

Arbeitsvorschriften und Meßwerte • Procedures and Data

Zur Reaktion von Silanolen mit Alkoholen

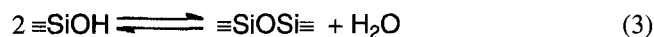
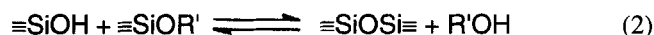
I. Kohlheim, D. Lange und H. Kelling

Rostock, Fachbereich Chemie der Universität

Eingegangen am 30. Januar 1996

On the Reaction of Silanols with Alcohols

Bei der Herstellung von Siliconharzen wie auch bei der für den Sol-Gel-Prozeß technisch relevanten Hydrolyse von Alkoxysilanen laufen sehr komplexe Reaktionen ab, deren Vielfalt im wesentlichen durch die Hin- und Rückreaktionen folgender miteinander gekoppelter Gleichgewichte zu charakterisieren ist:



Während zur primären Alkoxysilan-Hydrolyse (1) bereits umfangreiche kinetische Untersuchungen durchgeführt wurden [1–8] und wir uns mit eigenen Arbeiten bisher der Silanol-Eigenkondensation bzw. der Siloxanspaltung (3) sowie der alkoholabsplattendenden Kondensation [9–13] widmeten, liegen bisher für die Rückreaktion von (1), die Silanol-Alkoholyse, nur wenig Informationen vor [6, 14].

Anliegen unserer Untersuchungen war deshalb die Verfolgung dieser Reaktion an den gleichen, monofunktionellen Silanolen vom Typ RMe_2SiOH , die uns auch für die Kondensationsuntersuchungen [9, 10, 13] als Modellsubstanzen dienten. Als Alkoholkomponente wurde durchgehend Methanol eingesetzt sowie für die Umsetzung mit Phenyl dimethylsilanol auch Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol und *tert*-Butanol. Sowohl als Vergleichsubstanzen für die gaschromatographische Identifizierung der Reaktionsprodukte als auch für begleitende Untersuchungen zur Alkoxysilan-Hydrolyse wurden die Alkoxysilane $\text{RMe}_2\text{SiOR}'$ synthetisiert. Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen zur Eigenkondensation der Silanole wurden als Lösungsmittel Dioxan und als saurer Katalysator HCl eingesetzt. Stärkere Katalysatorsäuren (HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) ergaben schon bei Konzentrationen um $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ eine so schnelle Reaktion, daß eine gaschromatographische Verfolgung des Ablaufes nicht mehr möglich war.

Die in Dioxan/Alkohol relativ geringe Säurestärke der HCl ändert sich bereits erheblich mit kleinen Konzentrationsänderungen des im Gemisch vorhandenen Wassers. Um diese Änderungen durch die bei der Reaktion (1) entstehende Wassermenge besonders in der Anfangsphase der Reaktion gering zu halten, wurde Wasser in einer kleinen definierten Anfangskonzentration eingesetzt (0,08 M). Als basischen Katalysator wählten wir *K-tert*-butylat.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten und der kinetischen Daten wurden die Konzentrationen an Silanol und gebildetem Alkoxysilan gaschromatographisch bestimmt.

Gleichgewichtskonstanten

Die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion ergibt nach Reaktionszeiten in der Größenordnung von einer Std. die Einstellung quasi konstanter Konzentrationen an Silanol und Alkoxysilan, unabhängig davon, ob in saurem oder basischem Medium gearbeitet oder ob die Reaktion von Silanol oder Alkoxysilan ausgehend gestartet wurde. Erst nach längeren Reaktionszeiten verringern sich die Silanol- und Alkoxysilan-Konzentrationen zugunsten der Bildung der entsprechenden Disiloxane im Ergebnis der wesentlich langsameren Reaktionen (2) und (3). Eine Ausnahme hierfür ist die Umsetzung von Dimethylphenylsilanol mit *tert*-Butanol, bei der die Alkoholyse so langsam abläuft, daß die in diesem Fall vergleichbar schnelle Eigenkondensation nicht zu vernachlässigen ist. Damit lassen sich, mit Ausnahme der genannten Reaktion mit *tert*-Butanol, aus den quasi Gleichgewichtskonzentrationen an Silanol und Alkoxysilan nach der ersten Reaktionsphase und den bekannten Konzentrationen an Alkohol und Wasser die in Tab.1 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten K entsprechend (4) ermitteln.

$$K = \frac{c(\text{RMe}_2\text{SiOR}') \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{RMe}_2\text{SiOH}) \cdot c(\text{R}'\text{OH})} \quad (4)$$

Die K -Werte stimmen in der Größenordnung überein mit den von Kazimierski et al. [14] für die Reaktion von Pentamethylidisiloxanol angegebenen. Die Größe der K -Werte zeigt,

Tab. 1 Gleichgewichtskonstanten (K) der Reaktion von Silanolen des Typs RMe_2SiOH mit Alkoholen $\text{R}'\text{OH}$ sowie Geschwindigkeitskonstanten der sauer (k_a) und der basisch (k_b) katalysierten Reaktion, verglichen mit Geschwindigkeitskonstanten (k_{Hyd}) der sauer katalysierten Alkoxy-silan-Hydrolyse, gemessen bei 25 °C

R	R'	K	k_a^a	k_{Hyd}^a	k_b^a	σ^*_R
Pr	Me	0,130	29,0	84,6		-0,115
Et	Me	0,125	28,7	78,3		-0,10
Me	Me	0,110	28,5	75,3		0,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$	Me	0,110	7,46	48,2	0,002	0,215
ClCH_2	Me	0,076	1,85			1,05
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	Me	0,260	11,0	50,3	0,038	0,48
C_6H_5	Me	0,130	6,18	48,6	0,058	0,60
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	Me	0,062	3,38		0,088	0,87
C_6H_5	Et	0,099	4,48	21,5		
C_6H_5	Pr	0,144	3,99	6,65		
C_6H_5	<i>i</i> -Pr	0,154	2,45	10,3		
C_6H_5	Bu	0,164	3,60	15,9		
C_6H_5	<i>i</i> -Bu	0,104	3,04	1,15		
C_6H_5	<i>t</i> -Bu	$\approx 0,01^b$		0,71		

a) $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

b) Wegen der vergleichbar schnellen Eigenkondensation nur grob geschätzter Wert

daß besonders bei Alkoholüberschuß die Silanol-Alkoholyse als Rückreaktion der Alkoxy-silan-Hydrolyse nicht zu vernachlässigen ist.

Die Unterschiede der K -Werte in Abhängigkeit von den Substituenten R am Si und R' im Alkohol sind insgesamt nur gering und werden offensichtlich durch miteinander konkurrierende elektronische und sterische Effekte bestimmt. Für Arylsubstituenten R, die einen etwa gleichen sterischen Anspruch haben, ergibt sich eine deutliche Erniedrigung der K -Werte mit zunehmendem Elektronenzug von R. Für die übrigen Substituenten R ist diese Tendenz bei geringeren Unterschieden in K ebenfalls noch erkennbar. Der Gang der K -Werte in Abhängigkeit von R' bei gleichbleibendem R = Phenyl legt die Annahme nahe, daß zunehmender Elektronendruck von R' eine Erhöhung und größerer sterischer Anspruch eine Erniedrigung von K bewirken, ohne daß hier eine direkte Korrelation mit elektronischen bzw. sterischen Substituentenkonstanten möglich wäre.

Reaktionsgeschwindigkeiten der sauer katalysierten Silanol-Alkoholyse und der Alkoxy-silan-Hydrolyse

Aus den zu definierten Meßzeiten im gleichgewichtsfernen Bereich (bis maximal 50% des Gleichgewichtsumsatzes) gemessenen Silanol- und Alkoxy-silan-Konzentrationen, untersucht für verschiedene Anfangskonzentrationen an Silanol und Katalysator, ergibt sich für die Silanol-Alkoholyse ein Geschwindigkeitsgesetz (5), in das sowohl die Silanol- als auch die Katalysator-Konzentration mit erster Ordnung eingehen.

$$-dc(\text{RMe}_2\text{SiOH})/dt = k_a \cdot c(\text{RMe}_2\text{SiOH}) \cdot c(\text{Kat}) \quad (5)$$

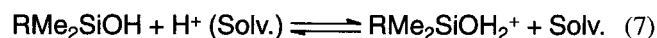
(mit $k_a = k_a' \cdot c^m(\text{R}'\text{OH})$; m nicht bekannt)

Die hiernach ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_a sind in Tab. 1 aufgeführt.

Wie bei anderen sauer katalysierten nucleophilen Reaktionen an Si-O-Verbindungen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab mit zunehmendem Elektronenzug der Substituenten R am Si. Es ergibt sich eine hinreichend lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der k_a -Werte und den induktiven σ^* -Konstanten [15] für die Substituenten R entsprechend (6)

$$\lg k_a = -0,979 \sigma^*_R + 1,35 \quad (r = 0,960) \quad (6)$$

Dieser Befund legt nahe, daß auch hier die Lage des sich sehr schnell einstellenden Protonierungsgleichgewichtes (7)



und damit die Gleichgewichtskonzentration an protoniertem Silanol bestimmend ist für die Geschwindigkeit der eigentlichen Alkoholsilylierung (8).



Die außer für *tert*-Butanol geringen Unterschiede der k_a für die Reaktion von Dimethylphenylsilanol mit verschiedenen Alkoholen R'OH dürften im wesentlichen durch die sterischen Ansprüche von R' bestimmt sein.

Für die Umsetzung von Dimethylphenylsilanol mit Methanol wurden aus den bei unterschiedlicher Temperatur gemessenen Geschwindigkeitskonstanten folgende Aktivierungsparameter berechnet:

$$\Delta H^\ddagger = 16,4 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta S^\ddagger = -215,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die stark negative Aktivierungsentropie bestätigt einen assoziativen Reaktionsverlauf.

Außer für die Reaktion mit *tert*-Butanol liegen die Geschwindigkeitskonstanten der Alkoholyse um etwa zwei Größenordnungen über denen der sauer katalysierten Eigenkondensation der Silanole (vgl. [9]). Bei diesem Vergleich sind allerdings die etwas unterschiedlichen Medien zu berücksichtigen, und es müßten die k_a' -Werte entsprechend (5) mit formal erster Ordnung ($m = 1$) für die R'OH-Konzentration betrachtet werden.

Entsprechend (9) müßten die Geschwindigkeitskonstanten k_{Hyd} der Alkoxy-silan-Hydrolyse um weniger als eine Größenordnung über denen der Silanol-Alkoholyse liegen.

$$K = k_a/k_{\text{Hyd}} \quad (9)$$

Eine experimentelle Bestimmung der k_{Hyd} unter gleichen Meßbedingungen ist wegen des geringen Umsatzes bei Alkoholüberschuß schwierig. Wir verfolgten deshalb die Hydrolyse ausgewählter Alkoxy-silane bei 20-fach molarem Überschuß an Wasser. Für die ebenfalls bezüglich Alkoxy-silan und Katalysator nach erster Ordnung verlaufende Reaktion wurden die in Tab. 1 aufgeführten k_{Hyd} ermittelt. Eine quantitative Übereinstimmung mit nach (9) zu berechnenden Werten ist wegen der veränderten Medien nicht zu erwarten.

Reaktionsgeschwindigkeit der basenkatalysierten Silanol-Alkoholyse

Für vier Silanole wurden Vergleichsmessungen zur basenka-

talysierten Alkohololyse durchgeführt unter Verwendung von *K-tert*-butylat als Katalysator bei ansonsten gleichen Bedingungen wie für die sauer katalysierte Reaktion. Die Reaktion verläuft ebenfalls jeweils nach erster Ordnung bezüglich Silanol und Katalysator entsprechend (10).

$$-dc(\text{RMe}_2\text{SiOH})/dt = k_b \cdot c(\text{RMe}_2\text{SiOH}) \cdot (\text{Kat}) \quad (10)$$

(mit $k_b = k_b' \cdot c^n(\text{R}'\text{O}^-)$, n nicht bekannt)

Die in Tab. 1 ebenfalls aufgeführten k_b -Werte liegen um zwei Größenordnungen unter denen der sauer katalysierten Reaktion. Dies dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, daß die eigentlich reaktive Komponente $\text{R}'\text{O}^-$, wegen der deutlich geringeren Basizität der Silanole im Vergleich zum Alkohol im Deprotonierungsgleichgewicht (11) nur zu einem sehr geringen Anteil vorliegt. Trotzdem liegen die Geschwindigkeiten der Alkohololyse auch hier noch deutlich über denen der basenkatalysierten Eigenkondensation der betreffenden Silanole (vgl. [10]) und der basenkatalysierten alkoholabsplattendenden Kondensation mit entsprechenden Alkoxysilanen (vgl. [13]). Erwartungsgemäß nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit erhöhtem Elektronenzug der Substituenten X am Si zu, weil der nucleophile Angriff des $\text{R}'\text{O}^-$ dadurch erleichtert wird.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Silanole erfolgte durch Hydrolyse der entsprechenden Chlorsilane. Die gaschromatographische Reinheit lag bei 95–98%.

Die Darstellung der Alkoxydimethylorganosilane $\text{RMe}_2\text{SiOR}'$ erfolgte durch Alkohololyse der entsprechenden Chlorsilane. Ausbeuten um 70%; gaschromatographische Reinheit $\geq 98\%$. Es wurde mit einem Gaschromatographen vom Typ 5330 Mega Series der Fa. Carlo Erba Instruments und mit einem Data Jet Integrator von Spectra Physics gearbeitet.

Die Trennung erfolgte teils mit einer 15m Kapillarsäule (DB 5), teils mit gepackten Glassäulen (2m 5% OV-1 bzw. 3m SE 30). Als interner Standard dienten für die leichter flüchtigen Alkyldimethyl-Verbindungen *n*-Hexan und für die übrigen Silane *n*-Decan. Es wurde überwiegend isotherm gearbeitet, bei den leichter flüchtigen Verbindungen bei 50 °C, bei den übrigen bei 100–120 °C.

Weitere experimentelle Details sind in [16] aufgeführt.

Für die kinetischen Untersuchungen und die Ermittlung der Gleichgewichtskonzentrationen wurden definierte Volumina der temperierten Silanol/Dioxan-Stammlösung mit der entsprechenden Menge Alkohol versetzt und mit Dioxan soweit verdünnt, daß nach Zugabe der geringen definierten Wassermenge und des Katalysators, beide ebenfalls enthalten in Dioxan-Stammlösungen, die gewünschten Anfangskonzentrationen eingestellt waren.

c_0 (Silanol) bei Alkohololyse bzw. c_0 (Alkoxysilan) bei Hydrolyse: 0,1 M (zur Bestimmung der Reaktionsordnung 0,05–0,35 M),

$c_0(\text{HCl})$: $1 \cdot 10^{-4}$ M, (zur Bestimmung der Reaktionsordnung $8\text{--}15 \cdot 10^{-5}$ M),

$c_0(\text{K-tert-Butylat})$: $1,2 \cdot 10^{-2}$ M,

$c_0(\text{ROH})$ bei Alkohololyse: 2M,

$c_0(\text{H}_2\text{O})$ bei Alkohololyse: 0,08M, bei Hydrolyse: 2M.

Aus dem temperierten Reaktionsgemisch wurden zu den jeweiligen Meßzeiten (je nach Silanol in Abständen von 5 bis 30 min) 10 bis 15 Proben von jeweils 3 µl entnommen und gaschromatographisch analysiert.

Literatur

- [1] M. G. Voronkov, V. P. Mileshekevich, Y. A. Yuzhelevskij, *The Siloxane Bond*, Plenum, New York 1978
- [2] B. Boe, *J. Organomet. Chem.* **107** (1976) 139
- [3] G. C. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 31
- [4] F. Brunet, B. Cabone, M. Dubois, B. Perly, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 945
- [5] R. A. Assink, B. D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids* **99** (1988) 359
- [6] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 1
- [7] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, *Polym. Sci. Technol.* **27** (1985) 157
- [8] K. A. Smith, *Macromolecules* **20** (1987) 2514
- [9] S. Bilda, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **550** (1987) 186
- [10] S. Bilda, G. Röhr, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **564** (1988) 155
- [11] W. Rutz, D. Lange, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **528** (1985) 98
- [12] W. Sarich, A. Surkus, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **581** (1990) 199
- [13] H. Spitzner, S. Wandschneider, D. Lange, H. Kelling, *J. Prakt. Chem.* **338** (1996) 376
- [14] K. Kazimierski, J. Chojnowski, J. Mc Vie, *Europ. Polym. J.* **30** (1994) 515
- [15] R.W. Taft, *Steric effects in organic chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1956
- [16] I. Kohlheim, *Dissertation*, Univ. Rostock 1992

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. H. Kelling
 Fachbereich Chemie der Universität
 Buchbinderstraße 9
 D-18051 Rostock, Germany