

Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Siloxan-Bindung¹⁾

Von M. G. WORONKOW und A. J. DEITSCH

Mit 2 Abbildungen

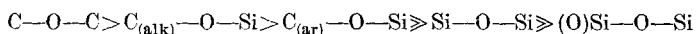
Inhaltsübersicht

Durch physikalisch-chemische Methoden wurden über 300 binäre Systeme der Alkoxy-silane, Aroxy-silane, Methylsiloxane und ihrer organischen Analoga mit organischen Elektronen-akzeptoren und -donatoren untersucht. Sowohl die Elektronen-donator- als auch die -akzeptor-Eigenschaften der Alkoxy-silane nehmen mit Verringerung der Zahl der Alkoxygruppen am zentralen Siliciumatom zu. Das ist höchstwahrscheinlich durch sterische Hinderung bedingt.

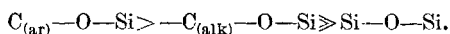
Es wurde eine neue Art der zwischenmolekularen Wechselwirkung zwischen Alkoxy-silanen und den polaren Derivaten des Benzols (C_6H_5X) gefunden.

Die Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Si—O—(Si)-Bindung in den Polymethylsiloxanen gegenüber organischen Molekeln treten nur in seltenen Fällen auf.

Die Elektronen-donator-Eigenschaften des Sauerstoffatoms fallen in der Reihenfolge



und die -akzeptor-Eigenschaften des Siliciumatoms in der Reihenfolge



Es ist längst bekannt, daß sich die Siloxanbindung Si—O—(C) in den Alkoxy-silanen bei Einwirkung sowohl nucleophiler als auch elektrophiler Reagenzien leicht spaltet. Langjährige Untersuchungen des einen von uns²⁾³⁾ haben gezeigt, daß die gleichen Reagenzien auch in den Siloxanen die Bindung Si—O—(Si) leicht spalten, wodurch die allgemein verbreitete Meinung widerlegt wird, daß die Organosiloxane eine hohe chemische Festigkeit besäßen.

¹⁾ Vorgetragen auf dem II. Dresdner Symposium für organische und nichtsilikatische Siliciumchemie am 28. 3. 1963 von M. G. WORONKOW.

²⁾ M. G. WORONKOW, Chemie und die praktische Anwendung siliciumorganischer Verbindungen, Heft 6, Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Leningrad 1961, S. 136.

³⁾ M. G. WORONKOW, Heterolytische Reaktionen der Spaltung der Siloxanbindung, Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau 1961.

Zur Erklärung des Mechanismus der heterolytischen Spaltung der Si—O-Bindung in den Siloxanen und Alkoxysilanen führten wir umfangreiche Untersuchungen der Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Siloxane durch. Zu diesem Zweck wurden über 300 binäre Gemische der verschiedenen Methylsiloxane und Alkoxysilane durch physikalisch-chemische Methoden geprüft.

Als zweite Komponenten dienten organische Verbindungen, die deutlich ausgeprägte Elektronen-donator- oder -akzeptor-Eigenschaften besitzen.

Die zuerst untersuchte Größe für das Vorhandensein deutlich ausgeprägter, zwischenmolekularer chemischer Wechselwirkungen zwischen den Komponenten bezog sich auf die Isothermen der Brechungsindices (n_D^{20}), wobei die Zusammensetzung der Gemische in Vol.-% (bei 20 °C) dargestellt wurde. Als überzeugender Beweis für die Bildung teilweise dissoziierter Molekülverbindungen galten hohe Abweichungen von der Additivität $\Delta n(v) = + 0,004 \dots + 0,005$. (Das sind die Isothermen mit starker Ausbauchung hin zur Achse „Zusammensetzung“⁽⁴⁾⁵⁾.) Bewiesen die refraktometrischen Werte die Bildung von Verbindungen ($\Delta n(v) = + 0,0020 \dots + 0,0030$) nicht überzeugend, so wurde deren Vorhandensein in der Regel mit Hilfe anderer physikalisch-chemischer Methoden bestätigt. Lineare Isothermen $n(v)$ wiesen auf das Fehlen chemischer Wechselwirkungen oder (infolge ungenügender Empfindlichkeit der refraktometrischen Methode) höchstens auf die Bildung außerordentlich instabiler Assoziate (Solvate) in sehr geringen Konzentrationen hin. Systeme, die ausgesprochene Elektronen-donator- oder -akzeptor-Eigenschaften vermuten ließen, bei denen die graphische Darstellung der Brechungsindices aber trotzdem keinerlei Anzeichen einer Wechselwirkung zeigte, wurden anschließend nach anderen physikalisch-chemischen Methoden (Abweichung der Logarithmen der Viskosität, der Dichte, der Molrefraktion sowie von Volumenveränderungen von der Linearität) untersucht.

Die Prüfung der von den Äthoxysilanen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ ($n = 1-4$) gebildeten binären Systeme zeigte, daß sie alle zur Bildung von Molekülverbindungen sowohl mit Elektronen-donator- als auch -akzeptor-Reagenzien fähig sind.

Die Neigung der Äthoxysilane zur Bildung von Molekülverbindungen wird durch Abb. 1 auf Grund refraktometrischer Untersuchungen dargestellt. Die so gewonnene Übersicht wird im wesentlichen auch durch andere physikalisch-chemische Methoden und spektroskopische Untersuchungen bestätigt, die gesondert veröffentlicht werden.

4) B. V. JOFFE, Die Refraktometrie als Methode der physikalisch-chemischen Analyse organischer Systeme, Doktordissertation, Leningrader Staatl. Universität, Leningrad 1963.

5) B. V. JOFFE, Erfolge der Chemie **29**, 137 (1960).

Die Bereitschaft der Äthoxysilane zur Bildung zwischenmolekularer Komplexe verringert sich bei Erhöhung der Zahl der Äthoxygruppen am zentralen Siliciumatom, d. h. beim Übergang von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ zu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. So bildet z. B. das Tetraäthoxysilan nur mit einem der untersuchten Protonen-donatoren, nämlich mit dem Methanol, eine Verbindung,

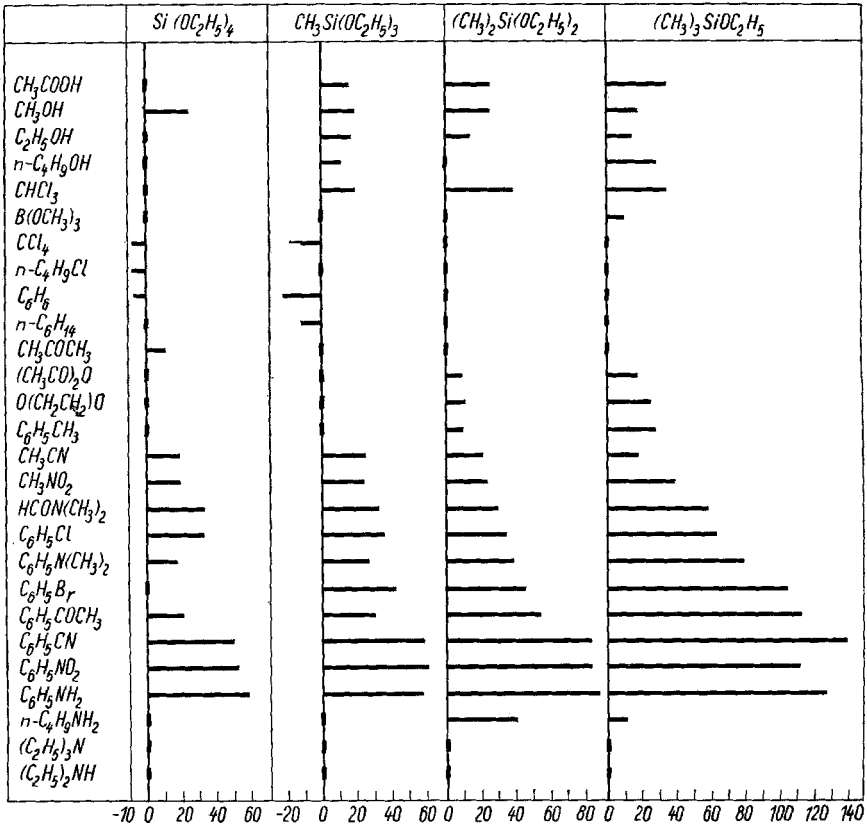


Abb. 1. Maximalabweichungen von $(\Delta n_D^{20} \cdot 10^4)$ von der Additivität in binären Systemen mit $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$

die ein minimales Molekylvolumen besitzt. Indessen entstehen mit dem stärkeren Protonen-donator, der Essigsäure, genauso wie mit Äthyl-, Butylalkohol und Chloroform, keine Komplexe mit Tetraäthoxysilan.

Der Austausch der einen Äthoxygruppe im Tetraäthoxysilan gegen die Methylgruppe erhöht die Neigung der Verbindung zur Bildung einer Wasserstoffbrücke beträchtlich. So ergibt das Methyltriäthoxysilan nicht nur Assoziate mit CH_3OH , sondern auch mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, CH_3COOH und CHCl_3 .

Beim Übergang zu $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ werden die Abweichungen der Isothermen $n(\nu)$ von der Linearität noch viel größer.

In den binären Systemen mit Triäthoxysilan $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ werden mit den gleichen Komponenten noch größere Abweichungen der Isothermen $n(\nu)$ beobachtet, wie im Falle des Tetraäthoxysilans. Dagegen reagiert das Dimethyldiisopropoxysilan $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$, bei dem die Sauerstoffatome infolge sterischer Hinderung weniger zugänglich sind als beim Dimethyldiäthoxysilan, zwar mit den gleichen Komponenten wie das $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, jedoch in einem viel geringeren Maße.

Alle erhaltenen Werte sprechen dafür, daß das Sauerstoffatom in den Alkoxysilanen Elektronen-donator-Eigenschaften besitzt und eine Wasserstoffbrücke mit solchen Verbindungen bildet, die beweglichen Wasserstoff enthalten.

Sie entsprechen in vollem Umfange den spektroskopischen Daten⁶⁾.

Die Wirkung von $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ und CH_3COOH in den Systemen mit Alkoxysilanen als Protonen- und nicht als Elektronen-donatoren (LEWIS-Basen bezüglich des Siliciumatoms) wird dadurch bestätigt, daß sich auch das Chloroform entsprechend verhält. Dagegen bildet der Tetrachlorkohlenstoff, der kein bewegliches Wasserstoffatom besitzt, mit den Äthoxysilanen praktisch ideale Systeme. Außerdem wird die Wechselwirkung der Äthoxysilane mit Aceton und Dioxan, die stärker ausgeprägte Elektronen-donator-Eigenschaften aufweisen als die Alkohole und Carbonsäuren, an den Isothermen der Brechungsindices schwächer sichtbar.

Die Elektronen-donator-Eigenschaften des Sauerstoffatoms in den Äthoxysilanen äußern sich auch in der Fähigkeit zu schwacher Wechselwirkung mit solchen Elektronen-akzeptoren wie Trimethylborat. Auch hier fällt die Neigung zur Komplexbildung mit Vergrößerung der Zahl n ab, obwohl sich hierbei die Anzahl der Elektronen-donator-Zentren (der O-Atome) erhöht.

Das Vorhandensein freier 3d-Bahnen beim Siliciumatom bedingt dessen Elektronen-akzeptor-Eigenschaften, d. h. die Fähigkeit zur Bildung von Molekül-Komplexen mit Basen. Sie wird mit Erhöhung der Art und Zahl elektronegativer Substituenten am Siliciumatom (im Maximum beim SiF_4) größer.

Bei der Untersuchung der Elektronen-akzeptor-Eigenschaften des Siliciumatoms der Alkoxysilane fällt vor allem auf, daß alle Äthoxysilane mit

⁶⁾ R. WEST, L. S. WHATLEY u. K. G. LAKE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 761 (1961).

den stärksten, untersuchten Elektronen-donatoren, z. B. mit Diäthylamin und Triäthylamin⁷⁾, keine Verbindungen ergeben.

Solche bilden nur Dimethyldiäthoxysilan und Trimethyläthoxysilan, die die zugänglichsten Siliciumatome besitzen, mit n-Butylamin, Dioxan und Essigsäureanhydrid.

Die Abweichungen von der Linearität bei den Isothermen für die Brechungsexponenten werden mit Acetonitril, Nitromethan und Dimethylformamid beim Übergang von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ ebenfalls größer. Das bedeutet, daß bei der Wechselwirkung zwischen den Elektronen-donatoren und $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ die räumlichen Hinderungen entscheidend sind, da die Aufnahmefähigkeit des zentralen Siliciumatoms für Elektronen mit Vergrößerung von n abfällt.

Besonders interessant ist, daß die mit wachsender Zahl der Äthoxygruppen n ansteigende Wechselwirkung bei den Äthoxysilanen und polaren ($\mu > 1,5$ D) Derivaten des Benzols ($\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$; X = Cl, Br, CH_3CO , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NO_2 , CN) zum Ausdruck kommt.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen bestätigen, daß in allen Fällen Molekül-Verbindungen der Zusammensetzung 1 : 1 bzw. 1 : 2 vorliegen. Das erscheint zunächst unerwartet, da die Elektronen-donator-Eigenschaften derartiger Benzol-Derivate viel schwächer ausgeprägt sind, als bei entsprechenden aliphatischen Verbindungen ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, CH_3COCH_3 , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, CH_3NO_2 , CH_3CN).

Es wird angenommen, daß im vorliegenden Fall die Bildung von Molekül-Verbindungen unter Donator-Akzeptor-Bindung eintritt, bei denen die aromatische Verbindung als Elektronen-akzeptor wirkt. Die Elektronen-donator-Wirkung rührt vom Sauerstoffatom der Äthoxygruppe her. Die Struktur derartiger Verbindungen läßt sich offensichtlich durch folgendes Schema darstellen:

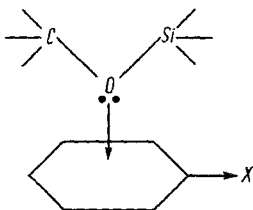
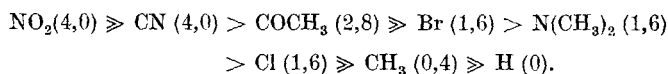


Abb. 2. Nucleophiler Angriff des Siloxan-sauerstoffs am aromatischen Kern von monosubstituiertem Benzol

Die Neigung zur Bildung solcher Verbindungen läßt im allgemeinen mit Verringerung des Dipolmoments des $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ nach, wobei in bezug auf X folgende Reihenfolge besteht (in den Klammern ist das Dipolmoment angegeben in D):

⁷⁾ Demgegenüber bilden entsprechend gebaute Phenoxyasilane mit Diäthyl- und Triäthylamin Verbindungen. Das spricht dafür, daß bei diesen der elektrophile Charakter des zentralen Siliciumatoms größer als bei den Alkoxyasilanen ist, was sich durch den Abzug des freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms in der Aroxygruppe durch den Aromatenkern erklären läßt.



Wahrscheinlich ist das gekoppelt mit verringerter Fähigkeit des Substituenten X, die π -Elektronen des aromatischen Kerns abzuziehen und dadurch seine Elektronen-akzeptor-Eigenschaft zu erhöhen.

Praktisch reagiert das Benzol, in dessen Molekel die π -Elektronenwolke durch den Einfluß von Liganden nicht verzerrt ist, nicht mit den Alkoxysilanen. Das läßt sich offensichtlich auch für das Toluol annehmen, bei dem die Methylgruppe die Elektronendichte des Aromatenkernes erhöht.

Eine Ausnahme bildet Anilin ($\mu = 1,5 \text{ D}$), das mit den Äthoxysilanen stärker als die untersuchten Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (mit Ausnahme von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) reagiert. Es wäre denkbar, daß diese Abweichung damit zusammenhängt, daß das Anilin gleichzeitig auch als Protonen-donator wirken kann und mit dem Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrücke bildet. Eine recht überzeugende Bestätigung für diese Annahme ist die Tatsache, daß die Abweichungen von der Linearität beim Dimethylanilin trotz annähernd gleichem Dipolmoment, jedoch ohne bewegliches Wasserstoffatom, bedeutend geringer sind und durch folgende allgemeine Abhängigkeit $\Delta n(\nu)$ von μ dargestellt werden könnten. Interessant ist, daß in den binären Systemen des $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ mit Kohlenstoffanaloga der Äthoxysilane $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ die Abweichungen der Isothermen $n(\nu)$ von der Linearität bedeutend geringer sind. Allerdings wird auch hier beim Anilin die höchste Abweichung beobachtet.

Die Phenoxyasilane bilden in keinem der untersuchten Fälle Molekül-Verbindungen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, was sich wiederum durch den Abzug des freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms durch den Aromatenkern erklären läßt.

Alle Ergebnisse gestatten den Schluß, daß das am Siliciumatom der Alkoxygruppe befindliche Sauerstoffatom trotz Bestehens der $p_\pi - d_\pi$ -Wechselwirkung der miteinander verbundenen Si—O-Atome Elektronendonator-Eigenschaften besitzt. Das wird auch dadurch bestätigt, daß Lösungen von Jod in Alkoxysilanen braun sind. Die Vergleichsdaten der physikalisch-chemischen Untersuchungen der Gemische von $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ und $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ ($n = 1,2$) mit den Elektronen-akzeptor-Komponenten zeigen, daß die -donator-Eigenschaften bei diesen offensichtlich schwach ausgeprägt sind. Das ist der $p_\pi - d_\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Silicium- und dem Sauerstoffatom zuzuschreiben, wodurch die Si—O-weniger polar als die C—O-Bindung ist.

Es ist denkbar, daß die Elektronen-donator-Eigenschaften des Sauerstoffatoms in der Si—O—C-Gruppe auch durch das zweite freie Elektronen-paar bedingt sind, das mit dem Siliciumatom keine $p_\pi - d_\pi$ -Wechselwirkung eingeht.

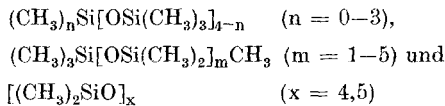
Das mit der Alkoxygruppe verbundene Siliciumatom besitzt Elektronen-akzeptor-Eigenschaften und ist zur Koordination mit den -donator-Molekeln fähig.

Diese Betrachtungen gestatten eine Erklärung der hohen Umsetzungsfähigkeit der Alkoxysilane sowohl gegenüber elektrophilen als auch nucleophilen Stoffen und sprechen dafür, daß beide Reaktionszentren der Siloxanbindung Si—O—(C) entweder einzeln oder gleichzeitig als Ort des ersten Angriffs dienen können³⁾.

In der Literatur wurde bereits auf das Fehlen bzw. auf die starke Abschwächung der Elektronen-donator-Eigenschaften des Sauerstoffatoms der Si—O—Si-Gruppe in den Siloxanen²⁾³⁾⁶⁾⁸⁾ hingewiesen.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen der binären Systeme der linearen, zyklischen und der verzweigten Methylsiloxane mit organischen Elektronen-akzeptoren bestätigen dies in vollem Umfang. Außerdem haben wir Hinweise erhalten, die auch auf das Fehlen stark ausgeprägter Elektronen-akzeptor-Eigenschaften der Siliciumatome der Siloxane hinweisen.

Bei fast allen untersuchten binären Systemen der linearen, verzweigten und zyklischen Methylsiloxane



mit Elektronen-donator- und -akzeptor-Komponenten (dieselben, die auch bei den Äthoxysilanen untersucht wurden) konnte keine Wechselwirkung beobachtet werden⁹⁾.

Darüber hinaus ist die Neigung der Methylsiloxane zur Wechselwirkung mit Elektronen-donatoren- und -akzeptoren so gering, daß sie oftmals miteinander keine homogenen Mischungen bilden, da sie sich nur schlecht gegenseitig lösen (s. Tabelle). So sind alle untersuchten Siloxane mit folgenden Elektronen-donatoren nicht mischbar: Acetonitril, Nitromethan, Dimethylformamid, Acetophenon, Anilin, Nitrobenzol, Benzonitril. Sie sind auch kein Lösungsmittel für Harnstoff (Tab. 1).

Die schwachen Protonen-donatoren (Essigsäure, Methylalkohol, Äthylalkohol) lösen sich nur in Hexamethyldisiloxan in jedem Verhältnis. Alle Siloxane, die zwei oder mehrere Si—O—(Si)-Bindungen enthalten, mischen

⁸⁾ M. HORÁK, V. BAZANT u. V. CHWALOVSKY, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **25**, 2822 (1960).

⁹⁾ Die geringen negativen Abweichungen der Isothermen $n(v)$ von der Linearität beim Oktamethylcyclotetrasiloxan mit *n*-Butylamin und Diäthylamin sowie die unbedeutenden positiven Abweichungen in den Systemen $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ und $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ mit Chlorbenzol sprechen nicht für eine Wechselwirkung der Komponenten, da die Isothermen für $\lg n$ sich als Gerade erwiesen.

Tabelle I

Mischbarkeit der Methylsiloxane (B) in flüssigen binären Gemischen A-B

(Volumenverhältnis 1:1) nach refraktometrischen Angaben (A - organische Komponente).

Die erste Zahl gibt den Gehalt an Komponente B (des Siloxans) in der oberen Schicht, die zweite in der unteren Schicht (in Vol.-%) an. Das Zeichen ∞ bezeichnet unbegrenzte Mischbarkeit

Komponente A (in Klammern das Dipolmoment der Verbindung angegeben)	Komponente B						
	$(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_8\text{Si}_3\text{O}_2$	$(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_4\text{O}_3$	$\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$	
CF_3COOH (2,3)	∞	∞	∞	∞	∞	∞	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{NO}_2)_3^*$ (1,3)	100/0	—	—	100/0	100/0	—	
CH_3COOH (0,8)	∞	90/15	73/16	79/16	88/9	80/15	
CH_3OH (1,7)	∞	42/46	30/92	28/98	37/92	33/89	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1,7)	∞	∞	∞	∞	17/97	∞	
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (1,7)	∞	∞	—	∞	∞	∞	
CHCl_3 (1,2)	∞	∞	∞	∞	∞	∞	
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (?)	∞	—	—	∞	∞	—	
CCl_4 (0)	∞	∞	∞	∞	∞	∞	
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (1,9)	∞	—	—	∞	∞	—	
C_6H_6 (0)	∞	∞	∞	∞	∞	∞	
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (0)	∞	∞	∞	∞	∞	∞	
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ (0,7)	∞	—	—	—	—	—	
$\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ (?)	∞	—	—	∞	∞	—	
CH_3COCH_3 (2,7)	∞	∞	∞	∞	∞	∞	
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (2,8)	100/5	100/38	∞	100/80	70/0	85/0	
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}$ (0,4)	∞	∞	∞	∞	4/75	∞	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (0,6)	∞	—	—	∞	∞	—	
CH_3CN (3,4)	95/15	11/96	7/96	7/95	8/96	8/94	
CH_3NO_2 (3,5)	100/0	100/0	100/0	92/0	92/2	85/0	
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (3,8)	95/8	—	99/1	97/3	98/5	2/92	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (1,6)	∞	—	∞	∞	∞	∞	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (1,5)	∞	—	∞	∞	∞	—	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Komponente A (in Klammern das Dipolmoment der Verbindung angegeben)	Komponente B					
	$(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_8\text{Si}_3\text{O}_2$	$(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_4\text{O}_3$	$\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$	$\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_4$	$\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_5$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (1,5)	∞	—	—	∞	∞	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ (2,8)	82/22	83/17	92/8	88/10	82/12	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (4,0)	80/32	—	—	87/19	82/29	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (4,0)	90/15	100/0	92/9	92/8	91/12	93/6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (1,5)	96/4	96/2	72/2	96/2	96/2	96/2
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (1,4)	∞	∞	∞	∞	∞	∞
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (0,8)	∞	∞	∞	∞	∞	∞
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (1,1)	∞	∞	∞	∞	∞	∞
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2^*$ (4,6)	100/1	—	—	—	—	—

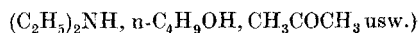
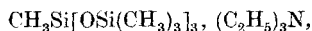
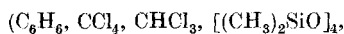
*) Die feste Komponente wurde im Überschuß genommen.

sich damit nicht. Somit kann man das Hexamethyldisiloxan im Vergleich zu den übrigen Siloxanen als wirksamsten Elektronen-donator ansehen.

Die Verringerung dieser Eigenschaften beim Übergang vom Hexamethyldisiloxan zu den höheren Polymethylsiloxanen ist dem induktiven Effekt der stark elektronegativen Sauerstoffatome zuzuschreiben.

Die Siloxane der Reihe $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_n$ sind schlechtere Löser als die der Reihe $(\text{CH}_3)_n\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{4-n}$, da sie mit Dioxan und Äthylalkohol nicht mischbar sind¹⁰⁾.

Die flüssigen Methylsiloxane lösen sich unbegrenzt in der Regel nur in Verbindungen mit niedrigen Dipolmomenten ($\mu < 3$) mit schwach ausgeprägten zwischenmolekularen Dipolkräften.



Außerdem mischen sie sich auch gegenseitig mit verhältnismäßig

¹⁰⁾ Die sehr schlechten Löseeigenschaften des Oktamethylcyclotetrasiloxans muß seine Anwendbarkeit als Lösungsmittel zur Bestimmung von Molekulargewichten für Substanzen mit stark ausgeprägter zwischenmolekularer Wechselwirkung erheblich einschränken¹¹⁾¹²⁾.

¹¹⁾ H. REUTHER u. E. ROSENBAUM, Chem. Techn. 8, 359 (1956).

¹²⁾ G. FERREOL u. A. SAILLARD, Bull. Soc. chim. France, 848 (1961).

starken Säuren, wie CF_3COOH . Pikrinsäure ist jedoch in Organosiloxanen nicht löslich.

In seltenen Fällen gestatteten physikalisch-chemische Untersuchungen die Feststellung einer schwachen Wechselwirkung zwischen Hexamethyldisiloxan und Methanol, Dimethylanilin, Chlor- und Brombenzol. Im ersten Fall ist dies der Bildung einer schwachen Wasserstoffbrücke zuzuschreiben, die sich auch spektroskopisch finden läßt. Im zweiten Fall ähnelt die zwischenmolekulare Wechselwirkung offenbar derjenigen der Alkoxysilane. Diese Frage bedarf allerdings noch genauerer Untersuchung.

Die erhaltenen Werte sprechen dafür, daß Methylsiloxane in Lösung mit organischen Elektronen-donatoren oder -akzeptoren nicht merklich reagieren. Das zeigt, daß die $\text{Si}-\text{O}-(\text{Si})$ -Bindung praktisch keine Donator-akzeptor-Eigenschaften besitzt.

Diese Vorstellungen über die Natur der Siloxanbindung entsprechen vollkommen denen, die der eine von uns bereits 1958 entwickelte²⁾³⁾. Danach besitzt das Sauerstoffatom in den Siloxanen nicht die übliche Elektronenkonfiguration, wie z. B. das im Wasser und in den Estern, in denen hybridisierte sp^3 -Bahnen ausgenutzt werden. Es ist mit den benachbarten Siliciumatomen nicht nur durch die zwei σ -Bindungen verbunden. Im $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -System liegen zusätzlich $\text{p}_\pi - \text{d}_\pi$ -Bindungen des Donator-Akzeptor-Typs infolge der beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffes und der freien 3d-Bahnen der Siliciumatome vor. Sehr wahrscheinlich sind diese Bahnen nicht an den einzelnen $\text{Si}-\text{O}$ -Bindungen lokalisiert. Sie bilden zwei gemeinsame π -Bahnen, die zwischen den beiden Siliciumatomen und dem Sauerstoffatom delokalisiert sind. Die Hybridisierung der σ -Bindungen liegt zwischen sp^2 und sp . Das führt zum Verlust der Elektronen-donator-Eigenschaften des Sauerstoffatoms (durch Benutzung der beiden freien Elektronenpaare) sowie zu einer beträchtlichen Abschwächung der -akzeptor-Eigenschaften der beiden Siliciumatome (infolge Auffüllung der freien 3d-Bahnen).

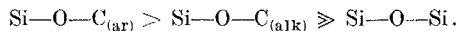
Das fast völlige Fehlen der Donator-akzeptor-Eigenschaften der Siloxanbindung ist auch praktisch interessant, da sich dadurch die hydrophoben¹³⁾ und antiadhäsiven Eigenschaften der Polymethylsiloxane erklären lassen¹⁴⁾.

Die von uns erzielten Versuchsergebnisse lassen vermuten, daß die Elektronen-donator-Fähigkeit des Sauerstoffatoms in der Reihenfolge $\text{C}-\text{O}-\text{C} > \text{C}-\text{O}-\text{Si} > \text{C}_{(\text{ar})}-\text{O}-\text{Si} \gg \text{Si}-\text{O}-\text{Si} > (\text{O})-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ fällt, was den spektroskopischen Beobachtungen entspricht⁵⁾⁶⁾.

¹³⁾ Die wasserabweisenden Eigenschaften der Polyorganosiloxane wurden bisher nur durch die mit dem Siliciumatom verbundenen, hydrophoben organischen Radikale erklärt¹⁴⁾.

¹⁴⁾ M. G. WORONKOW u. N. V. SOROCHOV, Wasserabweisende Überzüge im Bauwesen, Verlag der Akademie der Wissenschaften der Lettischen SSR, Riga 1962.

Gleichzeitig verringert sich die Elektronen-akzeptor-Eigenschaft des Siliciumatoms in der Reihenfolge:



Die ungewöhnlich leichte heterolytische Spaltung der Siloxane ist so zu erklären, daß sie in Anwesenheit der stärksten elektrophilen und nucleophilen Reagenzien (starke Basen, Proton- und aprotische Säuren) katalytisch ablaufen. Diese bzw. ihre Solvate sind viel stärkere Elektronen-akzeptoren als das Silicium bzw. Elektronen-donatoren als der Siloxansauerstoff. Daher koordinieren sie sich mit einem, wahrscheinlich jedoch mit beiden Reaktionszentren der Siloxanbindung, wodurch die π -Molekülbahn zwischen dem Si- und dem O-Atom gestört wird.

Dank der dadurch bedingten Elektronen-Verschiebung wird die Si—O-Bindung durch Verringerung ihrer Ordnung und Erhöhung der Polarität abgeschwächt (d. h. der nucleophile des O-Atoms und der elektrophile Charakter des Si-Atoms erhöhen sich), wodurch ihre heterolytische Abspaltung erleichtert wird. Diese verläuft offensichtlich zwischenzeitlich über die Bildung zyklischer aktiver Komplexe, aus der Siloxan- und der durch das Reagens solvatisierten Molekel des Katalysators²⁾. Experimentelle Daten werden in einer Reihe besonders dieser Frage gewidmeter Aufsätze veröffentlicht werden.

Übersetzt von E. HASSENRÜCK, Leipzig N 21, Straße der DSF 29, und J. A. KÖHLER, Leipzig C 1, Balzacstr. 17.

Riga (UdSSR), Institut für organische Synthese der Lettischen SSR.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1963.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 221/63