

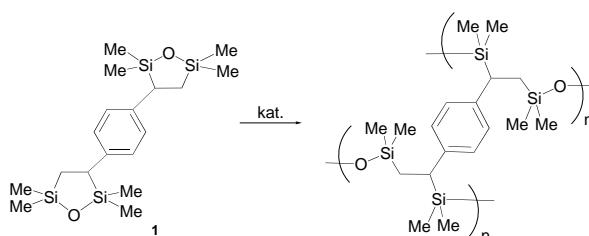
- [7] R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49.  
[8] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 1397.  
[9] a) M. Albrecht, S. Kotila, *Chem. Commun.* **1996**, 2309; b) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1466.  
[10] a) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1208; b) M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 615.  
[11] Zum Einfluß von Kationen auf die Bildung von Helicaten: a) M. Albrecht, O. Blau, *Chem. Commun.* **1997**, 345; b) M. Albrecht, O. Blau, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 48.

## Phenylen-verbrückte, cyclische Siloxane als Vorstufen nichtschrumpfender Sol-Gel-Systeme und deren Nutzung als Kapselmateriale

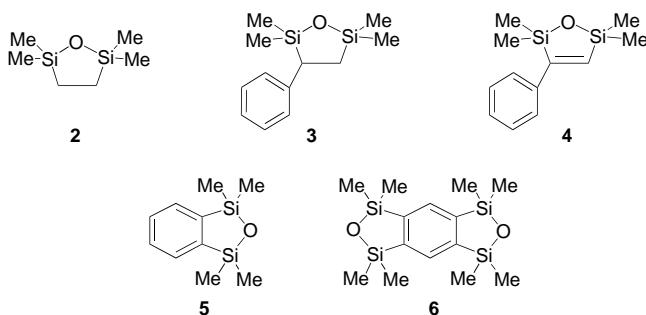
Douglas A. Loy,\* Kamyar Rahimian und Michael Samara

Sol-Gel-Polymerisationen ist im Zusammenhang mit dem Design und der Herstellung hochvernetzter Polysiloxan-Gele ein hohes Maß an Aufmerksamkeit zuteil geworden.<sup>[1, 2]</sup> Die Verwendbarkeit dieser Sol-Gel-Systeme ist jedoch aus zwei Gründen eingeschränkt: zum einen wegen der Schrumpfung, die mit der Entfernung des für die Monomer/Wasser-Mischbarkeit benötigten Lösungsmittels einhergeht, zum anderen wegen der während der Polymerisation als Nebenprodukte anfallenden Kondensationsprodukte. Eine elegante Methode, die Schrumpfung zu reduzieren, ist die vollständige Eliminierung von Solvens<sup>[3]</sup> und Kondensationsnebenprodukten, indem die in der Sol-Gel-Prozessierung von Alkoxy silanen übliche Stufenwachstums polymerisation durch eine Kettenwachstumsreaktion wie die Ringöffnungspolymerisation (ROP) ersetzt wird. Für lineare Kohlenwasserstoffpolymere konnte gezeigt werden, daß mit der ROP die Schrumpfung effektiv reduziert oder wie im Fall der Polymerisation von Spiroorthocarbonaten sogar gänzlich unterbunden werden kann.<sup>[4]</sup> Wir stellen nun die Synthese einer neuen Klasse von Sol-Gel-verarbeiteten, gemischt organisch-anorganischen Materialien vor (Schema 1). Diese basieren auf der ROP der Monomere **1–3**, die eine oder mehrere 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-disilaoxacyclopentan-Einheiten tragen.

Während für die Sol-Gel-Prozessierung von Alkoxy silanen stöchiometrische Mengen Wasser erforderlich sind, werden für die ROP von Disilaoxacyclopentan-Einheiten nur katalytische Mengen einer anionischen Base wie Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) benötigt. Wie bereits früher gezeigt werden konnte, zeichnet sich die solvensfreie ROP des

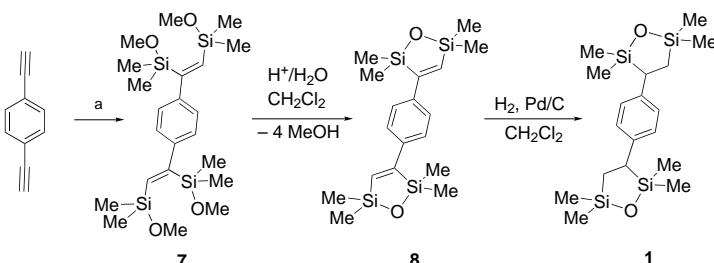


Schema 1. Ringöffnungspolymerisation von **1** zum korrespondierenden Polymer.



Monomeres **2** durch eine Schrumpfung von weniger als 5% aus.<sup>[5]</sup> Auch die ROP von **3** verläuft mit einem ähnlich geringen Volumenverlust. Trotz der strukturellen Ähnlichkeit von **3** und **4** gelingt bei **4** ebenso wie bei den Disilaindolen **5** und **6**<sup>[6]</sup> keine ROP, obwohl eine Vielzahl anionischer Katalysatoren und unterschiedlicher Reaktionsbedingungen getestet wurde.

Um das für Sol-Gel-Systeme notwendige verzweigte Netzwerk bilden zu können, muß das Monomer zwei oder mehrere Disilaoxacyclopentan-Einheiten tragen. **1**, das über eine dreistufige Synthese ausgehend von 1,4-Diethinylbenzol leicht zugänglich ist (Schema 2), enthält zwei dieser gespannten



Schema 2. Synthese von **1**. a)  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{OMe})_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $110^\circ\text{C}$ .

Ringe, verknüpft durch eine *para*-Phenyl-Einheit. Die geringere Reaktivität der Disilaoxacyclopenten-Einheit (siehe oben) erleichterte die Synthese von **1**, da der Ringschluß von **7** zur Vorstufe **8** durchgeführt werden konnte, ohne die Polymerisation der beiden ungesättigten fünfgliedrigen Ringe von **8** befürchten zu müssen. Die palladiumkatalysierte Hydrierung von **8** lieferte quantitativ das Monomer **1**.

**1** ist sowohl in THF als auch gelöst in **2** (als Solvens/Comonomer) leicht polymerisierbar und lieferte transparente, gelb getönte Gele, die während der Polymerisation keine sichtbare Schrumpfung aufwiesen. Die Gele des Homo-

[\*] Dr. D. A. Loy, K. Rahimian, M. Samara

Sandia National Laboratories, Encapsulants and Foams Department  
P.O. Box 5800, MS 1407, Albuquerque, NM 87185 (USA)  
Fax: (+1) 505-844-9624  
E-mail: daloy@sandia.gov

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

polymers wie des Copolymers mit **2** sind unlösliche Materialien. Die Öffnung der Disilacyclopentan-Ringe wird durch die Hochfeldverschiebung im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum belegt, wie sie wegen des Verlustes an Ringspannung durch Öffnung des fünfgliedrigen Ringes in der ROP zu erwarten war<sup>[7]</sup> (Abbildung 1).

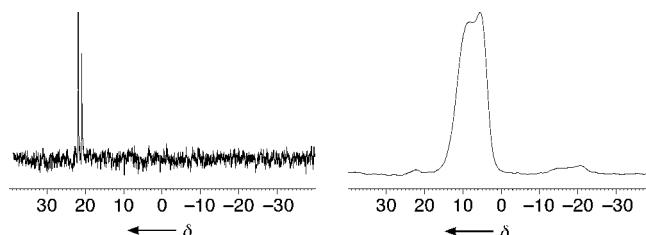


Abbildung 1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **1** (links,  $\delta = 21.9$  und  $20.9$ ) und seinem Homopolymer (rechts,  $\delta = 9.8$  und  $5.5$ ).

Verwendet man **2** als Solvens/Comonomer, wird die Schrumpfung weiter reduziert. Die exotherme Polymerisation einer Mischung aus **2** und **1** (Gewichtsanteile 80:20) mit TBAH (0.2 Mol-% bezogen auf **2**) ergab bereits Sekunden nach dem Mischen ein transparentes, rißfreies Gel. Eine höhere Katalysatorkonzentration (1 Mol-% bezogen auf **2**) führte zu einer stärkeren Wärmeentwicklung während der Polymerisation, was die Bildung von Bläschen zur Folge hatte (vermutlich wegen der Verflüchtigung des Monomers **2**), die in das Gel eingeschlossen wurden. Wie anhand von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren gezeigt werden konnte, entspricht die Zusammensetzung des Polymers dem anfänglichen Comonomeren-Verhältnis (80:20). Zudem war NMRspektroskopisch kein freies Monomer im Gel nachweisbar.

Nach der thermogravimetrischen Analyse (TGA) (Abbildung 2) sind das Homopolymer aus **1** und sein Copolymer mit **2** relativ widerstandsfähige Materialien: Im Gegensatz zum Homopolymer aus **2**, das sich ab einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  abzubauen beginnt und bei  $500^\circ\text{C}$  vollständig depolymerisiert ist, zersetzt sich das Homopolymer aus **1** erst ab  $375^\circ\text{C}$  und hinterläßt einen keramischen Rückstand (17.1%); das Copolymer verliert rasch ca. 4 % an Gewicht und wird ab einer

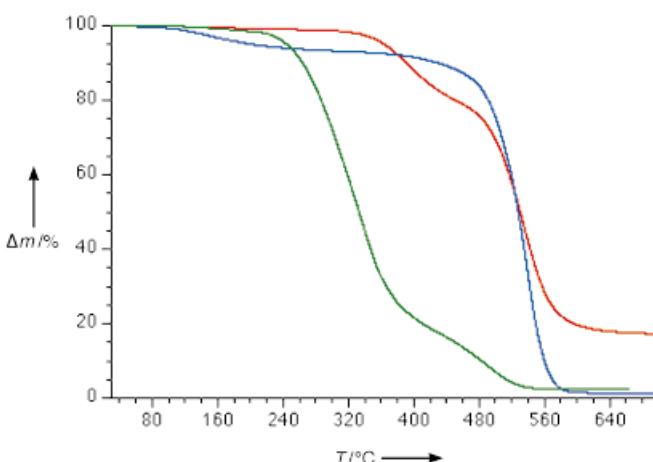


Abbildung 2. TGA-Daten des Homopolymers aus **1** (rot), seines Copolymers mit **2** (blau) und des Homopolymers aus **2** (grün).

Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  vollständig abgebaut. Der Zusatz von **1** bei der Polymerisation von **2** liefert somit ein thermisch um über  $150\text{ K}$  stabileres Polymer. Stickstoffsorptions-Porosimetrie und Rasterelektronenmikroskopie ergaben weder für das in THF hergestellte Homopolymer aus **1** noch für das Copolymer aus **1** und **2** eine signifikante Mikro- oder Mesoporosität. Die fehlende Porosität legt nahe, daß die Gele aus Netzwerkpolymeren bestehen, die nachgiebig genug sind, ein Kollabieren der Poren zu erlauben.<sup>[8]</sup>

Diese Ergebnisse und die vernachlässigbar geringe Schrumpfung des Copolymers aus **1** und **2** ermutigten uns, einen mikroelektronischen Testchip via ROP des 80:20-Gemisches aus **2** und **1** einzukapseln. Das Monomergemisch polymerisierte schnell um den Testchip herum in Form eines transparenten, hellgelben Harzes (Abbildung 3) mit einigen wenigen Bläschen, deren Bildung auf die Polymerisationswärme zurückzuführen ist. Es wurden weder sichtbare Risse noch eine Schrumpfung des einkapselnden Materials beobachtet.

Wir konnten somit zeigen, daß hochvernetzte Sol-Gel-Systeme wie Siloxan-Gele durch Ringöffnungspolymerisation zugänglich sind. Die Polymerisation verläuft ohne Wasser oder andere Lösungsmittel, zudem entstehen keine Kondensationsnebenprodukte. Diese Ergebnisse ebnen den Weg für die Nutzung von Sol-Gel-Verfahren in der Herstellung von Einkapselungen, Überzügen oder netzförmigen Abgüssen. Derzeit konzentrieren wir unsere Forschungsarbeit auf die Erweiterung dieser Familie von ROP-Monomeren und die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der Gele.

Eingegangen am 24. August 1998 [Z12319]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 555–557

**Stichwörter:** Ringöffnende Polymerisationen • Siloxane • Sol-Gel-Chemie



Abbildung 3. Von einem 80:20-Copolymergemisch aus **2** und **1** eingekapselter Test-Mikrochip.

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [2] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
- [3] M. W. Ellsworth, B. M. Novak, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 839.
- [4] R. K. Sadhir, R. M. Luck, *Expanding Monomers: Synthesis, Characterization, and Applications*, CRC Press, USA, **1992**.
- [5] a) B. Suryanarayanan, B. W. Peace, K. G. Mayhan, *J. Polym. Sci.* **1974**, *12*, 1089; b) M. Samara, D. A. Loy, *Polym. Prepr.* **1995**, *39*, 599.
- [6] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1010.
- [7] D. Seyferth, J. Robison, *Macromolecules* **1993**, *26*, 407.
- [8] J. H. Small, K. J. Shea, D. A. Loy, *J. Non-cryst. Solids* **1993**, *1*.