

Praktikum Anorganische Chemie II

Metall-organische Verbindungen: $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$

1. *Theorie:* Metall-organische Verbindungen ist die Bezeichnung für Element-organische Verbindungen mit

einer direkten Metall-Kohlenstoff-Bildung. Diese Verbindungsklasse wird nach den verschiedenen Metall-Kohlenstoff-Bindungstypen eingeteilt:

Ionogene Bindungen bilden vorwiegend die Metalle der 1. Gruppe des Periodensystems

(Alkalimetalle), kovalente Mehrzentrenbindungen finden sich bei Metallen der 1., 2. u. 13.

Gruppe, besonders bei den Elementen Li, Be, Mg, B u. Al, kovalente Element-Kohlenstoff-s-

Bindungen bei den Elementen der 13.–16. Gruppe, z.B. bei Silicium u. Phosphor – man spricht

hier auch gerne von Element-organischen Verbindungen –, kovalente Metall-s- od. p-Bindungen

bei den Elementen der 3.–11. Gruppe, die die Gruppe der Übergangsmetalle repräsentieren. Im

allgemeinen bestimmt bei den Metall-organische Verbindungen der Hauptgruppen die Natur des

Metalls die Eigenschaften, während bei den Übergangsmetallen die Natur der Liganden das

Reaktionsverhalten der Metall-organische Verbindung beherrscht.

Die Metall-Kohlenstoff-Bindung ist im Vergleich mit anderen Metall-Element-Bindungen als schwach anzusehen, worauf im allgemeine ihre Nützlichkeit in der organischen. Synthese beruht.

Die Bindungsenergien variieren dabei von relativ stark bis relativ schwach: eine typische

Abstufung findet man beim Gang von Trimethylboran über Trimethylarsan zu Trimethylstiban,

das in dieser Reihe die instabilste Metall-Kohlenstoff-Bindung besitzt. Die Metall-organischen

Verbindungen mit kovalenten Bindungen sind flüchtig und gut löslich in organischen

Lösungsmitteln. Ionogene Bindungen werden bei besonders elektrophilen Metallen und

stabilisierten Anionen, z.B. beim Natriumacetylid beobachtet; diese Verbindungen sind in der

Regel sehr reaktiv gegenüber protonierten Nucleophilen, wie Wasser oder Säuren. Aufgrund

ihrer thermodynam. Instabilität lassen sich alle Metall-organische Verbindungen mehr oder

weniger leicht oxidieren; Unterschiede ergeben sich, daß vielfach kinetische Stabilisierung für

die relative Inertheit verantwortlich ist. Manche Metall-organische Verbindungen sind äußerst

giftig, insbesondere die Schwermetall-organischen Verbindungen wie Blei- u. Quecksilberalkyle,

die auch als Rückstände (von Kraftstoffzusätzen, Katalysatoren usw.) als Umweltgifte zu

schaffen machen. Für die Toxizität ist in erster Linie der Eintritt in enzymatische Mechanismen

und damit verbunden eine Störung des Zentralnervensystems verantwortlich zu machen

(Minamata-Krankheit, s. Quecksilber).

Die Variationsmöglichkeiten für Metall-organische Verbindungstypen sind im Bereich der

Übergangsmetalle im Vergleich zu denen der Hauptgruppenelemente bedeutend größer. Dies

resultiert aus der Tatsache, daß größere Möglichkeiten zur Ausbildung von Metall-Kohlenstoff-

Bindungen bestehen, die auf der Erweiterung des Valenzorbitalsatzes bei Übergangsmetallen

beruhen, daß Metall-Metall-Mehrfachbindungen möglich sind und daß die Metalle in den

verschiedenen Oxidationsstufen u. Koordinationszahlen auftreten können. Die Struktur u.

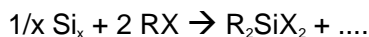
Bindungsverhältnisse von Metall-organischen Verbindungen der Übergangsmetalle können z.B.

mit dem Konzept der 18 Valenzelektronen-Regel beschrieben werden. Diese besagt, daß stabile

Metall-organische Verbindungen dann vorliegen, wenn die Summe der Metall-Elektronen u. der

Liganden, die die Bindung bewirken 18 beträgt.

Metall-organische Verbindungen von Hauptgruppenelementen lassen sich durch oxidative Addition aus den Elementen:



durch Austausch-Reaktionen:

durch Insertions-Reaktionen gesättigter Kohlenstoffverbindungen:

oder durch Eliminierungs-Reaktionen herstellen.

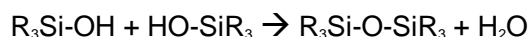
Die Herstellung von Metall-organischen Verbindungen der Übergangsmetalle orientiert sich am besten an der Art der einzuführenden Liganden. So lassen sich s-Donor-Liganden auch nach einigen Verfahren, wie sie bei der Herstellung von Metall-organischen Verbindungen der Hauptgruppenmetalle angewandt werden, einführen. Daneben existieren noch eine Reihe weiterer Methoden, z.B. die oxidative Addition, bei der von Komplexen mit niedriger Oxidationsstufe des Metalls ausgegangen wird.

Die Metall-organischen Verbindungen sind wichtige synthetische Hilfsmittel. Früher waren dies vor allem die Metall-organischen Verbindungen der Hauptgruppenmetalle. Heute jedoch stehen die Verbindungen mit Übergangsmetallen im Mittelpunkt des Interesses. Neben ihrem Einsatz in der synthetischen Chemie, stehen der Einsatz als Antiklopfmittel u.a. Kraftstoffzusätze, als Katalysatoren in techn. Prozessen, z.B. der Oxo-Synthese, dem Wackerverfahren, der Niederdruckpolymerisation (Ziegler-Natta-Katalysatoren), der katalyt. Hydrierung (Wilkinson-Katalysator) und vieler anderer Einsatzgebiete gegenüber.

Die in diesem Versuch verwendete Verbindung $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ist ein Disilazan. Disilazane bauen sich aus alternierenden Silicium-Stickstoff-Atomen ab. Die Verbindung sieht folgendermaßen aus:

Eine weitere Verbindungsklasse stellen die Siloxane dar, bei denen es sich um alternierende Silicium-Sauerstoff-Atomen handelt.

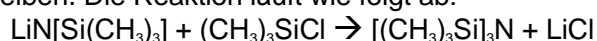
Zum Schluß gibt es noch die sehr wichtigen Silicone. Sie entstehen durch Kondensation von z.B. $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ bei Anwesenheit von R_3SiOH oder $\text{RSi}(\text{OH})_3$. Diese Edukte werden durch Hydrolyse von R_3SiCl , R_2SiCl_2 bzw. RSiCl_3 gewonnen, wobei HCl entsteht. Die Kondensation läuft folgendermaßen ab:



Durch Zugabe von $\text{R}_3\text{Si-OH}$ kann die Kettenlänge der gebildeten Silicone begrenzt werden, da es aufgrund der einzelnen OH-Gruppe nicht mehr zu einer zweiten Kondensation befähigt ist. Gibt man jedoch $\text{RSi}(\text{OH})_3$ hinzu, so können räumlich vernetzte Moleküle entstehen.

Silicone sind Temperatur-, Sauerstoff- und Wasserbeständig und zeichnen sich durch Gas- und Stromundurchlässigkeit aus.

2. *Versuchsdurchführung:* In eine Lösung von $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in Toluol wird langsam eine Lösung von Chlortrimethylsilan ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) in Toluol getropft. Das Gemisch wird in einem Ölbad mit Rückflußkühlung bei ca. 130°C 10 Stunden unter Rühren gekocht. Der Siedepunkt von Toluol ist 111°C , so ist gewährleistet, daß die Lösung siedet. Hierbei scheidet sich nach der unteren Reaktionsgleichung LiCl aus. Nach Beendigung des Kochvorganges wird die Lösung abfiltriert und das Filtrat mit einem Destillationskolben destilliert. Hierbei wird wieder auf ca. 130°C erhitzt. Das Toluol siedet und kondensiert im Destillationskolben, der mit Kühlwasser gekühlt wird, wieder aus, wonach es in einen Rundkolben tropft. Zurück bleibt nur das Produkt. Von äußerster Wichtigkeit ist hierbei, daß ständig unter Schutzgas (N_2) gearbeitet wird, da die Edukte und das Produkt hydrolyseempfindlich sind. Deshalb wird vor Inbetriebnahme der Apparatur immer erst mit N_2 geflutet, wobei die gesamte Anlage ausgeheizt wird, um evtl. vorhandenes Wasser im Stickstoffstrom zu vertreiben. Die Reaktion läuft wie folgt ab:



Da bei der Reaktion von 3,62 g $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ausgegangen wurde, sind alle anderen Mengen auf diese vorgegebene Menge berechnet worden. Es sind dies: 2,17 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 10 ml Toluol gelöst, und 40 ml Toluol, in dem das $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ gelöst wird. Diese Verbindungen werden wie oben beschrieben zur Reaktion gebracht.

Die Apparatur, in der die Reaktion abläuft wird entsprechend der Zeichnung aufgebaut.

Die Apparatur zur Destillation sieht folgendermaßen aus:

Das NMR - Spektrum, das im Nachhinein von dem Produkt gemacht wurde, hat ergeben, daß das Produkt wirklich das Tris-trimethylsilylamin ist. Es wurde jedoch festgestellt, daß das Edukt $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ noch vorhanden war, also kein vollständiger Umsatz erfolgt ist. Da die Menge aber vorher genau berechnet wurde, kann man daraus schließen, daß das Präparat noch länger hätte kochen müssen als nur die 10 h.

3. *Toxikologie:*

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$: R 11 Leichtentzündlich

R 34 Verursacht Verätzungen

S 16 Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen

S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser ausspülen und einen

Arzt konsultieren.

Toluol: R 47 Kann Mißbildungen verursachen

R 11 Leichtentzündlich

R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.

S 53 Exposition vermeiden - Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

S 16 Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen.

S 25 Berührung mit den Augen vermeiden.

S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.

S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.

$\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$: R 14 Reagiert heftig mit Wasser

R 34 Verursacht Verätzungen

S 8 Behälter trocken halten.

S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser ausspülen und

einen Arzt konsultieren.

S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

4. *Literatur:*

- Brauer, Bd. 3, S 713.
- Holleman/ Wiberg, 101. Auflage, S. 898 - 902
- Römpp Chemie Lexikon auf CD-ROM, 9. Aufl.