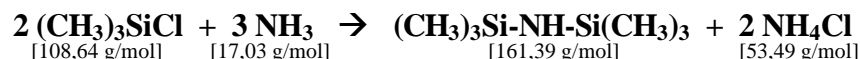


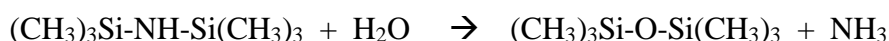
Protokoll

- Darstellung von Hexamethyldisilazan -



Theorie:

Hexamethyldisilazan findet im Labor als Silylierungs-Reagenz zur Einführung der Trimethylsilyl-Gruppe und in der Gaschromatographie Verwendung. Es ist eine farblose, hautreizende, leicht brennbare Flüssigkeit, die mit Feuchtigkeit langsam unter NH_3 -Abspaltung zu Hexamethyldisiloxan hydrolysiert:



Dieses wiederum dient in der NMR – Spektroskopie als Standart sowie grosstechnisch bei der Herstellung von Silikonen zur Begrenzung des Polymerisationsgrades.

Bei den Silikonen handelt es sich um polymere Verbindungen, in denen Silicium-Atome über Sauerstoffatome ketten- und/oder netzartig verknüpft sind. Das Silicium ist hierbei durch Kohlenwasserstoff-Reste (meist Methyl-, seltener Ethyl-, Propyl- oder Phenyl-Gruppen) abgesättigt.

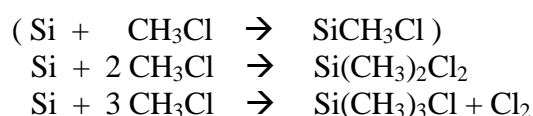
Linear-polymere Silicone sind nach der Formel $(\text{R}_2\text{SiO})_x$ aufgebaut.

Die allgemeine Zusammensetzung der Siloxan-Einheit ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß jedes O-Atom zwei Si-Atome verbrückt, zu $\text{R}_n\text{SiO}_{(4-n)/2}$ ($n=0, 1, 2$ od. 3).

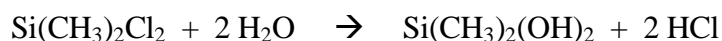
Die große Vielfalt der Verbindungs -Typen, die in der Siliconchemie anzutreffen ist, gründet sich darauf, dass verschiedene Siloxan-Einheiten im Molekül miteinander kombiniert werden können. Es lassen sich folgende Gruppen unterscheiden:

- (a) Lineare Polysiloxane
- (b) Verzweigte Polysiloxane
- (c) Cyclische Polysiloxane
- (d) Vernetzte Polymere (In dieser Gruppe sind ketten- oder ringförmige Moleküle zu zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft)

Bei der Herstellung der Silikone dienen als Ausgangsstoffe Methylchlorsilane. Sie werden unter Verwendung von Cu als Katalysator bei der Umsetzung von Si mit Methylchlorid bei ca. 300° (Müller-Rochow-Synthese) hergestellt:

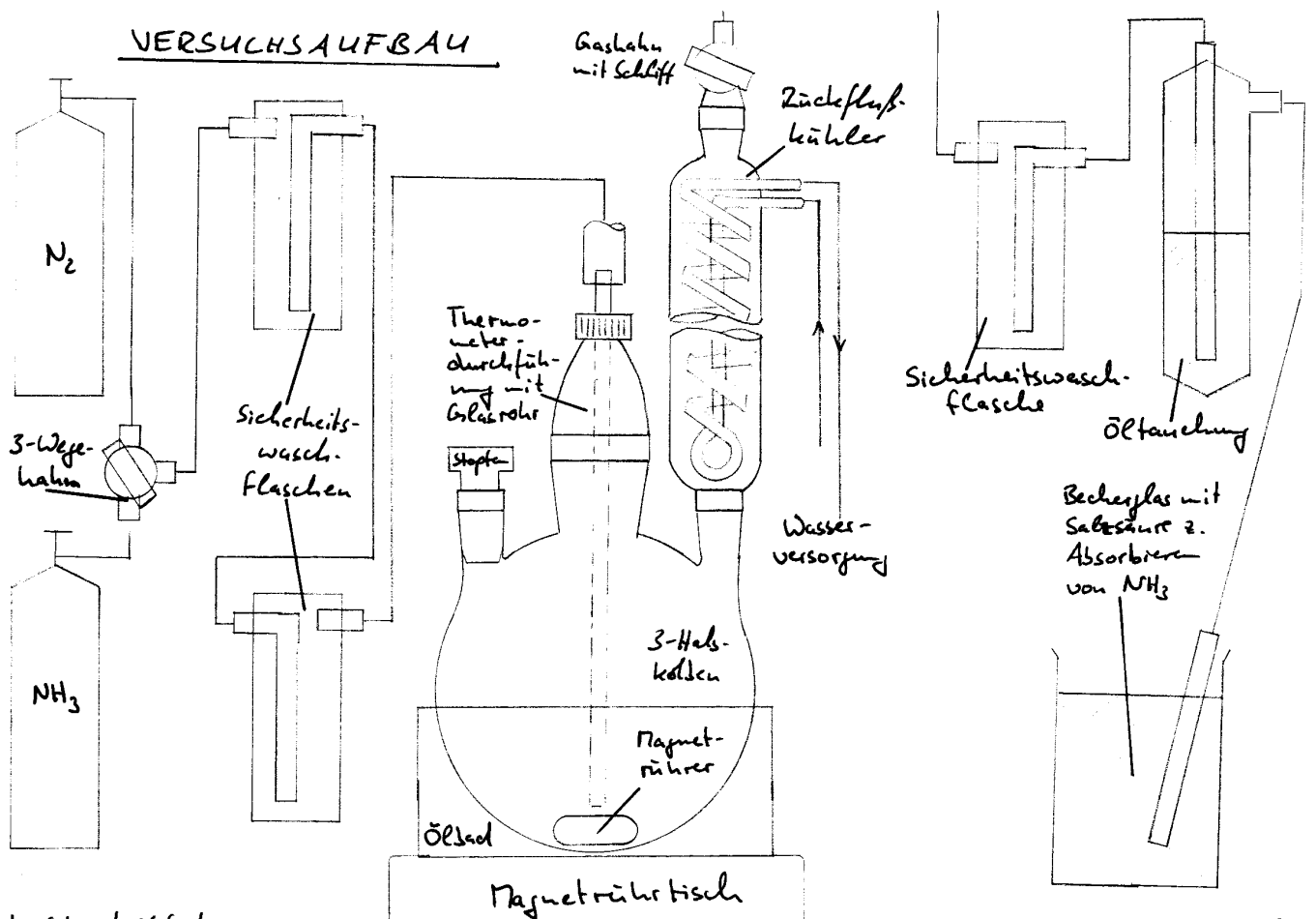


Das Gemisch von Methylchlorsilanen wird durch fraktionierte Destillation getrennt. Durch Hydrolyse der Chlorsilane bilden sich Silanole, z.B.:



Diese werden zu dem gewünschten Endprodukt polykondensiert.
Die hier stattfindende Reaktion ist eine, der Hydrolyse analoge, „Ammonolyse“.

Experimenteller Teil:



Ansatz:

Chlortrimethylsilan, CH_3SiCl	:	10mL	8,6g	79,2mmol
Ammoniak (g), NH_3	:	2,66L (NB)		237,5mmol
Diethylether, trocken $(CH_3CH_2)_2O$:	~250mL		

Vorbereitung:

Ca. 250mL Diethylether werden über $CaCl_2$ getrocknet.

Durchführung:

Die dargestellte Apparatur wird unter einem N₂-Strom ausgeheizt. Dann werden ca. 100mL Ether vorgelegt, 10mL (CH₃)₃SiCl mit einer Messpipette zugegeben und der verwendete Trichter mit nochmals ca. 50-70 mL Ether nachgespült.

Danach wird die Apparatur etwa 5 min mit N₂ gespült, erst dann wird der Gasstrom auf Ammoniak gewechselt. Sofort sieht man das bei der Reaktion entstehende NH₄Cl ausfallen, im Kolben liegt nun eine weisse Suspension vor.

Es wird über 1½ h hinweg NH₃ eingeleitet. Dann wird der Ansatz zum Sieden erhitzt und eine weitere halbe Stunde mit Gas (NH₃) beschickt.

Der NH₃-Strom wird abgedreht, auf einen N₂-Strom gewechselt und nachdem Abkühlen die Suspension über eine Schlenkfritte filtriert, das Filtrat wird mit insges. ca.100 mL Ether gewaschen.

Das vereinte Filtrat wird einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei bei folgenden Temperaturen die angegebenen Stoffe destillieren:

(CH ₃ CH ₂) ₂ O	34°C	Lösungsmittel
(CH ₃) ₃ SiCl	57°C	Edukt
(CH ₃) ₃ SiNH ₂	~ 60-70°C	Intermediat
((CH ₃) ₃ Si) ₂ NH	126°C	Produkt

Das Produkt wird aus dem Schlenkkolben in ein mit N₂ gespültes Rollrandglässchen gefüllt und gewogen.

Es liessen sich , g einer klaren, farblosen Flüssigkeit gewinnen.

Ausbeute:

Theoretisch: $m_{th} = 8,6g / 2 * 108,64 \frac{g}{mol}$
 $n_{th} = 6,39 g / 161,39 \frac{g}{mol}$

Praktisch: $n_{pr} = 15,30mmol$

Prozentuale Ausbeute:

$$w_{pr} = n_{pr} * 100\% / n_{th}$$
$$w_{pr} = \underline{\underline{38,65\%}}$$

Literatur:

Brauer, S.711

Journal of American Chemical Society 66 [1944] 1708
68 [1946] 241

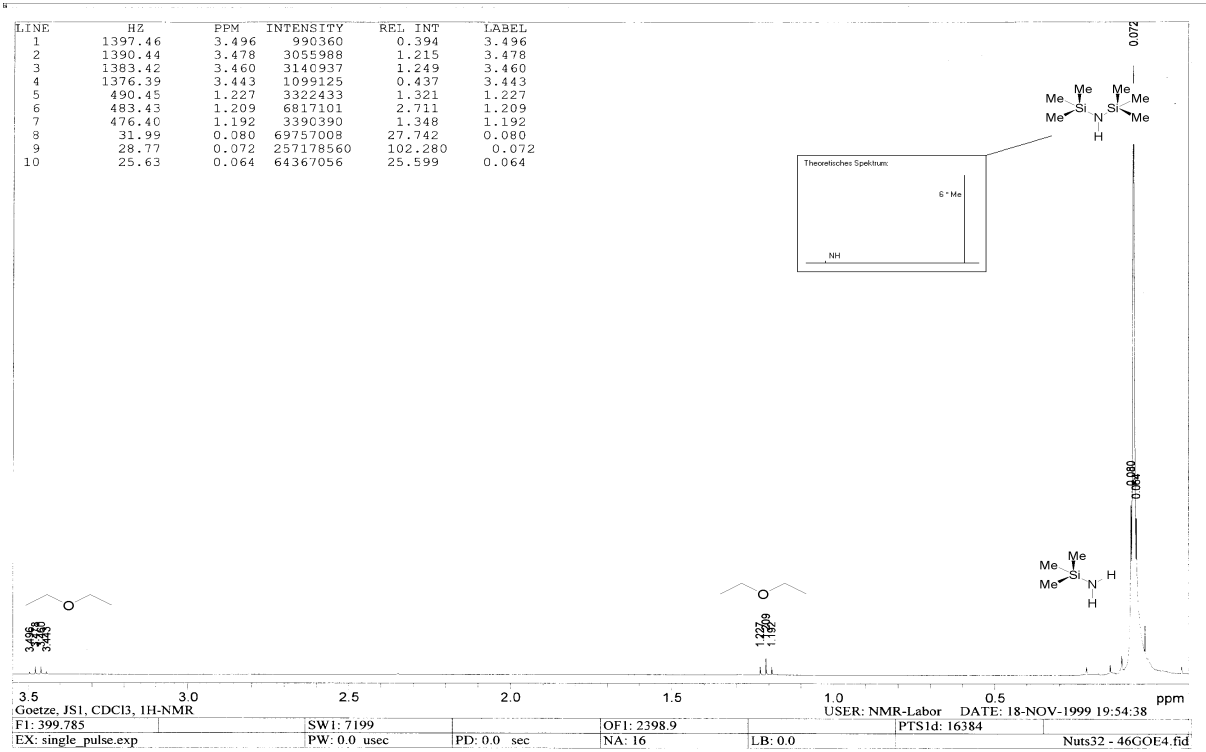
Dissertation, München {1801 / Diss 718} [1965]
„N-Halogenierte Hexamethyldisilazane“

Aldrich NMR-Spectra

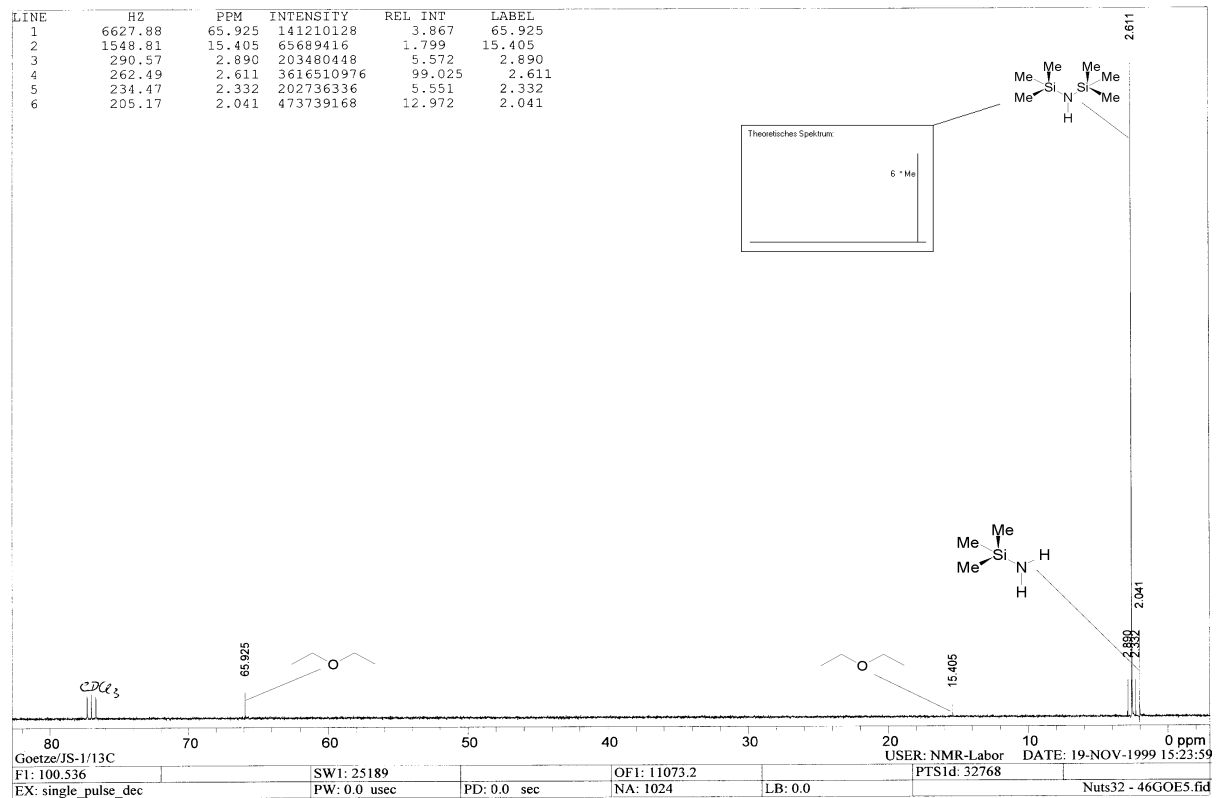
Analytischer Teil:

Das Produkt wurde mit Hilfe des NMRs (Nuclear Magnetic Resonance) vermessen, wobei folgende Spektren aufgenommen wurden:

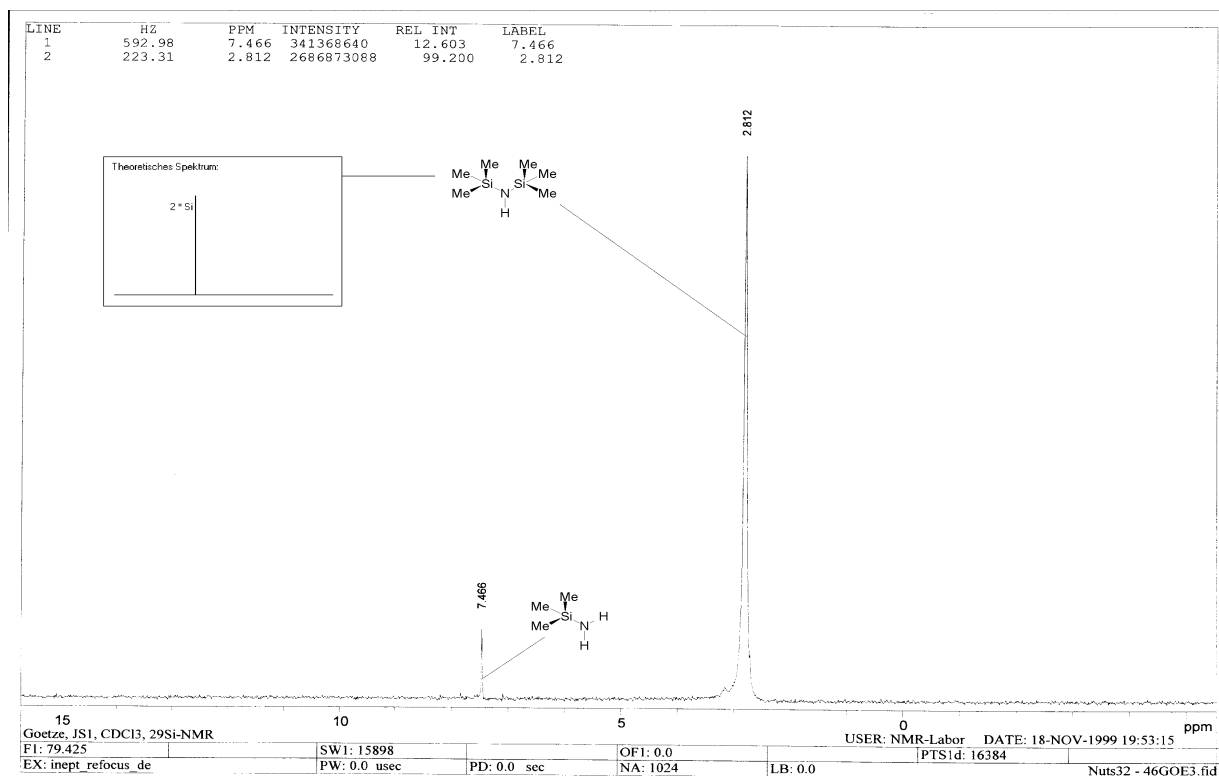
¹H-Spektrum:



¹³C-Spektrum:



²⁹Si-Spektrum:



Aus den Spektren lässt sich sehen, dass auch nach der Destillation immer noch ein Stoffgemisch vorliegt.

Im ²⁹Si-Spektrum kann man gut erkennen, dass eine der Verunreinigungen eine Siliziumverbindung sein muss, also wahrscheinlich das Intermediat Me₃SiNH₂. Der grosse Peak stellt das Hexamethyldisilazan dar. Da die integrierten Peaks für die Stoffkonzentration in der Probe stehen kann man (durch qualitative Abschätzung) sagen, dass die Verunreinigung durch das Intermediat vernachlässigbar gering ist.

Auch im ¹³C und ¹H lässt sich das Intermediat erkennen, allerdings im ¹H nur als Untergrund unter dem grossen (Me₃Si)₂NH – Peak. Amino-Gruppierungen sind im ¹H in der Regel nur schwer zu finden, da die entsprechenden Banden abgeflacht sind und keine scharfen Peaks ergeben.

Als sehr geringe, aber zusätzliche Verunreinigung der Probe erkennt man sowohl im ¹H als auch im ¹³C Lösemittelreste, also Diethylether. Aufgrund der Aufspaltung in ein Triplet und ein Quadruplet im ¹H sowie auch durch Vergleich mit Referenzspektren lassen sich die entsprechenden Signale eindeutig zuordnen.

Der Vergleich der Peakgrössen zeigt auch hier nur eine sehr geringe Verunreinigung, so das das Produkt als sauber angesehen werden kann.

Laborsicherheit:

Chlortrimethylsilan, CH_3SiCl :

- R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
- R 11 Leichtentzündlich.
- R 35 Verursacht schwere Verätzungen.
- R 37 Reizt die Atmungsorgane.

- S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
- S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).

Ammoniak (g), NH_3 :

- R 10 Entzündlich.
- R 23 Giftig beim Einatmen.
- R 34 Verursacht Verätzungen.
- R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen.

- S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
- S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.

Diethylether, trocken $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$:

- R 10 Entzündlich.
- R 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 40 Irreversibler Schaden möglich.

- S 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).