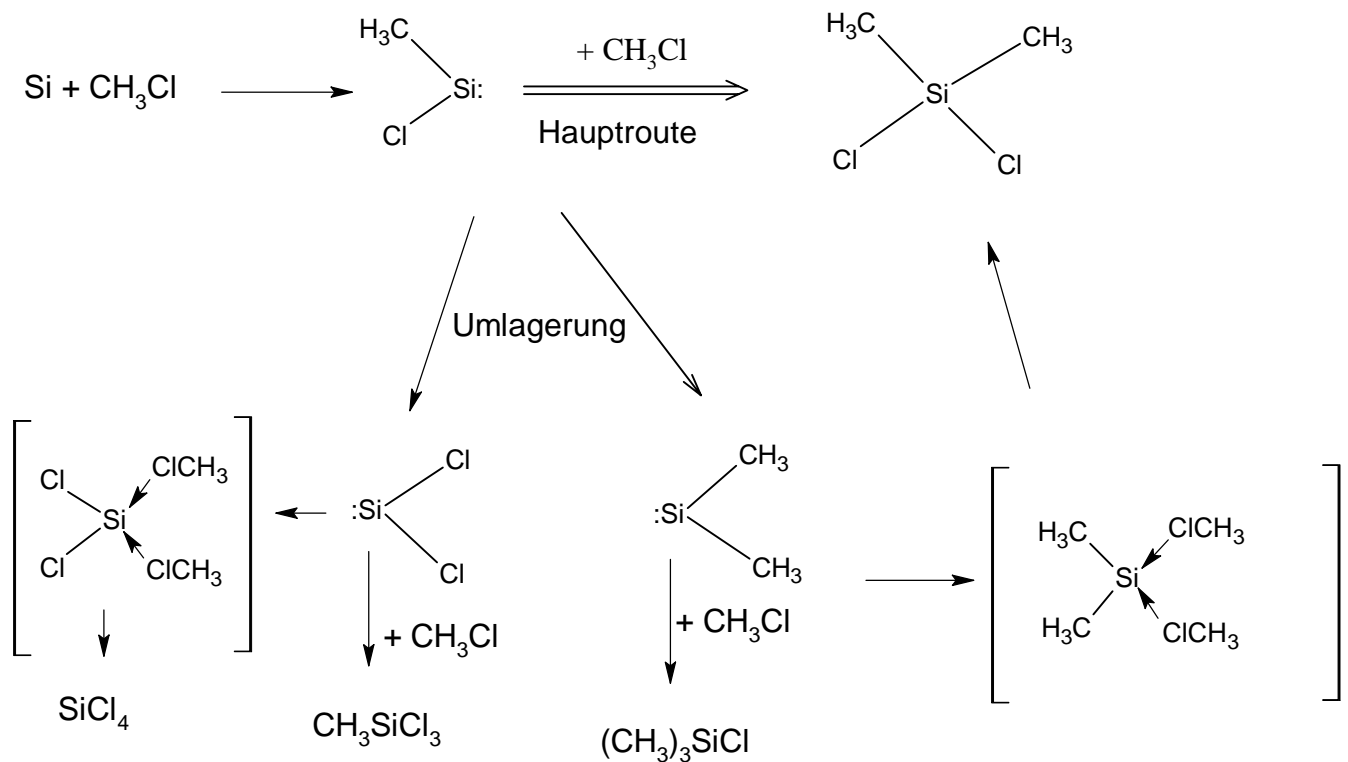


Abb. 28: Übersicht über die Produktbildung in der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid

Die Bildung von Disilanen wird von Lorey und Roewer durch Insertion eines Siliciumatoms in eine Si – Cl Bindung eines auf der Siliciumoberfläche durch Dotierung stabilisierten Silylens erklärt. Daraus resultiert nach Anlagerung von zwei weiteren Methylchlorid – Molekülen die Bildung von Trimethyltrichlordisilan. Weitere Insertionen in die Zwischenstufen und daraus entstehenden Trisilane werden in unseren Experimenten nicht nachgewiesen. Dies verwundert nicht, da unter Mikrowellenbedingungen die Bildung von Si – Si Bindungen offensichtlich nicht unterstützt wird.

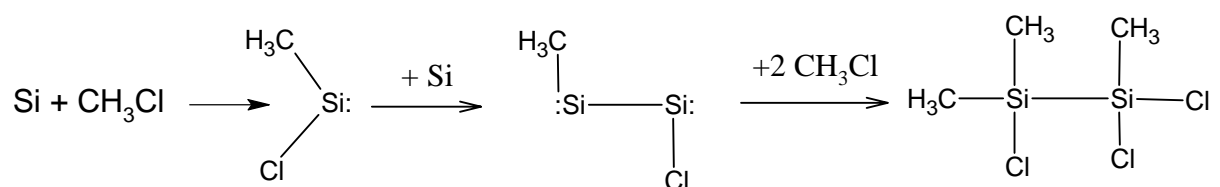


Abb. 29: Reaktionsweg zur Bildung von Disilanen durch Insertion von Siliciumatomen in die Si-Cl-Bindung korrespondierender Silylene

Zu den bekannten typischen Silylen – Silylenfolgereaktionen zählt auch die Dimerisierung zum Disilen. Dies würde zu einem Intermediat mit $\text{Si} = \text{Si}$ Doppelbindung führen, an welche ein weiteres Methylchlorid addiert werden kann. Welcher der beiden in der Literatur

vorgeschlagenen Wege zur Bildung des Disilans eingeschlagen wird, kann hier nicht geklärt werden. Plausibel ist jedoch die intermediale Bildung von Silylenen als produktbildende Spezies. Zu ihrer Erzeugung kann eine besondere Art der Anregung durch Mikrowellen verantwortlich gemacht werden.

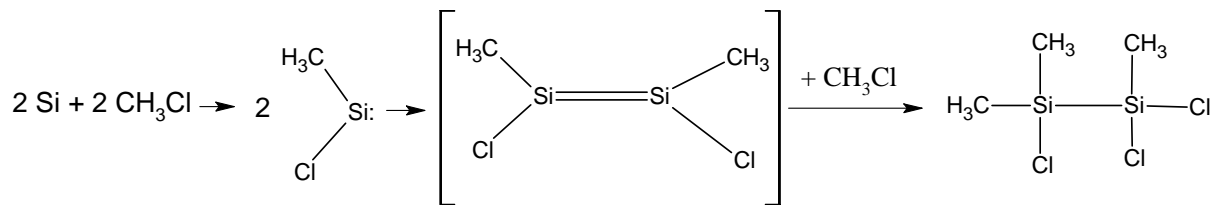


Abb. 30: Plausibler Reaktionsweg zur Bildung von Disilanen durch Dimerisierung von Silylenen mit nachfolgender Addition von Methylchlorid

Eine wie vorlaufend diskutierte Versuchsreihe wurde unter identischen Bedingungen in einer zweiten Mikrowelle durchgeführt, da das ursprünglich eingesetzte Gerät nach ca. 25 Versuchen einen Schaden am Magnetron, vermutlich durch Rückkopplung der Mikrowellenstrahlung auf das Magnetron und damit verbunden eine Zerstörung der Halbleiterstruktur, erlitt.

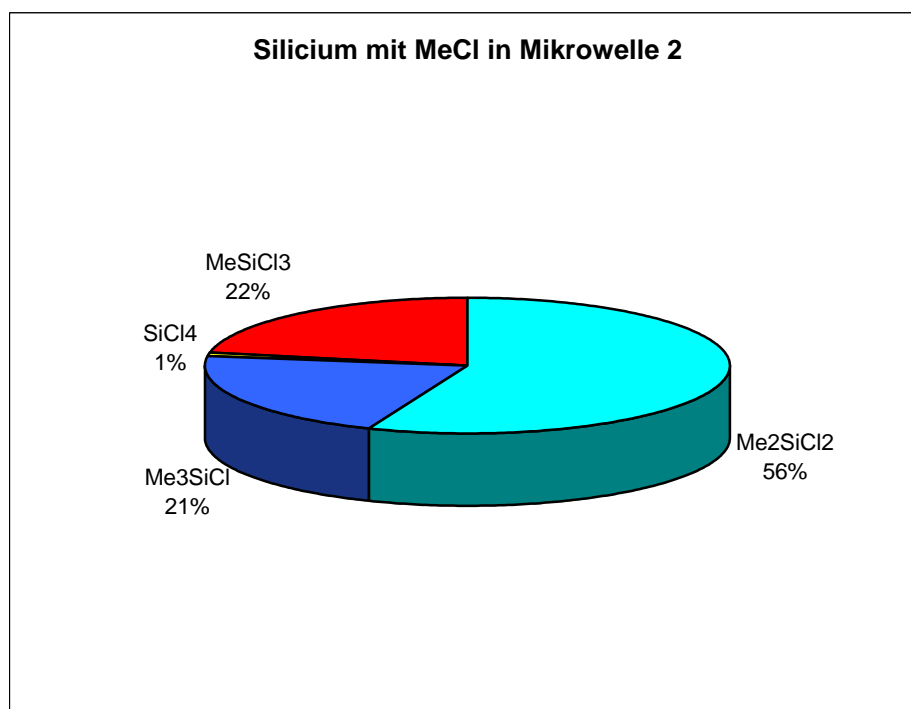
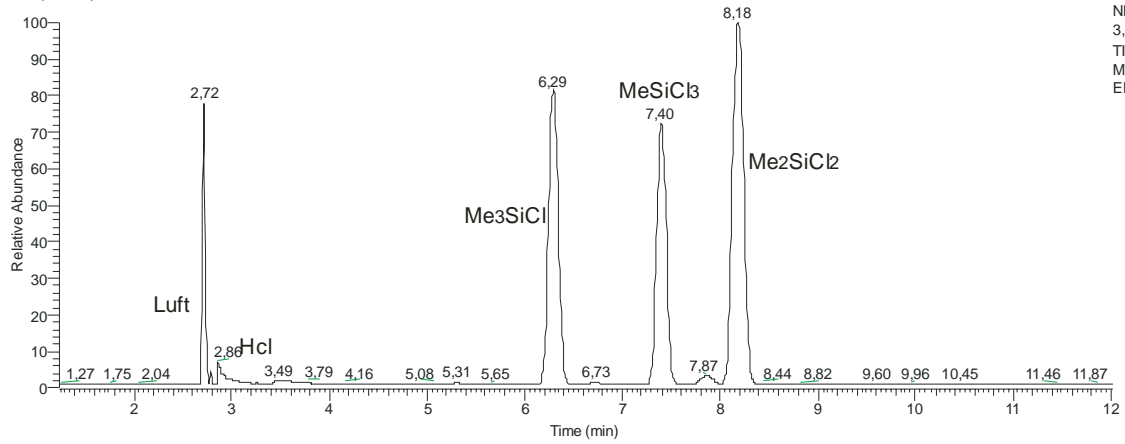


Abbildung 31: Diagramm der Produktverteilung einer Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einer neuen Panasonic Haushaltsmikrowelle

Auffallend ist jetzt die veränderte Produktverteilung. SiCl_4 wird praktisch nicht gebildet. Die Veränderung der Energieeinstrahlung führt offensichtlich zu einem veränderten Reaktionsverhalten. Auch steigt der Anteil an gebildetem Trimethyltrichlordisilan deutlich an. Dies wird durch die Auswertung der GC/MS Analyse der Probe zweifelsfrei belegt (Abbildung 32). Wie weiter oben beschrieben, ist die genaue Bestimmung dieses Anteils sehr schwierig zu kalkulieren. Die Auswertung des Chromatogramms zeigt aber unter Berücksichtigung der Ausgleichsfaktoren, dass von einem Anteil von bis zu 2% ausgegangen werden kann. Dies ist immer noch deutlich weniger als im konventionellen Direkten Prozess. Andererseits zeigt sich aber auch die Empfindlichkeit, mit der das System auf Wechsel der Bedingungen reagiert. Die Mikrowellenleistung zur Reaktionsdurchführung betrug in beiden Geräten jeweils 250 W.

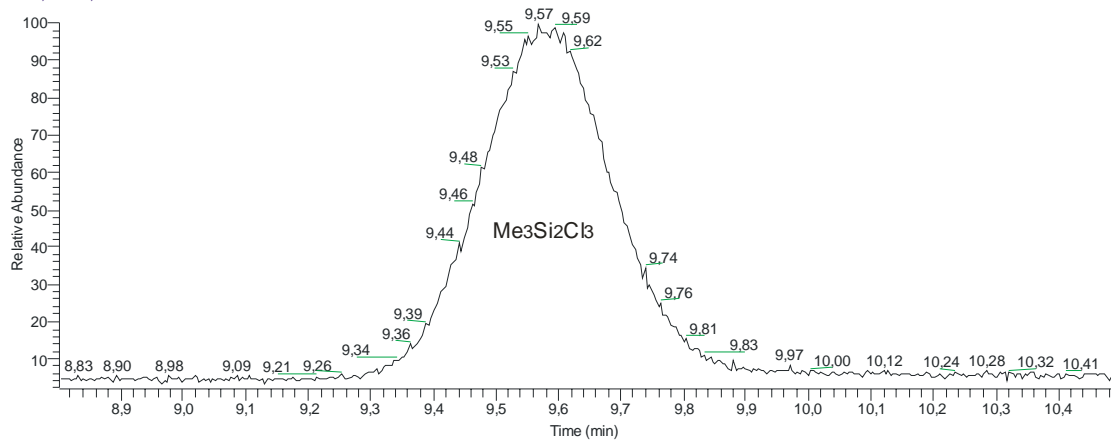
Analoge Reaktionen ließen sich in einem Aufbau mit Monomodemikrowelle nicht durchführen. Entweder erfolgte bei geringer Leistung keine Einkopplung mit dem vorgelegten Silicium oder die hohen Temperaturen sorgten dafür, dass sich das Methylchlorid thermisch zersetzte. Die dadurch entstehende Kohlenstoffabscheidung koppelte dann ausschließlich mit dem elektromagnetischen Feld, Silicium tritt in die Reaktion nicht ein.

RT: 1,23 - 12,02



NL:
3,53E7
TIC MS
MW9.0DIR
EKT

RT: 8,80 - 10,49



NL:
1,87E4
m/z=
205,0-
210,0 MS
MW9.0DIR
EKT

Abbildung 32: Gaschromatogramm einer Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem neuen Panasonic Haushalts – Mikrowellen Reaktor

Zum Vergleich mit den erzielten Ergebnissen wurden auch für Silicium – Methylchlorid - Umsetzungen Untersuchungen in einem konventionellen Röhrenofen durchgeführt. Die Resultate sind in Abbildung 33 dargestellt und in Tabelle 12 zahlenmäßig zusammengefasst.

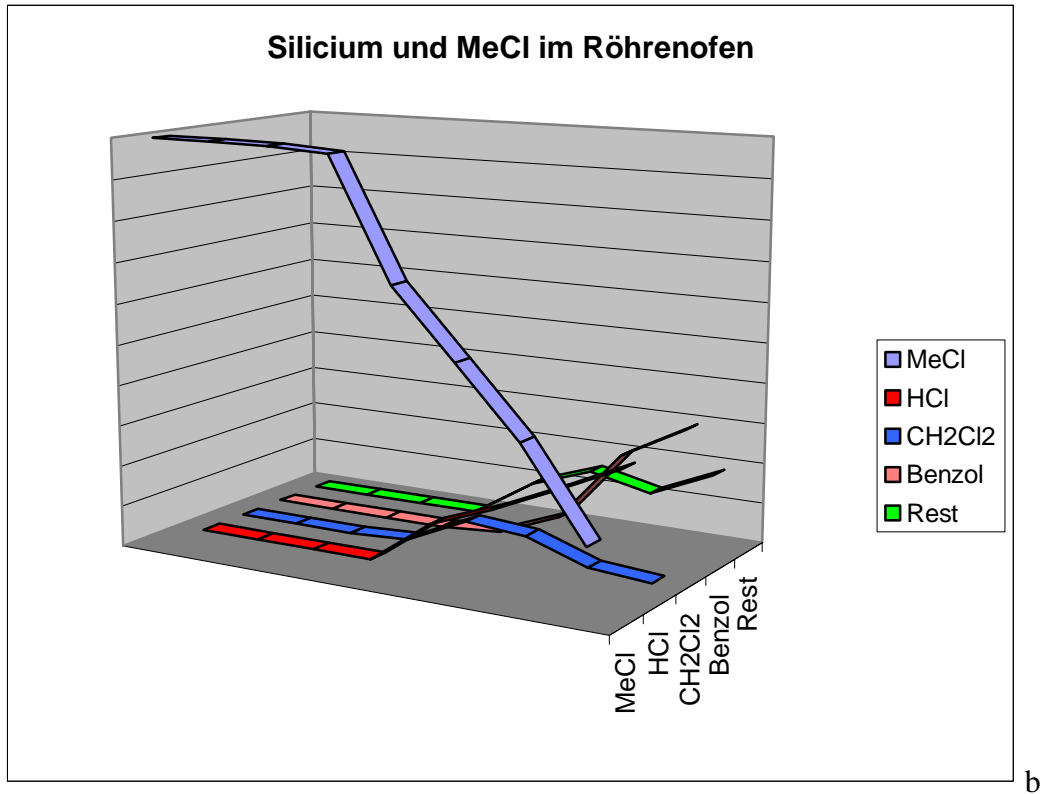


Abb 33: Anteile verschiedener Produkte aus der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid bei steigender Temperatur im Röhrenofen

Temperatur in °C	600°	650°	700°	750°	850°	900°	950°	1000
Methylchlorid	100	100	99,85	98,97	70,37	54,37	38,34	17,21
HCl	0	0	0	0	11,09	16,83	23,73	30,95
CH ₂ Cl ₂	0	0	0,15	0,73	7,74	6,56	1,38	0,12
Benzol	0	0	0	0	1,13	7,21	24,86	33,2
Rest	0	0	0	0,3	9,67	15,03	11,69	18,52

Tabelle 12: Übersicht über die Produktverteilung aus der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid im Röhrenofen bei steigender Temperatur

Es zeigt sich erwartungsgemäß, dass im Wirbelschichtreaktor, also beim einfachen Überleiten von Methylchlorid über Silicium, im Gegensatz zur Durchführung der Umsetzung in der Mikrowelle, keine Reaktion unter Methylchlorsilanbildung erfolgt. Auch ein Zusatz von Kupfer als Katalysator, der in den Reaktionen in Wirbelschichtreaktoren für die Aktivierung des Siliciums sorgt, bewirkt hier keine Veränderung. Die Kontaktzeit Gas – Feststoff ist

während des Überleitens einfach zu kurz, so dass lediglich eine thermische Zersetzung des Organohalogenids nachzuweisen ist. Die Produktzusammensetzungen nach Tabelle 12 und Abbildung 33 wurden ebenfalls durch GC/MS – Analysen entsprechender Gasphasenproben ermittelt.

Völlig anders verhält sich das Silicium unter Mikrowellenanregung. Auch ohne den Zusatz von Kupfer oder anderen Aktivatoren erfolgt mit Methylchlorid eine Reaktion im gewünschten Sinne. Durch Mikrowelleneinstrahlung angeregtes Silicium, möglicherweise atomares Silicium oder ein aktiviertes Siliciumplasma, wie es in Bild 9 auf Seite 65 dargestellt ist, insertiert offensichtlich in die C –Cl Bindung des Methylchlorids. Die Folgereaktionen liegen in der Reaktivität von intermediär gebildetem Silylen begründet: Methylchlorsilylen, $\text{Me}(\text{Cl})\text{Si}\cdot$, addiert weiters Methylchlorid unter Bildung von Me_2SiCl_2 . Dieser Befund steht in völliger Übereinstimmung zu Untersuchungen von G. Maier über die Reaktivität von atomarem Silicium. Matrixisolierte Siliciumatome bilden mit Methylchlorid das entsprechende Silylen, das mit weiterem Organochlorid in Folge Me_2SiCl_2 bildet.³ Die Anregung in der Mikrowelle geschieht darüber hinaus in einer Art die dafür sorgt, dass bevorzugt eine weitere Insertion in ein Methylchlorid Molekül stattfindet. Erstaunlich ist dabei auch die Beobachtung, dass für den Ablauf der Reaktionen lediglich eine elektrische Leistung von 250W ausreicht.

³ G. Maier, J. Glatthaar, H.P. Reisenauer, *Organosilicon Chem VI*, Ed N. Auner, J. Weis, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2006, 94

5.8. Reaktionen verschiedener Siliciumarten mit Methylchlorid unter Argonverdünnung

Ausgehend von dem Befund, dass mikrowellenassistierte Umsetzungen von Silicium mit Methylchlorid immerhin noch in ca. 20%igem Produktanteil zu Trimethylchlorsilan, also in im Vergleich zu Me_2SiCl_2 erheblichem Methylierungsgrad, führten, konzentrierten sich die weiteren experimentellen Arbeiten auf eine Optimierung der Reaktion nach Abbildung 17, d.h. auf eine maximale Ausbeute an Dimethyldichlorsilan. Im Hinblick auf eine deutlich verbesserte Wirtschaftlichkeit des Direkten Prozesses, stellt sich aber auch die Frage nach dem Einsatz von Ferrosilicium im Vergleich zum „technical Grade Silicon“, das als Basismaterial deutlich günstiger ist (1t Si 99,8% ~ 1100€ 1t SiFe ~ 75 – 85% ca. 600€). Es sollte noch einmal deutlich artikuliert werden, dass der großtechnisch durchgeführte Direkte Prozess ausschließlich mit nahezu reinem, hochwertigem Silicium gefahren wird – der Einsatz von billigem Ferrosilicium ist nicht möglich, die hohen Selektivitäten an Me_2SiCl_2 gehen verloren! Eine zusätzliche Kostenersparnis besteht darin, dass in der Synthese nach dem Müller – Rochow Verfahren Kupfer als Katalysator erforderlich ist und Verunreinigungen zur Inhibierung des Systems führen; dies gilt nicht für direkte Umsetzungen unter Mikrowelleneintrag.

Eine Argonverdünnung des Methylchloridstroms sollte auch den Reaktionsverlauf günstig beeinflussen. Unter der Voraussetzung, dass Silylene als Intermediate auftreten, sollten Seitenreaktionen, die zur Bildung von Trimethylchlorsilan, Methyltrichlorsilan, Tetrachlorsilan und zu Disilanen mangels geeigneter Reaktionspartner in den Hintergrund treten und die Hauptroute der Umsetzung mit einer doppelten Insertion von Silicium in die C – Cl Bindung des Methylchlorids sollte unter Bildung des Dimethyldichlorsilans gestärkt werden.

Das Ergebnis einer Versuchsreihe, in der der Anteil an Argon am Reaktionsgas immer weiter gesteigert wurde, bestätigt die vorlaufend genannte Voraussagen (Abbildung 34 und Tabelle 13):

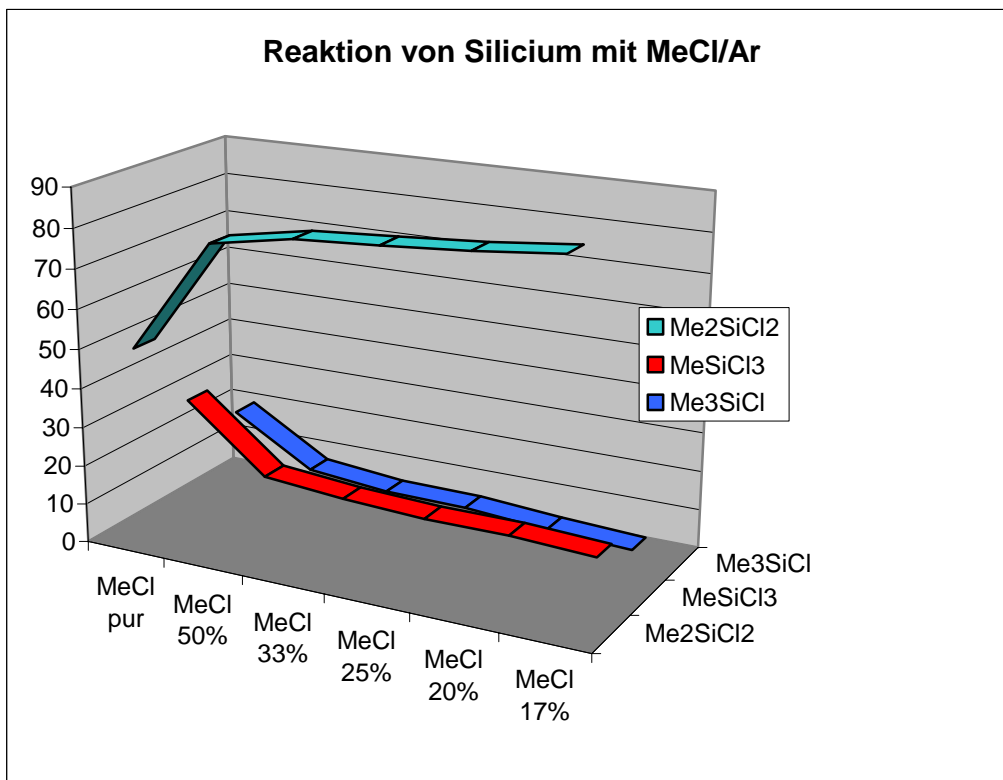


Abb. 34: Diagramm der Produktverteilung in Reaktionen von Silicium mit Methylchlorid mit zunehmender Argonverdünnung

Molekül	MeCl pur	MeCl 50%	MeCl 33%	MeCl 25%	MeCl 20%	MeCl 17%
Me ₂ SiCl ₂	50	78,85	82,61	83,91	85,38	87,5
MeSiCl ₃	30	13,4	11,61	10,59	10,62	9,54
Me ₃ SiCl	20	7,75	5,78	5,5	4	2,96

Tabelle 13: Übersicht über die Produktverteilung der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid mit zunehmender Argonverdünnung

Am auffälligsten ist der sprunghafte Anstieg an Me₂SiCl₂ bei einer 1:1 Verdünnung CH₃Cl/Ar. Durch den erhitzten Schamottstein (Bild 8 und 9, Seite 65 und 66) kommt es noch zur Bildung von wenig (0,2 – 0,5%) SiCl₄. Erwartungsgemäß ist kein Disilan mehr nachzuweisen, belegt durch das nachstehende GC/MS – Analyse einer beispielhaften Produktmischung: Das Fehlen eines Substanzpeaks bei einer Retentionszeit von 9,30 – 9,60 zeigt, dass kein Disilan entstanden ist.

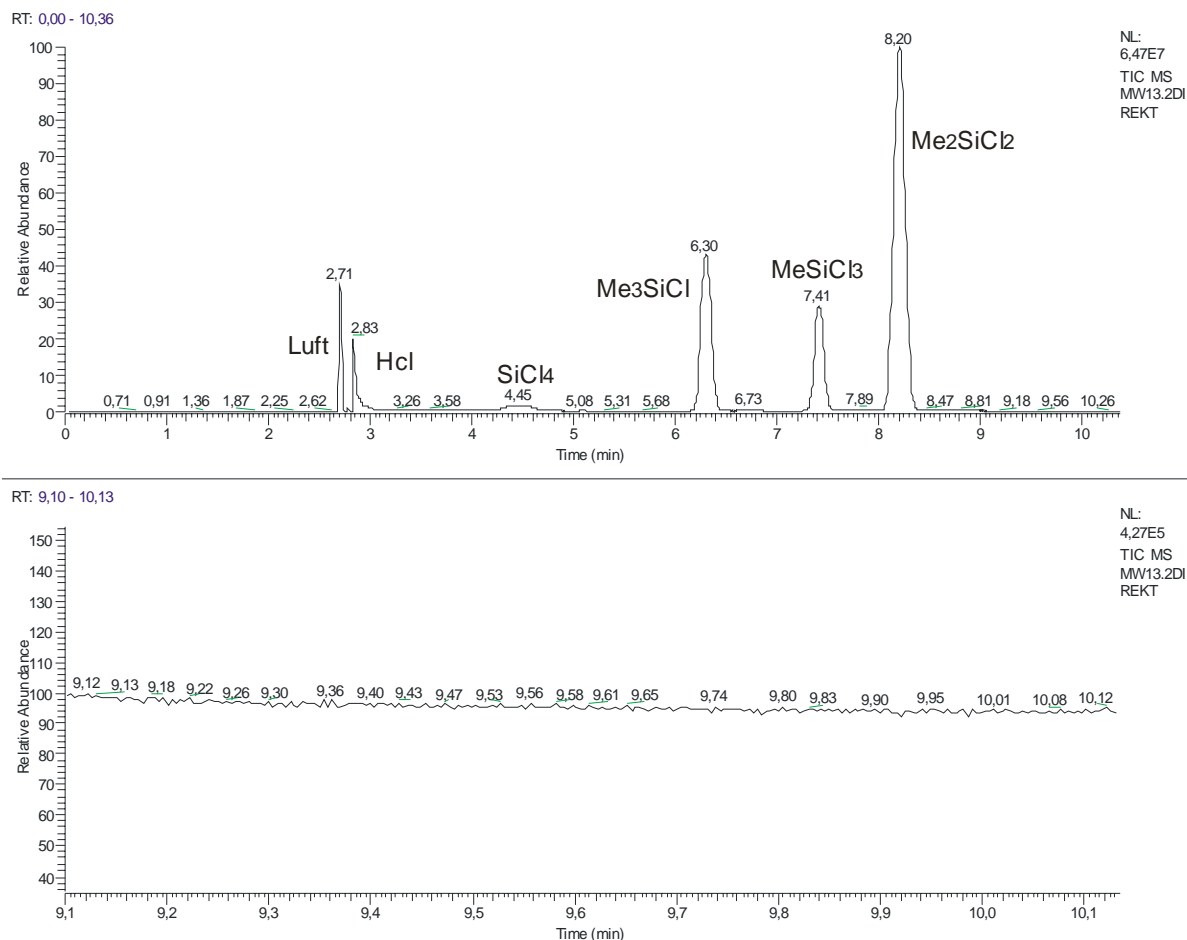


Abb. 35: GC/MS – Analyse einer typischen Produktmischung aus der Reaktion von Silicium und Methylchlorid unter Argonverdünnung.
(Verdünnungsverhältnis 1:1)

Wie zuvor ausgeführt, ist neben einer Ausbeuteoptimierung an Me_2SiCl_2 auch der Einsatz von weniger reinem Silicium von wirtschaftlichem Interesse. So sollte der Einsatz von Ferrosilicium in der Mikrowelle überprüft werden, das hier verwendete Metall besaß einen Anteil von 98,5% Silicium und 1,5% Eisen.

In der mikrowellenassistierten Reaktion lässt sich dieses Metall in der Synthese aufgrund der geänderten Reaktionsführung einsetzen. Seine Wirkung als Katalysatorgift kann der Eisenanteil hier nicht entfalten. Im Gegenteil erscheint es aufgrund der visuellen Beobachtung sogar, als wäre Ferrosilicium bezüglich einer Mikrowellenabsorption noch etwas aktiver als das reine Silicium. Der erhöhte metallische Anteil sorgt mit seinen Leitungselektronen offensichtlich für eine verbesserte Einkopplung und verstärkt damit noch den Mikrowelleneffekt. Vorstellbar ist auch, dass die verfügbaren Leitungselektronen die Energieabsorption übernehmen und so von Beginn an ein verstärkter Mikrowelleneffekt vorliegt.

Die Verteilung der Produkte ist im ungünstigsten Fall nahezu identisch zu solchen Umsetzungen mit Reinsilicium, dies zeigt die Entwicklung in einer Verdünnungsreihe mit Argon (Abbildung 36 und Tabelle 14). Kleine Unterschiede bestehen im Verhältnis von Me_3SiCl und MeSiCl_3 , der Anteil an Me_2SiCl_2 steigt sogar auf knapp 90% an.

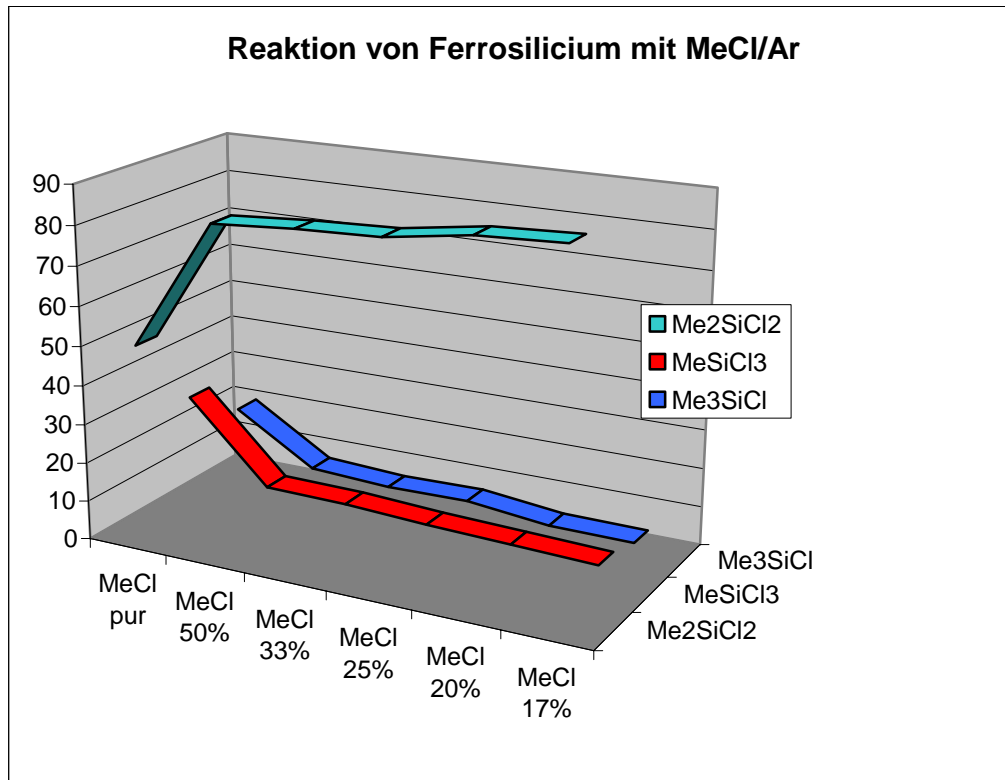


Abb. 36: Diagramm der Produktverteilung aus einer Reaktion von Ferrosilicium mit Methylchlorid unter zunehmender Argonverdünnung

Molekül	MeCl pur	MeCl 50%	MeCl 33%	MeCl 25%	MeCl 20%	MeCl 17%
Me_2SiCl_2	50	82,92	84,34	85,15	88,23	89,19
MeSiCl_3	30	9,76	9,44	8,29	7,54	6,77
Me_3SiCl	20	7,32	6,22	6,56	4,24	4,05

Tabelle 14: Übersicht über die Produktverteilung aus einer Reaktion von Ferrosilicium mit Methylchlorid unter zunehmender Argonverdünnung

Wie dem GC/MS Spektrum in Abbildung 37 zu entnehmen ist, hat der Wechsel des Ausgangsmaterials keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. Auch die Bildung von Disilanen wird unter Argonverdünnung, wie schon zuvor beim Einsatz von hochreinem Silicium, nicht mehr beobachtet. Das Fehlen eines entsprechenden Substanzpeaks bei einer Retentionszeit zwischen 9,30 und 9,60 schließt diese Bildung aus.

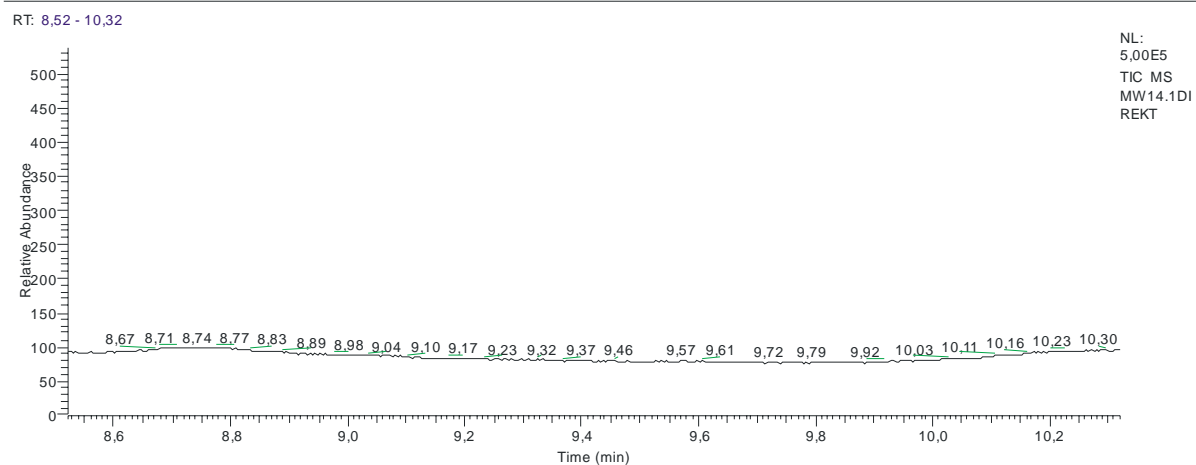
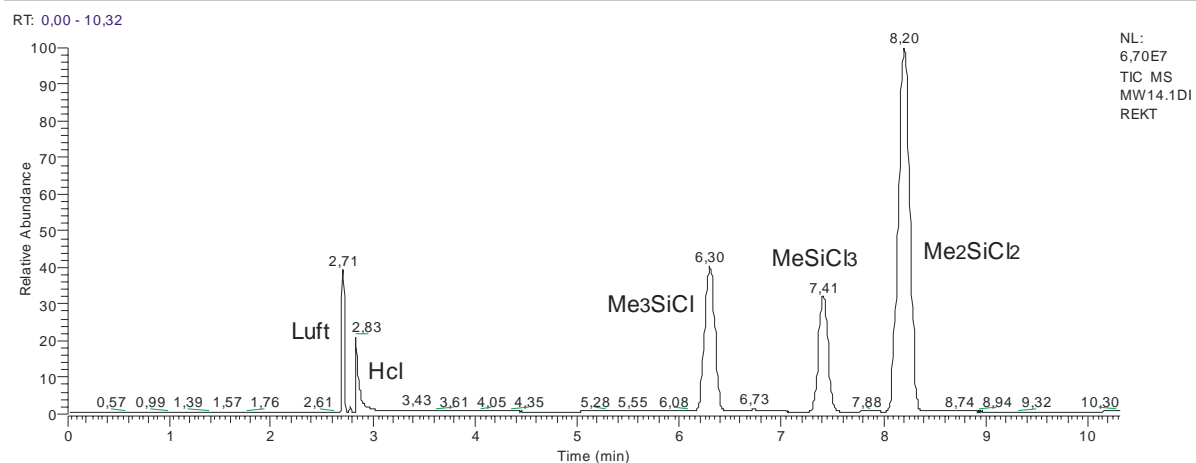


Abbildung 37: GC/MS – Analyse einer typischen Produktmischung, erhalten aus einer Reaktion von Ferrosilicium mit Methylchlorid unter Argonverdünnung (Verdünnungsverhältnis 1:1)

5.9. Mikrowellenassistierte Reaktionen von Silicium mit Gasgemischen

Auch die Umsetzung von Silicium mit Methylchlorid unter Beimischung von unterschiedlichen Anteilen an HCl - und Chlorgas ist bezüglich des Verhaltens der Systeme, sowie zum Vergleich mit Umsetzungen, die im technischen Maßstab durchgeführt werden, eine Reaktion von Interesse. Die beiden Gase werden als Hilfsstoffe zugemischt und beeinflussen insbesondere die Selektivität der Reaktion. Das bedeutet, dass halogenreichere, halogenärmere oder wasserstoffreichere Silane im Reaktionsgemisch auftreten.¹

Diese Silane dienen als Ausgangssubstanzen zur Herstellung von Organosilanen. Die nucleophile Substitution eines Halogenids in einem Halogensilan durch Organometallreagenzien wie Organomagnesium- oder Organolithium – Verbindungen führt zu den korrespondierenden Silanen (Abb 38).²

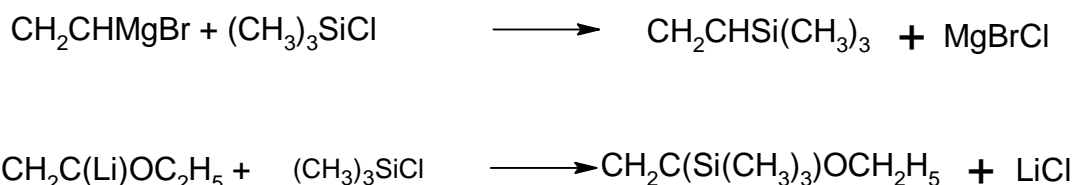


Abbildung 38: Beispiele für nucleophile Substitutionsreaktionen an Chlorsilanen

Die Addition eines Silans mit einer Si–H – Bindung an eine ungesättigte Gruppe einer organischen Verbindung wird als Hydrosilylierung bezeichnet. Diese Reaktion wurde 1947 durch L.H. Sommer entdeckt und ist seitdem zu einer der essentiellen Reaktionen der Siliciumchemie geworden³. Die Reaktion wird vor allem mit Alkenen und Alkinen durchgeführt. Sie ist aber auch für andere Verbindungen mit Kohlenstoff – Element Mehrfachbindung verfügbar. Abbildung 39 gibt einen Überblick über die verschiedenen Reaktionspartner und die gebildeten Produkte:

¹ A. Tommanek, *Silicone und Technik*, Hanse Verlag **1990**

² F.A. Carey, J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH-Verlag, **1995**

³ L.H. Sommer, E.W. Pietrusza, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 188

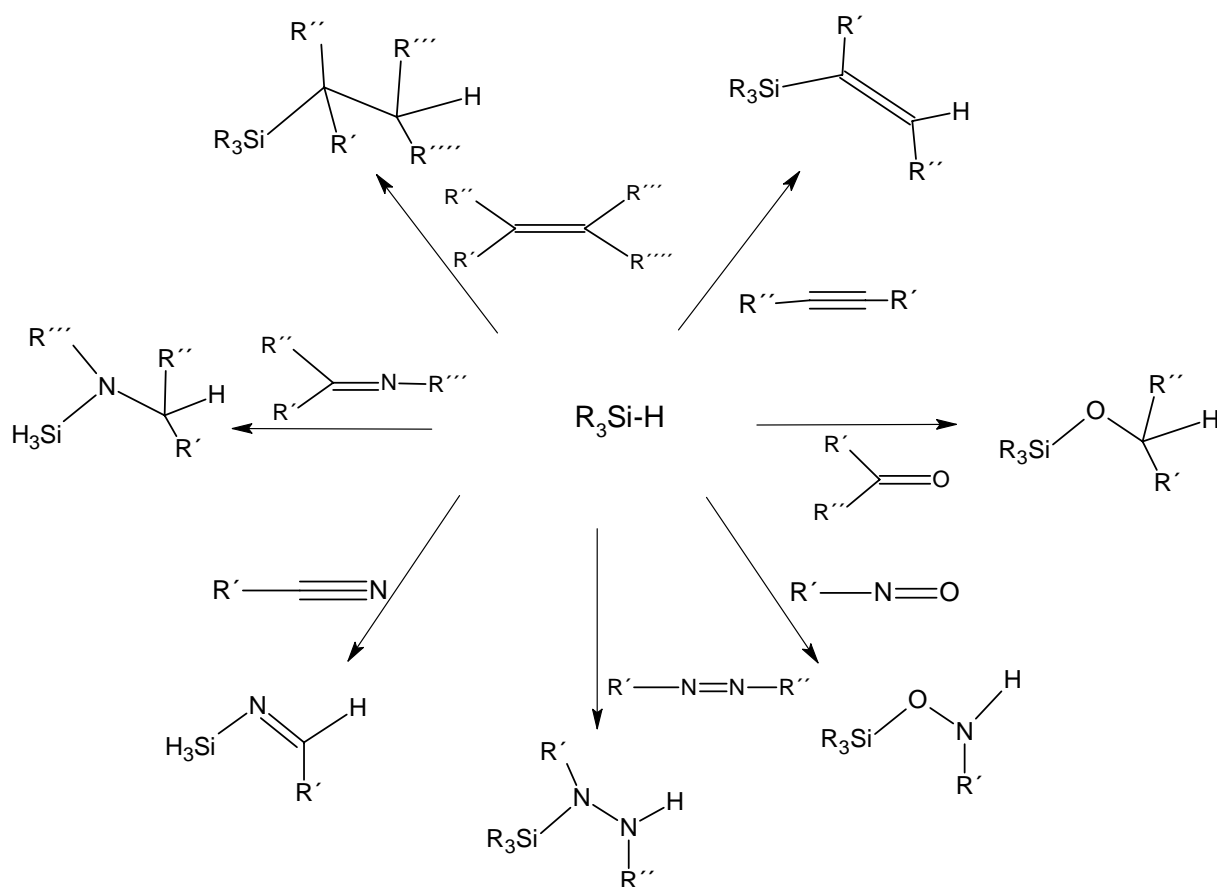


Abbildung 39: Übersicht zu Hydrosilylierungsreaktionen, den Reaktionspartnern und den Produkten

Die nucleophile Substitution und die Hydrosilylierung sind die beiden gebräuchlichsten Methoden zur Synthese von Organosilanen. Wie schon erwähnt wird HSiCl_3 darüber hinaus in großen Mengen benötigt, um mit Hilfe des Siemensverfahrens Reinstsilicium als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Computerbauteilen und für photovoltaische Anwendungen bereitzustellen.

In den von uns durchgeführten Umsetzungen zur Untersuchung der Produkte der Reaktion von Silicium mit Methylchlorid im Gemisch mit anderen Gasen in der Mikrowelle kam das deutlich billigere Ferrosilicium zum Einsatz.

Im technischen Prozess wird zur Synthese der Monomethylsilane unter der üblichen Kupferkatalyse gearbeitet und dem Methylchlorid ein Anteil von 5% HCl zugemischt. Dabei wird MeSiCl_3 bei 300°C als Hauptprodukt erhalten. Die Produktverteilung sieht im Einzelnen wie in Abbildung 40 dargestellt aus⁴:

⁴ Mitteilung der Firma Wacker AG, München

**Produktverteilung der Reaktion von Silicium mit
MeCl/HCl im konventionellen Direkten Prozeß**

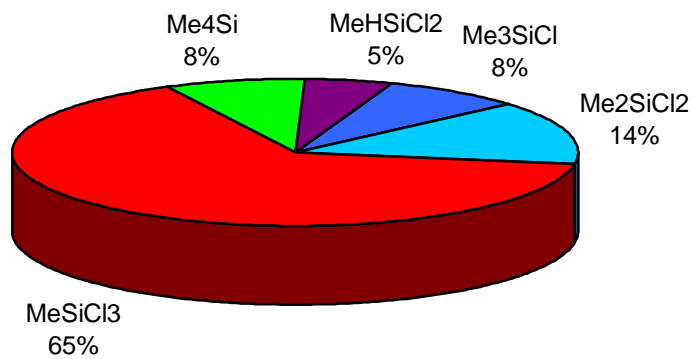


Abb. 40: Produktverteilung der Reaktion von Silicium mit MeCl/HCl im Direkten Prozeß

Eine vergleichbare Reaktion im Panasonic Mikrowellenreaktor (Bild 7, Seite 62) zeigt, dass das Hauptprodukt MeSiCl₃ nicht in gleicher Menge gebildet wird. Obwohl das Verhältnis MeCl/HCl 1:1 betrug, wird wieder bevorzugt Me₂SiCl₂ gebildet. Die Bildung von MeHSiCl₂ ist bei erhöhtem HCl – Anteil erwartungsgemäß begünstigt.

Produktverteilung der Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/HCl - Gasgemisch im Verhältniss 1:1

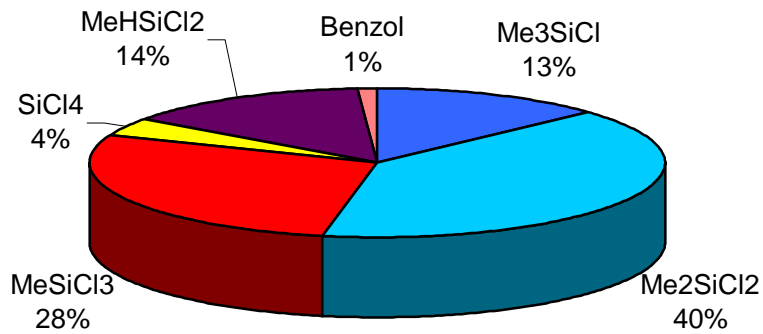


Abb. 41: Produktverteilung der Reaktion von Ferrosilicium mit einem MeCl/HCl - Gasgemisch im Verhältnis 1:1 Panasonic - Mikrowelle

Der Nachweis dieser beiden Verbindungen ist auch ein weiterer Hinweis darauf, dass durch die Mikrowelleneinstrahlung in einem ersten Reaktionsschritt Methylchlorsilylen entsteht. Tetramethylsilan wird nicht detektiert, dafür ist das aus der Reaktion mit reinem HCl nachgewiesene SiCl₄ in der Produktmischung vertreten. Sowohl Dimethyldichlorsilan als auch Methyldichlorsilan entstehen offensichtlich über intermediär gebildetes Methylchlorsilylen und nachfolgender Insertion in die beiden Verbindungen Methylchlorid und Chlorwasserstoff.

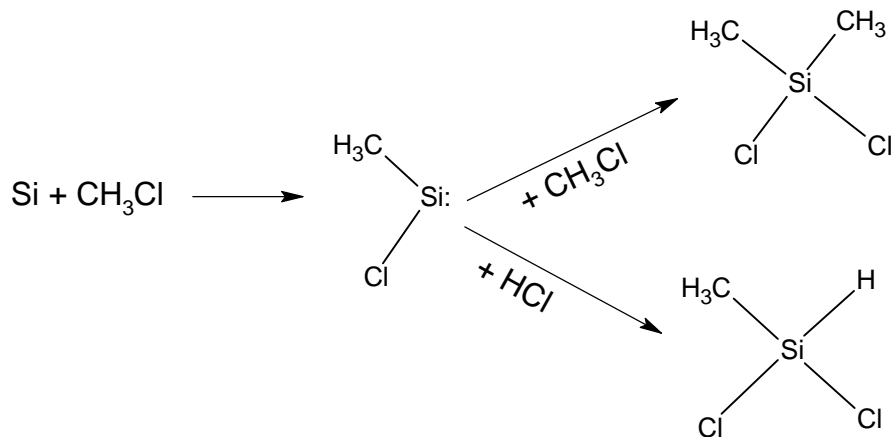


Abb. 42: Reaktionswege zur Bildung von Dimethyldichlorsilan und von Methylchlorosilan

Eine weitere Erhöhung des HCl – Anteils bewirkt in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen eine verstärkte Bildung von wasserstoff- und chlorhaltigen Produkten. Zusätzlich entsteht, plausiblerweise über Insertion von Dichlorsilylen in ein HCl – Molekül, zusätzlich Trichlorsilan. Auch bei einem Verhältnis MeCl/HCl von 1:3 bildet sich eine beträchtliche Menge an Dimethyldichlorsilan. Erwartungsgemäß steigen die Anteile sowohl von Methyltrichlorsilan als auch von Tetrachlorsilan (Abbildung 43).

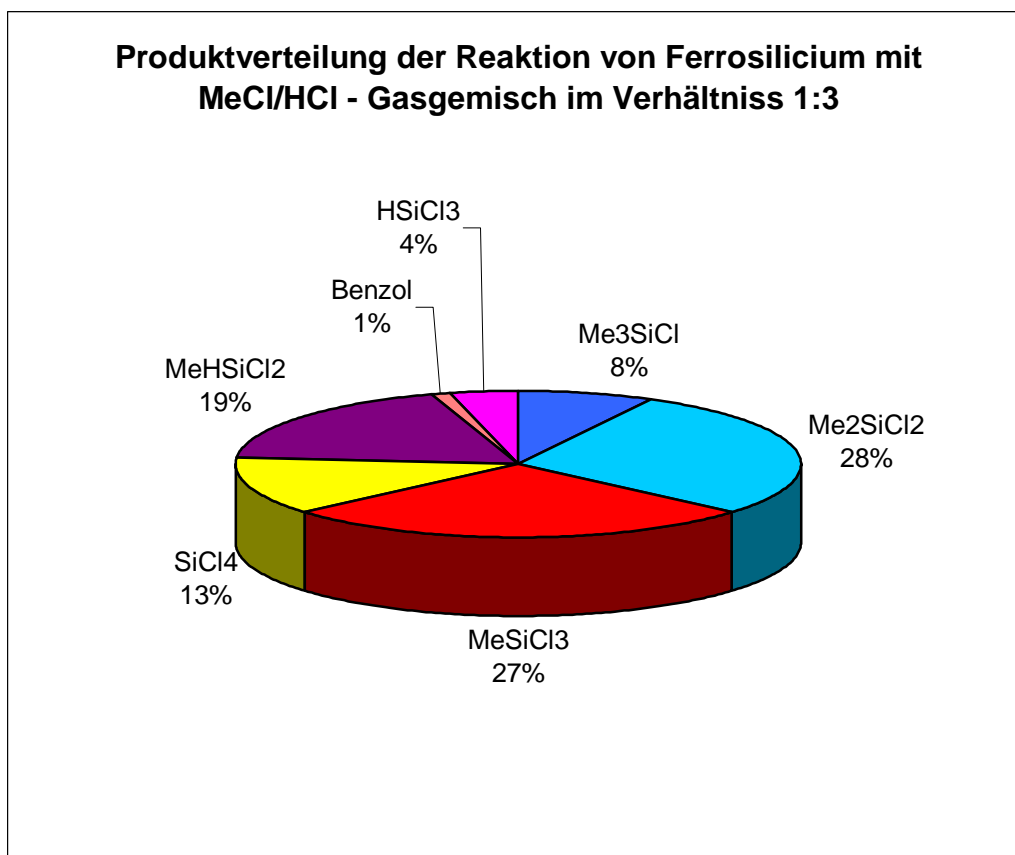


Abb. 43: Produktverteilung der Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/HCl - Gasmisch im Verhältniss 1:3 (Panasonic – Mikrowelle)

Das nachfolgende GC/MS – Chromatogramm zeigt ein typisches Resultat einer Umsetzung Ferrosilicium mit einer MeCl/HCl – Gasmischung (Verhältnis 1:3):

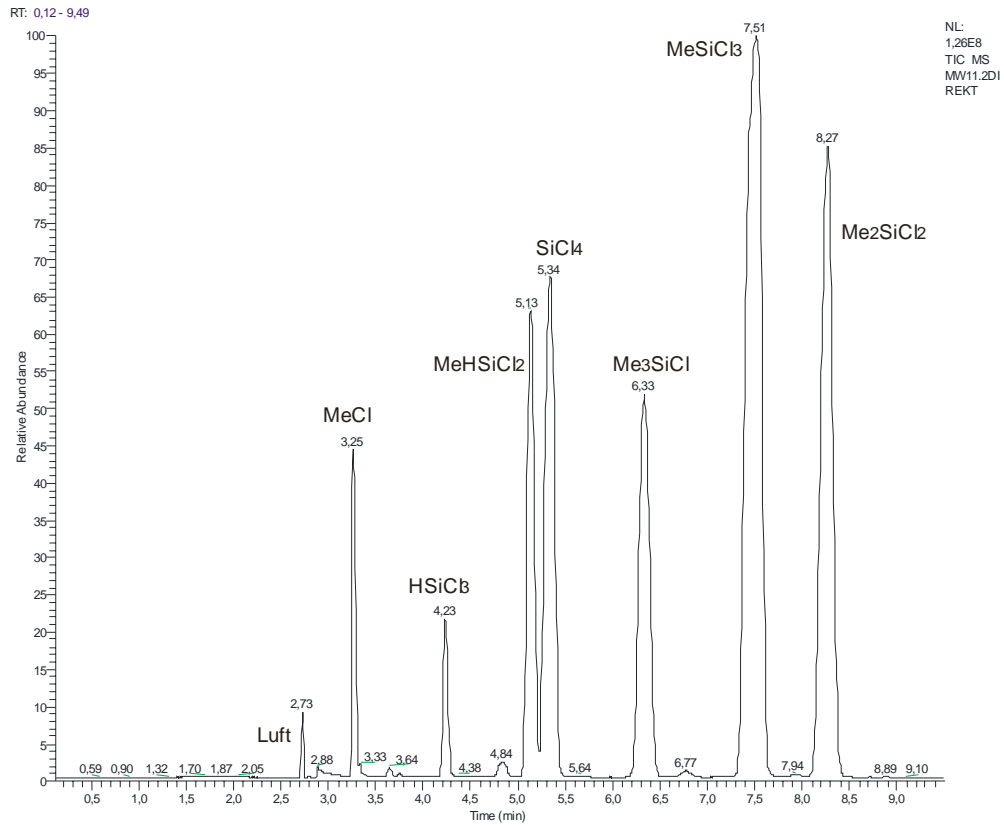


Abb. 44: Chromatogramm einer Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/HCl – Gasmisch. Mischungsverhältnis 1:3

Für eine Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/Cl₂ Gasmischungen wurde eine Serie von Umsetzungen durchgeführt, in denen der Anteil an Chlor bis auf 80% gesteigert wurde. Der Verlauf der Produktbildung ist erstaunlich, bestätigt aber die Annahme, dass offensichtlich intermediär gebildetes Methylchlorsilylen durch Mikrowelleneinstrahlung eine Stabilisierung bzw. eine bevorzugte Bildung erfährt. Die daraus durch Insertion in die H₃C-Cl- und Cl-Cl-Bindungen resultierenden Verbindungen Dimethyldichlorsilan und Methyltrichlorsilan besitzen zusammen genommen immer über 75% Anteil an den Reaktionsprodukten. Lediglich in der Umsetzung mit dem höchsten Chloranteil sinkt dieser Wert auf unter 70% (Abbildung 45 und Tabelle15).

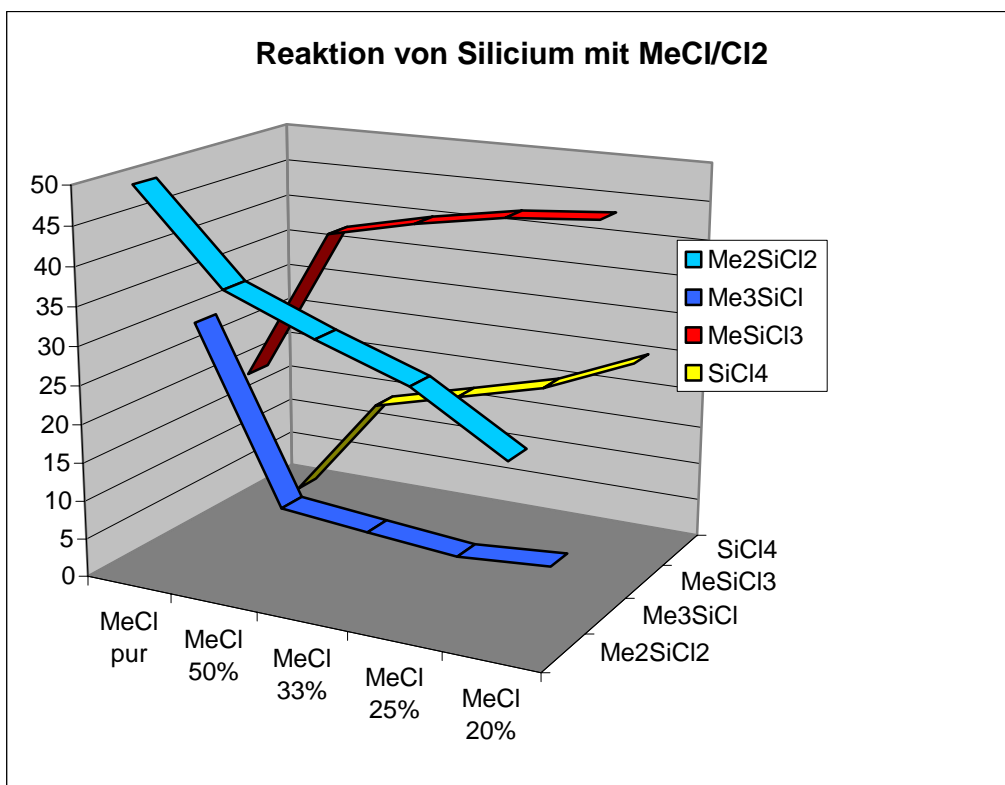


Abb. 45: Diagramm der Produktverteilung einer Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/Cl₂ – Gasmischungen mit zunehmenden Chloranteilen

Produkte	MeCl pur	MeCl 50%	MeCl 33%	MeCl 25%	MeCl 20%
Me ₂ SiCl ₂	50	38,50	34	29,75	23,50
Me ₃ SiCl	30	7,10	6	4,75	5,50
MeSiCl ₃	20	40,40	42,75	45	45,50
SiCl ₄	0	14	17,25	20,5	25,50

Tabelle 15: Übersicht über die Produktverteilung einer Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/Cl₂ – Gasmischungen mit zunehmenden Chloranteilen

5.10. Reaktionen von Ferrosilicium mit MeCl/ Methanol – Mischungen unter Mikrowelleneintrag

Die großtechnische Herstellung von Organochlorsilanen hat, wie schon zuvor beschrieben, neben anderen Anwendungen der einzelnen Produkte vor allem die Gewinnung von Dimethyldichlorsilan als Ausgangsmaterial für die Silikonherstellung zum Ziel. Dieses wird zum Dimethyldisilanol hydrolysiert und in einer Kondensationsreaktion polymerisiert. Ziel der Umsetzung von Ferrosilicium mit einem Methylchlorid/Methanol - Gasgemisch ist eine direkte Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ (Dimethyldimethoxysilan). Gelingt die Darstellung dieses Moleküls „direkt“ so ist es möglich, eine einstufige Siliconsynthese zu etablieren, die einer stufenweisen Synthese überlegen wäre. Entsprechende Zielsetzungen werden von industriellen Großunternehmen verfolgt. Zurzeit wird $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ durch Methanolyse von Me_2SiCl_2 hergestellt.¹

Die Umsetzung von Silicium mit Methanol/MeCl - Gasgemisch im Argonstrom stellt sich unter den vorgegebenen Mikrowellenbedingungen als sehr schwierig dar.

So war vorgesehen, dass ein MeCl/Argongas – Gemisch über siedendes Methanol geleitet wird, dieses mitreißt und zum Silicium transportiert. Dies ist in der beschriebenen Durchleitungsapparatur (Bild 7, Seite 62) jedoch mit großen Problemen verbunden. Methanol ist in der Gasphase nur schwierig zu halten und Reaktionszeit steht in der Mikrowellenkammer nur begrenzt zur Verfügung. Die Zuführung von Methanol kann dabei nicht kontinuierlich erfolgen. Gerade zu Beginn der Reaktion kommt es zur Auskondensation von Methanol in den Verbindungsschläuchen. Gelangt Methanol in den Bereich der Energieeinstrahlung, so ist es aufgrund seines vorhandenen Dipols in der Lage, in der Gasphase zu verbleiben. Bei der Durchführung des Experiments sind nur zwei Produkte in geringen Mengen direkt aus der kondensierten Phase nachweisbar, Dimethyldimethoxysilan und Tetramethoxysilan (siehe Abbildung 46). Beide Produkte entstehen dabei fast genau im Verhältnis 1:1.

¹ A. Gorshkov, V. Kopylov, A. Markacheva, A. Polivanov in: *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials Vol V* (Eds. N. Auner und J. Weis) VCH Weinheim 2003, 514

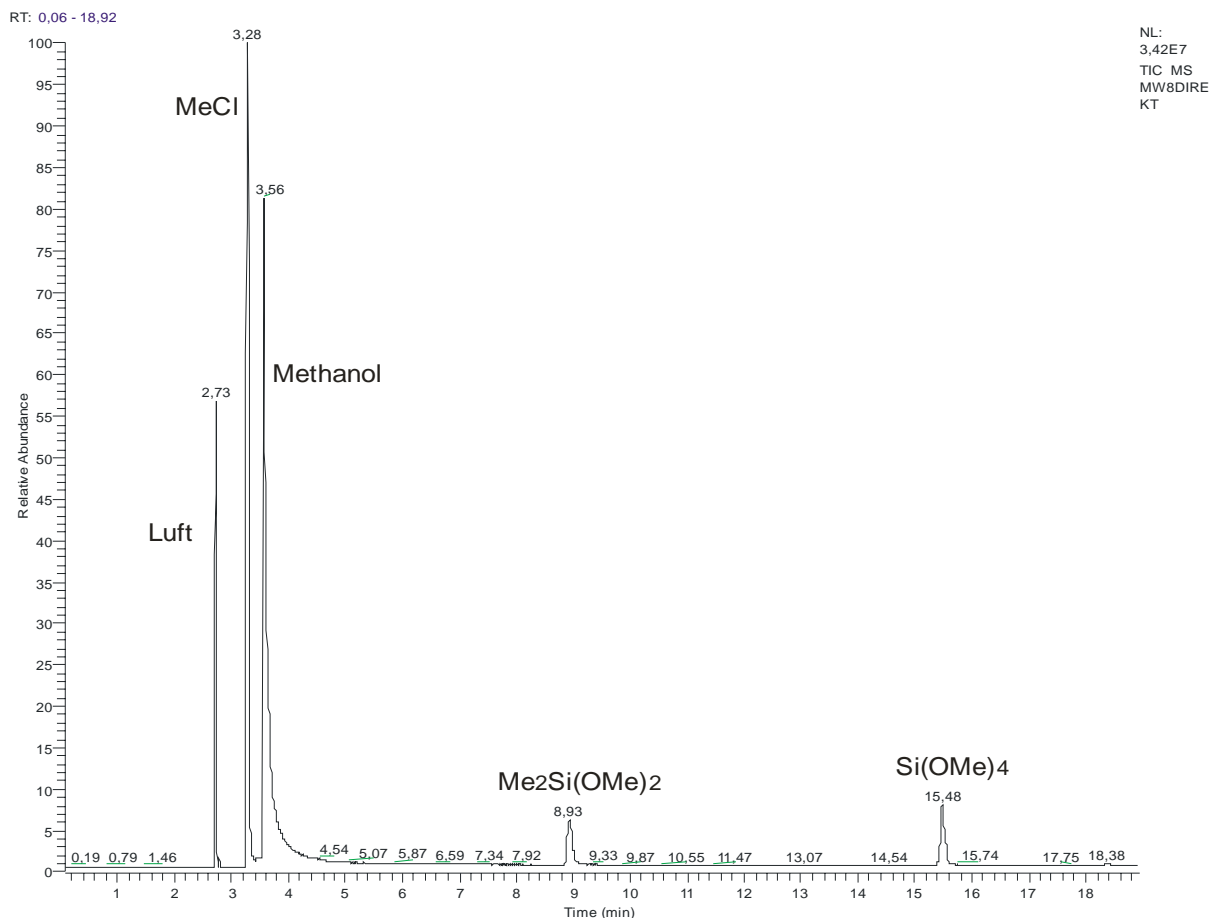


Abb. 46: Gaschromatogramm der Umsetzung von Silicium mit MeCl/Methanol- Gasmisch im Argonstrom

Das Dimethyldimethoxysilan kann dabei aus der vorlaufend diskutierten Zwischenstufe Methylchlorsilylen über das Dimethyldichlorsilan mit anschließender Methanolyse gebildet werden. Die Entstehung von Tetramethoxysilan setzt möglicherweise die Bildung von Tetrachlorsilan voraus, aus dem das Produkt durch vierfach – Methanolyse entsteht. Eine detaillierte Diskussion über mögliche Reaktionswege ist angesichts der geringen Produktmenge nicht angeraten. Erstaunlicherweise treten keine Nebenreaktionen auf, die gemischte Produkte ergeben würden.

Infolge einer für Alkoxysilane charakteristischen Kondensationsreaktion unter Alkohol- abspaltung, wird in der GC/MS – Analyse der Probe bei hohen Retentionszeiten von 24,77 bzw. 30,97 Minuten Tetramethyldimethoxydisiloxan bzw. Hexamethoxydisiloxan (siehe Abbildung 47) nachgewiesen. Diese Produkte könnten durch Lagerung auf der Chromatographiesäule gebildet worden sein. Auch in diesem Fall lohnt eine weitere Diskussion wegen zu geringer Substanzmengen nicht.

RT: 24.01 - 32.20

NL:
5,66E5
TIC MS
MW8DIRE
KT

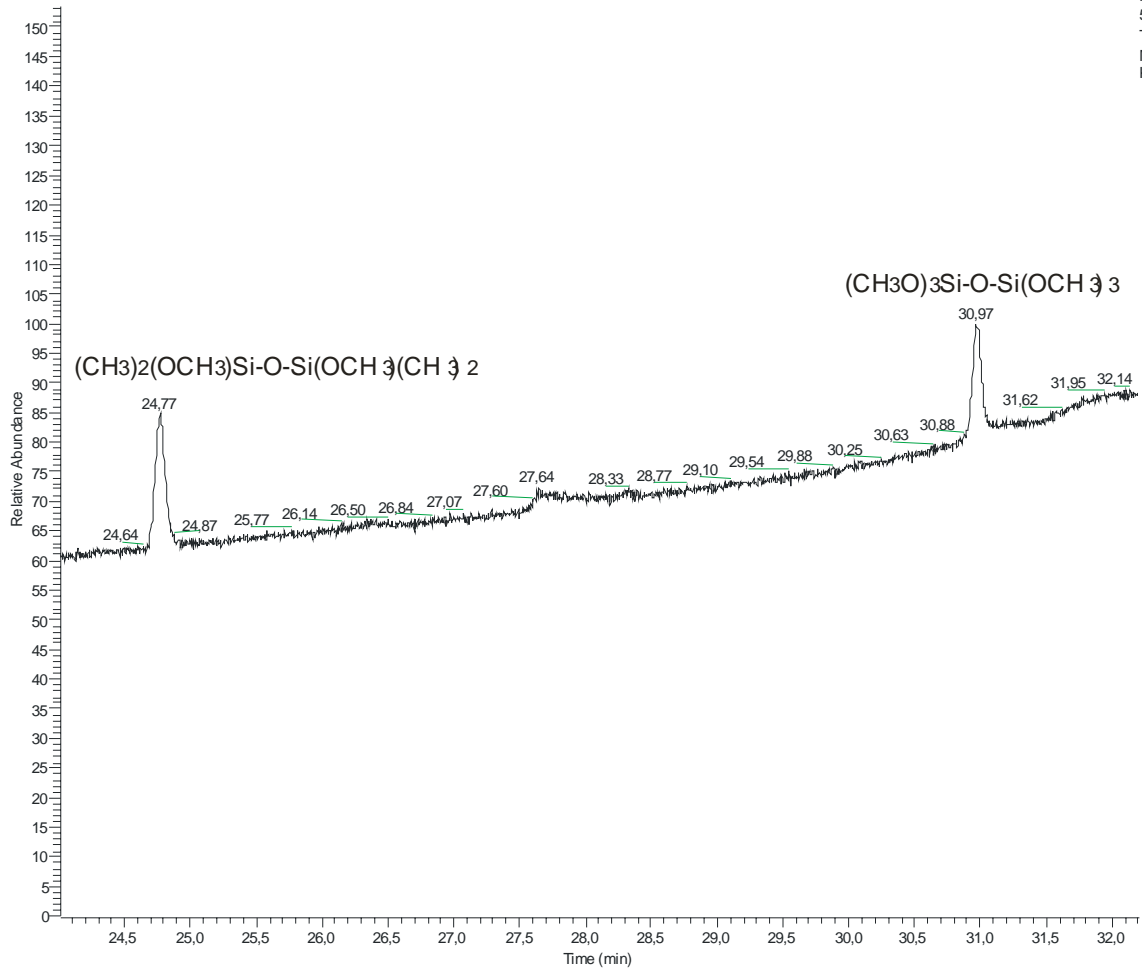


Abb.47: Disiloxanbildung in der Umsetzung von Silicium mit MeCl/Methanol – Gasmischung im Argonstrom

5.11. Fazit

Elementares Silicium kann entgegen allgemeiner Erwartung unter bestimmten Bedingungen durch Mikrowellen angeregt werden. In den hier verwendeten apparativen Vorrichtungen entstehen Produktverteilungen, die etablierte technische Prozesse erfolgreich nachstellen, sie vereinfachen und sogar teilweise übertreffen können.

Von entscheidender Bedeutung ist die Art der Mikrowellenanregung. Nur durch den Einsatz von multimode Geräten ist es möglich, Silicium derart anzuregen, dass die Reaktion zu einer Produktbildung in der beobachteten Selektivität führt. Multimode Geräte besitzen eine bauartbedingte inhomogene Energieverteilung. Dies sorgt zum einen für durch Überlagerung von Wellen gebildete „Hot Spots“, zum anderen führt dies zu einer äußerst komplexen Verteilung, die praktisch nicht erfasst werden kann. Daher sind Ergebnisse, die aus solchen Systemen stammen, wissenschaftlich umstritten und sehr oft nur auf ein bestimmtes System beschränkt. Demgegenüber steht der Einsatz von singlemode Geräten. Diese erlauben zwar eine exakte Steuerung der Reaktionsparameter, können aber die in Multimodegeräten erzielten Ergebnisse nicht abbilden.

Unter bestimmten Voraussetzungen, wie beispielsweise die genaue Platzierung der Edukte im „Hot Spot“, Wellenüberlagerung, bestimmte Feldhomogenität, kommt es dazu, dass sich Silicium bei einem geringen Energieeintrag von 200 Watt nach wenigen Sekunden zu einem hellweiß aufglühenden Plasma entzündet. Dieses besitzt eine Temperatur von ca. 1000°C. Auf klassischem Weg ist eine derart hohe Temperatur mit dieser geringen Leistung nicht erzielbar. Offensichtlich wird hier ein Siliciumplasma an der Oberfläche erzeugt und Siliciummetall abgetragen. Eine entsprechende wissenschaftliche Beschreibung ist bislang nicht existent. Wird über eine thermisch angeregte Siliciumprobe HCl Gas geleitet, so erhält man nahezu reines SiCl₄. Auch eine Argonverdünnung bewirkt keine Erhöhung der Spurenanteile an HSiCl₃. Dabei ist es unerheblich, ob das Silicium durch eine klassische Heizmethode oder aber durch eine monomode Mikrowelle erwärmt wird. Ein anderes Bild ergibt sich für den Einsatz eines Multimodegeräts. Obwohl das Silicium visuell eine wesentlich höhere Temperatur aufweist, wird HSiCl₃ in einem Anteil von 97% isoliert, während SiCl₄ nur zu 3% entsteht. Dies entspricht der Reaktionsführung bei einer niedrigen Temperatur in der klassischen Vorgehensweise. Mechanistischen Studien zufolge erfolgt die Reaktion über hochreaktives Silicium. Im Gegensatz zum klassischen Prozess, bei dem die Anregung durch

zugesetzte Katalysatoren erzielt wird, erfolgt sie hier durch Mikrowellenanregung nichtthermischer Natur.

Dies entspricht exemplarisch dem gefundenen Reaktionsverhalten der verwendeten Geräte und ist auf die anderen Umsetzungen übertragbar. Für die Umsetzung von Silicium mit Methylchlorid bedeutet dies, dass das Zielprodukt Me_2SiCl_2 bei Verwendung von mikrowellenangeregtem Silicium in nahezu 60% Ausbeute gewonnen werden kann. Durch Argonverdünnung lässt sich dieser Anteil noch auf 90% steigern. Selbst Me_3SiCl lässt sich noch in Anteilen von 5-20% nachweisen. Damit entsprechen die gefundenen Reaktionsprodukte dem Ablauf im Direkten Prozess, in dem das Silicium jedoch durch Kupfer-Katalyse und geeignete Promotoren gezielt auf die Reaktion abgestimmt wird. In der Mikrowelle sind solche Zusätze nicht notwendig. Ein derartiger Reaktionsverlauf wird auch durch Experimente von Maier direkt bestätigt.¹ In diesen Untersuchungen werden durch Gasphasenpyrolyse erzeugte, äußerst reaktive Siliciumatome in einer Argonmatrix bei 10 K eingefroren. Cokondensation von Methylchlorid führt über die „in-situ“-Bildung von donorstabilisiertem Methylchlorsilylen zu Me_2SiCl_2 als alleinigem Reaktionsprodukt.

Ein sehr großer Unterschied zur klassischen Reaktionsführung besteht darin, dass eine Kupferkatalyse in den Umsetzungen nicht notwendig ist. Dadurch ist auch der Einsatz von Ferrosilicium möglich. Gerade die technisch wichtigste Reaktion von Silicium mit Methylchlorid verläuft ohne Katalysator bis zu einer Anreicherung von Me_2SiCl_2 auf bis zu 90%.

Durch die Reaktion mit Chlorgas und HCl entsteht fast quantitativ SiCl_4 bzw. HSiCl_3 . In den Reaktionen mit MeCl/Cl_2 und MeCl/HCl werden Produktmischungen erhalten, die sich von thermischen Prozessen unterscheiden. Insgesamt ist eine starke Tendenz vorhanden, das Me_2SiCl_2 zu bilden.

Verantwortlich dafür ist, wie beschrieben, offensichtlich die intermediäre Bildung von Methylchlorsilylen, die in der Reaktion unter Mikrowellenbedingungen vermutlich stabilisiert wird. Dadurch erfolgen konkurrierend nur wenige Nebenreaktionen und Umlagerungen. Es ist möglich, unter Mikrowellenbedingungen Si-H, Si-C und Si-Cl Bindungen zu knüpfen. Die Bildung von Si-Si Bindungen findet dagegen kaum statt.

Probleme bereiten der apparative Aufbau und das Nachvollziehen des Reaktionsablaufs. Es findet insgesamt nur ein geringer Umsatz an Silicium im Vergleich mit den durchströmenden Reaktionspartnern statt. Es sind nur kurze Laufzeiten realisierbar, bevor das System infolge von Wärmeentwicklung und Zersetzungsreaktionen abgeschaltet werden muss.

¹ G. Maier, J. Glatthaar, H.P. Reisenauer, *Organosilicon Chem VI*, Ed N. Auner, J. Weis, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2006, 94

Das gesamte System ist sehr individuell. Eine Übertragung auf andere Geräte ist nicht möglich, die Einkopplung nicht kontrollierbar. Durch die speziellen Bedingungen bleiben die einzelnen Reaktionsschritte ungeklärt.

Bemerkenswert ist auch die geringe elektrische Leistung, die effektiv zur Verfügung stehen muss um Reaktionen unter Mikrowellenbedingungen durchzuführen.

Kapitel 6: Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine synthetische Arbeitsmethoden

Alle Synthesen in Kapitel 4 wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter normaler Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natrium – Kalium – Legierung getrocknet. Die eingesetzten Silane und Amine wurden in p.A. Qualität direkt verwendet. Die Festphasen/Gas – Reaktionen in Kapitel 5 wurden unter Argonatmosphäre (Argonqualität 5.0) durchgeführt und der Produktstrom in einer mit flüssigem Stickstoff (- 196°C) gekühlten Kühlfalle ausgefroren. Die Reaktionsgase wurden aus Druckflaschen direkt entnommen. Das Silicium wurde in seiner jeweiligen Spezifikation direkt verwendet. Die experimentellen Besonderheiten sind im Text beschrieben.

6.2 Charakterisierung der Substanzen

Die Elementaranalysen wurden mittels eines CHN - O Rapid - Geräts der Firma Foss – Heraeus durchgeführt.

Für die Aufnahmen von NMR – Spektren wurde ein 250 MHz – Gerät Typ Bruker AM 250 und ein 400 MHz – Gerät Typ Bruker AMX 400 eingesetzt.

Die Messungen wurden alle bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen der ^1H - ^{13}C und ^{29}Si – NMR – Spektren sind auf das charakteristische Lösungsmittelsignal geeicht (CDCl_3 δ (^1H) = 7,24 ppm; δ (^{13}C) = 77,0 ppm). Das verwendete CDCl_3 hatte einen Deuterierungsgrad von 99,5 %. Als externer Standard wurde TMS benutzt. [δ (^{29}Si) = 0,0 ppm]

Die GC/MS – Analysen wurden mit Hilfe eines Finnigan Trace GC 2000, gekoppelt mit einem Finnigan Trace MS Massenspektrometer, durchgeführt. Die Proben wurden, gleichgültig ob als kondensierte Flüssigkeit oder als Gasprobe, über den normalen

Septumzugang in die Verdampfereinheit zugeführt. Flüssige Proben in der Menge von 5µl, Gasproben in der Menge 50µl. Als Trägergas kam Helium 5.0 zum Einsatz. Die Probenzugabe erfolgte bei einer Initialtemperatur von 40°C. Nach einer Initialzeit von zwei Minuten wurde die Temperatur in einer linearen Rampe mit einer Rate von 35°C/min auf die Finaltemperatur von 300°C gesteigert. Die Durchführung der Messungen erfolgte mit nur einem Gasstrom (Splitless – Betrieb).

Die qualitative und quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe der zum Gerät gehörenden Steuer – und Auswertesoftware Excalibur™ 1.1.

6.3 Synthesen der Silatrane und silatranaloger Verbindungen

Die Synthesen sind alle literaturbekannt. Die Verbindungen wurden in identischen Ansätzen sowohl in der klassischen Kolbenreaktion als auch in der beschriebenen Mikrowellenapparatur hergestellt.

6.3.1 Synthese von Methylsilatran

In 100 ml THF werden 50 mmol Methyltriethoxysilan (8,9g) und 50 mmol Triethanolamin (7,45g) vorgelegt. Das Gemisch wird erhitzt und entstehendes Ethanol permanent abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, sobald kein Ethanol mehr übergeht.

Summenformel: $C_7H_{15}O_3SiN$

Molgewicht: 189 g/mol

Ausbeute MW: Theoretisch: 9,45g

Praktisch: 7,84g (83 %)

Ausbeute klassisch: Theoretisch: 9,45g

Praktisch: 7,83g (83%)

$^1\text{H-NMR}$: (250,130 MHz, CDCl_3 , 25°C) 3,69 (t, 6H, OCH_2); 2,77 (t,6H, NCH_2);
0,12 (s, 3H, SiCH_3)
 $^{13}\text{C-NMR}$: (250,131MHz, CDCl_3 , 25°C) 61,8 (OCH_2); 55,9 (NCH_2);
40,2 (SiCH_3)
 $^{29}\text{Si-NMR}$: (400,130 MHz, CDCl_3 , 25°C) -65,70

Elementaranalyse: Berechnet: (45,90 %C; 4,92 %H; 7,65 %N)

Gefunden: MW (46,13 %C; 5,02 %H; 7,18 %N)

klass. (46,28 %C; 5,05 %H; 7,35 %N)

6.3.2 Synthese von Phenylsilatran

In 100 ml THF werden 50 mmol Phenyltrimethoxysilan (9,9g) und 50 mmol Triethanolamin (7,45g) vorgelegt. Das Gemisch wird erwärmt und entstehendes Methanol permanent abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, sobald kein Methanol mehr übergeht.

Summenformel: $C_{12}H_{17}O_3SiN$

Molgewicht: 251 g/mol

Ausbeute MW: Theoretisch: 12,55g

Praktisch: 11,29g (90%)

Ausbeute klassisch: Theoretisch: 12,55g

Praktisch: 11,55g (92%)

1H -NMR: (250,133 MHz, $CDCl_3$, 25°C) 7,46 – 7,19 (m, 5H, $CH_{arom.}$);

3,78 (t, 6H, $CH-OCH_2$);

2,72 (t, 6H, $CH-NCH_2$);

^{13}C -NMR: (250,131MHz, $CDCl_3$, 25°C) 141,0 (i- C_{phenyl}), 135,7 (o/m C_{phenyl}); 131,3

(p C_{phenyl}); 129,6 (o/m C_{phenyl}); 63,2

(OCH_2); 57,9 (NCH_2)

^{29}Si -NMR: (400,130 MHz, $CDCl_3$, 25°C) -81,95

Elementaranalyse: Berechnet: (57,37 %C; 6,77 %H; 5,58 %N)

Gefunden: MW (57,75 %C; 6,95 %H; 5,30 %N)

klass. (58,06 %C; 7,14 %H; 5,26 %N)

6.3.3 Synthese von Dimethyl (N-Methyl) 1,3 Dioxa-6-aza-silacyclooctan (Dimethyl (N-Methyl)silocan)

In 100 ml THF werden 50 mmol Dimethyldiethoxysilan (7,4g) und 50 mmol Methyldiethanolamin (5,95g) vorgelegt. Das Gemisch wird erwärmt und entstehendes Ethanol permanent abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, sobald kein Ethanol mehr übergeht.

Summenformel: $C_7H_{17}SiO_2N$

Molgewicht: 175 g/mol

Ausbeute MW: Theoretisch: 8,75g
Praktisch: 6,56g (75%)

Ausbeute klassisch: Theoretisch: 8,75g
Praktisch: 5,86g (67%)

1H -NMR: (250,133 MHz, $CDCl_3$, 25°C) 3,53 (t, 4H, OCH_2); 2,49 (t, 4H, NCH_2);
2,19 (s, 3H, NCH_3); 0,13 (s, 6H, $SiCH_3$)

^{13}C -NMR: (250,131MHz, $CDCl_3$, 25°C) 62,2 (OCH_3); 59,2 (OCH_2); 58,7 (NCH_2);
41,9 ($SiCH_3$)

^{29}Si -NMR: (400,130 MHz, $CDCl_3$, 25°C) -10,045

Elementaranalyse: Berechnet: (48,00 %C; 9,71 %H; 8,00 %N)

Gefunden: MW (48,53 %C; 10,08 %H; 7,86 %N)
klass. (48,66 %C; 10,37 %H; 7,74 %N)

6.3.4 Synthese von Dimethyl (N-Phenyl) 1,3 Dioxa-6-aza-silacyclooctan (Dimethyl (N-Phenyl)silocan)

In 100 ml THF werden 50 mmol Dimethyldiethoxysilan (7,4g) und 50 mmol Phenyl-diethanolamin (8,45g) vorgelegt. Das Gemisch wird erwärmt und entstehendes Ethanol permanent abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, sobald kein Ethanol mehr übergeht.

Summenformel: $C_{11}H_{19}SiO_2N$

Molgewicht: 225 g/mol

Schmelzpunkt: 102°C

Ausbeute MW: Theoretisch: 11,25g
Praktisch: 9,23g (82%)

Ausbeute klassisch: Theoretisch: 11,25g
Praktisch: 8,21g (73%)

1H -NMR: (250,133 MHz, $CDCl_3$, 25°C) 7,35 – 7,18 (m, 4H, $CH_{arom.}$); 6,82 – 6,45 (m, 6H, $CH_{arom.}$); 3,95 (t, 4H, $CH-OCH_2$); 3,55 (t, 4H, $CH-NCH_2$); 0,15 (s, 6H, $SiCH_3$)

^{13}C -NMR: (250,131MHz, $CDCl_3$, 25°C) 174,5 (i- C_{phenyl}), 129,3 (o/m C_{phenyl}); 116,8 (p C_{phenyl}); 111,5 (o/m C_{phenyl}); 62,1 (OCH_2); 56,6 (NCH_2); 36,2 ($SiCH_3$)

^{29}Si -NMR: (400,130 MHz, $CDCl_3$, 25°C) -4,964

Elementaranalyse: Berechnet: (58,67 %C; 8,44 %H; 6,22 %N)

Gefunden: MW (58,47 %C; 8,29 %H; 6,05 %N)

klass. (59,03 %C; 8,56 %H; 5,87 %N)

6.3.5 Synthese von Diphenyl (N-Methyl) 1,3 Dioxa-6-aza-silacyclooctan (Diphenyl (N-Methyl)silocan)

In 100 ml THF werden 50 mmol Diphenyldimethoxysilan (12,2g) und 50 mmol Methyl-diethanolamin (5,95g) vorgelegt. Das Gemisch wird erwärmt und entstehendes Methanol permanent abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, sobald kein Methanol mehr übergeht.

Summenformel: $C_{15}H_{21}SiO_2N$

Molgewicht: 275 g/mol

Schmelzpunkt: $67^{\circ}C$

Ausbeute MW: Theoretisch: 13,75g
Praktisch: 9,90g (72%)

Ausbeute klassisch: Theoretisch: 13,75g
Praktisch: 9,21 (67%)

1H -NMR: (250,133 MHz, $CDCl_3$, $25^{\circ}C$) 7,53 – 7,48 (m, 4H, $CH_{arom.}$); 7,18 – 7,27 (m, 6H, $CH_{arom.}$); 3,72 (t, 4H, OCH_2); 2,55 (t, 4H, NCH_2); 1,59 (s, 3H, NCH_3)

^{13}C -NMR: (250,131MHz, $CDCl_3$, $25^{\circ}C$) 138,0 (i- C_{Phenyl}); 133,3 (o/m C_{Phenyl}); 128,4 (p- C_{Phenyl}); 127,4 (o/m C_{Phenyl}); 61,4 (OCH_2); 55,3 (NCH_2); 42 (NCH_3)

^{29}Si -NMR: (400,130 MHz, $CDCl_3$, $25^{\circ}C$) -43,56

Elementaranalyse: Berechnet: (65,45 %C; 7,64 %H; 5,09 %N)

Gefunden: MW (65,84 %C; 7,88 %H; 4,87 %N)

klass. (66,23 %C; 8,52 %H; 4,65 %N)

6.3.6 Synthese von Diphenyl (N-Phenyl) 1,3 Dioxa-6-aza-silacyclooctan (Diphenyl (N-Phenyl)silocan)

In 100 ml THF werden 50 mmol Diphenyldimethoxysilan (12,2g) und 50 mmol Phenyldiethanolamin (8,45g) vorgelegt. Das Gemisch wird erwärmt und entstehendes Methanol permanent abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, sobald kein Methanol mehr übergeht.

Summenformel: $C_{19}H_{23}SiO_2N$

Molgewicht: 325 g/mol

Schmelzpunkt: 121 – 123°C

Ausbeute MW: Theoretisch: 16,25g
Praktisch: 10,23g (63%)

Ausbeute klassisch: Theoretisch: 16,25g
Praktisch: 10,56g (65%)

1H -NMR: (250,133 MHz, $CDCl_3$, 25°C) 7,58 – 7,62 (m, 4H, $CH_{arom.}$); 7,27 – 7,38 (m, 6H, $CH_{arom.}$); 4,22 (t, 4H, OCH_2); 3,69 (t, 4H, NCH_2)

^{13}C -NMR: (250,131MHz, $CDCl_3$, 25°C) 147,8 (I- $C_{Phenyl Si}$); 135,25 (o/m $C_{Phenyl Si}$); 135,20 (p $C_{Phenyl Si}$); 134,48 (o/m $C_{Phenyl Si}$); 132,48 (i $C_{Phenyl N}$); 129,83 (o/m $C_{Phenyl N}$); 128,46 (p $C_{Phenyl N}$); 128,98 (o/m $C_{Phenyl N}$); 62,32 (OCH_2); 54,68 (NCH_2)

^{29}Si -NMR: (400,130 MHz, $CDCl_3$, 25°C) -36,44

Elementaranalyse: Berechnet: (70,15 %C; 7,08 %H; 4,31 %N)

Gefunden: MW (70,58 %C; 7,18 %H; 4,02 %N)

klass. (70,96 %C; 7,37 %H; 3,87 %N)

6.3.7 Reaktionen von SiO₂ mit Diolen

Eine Mischung von 25 mmol SiO₂ (1,5 g), 27,5 mmol (1,1 Äquivalente) KOH (1,54 g) und einem Überschuss Ethylenglykol (Ethan1,2diol) oder einem anderen Diol wird in Stickstoffatmosphäre erwärmt. Das Diol wird zusammen mit bei der Reaktion entstehendem Wasser langsam permanent abdestilliert. Das Ende der Umsetzung ist erreicht, wenn die Lösung klar wird. Die Reaktionsprodukte werden aus der stark reduzierten, klaren Lösung durch Abkühlen auskristallisiert. Anschließend werden sie mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die entstehenden weißen Kristalle sind schwerlösliche Substanzen. Lediglich das Produkt aus der Umsetzung mit 1,2Ethandiol ist in Methanol löslich.

Reaktionsprodukt: KSi(OCH₂CH₂O)₂OCH₂CH₂OH

Molgewicht: 130 g/mol

Ausbeute MW: Theoretisch: 3,25g
 Praktisch: 2,67g (82%)

Ausbeute klassisch: Theoretisch: 3,25g
 Praktisch: 2,82g (87%)

¹H-NMR: (250,133 MHz, CDCl₃, 25°C) 3,41 (s)
¹³C-NMR: (250,131MHz, CDCl₃, 25°C) 61,2; 64,4
²⁹Si-NMR: (400,130 MHz, CDCl₃, 25°C) -103,4

Elementaranalyse: Berechnet: (27,53 %C; 4,98 %H)

 Gefunden: MW (27,82 %C; 4,64 %H)

 klass. (27,77 %C; 4,69 %H)

6.4 Synthesen von Siliciumverbindungen aus metallischem Silicium und gasförmigen Reaktanden

Für die Synthesen unter Verwendung von festem Silicium und gasförmigen Reaktanden wurden ca. 0,5g Silicium oder Ferrosilicium auf ein Steinschiffchen gelegt. Dieses Schiffchen wurde aus Schamottstein gefertigt. Die gesamte Apparatur wurde dreimal evakuiert und jeweils mit Argon geflutet. Anschließend wurde der Reaktionsgasstrom mit seinen jeweiligen Anteilen an verschiedenen Gasen eingestellt und die Apparatur für eine Minute damit gespült. Der Gesamtgasstrom betrug für alle Reaktionen 40 l/ Minute Die Reaktionsprodukte wurden in einer nachgeschalteten Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff (-196°C) gekühlt wurde, ausgefroren. Anschließend wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und die Reaktionsmischung analysiert.

6.4.1 Reaktion von Silicium mit Chlor

Reaktionsprodukt: SiCl_4

NL: $8,44 \cdot 10^7$ TIC

Produkt : SiCl_4 , Anteil 100%

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,60 Minuten (als Tetraethoxysilan nach Quenchen mit Ethanol, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4 = 208$ g/mol)

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 208 (22%), P -15 (100%), P – 59(98,5%), P – 89 (88%), P – 101 (46%), P – 129 (75%), P – 149 (58%)

6.4.2 Reaktionen von Silicium mit HCl

6.4.2.1 Reaktion von Silicium mit HCl in der Panasonic - Mikrowelle

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 2,01 10⁶ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,64 Minuten (als Tetraethoxysilan nach Quenchen mit Ethanol,
Si(OCH₂CH₃)₄ = 208 g/mol)

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 208 (18%), P -15 (100%), P - 59(90%), P - 89 (83%),
P - 101 (52%), P - 129 (69%), P - 149 (47%)

Flächenintegration: 155212

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 2,33 Minuten (als Triethoxysilan nach Quenchen mit Ethanol,
HSi(OCH₂CH₃)₃ = 164 g/mol)

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 164 (12%), P - 15 (68%), P - 45 (100%), P - 60(72%),
P - 129 (48%)

Flächenintegration: 5018503

6.4.2.2 Reaktion von Silicium mit HCl in einer monomode Mikrowelle, Leistung 400 W, Einkopplung ~ 40%, gepulst (10 ms Leistung, 30 ms aus)

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,06 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,69 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (85%), P -35 (100%), P - 70(65%), P - 105 (73%),
P - 135 (94%)

Flächenintegration: 169363055

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,59 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (76%), P - 70 (81%), P - 100 (75%)

Flächenintegration: 75664513

6.4.2.3 Reaktion von Silicium mit HCl in einer monomode Mikrowelle, Leistung 500 W, Einkopplung ~ 40%, ungepulst

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 7,07 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,59 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (75%), P -35 (99%), P - 70(57%), P - 105 (73%),
P - 135 (100%)

Flächenintegration: 587314345

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,50 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (62%), P - 70 (41%), P - 100 (63%)

Flächenintegration: 172471353

6.4.2.4 Reaktion von Silicium mit HCl in einer monomode Mikrowelle, Leistung 200 W

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,16 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,60 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (84%), P -35 (100%), P - 70(50%), P - 105 (77%),
P - 135 (98%)

Flächenintegration: 445778045

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,51 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (81%), P - 70 (34%), P - 100 (66%)

Flächenintegration: 131206222

6.4.2.5 Reaktion von Silicium mit HCl in einer monomode Mikrowelle, Leistung 400 W, Einkopplung ~ 75%, gepulst (10 ms Leistung, 10 ms aus)

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 5,60 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,52 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (88%), P -35 (100%), P - 70(59%), P - 105 (78%),
P - 135 (90%)

Flächenintegration: 368477779

Produkt 2: HSiCl₃
Molgewicht: 135,5 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 4,43 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (38%), P - 70 (47%), P - 100 (30%)

Flächenintegration: 65894235

6.4.2.6 Reaktion von Silicium mit HCl in einer Panasonic Mikrowelle mit monomode Quelle , Leistung 400 W, Einkopplung ~ 90%

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,35 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,61 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (86%), P -35 (100%), P - 70(67%), P - 105 (76%),
P - 135 (95%)

Flächenintegration: 56576139

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,52 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (31%), P - 70 (36%), P - 100 (35%)

Flächenintegration: 1611806

6.4.2.7 Reaktion von Silicium mit HCl in einer monomode Mikrowelle, Leistung 800 W, Einkopplung ~ 90%, ungepulst

Reaktionsprodukt: SiCl₄

NL: 2,77 10⁷ TIC

Produkt : SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,60 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (70%), P -35 (100%), P – 70(15%), P – 105 (72%),
P – 135 (46%)

6.4.2.8 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen, Temperatur 400°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,66 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,74 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (46%), P -35 (100%), P - 70(11%), P - 105 (48%),
P - 135 (62%)

Flächenintegration: 8446491

Produkt 2: HSiCl₃
Molgewicht: 135,5 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 4,69 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (88%), P - 70 (77%), P - 100 (87%)

Flächenintegration: 293667428

6.4.2.9 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen, Temperatur 450°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 4,85 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,62 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (89%), P -35 (100%), P - 70(35%), P - 105 (59%),
P - 135 (77%)

Flächenintegration: 190154706

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,53 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (78%), P - 70 (36%), P - 100 (61%)

Flächenintegration: 247586329

6.4.2.10 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen, Temperatur 550°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 7,17 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,58 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (83%), P -35 (100%), P - 70(68%), P - 105 (90%),
P - 135 (97%)

Flächenintegration: 524129419

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,48 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (83%), P - 70 (72%), P - 100 (92%)

Flächenintegration: 368613587

6.4.2.11 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen, Temperatur 650°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,90 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,60 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (83%), P -35 (100%), P - 70(66%), P - 105 (89%),
P - 135 (98%)

Flächenintegration: 536878627

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,51 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (86%), P - 70 (72%), P - 100 (83%)

Flächenintegration: 252068657

6.4.2.12 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen, Temperatur 750°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,13 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,49 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (87%), P -35 (100%), P - 70(59%), P - 105 (88%),
P - 135 (88%)

Flächenintegration: 420102890

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,40 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (32%), P - 70 (40%), P - 100 (25%)

Flächenintegration: 26340139

6.4.2.13 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen, Temperatur 850°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,25 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,52 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (86%), P -35 (100%), P - 70(61%), P - 105 (87%),
P - 135 (89%)

Flächenintegration: 439898636

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,43 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (32%), P - 70 (41%), P - 100 (39%)

Flächenintegration: 3502872

6.4.2.14 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen, Temperatur 950°C

Reaktionsprodukt: SiCl₄

NL: 6,60 10⁷ TIC

Produkt : SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,44 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (89%), P -35 (100%), P – 70(65%), P – 105 (88%),
P – 135 (96%)

6.4.2.15 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen, Temperatur 1050°C

Reaktionsprodukt: SiCl₄

NL: 4,43 10⁷ TIC

Produkt : SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,46 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (88%), P -35 (100%), P – 70(29%), P – 105 (80%),
P – 135 (73%)

6.4.3 Reaktionen von Silicium mit HCl unter Argonverdünnung

6.4.3.1 Reaktion von Silicium mit HCl in einer monomode Mikrowelle unter Argonverdünnung, Leistung 200 W, Einkopplung ~ 60%, ungepulst

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,32 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,66 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (84%), P -35 (100%), P – 70(65%), P – 105 (89%),
P – 135 (96%)

Flächenintegration: 472215695

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,56 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P – 35 (89%), P – 70 (75%), P – 100 (87%)

Flächenintegration: 251375624

6.4.3.2 Reaktion von Silicium mit HCl in einer monomode Mikrowelle unter Argonverdünnung, Leistung 200 W, Einkopplung ~ 80%, gepulst (5 ms Leistung, 5 ms aus)

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,06 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,66 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (84%), P -35 (100%), P – 70(64%), P – 105 (89%),
P – 135 (94%)

Flächenintegration: 458176561

Produkt 2: HSiCl₃
Molgewicht: 135,5 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 4,59 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P – 35 (82%), P – 70 (81%), P – 100 (75%)

Flächenintegration: 184067007

6.4.3.3 Reaktion von Silicium mit HCl in einer monomode Mikrowelle unter Argonverdünnung, Leistung 500 W, Einkopplung ~ 25%, ungepulst

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 7,01 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,56 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (83%), P -35 (100%), P - 70(67%), P - 105 (90%),
P - 135 (100%)

Flächenintegration: 1033922099

Produkt 2: HSiCl₃
Molgewicht: 135,5 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 4,46 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (71%), P - 70 (75%), P - 100 (59%)

Flächenintegration: 282505325

6.4.3.4 Reaktion von Silicium mit HCl in einer Panasonic Mikrowelle mit monomode Quelle unter Argonverdünnung, Leistung 500 W, Einkopplung ~ 90%, un gepulst

Reaktionsprodukt: SiCl₄

NL: 4,84 10⁷ TIC

Produkt: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,55 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (98%), P -35 (100%), P – 70(30%), P – 105 (80%),
P – 135 (76%)

6.4.3.5 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen unter Argonverdünnung, Temperatur 400°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 8,15 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,43 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (52%), P -35 (100%), P - 70(10%), P - 105 (45%),
P - 135 (26%)

Flächenintegration: 87706792

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,35 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (69%), P - 35 (100%), P - 70 (64%), P - 100 (65%)

Flächenintegration: 442884813

6.4.3.6 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen unter Argonverdünnung, Temperatur 450°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,80 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,45 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (87%), P -35 (100%), P - 70(25%), P - 105 (80%),
P - 135 (69%)

Flächenintegration: 224934434

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,36 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (82%), P - 70 (85%), P - 100 (84%)

Flächenintegration: 327865846

6.4.3.7 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen unter Argonverdünnung, Temperatur 550°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 5,74 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,51 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (89%), P -35 (100%), P - 70(58%), P - 105 (78%),
P - 135 (91%)

Flächenintegration: 378797290

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,42 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (86%), P - 70 (85%), P - 100 (79%)

Flächenintegration: 226503588

6.4.3.8 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen unter Argonverdünnung, Temperatur 650°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 5,74 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,51 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (89%), P -35 (100%), P - 70(58%), P - 105 (78%),
P - 135 (91%)

Flächenintegration: 378797290

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,42 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (86%), P - 70 (85%), P - 100 (79%)

Flächenintegration: 226503588

6.4.3.9 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen unter Argonverdünnung, Temperatur 750°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,17 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,50 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (85%), P -35 (100%), P - 70(61%), P - 105 (88%),
P - 135 (91%)

Flächenintegration: 448219767

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (84%), P - 70 (81%), P - 100 (71%)

Flächenintegration: 173875676

6.4.3.10 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen unter Argonverdünnung, Temperatur 850°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,08 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,66 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (86%), P -35 (100%), P - 70(61%), P - 105 (88%),
P - 135 (90%)

Flächenintegration: 436389303

Produkt 2: HSiCl₃

Molgewicht: 135,5 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 4,58 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (32%), P - 70 (39%), P - 100 (25%)

Flächenintegration: 27755882

6.4.3.11 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen unter Argonverdünnung, Temperatur 950°C

Reaktionsprodukte: HSiCl₃, SiCl₄

NL: 6,33 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,55 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (84%), P -35 (100%), P - 70(65%), P - 105 (89%),
P - 135 (96%)

Flächenintegration: 474669708

Produkt 2: HSiCl₃
Molgewicht: 135,5 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 4,45 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 135 (100%), P - 35 (32), P - 70 (38%), P - 100 (49%)

Flächenintegration: 6349453

6.4.3.12 Reaktion von Silicium mit HCl in einem Röhrenofen unter Argonverdünnung, Temperatur 1050°C

Reaktionsprodukt: SiCl₄

NL: 5,41 10⁷ TIC

Produkt : SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P 170 (88%), P -35 (100%), P – 70(55%), P – 105 (93%),
P – 135 (89%)

6.4.4 Reaktionen von Silicium mit MeCl

6.4.4.1 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einer Haushaltsmikrowelle

Reaktionsprodukte: SiCl_4 , MeSiCl_3 , Me_2SiCl_2 , Me_3SiCl

NL: $6,99 \cdot 10^7$ TIC

Produkt 1: SiCl_4
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (65%), P – 35 (100%), P – 72 (13%), P – 107 (60%),
P – 135 (34%)

Flächenintegration: 110376703

Produkt 2: MeSiCl_3
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (37%), P – 15 (100%), P – 35 (91%), P – 51 (27%),
P – 83 (76%), P – 115(18%)

Flächenintegration: 303535933

Produkt 3: Me_2SiCl_2
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,20 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (43%), P – 15 (100%), P – 30 (26%), P – 35 (71%),
P – 66 (64%)

Flächenintegration: 689854392

Produkt 4: Me_3SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,30 Minuten
GC/MS (70eV, EI) m/z : P (24%), P - 15(100%), P - 30 (26%), P - 35 (95%),
P - 43 (85%), P - 45 (70%), P - 65 (58%)
Flächenintegration: 275941757

$^1\text{H-NMR}$: (250,133 MHz, CDCl_3 , 25°C) 1,14(s, MeSiCl_3); 0,80(s, Me_2SiCl_2);
0,43(s, Me_3SiCl)
 $^{13}\text{C-NMR}$: (400,131MHz, CDCl_3 , 25°C) 9,81 (MeSiCl_3); 6,66 (Me_2SiCl_2);
3,26 (Me_3SiCl)
 $^{29}\text{Si-NMR}$: (400,130 MHz, CDCl_3 , 25°C) 31,74 (Me_2SiCl_2); 30,63 (Me_3SiCl);
11,86 (MeSiCl_3)

6.4.4.2 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einer Haushaltsmikrowelle (neues Gerät).

Reaktionsprodukte: SiCl_4 , MeSiCl_3 , Me_2SiCl_2 , Me_3SiCl
NL: $3,53 \cdot 10^7$ TIC

Produkt 1: SiCl_4
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,31 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (44%), P - 35 (100%), P - 72 (8%), P - 107 (35%),
P - 135 (69%)

Flächenintegration: 4451632

Produkt 2: MeSiCl_3
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,40 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (17%), P – 15 (100%), P – 35 (43%), P – 51 (11%),
P – 83 (64%), P – 115(8%)

Flächenintegration: 979359144

Produkt 3: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,18 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (18%), P – 15 (100%), P – 30 (13%), P – 35 (40%),
P – 66 (69%)

Flächenintegration: 249291417

Produkt 4: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,29 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (9%), P - 15(100%), P – 30 (9%), P – 35 (86%),
P – 43 (56%), P – 45 (42%), P – 65 (27%)

Flächenintegration: 93484281

¹H-NMR: (250,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 1,07(s, MeSiCl₃), 0,74(s, Me₂SiCl₂);
0,37 (s, Me₃SiCl)

6.4.4.3 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem Röhrenofen. Temperatur 600°C

Reaktionsprodukt: MeCl,

NL: 4,92 10⁷ TIC

Produkt: MeCl

Molgewicht: 50 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,28 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (91%), P – 15 (100%), P – 35 (94%)

6.4.4.4 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem Röhrenofen. Temperatur 650°C

Reaktionsprodukt: MeCl,

NL: 4,84 10⁷ TIC

Produkt: MeCl

Molgewicht: 50 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,37 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P – 15 (70%), P – 35 (73%)

6.4.4.5 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem Röhrenofen. Temperatur 700°C

Reaktionsprodukte: MeCl, CH₂Cl₂

NL: 4,81 10⁷ TIC

Produkt 1: MeCl

Molgewicht: 50 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (92%), P – 15 (100%), P – 35 (92%)

Flächenintegration: 219288370

Produkt 2: CH₂Cl₂

Molgewicht: 101 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,56 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (17%), P – 1 (28%), P – 35 (100%)

Flächenintegration: 329427

6.4.4.6 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem Röhrenofen. Temperatur 750°C

Reaktionsprodukte: MeCl, CH₂Cl₂, weitere Produkte

NL: 4,81 10⁷ TIC

Produkt 1: MeCl
Molgewicht: 50 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 3,34 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z: P (91%), P – 15 (100%), P – 35 (98%)

Flächenintegration: 220091881

Produkt 2: CH₂Cl₂
Molgewicht: 101 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 3,63 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z: P (19%), P – 1 (23%), P – 35 (100%)

Flächenintegration: 1623392

Produkt 3: weitere Produkte

Flächenintegration: 667147

6.4.4.7 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem Röhrenofen.

Temperatur 850°C

Reaktionsprodukte: MeCl, CH₂Cl₂, HCl, Benzol, weitere Produkte

NL: 4,77 10⁷ TIC

Produkt 1: MeCl

Molgewicht: 50 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,33 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (91%), P – 15 (100%), P – 35 (97%)

Flächenintegration: 176415469

Produkt 2: CH₂Cl₂

Molgewicht: 101 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,43 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (16%), P – 1 (28%), P – 35 (100%)

Flächenintegration: 19403947

Produkt 3: HCl

Molgewicht: 36 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 2,96 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P – 1 (22%)

Flächenintegration: 27802296

Produkt 4: Benzol

Molgewicht: 78 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 9,69 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%)

Flächenintegration: 2832876

Produkt 5: weitere Produkte

Flächenintegration: 24242399

6.4.4.8 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem Röhrenofen.

Temperatur 900°C

Reaktionsprodukte: MeCl, CH₂Cl₂, HCl, Benzol, weitere Produkte

NL: 4,87 10⁷ TIC

Produkt 1: MeCl
Molgewicht: 50 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 4,50 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (94%), P – 15 (100%), P – 35 (98%)

Flächenintegration: 150436096

Produkt 2: CH₂Cl₂
Molgewicht: 101 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 4,60 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (27%), P – 1 (35%), P – 35 (100%)

Flächenintegration: 18150833

Produkt 3: HCl
Molgewicht: 36 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 4,13 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P – 1 (89%)

Flächenintegration: 46566847

Produkt 4: Benzol
Molgewicht: 78 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 10,86 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%)

Flächenintegration: 19949315

Produkt 5: weitere Produkte

Flächenintegration: 41586436

6.4.4.9 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem Röhrenofen.

Temperatur 950°C

Reaktionsprodukte: MeCl, CH₂Cl₂, HCl, Benzol, weitere Produkte

NL: 4,46 10⁷ TIC

Produkt 1: MeCl

Molgewicht: 50 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,31 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P – 15 (97%), P – 35 (92%)

Flächenintegration: 109835903

Produkt 2: CH₂Cl₂

Molgewicht: 101 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 3,40 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (19%), P – 1 (37%), P – 35 (100%)

Flächenintegration: 3953405

Produkt 3: HCl

Molgewicht: 36 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 2,91 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P – 1 (91%)

Flächenintegration: 67981377

Produkt 4: Benzol
Molgewicht: 78 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 9,66 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%)
Flächenintegration: 71218585

Produkt 5: weitere Produkte
Flächenintegration: 33489351

6.4.4.10 Reaktion von Silicium mit Methylchlorid in einem Röhrenofen. Temperatur 1000°C

Reaktionsprodukte: MeCl, CH₂Cl₂, HCl, Benzol, weitere Produkte
NL: 3,31 10⁷ TIC

Produkt 1: MeCl
Molgewicht: 50 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 3,38 Minuten
GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P – 15 (76%), P – 35 (79%)
Flächenintegration: 42842392

Produkt 2: CH₂Cl₂
Molgewicht: 101 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 3,44 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (15%), P – 1 (22%), P – 35 (100%)
Flächenintegration: 298726

Produkt 3: HCl
Molgewicht: 36 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 2,96 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P – 1 (90%)
Flächenintegration: 77046603

Produkt 4: Benzol
Molgewicht: 78 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 9,69 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%)
Flächenintegration: 82647730

Produkt 5: weitere Produkte
Flächenintegration: 46103493

6.4.5 Reaktionen von Silicium unter Argonverdünnung

6.4.5.1 Reaktion von Silicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:1

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 7,52 10⁷ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (16%), P – 15 (100%), P – 35 (32%), P – 51 (11%),
P – 83 (64%), P – 115 (8%)

Flächenintegration: 120875849

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,21 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (40%), P – 15 (100%), P – 30 (29%), P – 35 (69%),
P – 66 (60%)

Flächenintegration: 711273190

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (10%), P – 15 (100%), P – 30 (12%), P – 35 (89%),
P – 43 (73%), P – 45 (56%), P – 65 (35%)

Flächenintegration: 93484281

¹H-NMR: (250,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 0,95(s, MeSiCl₃), 0,61(s, Me₂SiCl₂);
0,24 (s, Me₃SiCl)

6.4.5.2 Reaktion von Silicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:2

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 6,47 10⁷ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (12%), P – 15 (100%), P – 35 (25%), P – 51 (8%),
P – 83 (48%), P – 115 (6%)

Flächenintegration: 86161841

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,20 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (40%), P – 15 (100%), P – 30 (24%), P – 35 (69%),
P – 66 (63%)

Flächenintegration: 613077489

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (8%), P – 15 (100%), P – 30 (9%), P – 35 (85%),
P – 43 (59%), P – 45 (44%), P – 65 (28%)

Flächenintegration: 42895387

¹H-NMR: (250,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 1,04(s, MeSiCl₃), 0,71(s, Me₂SiCl₂);
0,34 (s, Me₃SiCl)

6.4.5.3 Reaktion von Silicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:3

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 6,21 10⁷ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (11%), P – 15 (100%), P – 35 (22%), P – 51 (7%),
P – 83 (42%), P – 115 (5%)

Flächenintegration: 69334916

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,21 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (39%), P – 15 (100%), P – 30 (23%), P – 35 (31%),
P – 66 (64%)

Flächenintegration: 549376093

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (7%), P – 15 (100%), P – 30 (7%), P – 35 (75%),
P – 43 (47%), P – 45 (36%), P – 65 (23%)

Flächenintegration: 36009635

¹H-NMR: (250,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 1,04(s, MeSiCl₃), 0,71(s, Me₂SiCl₂);
0,34 (s, Me₃SiCl)

6.4.5.4 Reaktion von Silicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:4

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 1,36 10⁸ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,46 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (46%), P – 15 (85%), P – 35 (100%), P – 51 (46%),
P – 83 (64%), P – 115 (35%)

Flächenintegration: 449903361

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,46 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (27%), P – 15 (100%), P – 30 (39%), P – 35 (64%),
P – 66 (100%)

Flächenintegration: 3617019677

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,34 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (29%), P – 15 (89%), P – 30 (38%), P – 35 (100%),
P – 43 (89%), P – 45 (66%), P – 65 (50%)

Flächenintegration: 169455127

¹H-NMR: (250,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 1,05(s, MeSiCl₃), 0,71(s, Me₂SiCl₂);
0,34 (s, Me₃SiCl)

6.4.5.5 Reaktion von Silicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:5

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 6,51 10⁷ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,42Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (11%), P – 15 (100%), P – 35 (22%), P – 51 (7%),
P – 83 (43%), P – 115 (5%)

Flächenintegration: 66156926

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,21 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (40%), P – 15 (100%), P – 30 (24%), P – 35 (70%),
P – 66 (69%)

Flächenintegration: 606785225

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (7%), P - 15(100%), P – 30 (7%), P – 35 (78%),
P – 43 (47%), P – 45 (35%), P – 65 (23%)

Flächenintegration: 20526677

¹H-NMR: (250,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 1,05(s, MeSiCl₃), 0,71(s, Me₂SiCl₂);
0,34 (s, Me₃SiCl)

6.4.5.6 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:1

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 6,70 10⁷ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (13%), P – 15 (100%), P – 35 (34%), P – 51 (10%),
P – 83 (54%), P – 115 (7%)

Flächenintegration: 78662551

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,20 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (41%), P – 15 (100%), P – 30 (25%), P – 35 (68%),
P – 66 (62%)

Flächenintegration: 66830930

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (8%), P - 15(100%), P – 30 (8%), P – 35 (84%),
P – 43 (55%), P – 45 (42%), P – 65 (27%)

Flächenintegration: 58996913

¹H-NMR: (250,131 MHz, CDCl₃, 25°C) 0,98(s, MeSiCl₃), 0,65(s, Me₂SiCl₂);
0,28 (s, Me₃SiCl)

6.4.5.7 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:2

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 1,33 10⁸ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,40 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (22%), P – 15 (100%), P – 35 (45%), P – 51 (16%),
P – 83 (77%), P – 115 (11%)

Flächenintegration: 151744909

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,25 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (32%), P – 15 (100%), P – 30 (40%), P – 35 (67%),
P – 66 (65%)

Flächenintegration: 1355737880

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,29 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (12%), P - 15(100%), P – 30 (14%), P – 35 (90%),
P – 43 (78%), P – 45 (65%), P – 65 (40%)

Flächenintegration: 99984463

¹H-NMR: (250,131 MHz, CDCl₃, 25°C) 0,98(s, MeSiCl₃), 0,65(s, Me₂SiCl₂);
0,28 (s, Me₃SiCl)

6.4.5.8 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:3

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 7,20 10⁷ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,42 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (17%), P – 15 (100%), P – 35 (37%), P – 51 (12%),
P – 83 (61%), P – 115 (9%)

Flächenintegration: 53095314

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,23 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (34%), P – 15 (100%), P – 30 (32%), P – 35 (65%),
P – 66 (65%)

Flächenintegration: 545363809

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,32 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (8%), P - 15(100%), P – 30 (9%), P – 35 (89%),
P – 43 (58%), P – 45 (47%), P – 65 (35%)

Flächenintegration: 42015110

¹H-NMR: (250,131 MHz, CDCl₃, 25°C) 1,04(s, MeSiCl₃), 0,71(s, Me₂SiCl₂);
0,34 (s, Me₃SiCl)

6.4.5.9 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:4

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 7,69 10⁷ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (12%), P – 15 (100%), P – 35 (25%), P – 51 (8%),
P – 83 (48%), P – 115 (6%)

Flächenintegration: 66694867

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,21 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (39%), P – 15 (100%), P – 30 (31%), P – 35 (70%),
P – 66 (59%)

Flächenintegration: 780436086

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,29 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (7%), P - 15(100%), P – 30 (8%), P – 35 (82%),
P – 43 (52%), P – 45 (40%), P – 65 (27%)

Flächenintegration: 37504806

¹H-NMR: (250,131 MHz, CDCl₃, 25°C) 0,98(s, MeSiCl₃), 0,65(s, Me₂SiCl₂);
0,28 (s, Me₃SiCl)

6.4.5.10 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl unter Argonverdünnung.

Verhältnis MeCl/Ar 1:5

Reaktionsprodukte: MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 5,43 10⁷ TIC

Produkt 1: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (10%), P – 15 (100%), P – 35 (21%), P – 51 (6%),
P – 83 (42%), P – 115 (5%)

Flächenintegration: 170260234

Produkt 2: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,21 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (32%), P – 15 (100%), P – 30 (27%), P – 35 (58%),
P – 66 (55%)

Flächenintegration: 251492222

Produkt 3: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (6%), P - 15(100%), P – 30 (7%), P – 35 (76%),
P – 43 (48%), P – 45 (37%), P – 65 (22%)

Flächenintegration: 11419929

¹H-NMR: (250,131 MHz, CDCl₃, 25°C) 0,98(s, MeSiCl₃), 0,65(s, Me₂SiCl₂);
0,28 (s, Me₃SiCl)

6.4.6 Reaktionen von Silicium mit Reaktionsgemischen

6.4.6.1 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/HCl - Gemisch

Verhältnis MeCl/HCl 1:1

Reaktionsprodukte: SiCl₄, MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl, Benzol, MeHSiCl₂

NL: 1,28 10⁸ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,34 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (45%), P – 35 (100%), P – 72 (9%), P – 107 (43%),
P – 135 (57%)

Flächenintegration: 151547029

Produkt 2: MeSiCl₃

Molgewicht: 150 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 7,51 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (31%), P – 15 (80%), P – 35 (100%), P – 51 (54%),
P – 83 (78%), P – 115 (54%)

Flächenintegration: 1060829204

Produkt 3: Me₂SiCl₂

Molgewicht: 129 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 8,29 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (35%), P – 15 (100%), P – 30 (45%), P – 35 (75%),
P – 66 (80%)

Flächenintegration: 1515470292

Produkt 4: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,33 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (32%), P - 15(100%), P - 30 (30%), P - 35 (94%),
P - 43 (60%), P - 45 (62%), P - 65 (50%)

Flächenintegration: 492527845

Produkt 5: Benzol
Molgewicht: 78 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 9,60 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%)

Flächenintegration: 37886757

Produkt 6: MeHSiCl₂
Molgewicht: 115 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,12 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P - 15(75%), P - 16 (21%), P - 35 (30%),
P - 50 (75%), P - 72 (16%)

Flächenintegration: 530414602

¹H-NMR: (250,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 2,87 (s, CH₃Cl); 1,05(s, MeSiCl₃),
058(s, Me₂SiCl₂); 0,3 (s, Me₃SiCl);
0,05 (s, MeHSiCl₂)

6.4.6.2 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/HCl - Gemisch

Verhältnis MeCl/HCl 1:3

Reaktionsprodukte: SiCl₄, MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl, Benzol, MeHSiCl₂, HSiCl₃

NL: 1,26 10⁸ TIC

Produkt 1: SiCl₄
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,34 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (84%), P – 35 (100%), P – 72 (61%), P – 107 (85%),
P – 135 (81%)

Flächenintegration: 507346665

Produkt 2: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,51 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (32%), P – 15 (80%), P – 35 (100%), P – 51 (54%),
P – 83 (78%), P – 115 (53%)

Flächenintegration: 1053719997

Produkt 3: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,27 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (41%), P – 15 (100%), P – 30 (43%), P – 35 (74%),
P – 66 (69%)

Flächenintegration: 1092746664

Produkt 4: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,33 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (26%), P - 15(100%), P - 30 (28%), P - 35 (91%),
P - 43 (66%), P - 45 (65%), P - 65 (52%)

Flächenintegration: 312213332

Produkt 5: Benzol
Molgewicht: 78 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 9,61 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%)

Flächenintegration: 39026666

Produkt 6: MeHSiCl₂
Molgewicht: 115 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,13 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P - 15(68%), P - 16 (64%), P - 35 (35%),
P - 50 (76%), P - 72 (45%)

Flächenintegration: 741506665

Produkt 7: HSiCl₃
Molgewicht: 135 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 4,23 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (100%), P - 35(32%), P - 36 (47%), P - 70 (49%),
P - 100 (25%)

Flächenintegration: 156106668

¹H-NMR: (250,131 MHz, CDCl₃, 25°C) 5,43(s, HSiCl₃); 2,87 (s, CH₃Cl);
1,05(s, MeSiCl₃), 0,58(s, Me₂SiCl₂);
0,3 (s, Me₃SiCl); 0,05 (s, MeHSiCl₂)

6.4.6.3 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/Cl₂- Gemisch

Verhältnis MeCl/Cl₂ 1:1

Reaktionsprodukte: SiCl₄, MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 7,17 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (83%), P – 35 (100%), P – 72 (23%), P – 107 (80%),
P – 135 (65%)

Flächenintegration: 207511830

Produkt 2: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,41 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (57%), P – 15 (98%), P – 35 (100%), P – 51 (41%),
P – 83 (71%), P – 115 (28%)

Flächenintegration: 598819853

Produkt 3: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,24 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (26%), P – 15 (100%), P – 30 (19%), P – 35 (57%),
P – 66 (67%)

Flächenintegration: 570657533

Produkt 4: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,29 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (7%), P - 15(100%), P - 30 (8%), P - 35 (80%),
P - 43 (49%), P - 45 (38%), P - 65 (25%)

Flächenintegration: 105238142

¹H-NMR: (250,131 MHz, CDCl₃, 25°C) 0,95(s, MeSiCl₃), 0,61(s, Me₂SiCl₂);
0,24 (s, Me₃SiCl);

²⁹Si-NMR: (40,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 31,56 (Me₂SiCl₂); 30,35 (Me₃SiCl);
11,77 (MeSiCl₃); -19,38 (SiCl₄)

6.4.6.4 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/Cl₂- Gemisch

Verhältnis MeCl/Cl₂ 1:2

Reaktionsprodukte: SiCl₄, MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 5,82 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,32 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (79%), P - 35 (100%), P - 72 (21%), P - 107 (75%),
P - 135 (61%)

Flächenintegration: 416849969

Produkt 2: MeSiCl3
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,45 Minuten
GC/MS (70eV, EI) m/z : P (53%), P – 15 (100%), P – 35 (98%), P – 51 (40%),
P – 83 (67%), P – 115 (23%)
Flächenintegration: 1033062966

Produkt 3: Me2SiCl2
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,28 Minuten
GC/MS (70eV, EI) m/z : P (24%), P – 15 (100%), P – 30 (17%), P – 35 (53%),
P – 66 (61%)
Flächenintegration: 821617330

Produkt 4: Me3SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,31 Minuten
GC/MS (70eV, EI) m/z : P (6%), P - 15(100%), P – 30 (7%), P – 35 (76%),
P – 43 (43%), P – 45 (35%), P – 65 (22%)
Flächenintegration: 144991293

6.4.6.5 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/Cl₂- Gemisch

Verhältnis MeCl/Cl₂ 1:3

Reaktionsprodukte: SiCl₄, MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 6,91 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄

Molgewicht: 170 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 5,31 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (85%), P – 35 (100%), P – 72 (31%), P – 107 (78%),
P – 135 (72%)

Flächenintegration: 254266126

Produkt 2: MeSiCl₃

Molgewicht: 150 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 7,42 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (54%), P – 15 (98%), P – 35 (100%), P – 51 (40%),
P – 83 (71%), P – 115 (27%)

Flächenintegration: 558145154

Produkt 3: Me₂SiCl₂

Molgewicht: 129 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 8,20 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (23%), P – 15 (100%), P – 30 (15%), P – 35 (52%),
P – 66 (67%)

Flächenintegration: 368995963

Produkt 4: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,30 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (5%), P - 15(100%), P - 30 (6%), P - 35 (61%),
P - 43 (36%), P - 45 (28%), P - 65 (18%)

Flächenintegration: 589153218

¹H-NMR: (250,131 MHz, CDCl₃, 25°C) 0,95(s, MeSiCl₃), 0,61(s, Me₂SiCl₂);
0,24 (s, Me₃SiCl);
²⁹Si-NMR: (400,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 31,49 (Me₂SiCl₂); 30,25 (Me₃SiCl);
11,74 (MeSiCl₃); -19,33 (SiCl₄)

6.4.6.6 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/Cl₂- Gemisch

Verhältnis MeCl/Cl₂ 1:4

Reaktionsprodukte: SiCl₄, MeSiCl₃, Me₂SiCl₂, Me₃SiCl

NL: 5,74 10⁷ TIC

Produkt 1: SiCl₄
Molgewicht: 170 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 5,29 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (84%), P - 35 (100%), P - 72 (31%), P - 107 (79%),
P - 135 (71%)

Flächenintegration: 252109661

Produkt 2: MeSiCl₃
Molgewicht: 150 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 7,41 Minuten
GC/MS (70eV, EI) m/z : P (44%), P – 15 (100%), P – 35 (96%), P – 51 (33%),
P – 83 (75%), P – 115 (22%)
Flächenintegration: 449842728

Produkt 3: Me₂SiCl₂
Molgewicht: 129 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 8,19 Minuten
GC/MS (70eV, EI) m/z : P (15%), P – 15 (100%), P – 30 (6%), P – 35 (34%),
P – 66 (68%)
Flächenintegration: 232336354

Produkt 4: Me₃SiCl
Molgewicht: 108 g/mol
Retentionszeit GC/MS: 6,29 Minuten
GC/MS (70eV, EI) m/z : P (3%), P - 15(100%), P – 30 (4%), P – 35 (40%),
P – 43 (23%), P – 45 (18%), P – 65 (12%)
Flächenintegration: 54376593

¹H-NMR: (250,131 MHz, CDCl₃, 25°C) 0,95(s, MeSiCl₃), 0,61(s, Me₂SiCl₂);
0,24 (s, Me₃SiCl);
²⁹Si-NMR: (400,130 MHz, CDCl₃, 25°C) 32,14 (Me₂SiCl₂); 30,98 (Me₃SiCl);
12,31 (MeSiCl₃); -18,80 (SiCl₄)

6.4.7 Reaktion von Ferrosilicium mit MeCl/Methanol- Gemisch

Reaktionsprodukte: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$, $\text{Si}(\text{OMe})_4$

NL: $2,78 \cdot 10^6$ TIC

Produkt 1: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$

Molgewicht: 120 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 8,93 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (44%), P – 15 (6%), P – 46 (4%), P – 88 (46%),
P – 92 (100%)

Flächenintegration: 10691967

Produkt 2: $\text{Si}(\text{OMe})_4$

Molgewicht: 152 g/mol

Retentionszeit GC/MS: 15,48 Minuten

GC/MS (70eV, EI) m/z : P (45%), P – 15 (14%), P – 31 (100%), P – 43 (16%),
P – 59 (66%), P – 91 (21%), P – 124 (21%)

Flächenintegration: 12453193

7. Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von Mikrowellenenergie zur der Synthese von Organosiliciumverbindungen ist bisher nicht beschrieben und wird mit der vorliegenden Arbeit eingeführt.

Dazu wurde eine Haushaltsmikrowelle so modifiziert, dass mit den laborüblichen Auf- und Einbauten gearbeitet werden konnte. Ermöglicht wird dies durch das Öffnen des Sicherheitskäfigs mit Bohrungen von 3 cm Durchmesser und Abschirmen dieser Öffnungen mit jeweils einem 12 cm langen Kupfertubus. Neben der Entwicklung der Apparatur ist die Auswahl einer geeigneten Mikrowelle sehr wichtig. Diese sind in ihrer Energieverteilung im Inneren des Sicherheitskäfigs individuell sehr verschieden. Durch Überlagerung der eingestrahnten Wellen kommt es zu so genannten „Hot Spots“ in denen sich die Energie konzentriert. Zum Einsatz kamen, vor allem für Reaktionen von metallischem Silicium, Geräte der Firma Panasonic. Diese sind als einzige mit dem „Inverter“-System ausgestattet. Dieses ermöglicht es, die Leistung des Geräts zu reduzieren und gleichzeitig eine kontinuierliche Energieeinstrahlung bereitzustellen. Alle anderen Modelle arbeiten dann im Pulsbetrieb.

Exemplarische Reaktionen in flüssiger Phase laufen unter Mikrowellen - Assistenz deutlich schneller ab als auf klassischem Weg. Die Darstellung von Methyl- und Phenylsilatran in einer Kondensationsreaktion wird, ausgehend von Methyl- oder Phenyltrialkoxysilan und Triethanolamin, dabei um den Faktor 60 beschleunigt. Dabei können Ausbeuten von 80 bis über 90% bei absoluter Reinheit der Produkte erzielt werden. Das entspricht mit Ausnahme der Dauer dem Ergebnis der klassischen Reaktionsführung. Auch die Darstellung von silatrananalogen Silocanen wird durch den Einsatz von Mikrowellen erheblich beschleunigt. Zu beobachten ist hier ein Faktor von 23 – 30 bei ebenfalls vergleichbaren Ausbeuten und großer Reinheit des Produkts.

Es sind für die gemachten Beobachtungen einige Faktoren von Bedeutung. Neben der Auswahl von Ausgangs- und Zielmolekülen ist vor allem die Einkopplungsmöglichkeit von Energie in das Reaktionssystem wichtig. Sind, wie in den beschriebenen Reaktionen, sowohl beide Edukte als auch der gebildete Alkohol für Energieabsorption durch bereitgestellte Mikrowellen geeignet, so können entsprechende experimentelle Ergebnisse erzielt werden, da alle Verbindungen über einen polaren Aufbau verfügen.

Von besonderem Interesse ist der Zugang zu organofunktionalen Siliciumverbindungen durch direkte Konversion von SiO_2 in reaktivere Verbindungen. Dies gelingt beispielsweise durch eine Umsetzung von SiO_2 mit Diethylenglykol in stark basischem Medium. Auch diese

Reaktion kann in der Mikrowellenapparatur mit erheblicher Beschleunigung durchgeführt werden, auch wenn in diesem Fall nur eine beteiligte Verbindung zur Aufnahme von Mikrowellenenergie befähigt ist. Der Reaktionsbeschleunigungsfaktor beträgt hier 12. Es werden, analog zu den vorher gemachten Beobachtungen, keine neuen Produkte gebildet. So entstehen sowohl in der Mikrowelle als auch durch klassische Reaktionsführung dieselben pentakoordinierten Spiroverbindungen. Der Einfluss der Oberfläche des eingesetzten SiO₂ ist für beide Reaktionssysteme gleich. Eine große Oberfläche beschleunigt in beiden Fällen die Umsetzung.

Für Reaktionen in flüssiger Phase sind Reaktionsdurchführung, Ausbeuten und Reaktionsprodukte in allen beschriebenen Fällen identisch. Die Reaktionsdauer kann jedoch ausnahmslos deutlich verringert werden.

Zur Untersuchung von Umsetzungen von metallischem Silicium mit verschiedenen Reaktionsgasen musste der apparative Aufbau grundlegend verändert werden. Durch den Einsatz eines U-Rohrs wurde unter anderem eine Strömungsapparatur entwickelt, die den besonderen Gegebenheiten der Mikrowelle Rechnung trägt. Es war so möglich, die Probe an Silicium genau im Bereich eines „Hot Spot“ zu platzieren. Als Trägermaterial für das Metallpulver erwies sich einzig und allein ein Steinschiffchen aus Schamott als einsatzfähig. Alle anderen Materialien konnten der enormen Aufheizrate des Siliciums und der damit verbundenen thermischen Spannung nicht standhalten. Selbst bei geringer Leistung von 250 Watt beginnt das Metall bereits nach wenigen Sekunden zu glühen, um dann kurze Zeit später gleißend weiß zu erscheinen. Als Halbleiter ist für Silicium eine Energieaufnahme nach gängigem Verständnis aufgrund fehlender elektrischer Leitfähigkeit jedoch nicht zu erwarten. Darüber hinaus wird beobachtet, dass das leuchtend weiß glühende Silicium, das eine Temperatur von ca. 1000°C aufweist, seine Partikelgröße nach dem Abkühlen nicht verändert hat, also nicht zusammengesmolzen ist.

In den Umsetzungen des Siliciums mit Gasen als Partner kamen Chlorgas, Chlorwasserstoffgas, Methylchlorid und Methanol zum Einsatz. Diese wurden sowohl direkt als auch in Kombinationen untereinander sowie unter Argonverdünnung umgesetzt.

In der Reaktion mit Chlor bildete sich in der Mikrowelle erwartungsgemäß nur SiCl₄, dies jedoch quantitativ. Eine Bildung von Hexachlordisilan oder Octachlortrisilan konnte nicht nachgewiesen werden.

In der Umsetzung von Silicium mit HCl tendiert das System zur stark bevorzugten Bildung von HSiCl₃, das bis hin zu einem Anteil von 97% gebildet wird.

Um die chemischen Reaktionsabläufe besser zu verstehen und unter stabilen Verhältnissen reproduzierbar zu arbeiten, wurde für diese Reaktion versucht, die Ergebnisse der Haushaltsmikrowelle, die im multimode – Verfahren arbeitet, auf Apparaturen mit single – Mode Einstrahlung zu übertragen. Dies ist notwendig, um detaillierte Aussagen über Energieverhältnisse und Reaktionsbedingungen machen zu können. Die sehr komplexen Verhältnisse in Multimode – Geräten sind praktisch nicht zu erfassen. Die Systeme reagieren äußerst empfindlich auf geringste bauliche Veränderungen.

Leider verhalten sich die Reaktionen bei Aktivierung durch singlemode – Mikrowellen in Bezug auf Produktbildung und Selektivitäten analog den thermischen Verfahren. Dagegen entsprechen die Ergebnisse der Reaktionen in multimode – Geräten, obwohl das Metall weiß glühend ist, einer Reaktion bei niedriger Temperatur. Dies ist ein konkreter Hinweis auf nicht thermische Aktivierung von Substraten durch Mikrowellen.

Durch geringen Leistungseinsatz, Pulsen der Einstrahlung und Argonverdünnung, lässt sich der HSiCl_3 – Anteil in der Reaktion von Silicium mit HCl in einem singlemode – Gerät bis auf ca. 35% steigern. Der Versuch, ein solches Einlasssystem mit einer multimode – Apparatur zu kombinieren führt zu keinem positiven Resultat.

Durch Reaktion mit Methylchlorid (Monochlormethan) liefert sowohl reines Silicium (99,99%) als auch das wesentlich billigere Ferrosilicium (Eisenanteil 1,5%) nahezu identische Ergebnisse. Es zeigte sich in dieser - wie auch in allen anderen – Reaktionen, dass unter Mikrowellenassistenz keine Kupferkatalyse notwendig ist und auch der Einsatz von Promotoren obsolet wird. Eisen inhibiert die Umsetzung nicht, wie dies unter klassischer Reaktionsführung erfolgt. Der Anteil an Dimethyldichlorsilan liegt bei Werten bis zu über 50%. Weitere Produkte sind Methyltrichlorsilan und Trimethylchlorsilan, die je zu ca. 20% auftreten und SiCl_4 mit einem Anteil von bis zu 8%. Auch in dieser Reaktion zeigt sich die große Anfälligkeit des Systems gegenüber Veränderungen. Bei einem zweiten Gerät mit geringfügig veränderten Wellenüberlagerungen sinkt der Anteil an SiCl_4 auf ca. 1%.

Die Reaktion kann durch Argonverdünnung des Methylchloridstroms weiter optimiert werden. Durch diese Maßnahme erfolgt möglicherweise eine Stabilisierung des intermediär gebildetem Methylchlorsilylen, das als hochreaktives und kurzlebige Silicium(II) – Intermediat diskutiert wird. Seitenreaktionen werden mangels geeigneter Reaktionspartner unterdrückt und der Methylierungsgrad reduziert. Der Anteil an Dimethyldichlorsilan wird derart auf fast 90% gesteigert.

Auch die Reaktionen von Silicium mit Gasgemischen liefern von der technischen Darstellung abweichende Resultate. In der Untersuchung verschiedener Gemische MeCl/HCl zeigt sich,

dass bei einem vergleichsweise hohen Anteil an HCl von 50% immer noch bevorzugt Dimethyldichlorsilan (40%) gebildet wird. Technisch wird diese Verbindung in dieser Reaktion bei einem Anteil von 5% HCl nur zu 14% erzeugt. Dafür beträgt der Anteil an Methyltrichlorsilan bereits 65%. Selbst in einem Verhältnis von MeCl/HCl von 1:3 wird das Me_2SiCl_2 noch zu 28% gebildet.

Für Mischungen von Methylchlorid und Chlor wurde eine Serie mit steigenden Chloranteilen bis hin zu 80% Chlor aufgenommen. Erwartungsgemäß steigt dabei der Anteil an chlorhaltigen Verbindungen. Es wird aber auch ein Anteil an 23,5% Me_2SiCl_2 bei höchstem Chlorgehalt im Reaktandenstrom registriert. Der Anteil an Methylchlorsilanen bleibt immer über 75%.

Alle Ergebnisse der Feststoff – Gas Reaktionen gehen konform mit der Annahme, dass durch Mikrowellen aktiviertes Silicium bereitgestellt wird. Dadurch kann es zur Bildung und Stabilisierung von intermediären Silylenen kommen, die in verschiedene Bindungen der Partner insertieren. Dieser plausible Reaktionsweg wird durch Veröffentlichungen von Maier und Roewer in jüngster Vergangenheit unabhängig voneinander bestätigt.

Die Reaktion von Silicium mit MeCl/MeOH zeigt, dass in der Mikrowellenapparatur die direkte Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ in einem einstufigen Prozess als Edukt zur Herstellung von Silikonem möglich ist. In der klassischen Synthese wird zunächst Dimethyldichlorsilan hergestellt, welches dann mit Methanol umgesetzt wird. Der einstufige Prozess ist prinzipiell von Vorteil, allerdings sorgen die apparativen Bedingungen dafür, dass nur geringe Mengen des Zielmoleküls nachgewiesen werden können. Es entstehen nur $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ und $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und erstaunlicherweise keine gemischten Produkte.

Bemerkenswert ist auch die unerwartet geringe elektrische Leistung von 200 Watt, die in allen diskutierten Umsetzungen ausreicht, um die gewünschten Reaktionen durchzuführen.

In Zukunft wird es unumgänglich sein, die komplexen physikalischen Zusammenhänge in der Mikrowellenapparatur aufzuklären. Dies wird sehr schwierig, da jeder Eingriff das System selbst verändert. Eine Aufklärung über die genaue Art der Energieeinkopplung und ihrer Auswirkungen sollte bei der exakten Bestimmung der Reaktionswege helfen. Auch eine erfolgreiche Übertragung der Ergebnisse der multimode Mikrowelle auf Singlemodesysteme verspricht eine Klärung der genauen Abläufe. Darüber hinaus gibt es noch zahlreiche weitere Reaktionspartner, die in klassischer Vorgehensweise mit Silicium reagieren und deren Verhalten unter Mikrowellenbedingungen wissenschaftlich und anwendungsbezogen interessant ist.

Publikationen:

Die Ergebnisse dieser und ihrer weiterführenden Arbeiten wurden unter anderem in folgenden Titeln veröffentlicht:

Posterbeitrag 1st European Silicondays, München, 2001

Patente:	WO 03087107	Method for producing halosilanes by impinging microwave energy
	DE 10227041	Verfahren zur Herstellung von Halosilanen
	DE 10222728	Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n}
	DE 10217124	Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen

N. Auner, DB Research Notes (deutsch), 30. April 2004

N. Auner, DB Research Notes (englisch), 5. Mai 2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit „Mikrowellenassistierte Synthese von Organosilanen“ wurde in der Zeit von Juli 1999 bis Januar 2007 im Institut für anorganische und analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main unter Anleitung von Prof. Dr. N. Auner angefertigt

Mein Dank gilt an dieser Stelle meiner Gattin Kerstin sowie unseren Kindern Jonathan und Sarah, die in dieser Zeit viel zu oft auf mich verzichten mussten, sowie unseren Eltern für die Unterstützung in dieser langen Zeit.

Herrn Prof. Dr. Auner bin ich in vielfältiger Weise zu Dank verpflichtet. Dankbar bin ich vor allem für sein Vertrauen, für die außergewöhnliche, interessante Fragestellung, für die Möglichkeit, diese Chemie konsequent in die Tat umsetzen zu können, für die vielen lehrreichen Diskussionen, seinen Rat und das immerwährende Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. B. Kolbesen danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises bedanke ich mich für die konstruktive Zusammenarbeit und das angenehme und vertrauensvolle Arbeitsklima. Besonders bei Frau H. Bovermann und Herrn H. Balzar.

Alle Mitarbeitern der zentralen Abteilungen des Instituts, insbesondere der Werkstatt, danke ich für viele kleine und größere Hilfen bei der Bewältigung der anstehenden Probleme.

Den Firmen Wacker, Dow Corning, Merck und der DFG danke ich für die großzügig gewährte Unterstützung mit Material und finanziellen Mitteln.

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe
und nur mit den angegebenen Mitteln erstellt zu haben

Frankfurt am Main, den