

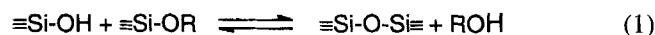
Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. VII [1]**Zur Reaktion von Silanolen mit Alkoxysilanen****H. Spitzner, S. Wandschneider, D. Lange und H. Kelling**

Rostock, Fachbereich Chemie der Universität

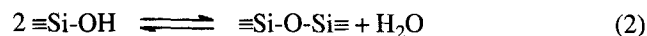
Eingegangen am 5. Dezember 1995

**On the Condensation Behaviour of Silanols. VII.
On the Reaction of Silanols with Alkoxysilanes**

Im Rahmen von systematischen Untersuchungen über Grundreaktionen technischer Silicon-Synthesen war das Anliegen unserer Arbeit die Gewinnung kinetischer Daten zum Ablauf der Kondensation von Silanolen und Alkoxysilanen (1) unter Abspaltung von Alkohol (1).



Im Gegensatz zu der auch von uns bereits intensiver untersuchten Eigenkondensation (2) der Silanole [1-3]



liegen für (1) bisher wenig Daten vor [4–8].

Um die Vergleichbarkeit mit vorangegangenen Untersuchungen zu gewährleisten, wurden Modellsilanole vom Typ RMe_2SiOH mit analogem Substituentenmuster wie für die vorangegangenen Untersuchungen zur Eigenkondensation gewählt. Als Alkoxysilan wurde durchgehend das ebenfalls monofunktionelle Methoxytrimethylsilan benutzt. Für vergleichende Untersuchungen wurden Ethoxytrimethylsilan, Dimethoxydimethyl-, Trimethoxymethyl- und Tetramethoxysilan gewählt. Um eine möglichst einheitliche Reaktion zu erhalten, wurde das Alkoxysilan gleichzeitig auch als Lösungsmittel eingesetzt. Durch den großen Alkoxysilan-Überschuß sollten sowohl die Eigenkondensation als auch die Alkoholyse der Silanole zurückgedrängt werden. Wie bereits in vorangegangenen Arbeiten nachgewiesen werden konnte [9], sind die benutzten Silanole trotz ihrer in flüssiger Phase hohen Kondensationsneigung direkt gaschromatographisch bestimmbar.

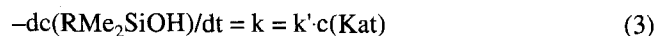
In dem gewählten System ist sowohl die basen- als auch die säurekatalysierte Reaktion verfolgbar, wobei allerdings die basenkatalysierte Reaktion wesentlich einheitlicher verläuft und daher vorzugsweise untersucht wurde.

Die basenkatalysierte Reaktion

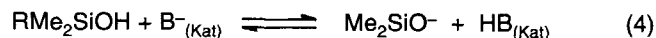
Übereinstimmend mit Ergebnissen von *Chu et al.* [7] wird auch die Umsetzung der von uns gewählten Silanole mit Alkoxy-

silan nur durch starke Basen katalysiert, die Silanolat als reaktive Komponente freisetzen können. Eine gut verfolgbare Reaktion wurde mit dem in Trimethylmethoxysilan noch hinreichend löslichen *K-tert.*-butylat erhalten. Es ergab sich eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich Silanol und erster Ordnung bezüglich Katalysator. Außer beim Chlormethyl-dimethylsilanol trat in dem benutzten System keine Eigenkondensation der Silanole auf, und erst bei Umsetzungen über 80% konnten geringe Mengen der entsprechenden Alkoxysilane XMe_2SiOMe nachgewiesen werden, die wahrscheinlich durch Silanol-Alkoholyse gebildet wurden.

Die dem Geschwindigkeitsgesetz (3) entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k' sind in Tab. 1 aufgeführt.

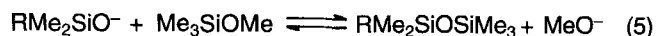


Am Beispiel des Benzyldimethylsilanols konnte bestätigt werden, daß mit dem entsprechenden *K*-Silanolat statt *K-tert.*-butylat als Katalysator übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden, d.h. die katalytisch wirksame Komponente ist das entweder direkt zugesetzte oder sich in dem vorgelagerten Gleichgewicht (4) bildende Silanolat.



Das Gleichgewicht (4) stellt sich sehr schnell ein und liegt bei hinreichend starken Katalysatorbasen $\text{B}^-_{(\text{Kat})}$ weit auf der rechten Seite, so daß bei der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (5) bis zu hohen Umsätzen eine quasi konstante Silanolat-Konzentration vorliegt, die sich entsprechend (4) wegen der genügend hohen Basizität des MeO^- ständig regeneriert.

Das Silanol selbst ist somit nicht direkt an der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (5) beteiligt.



Mit zunehmendem Elektronenzug der Substituenten R ergibt sich eine nur geringfügige Erniedrigung der Reaktionsge-

schwindigkeit. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind dabei mit induktiven Substituentenkonstanten nicht befriedigend korrelierbar. Diese Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von R steht im Gegensatz zu den durch elektronenziehenden Substituenten stark erhöhten Geschwindigkeiten der Eigenkondensation der Silanole [2]. Der Befund bestätigt die schon in [2] getroffene Aussage, daß die hohe Nucleophilie des Silanolat-Ions durch Substituenten R nur noch unwesentlich beeinflußt wird, während die Elektrophilie des bei der Eigenkondensation als Reaktionspartner fungierenden Silanols durch die Substituenten erheblich verändert wird.

In dem für die alkoholabspaltende Kondensation benutzten aprotischen und relativ unpolaren Medium, Methoxytrimethylsilan, wird die Reaktivität der Silanolat-Komponente wesentlich stärker durch das Assoziations- bzw. Ionenpaar-Bildungsverhalten als durch die Substituenten R bestimmt. Übereinstimmend mit Ergebnissen zur sehr ausführlich untersuchten anionischen Polymerisation von Siloxanen (zusammenfassend referiert in [10, 11]) ergeben sich schon beim Einsatz von Na- statt K-Silanolat als Katalysator erhebliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit (s. Tab.1).

Ein auf die Katalysatormenge bezogener unterstöchiometrischer Zusatz von 18-Krone-6 (0,001 mol/l) ergab dagegen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa zwei Größenordnungen, so daß wegen der sehr schnellen Reaktion eine quantitative Verfolgung kaum noch möglich war.

Keine Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit ergaben sich bei Zusatz von auf die Katalysatorkonzentration bezogenen überstöchiometrischen Mengen von Cyclosiloxanen (D₇ bis D₁₀), deren schwach komplexierender Charakter gegenüber K⁺ [11, 12] hier offenbar nicht ausreicht, um die Ionenpaarkomplexe aufzuspalten.

Zum Vergleich mit den ebenfalls in Tab. 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten k_e der basenkatalysierten Eigenkondensation (2) der Silanole [2] wurden die ermittelten k' -Werte durch die konstante Methoxytrimethylsilan-Konzentration dividiert, um mit den so berechneten k'' -Werten einer formal gleichen Reaktionsordnung zu entsprechen. Der Vergleich von k'' und k_e zeigt, daß bei elektronenziehenden Substituenten R die Eigenkondensation und bei weniger elektronegativen Substituenten die alkoholabspaltende Reaktion schneller abläuft. Tatsächlich wurde beim Chlormethyldimethylsilanol trotz des großen Methoxysilan-Überschusses ein erheblicher Anteil an Eigenkondensation beobachtet.

Ebenfalls in Tab. 1 sind die aus Messungen der Geschwindigkeitskonstanten bei mindestens vier verschiedenen Temperaturen im Bereich von 5 bis 35°C ermittelten Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger aufgeführt. Die negativen Entropiewerte entsprechen dem assoziativen Mechanismus des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes (5).

Es wurde weiterhin die Umsetzung von Phenyltrimethylsilanol mit Ethoxytrimethylsilan sowie mit den multifunktionalen Methoxy-methylsilanen $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OMe})_n$ ($n=2-4$) unter analogen Meßbedingungen wie für die Umsetzung mit Me_3SiOMe verfolgt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 aufgeführt. Für Ethoxytrimethylsilan ergibt sich eine wesentlich langsamere Reaktion. Dagegen erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beim Übergang zu den höher methoxylierten Verbindungen. Der Geschwindigkeitsanstieg ist beim Übergang von der Mono- zur Dimethoxy-Verbindung weitaus am größten, während die Einführung einer dritten bzw. vierten Methoxy-Gruppe nur noch eine geringere weitere Beschleunigung bewirkt.

Tab. 1 Geschwindigkeitskonstanten k' und k'' ($k''=k'/c(\text{Me}_3\text{SiOMe})$), Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger der basenkatalysierten alkoholabspaltenden Kondensation von RMe_2SiOH mit Me_3SiOMe und Geschwindigkeitskonstanten k_e' der Eigenkondensation von RMe_2SiOH [2]; $c_0(\text{Silanol}) = 0,2 \text{ M}$; $c(\text{Katalysator}) = 0,01 \text{ M}$, bei 25°C

R	$10^3 \cdot k'$ (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$10^4 \cdot k''$ (1 mol ⁻¹ s ⁻¹)	$10^4 \cdot k_e'$ (1 mol ⁻¹ s ⁻¹)
CH ₃ -	2,72 ± 0,17	52,5	-118,3	3,85	1,20
C ₂ H ₅ -	1,14 ± 0,06	46,6	-145,0	1,62	1,00
n-C ₃ H ₇ -	1,29 ± 0,04	52,2	-125,0		
ClCH ₂ -	1,90 ± 0,25	50,8	-126,6	2,68	178,0
C ₆ H ₅ CH ₂ -	1,98 ± 0,17	51,5	-124,0	2,81	3,70
a)	1,80 ± 0,07				
b)	0,19 ± 0,02				
c)	≥ 10				
d)	1,7				
C ₆ H ₅ -	1,75 ± 0,31	58,6	-103,2	2,48	4,3
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	1,44 ± 0,25	49,4	-135,5	2,03	84,0
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	2,12 ± 0,04	48,8	-132,0	3,10	
p-Cl-C ₆ H ₄ -	1,49 ± 0,19	59,9	-98,6	2,10	51,0

a) Mit $\text{RMe}_2\text{SiO}^- \text{K}^+$ statt K-*tert.*butylat als Katalysator

b) Mit $\text{RMe}_2\text{SiO}^- \text{Na}^+$ als Katalysator

c) Wie a), aber mit 0,001 mol/l 18-Krone-6

d) Wie a), aber mit Zusatz von 0,1 mol/l Hexadecamethylcyclooctasiloxan (D₈)

Tab. 2 Geschwindigkeitskonstanten k' der basisch katalysierten alkoholabspaltenden Kondensation von PhMe_2SiOH mit verschiedenen Alkoxysilanen; $c_0(\text{PhMe}_2\text{SiOH}) = 0,2 \text{ M}$; $c_0(\text{Kat.}) = 0,01 \text{ M}$, bei 25°C

Alkoxysilan	Me_3SiOMe	Me_3SiOEt	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$	$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$	$\text{Si}(\text{OMe})_4$
$k' (\text{s}^{-1})$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	0,35	$\approx 4,0^a$	$\approx 8,0^a$

^{a)} Wegen der schnellen Reaktion größere Meßfehler (ca. 30%) möglich

Die sauer katalysierte Reaktion

In dem benutzten System mit Alkoxysilan als Reagenz und Lösungsmittel erwies sich H_2SO_4 als hinreichend lösliche und sehr aktive Katalysatorsäure, die bei geringen Konzentrationen (10^{-4} M) eine gut verfolgbare Reaktion bewirkt, wobei allerdings bereits bei Umsätzen ab 30% neben dem Kondensationsprodukt auch das entsprechende Organodimethylmethoxysilan als Produkt der Silanol-Alkoholyse auftritt. Aus der Verfolgung der Anfangsphase der Reaktion wurden zunächst nur für drei Modellsilanole die in Tab. 3 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten k_s ermittelt, die einer Reaktion erster Ordnung bezüglich Silanol und Katalysator entsprechen.

Tab. 3 Geschwindigkeitskonstanten k_s der sauer katalysierten Kondensation von RMe_2SiOH mit Me_3SiOMe . $c_0(\text{Silanol}) = 0,2 \text{ M}$; $c(\text{Kat}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, bei 25°C

R	CH_3-	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4-$
$k_s' (1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$7,22 \pm 1,4$	$1,11 \pm 0,03$	$3,30 \pm 0,10$

Zunehmender Elektronenzug von R bewirkt eine deutlich langsamere Reaktion, bedingt durch die geringere Nucleophilie des am protonierten Methoxysilan angreifenden Silanols. Die Geschwindigkeit der alkoholabspaltenden Kondensation ist hier deutlich höher als die der Eigenkondensation (vgl. [3]).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Modellsilanole wurden nach der von uns bereits mehrfach beschriebenen Methode der Hydrolyse der entsprechenden Chlorsilane hergestellt [13]. Die Ausbeute beträgt 85–95%. Die gaschromatographisch ermittelte Reinheit liegt bei 95 bis 99%. Als Verunreinigung treten nur die entsprechenden Disiloxane auf, die bei den kinetischen Untersuchungen entsprechend berücksichtigt wurden.

Wegen der starken Kondensationsneigung wurden von den isolierten Silanolen sofort 1 M Stammlösungen in Methoxytrimethylsilan hergestellt, die bei Temperaturen um 0°C über mehrere Wochen unverändert haltbar sind.

Die für die gaschromatographische Identifizierung der erwarteten Reaktionsprodukte als Vergleichsubstanzen benötigten 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-diorganodisiloxane und 1,1,3,3,3-

Pentamethyl-1-organodisiloxane wurden nach bekannten Methoden durch Hydrolyse der entsprechenden Organodimethylchlorsilane bzw. deren Umsetzung mit Chlortrimethylsilan in einer gaschromatographisch ermittelten Reinheit von 98% hergestellt.

Die verwendeten Methoxymethylsilane sowie das als Katalysator eingesetzte *K-tert*-butylat wurden käuflich erworben. Ethoxytrimethylsilan wurde durch Alkoholyse von Hexamethyldisilazan hergestellt.

Für die kinetischen Untersuchungen wurden entsprechende Volumina temperierter Stammlösungen des Silanols (1 M) und des als innerer Standard benutzten Undecans (1,0 M) in Alkoxysilan vereinigt und mit ebenfalls temperiertem Alkoxysilan soweit aufgefüllt, daß nach Zugabe des Katalysators aus einer Stammlösung (0,1 M *K-tert*-butylat bzw. 0,01 M H_2SO_4 in Alkoxysilan) zum Start der Reaktion 3 ml eines Reaktionsgemisches mit den in Tab. 1–3 angegebenen Anfangskonzentrationen an Silanol und Katalysator sowie einem 0,1 M Gehalt an Undecan vorlagen. Für die Messungen zur Bestätigung der angegebenen Reaktionsordnungen bezüglich Silanol und Katalysator wurden die Anfangskonzentrationen für Silanol von 0,05–0,4 M, für *K-tert*-Butylat von 0,006–0,03 M und von H_2SO_4 von $0,5\text{--}5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ variiert.

Aus dem temperierten Reaktionsgemisch wurden zu den jeweiligen Meßzeiten (je nach Silanol in Abständen von 5–15 min) 10–15 Proben von jeweils 3 μl entnommen und gaschromatographisch auf ihren Gehalt an Silanol und Siloxan untersucht.

Die Konzentrationsabnahme der Silanole, korrigiert um den Anteil der Silanolatbildung, und die Konzentration der gebildeten Siloxane entsprechen einander bis über 80% Umsatz bei der basenkatalysierten und etwa 30% Umsatz bei der sauer katalysierten Reaktion. Wegen des geringeren Meßfehlers bei der Siloxanbestimmung wurden die Geschwindigkeitskonstanten aus den gemessenen Siloxankonzentrationen wie folgt ermittelt:

– für die basenkatalysierte Reaktion nach

$$c(\text{Siloxan}) = k \cdot t \quad \text{und} \quad k' = k/c(\text{Kat})$$

– für die säurekatalysierte Reaktion nach

$$\ln c(\text{Siloxan}) = k_s \cdot t \quad \text{und} \quad k'_s = k_s/c(\text{Kat}).$$

Die aufgeführten kinetischen Daten sind Mittelwerte aus jeweils 3 bis 4 Ansätzen.

Es wurde mit einem Gaschromatographen vom Typ HRGC-5330 Mega Series der Fa. Carlo Erba Instruments und mit einem Data-Jet-Integrator von Spectra Physics gearbeitet.

Die Untersuchungen zur basenkatalysierten Reaktion erfolgten mit einer gepackten Glassäule (2m, 5% OV-1), die Untersuchungen zur sauer katalysierten Reaktion mit einer Kapillarsäule (15m, DB 5) mit jeweils Stickstoffpülung und

FID. Es wurde mit substanzspezifischen Temperaturprogrammen mit Starttemperaturen zwischen 80 und 200 °C, Endtemperaturen zwischen 160 und 285 °C und Aufheizraten von 10–20 °C/min gearbeitet.

Weitere experimentelle Details sind in [14] aufgeführt.

Literatur

- [1] W. Sarich, A. Surkus, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **581** (1990) 199
- [2] S. Bilda, G. Röhr, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **564** (1988) 155
- [3] S. Bilda, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **550** (1987) 186
- [4] W. T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 3408
- [5] G. C. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 31
- [6] F. Brunet, B. Cabone, M. Dubois, B. Perly, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 945
- [7] H. K. Chu, R. P. Cross, D. J. Crossan, *J. Organomet. Chem.* **425** (1992) 9
- [8] K. Kazimierski, J. Chojnowski, J. McVieh, *Eur. Polym. J.* **30** (1994) 515
- [9] W. Rutz, D. Lange, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **528** (1985) 98
- [10] T.C. Kendrick, B. Parbhoo, J.W. White, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai, Z. Rapoport (Hrsg.), J. Wiley & Sons/Interscience, New York 1989, S. 1289
- [11] J. Chojnowski, in: *Siloxane Polymers*, S.J. Clarson, J.A. Semlyen (Hrsg.), PTRPrentice Hall, Englewood Cliff, N.J. 1993, S. 1
- [12] M.R. Churchill, C.H. Lake, S.L. Chao, O.T. Beachley Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993** 1577
- [13] a) P. Voss, C. Meinicke, E. Popowski, G. Schott, H. Kelling, *J. Prakt. Chem.* **320** (1978) 34;
b) P. Voss, A. Elsner, E. Popowski, G. Schott, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **445** (1978) 219
- [14] H. Spitzner, Dissertation, Univ. Rostock 1992

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. H. Kelling
Fachbereich Chemie der
Universität Rostock,
Buchbinderstraße 9
D-18055 Rostock, Germany