

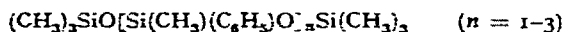
HERSTELLUNG UND PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNG VON METHYL-PHENYL-OLIGOSILOXANEN. II

JÓZSEF NAGY, TAMÁS GÁBOR und KATALIN BECKER-PÁLOSSY

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest (Ungarn)

(Eingegangen den 30. März 1966)

In der vorhergehende Mitteilung haben wir die Herstellung der ersten drei Glieder der homologe Reihe der Methyl-phenyl-Oligomere



die Dichte dieser Produkte, ihren Brechungsindex, ihre Viskosität und jene Frage untersucht, inwieweit die Regel der Homologität im Falle der homologen Reihe der Methyl-phenyl-Oligomere zur Geltung gelangt.

Im zweiten Teil unserer Mitteilung sollen nun die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte und die Struktur der Moleküle untersucht werden.

A. UNTERSUCHUNG DER INTERMOLEKULAREN KOHÄSIONSKRÄFTE

Wir hielten es für interessant, auch die Frage zu untersuchen, welche Unterschiede vom Gesichtspunkte der inneren Kohäsionskräfte zwischen den reinen Methyl- (MDM) und den durch uns hergestellten Methyl-phenyl-oligosiloxanen (MD^hM) bestehen. Zu diesem Zwecke berechneten wir für beide homologe Reihen die Werte der mit der inneren Reibung der viskosen Flüssigkeit zusammenhängenden Viskositäts-Aktivierungsenergie (ΔE^*) und der vielleicht noch mehr charakteristischen freien Viskositäts-Aktivierungsenergie:

$$\Delta F^* = \Delta E^* - \Delta S^* T \quad (1)$$

Nach Eyring¹ kann aus $\log \eta_x$ die freie Aktivierungsentropie ausgedrückt werden:

$$\eta_x = \frac{kN}{V_f} e^{-\Delta S^*/R} \quad \begin{array}{l} N = \text{die Avogadro'sche Zahl} \\ h = \text{die Plancksche Konstante} \\ V_f = \text{das Molvolumen} \end{array} \quad (2)$$

Auf diese Weise kann aus der Gleichung (1) ΔF^* berechnet werden.

Die Viskositätswerte der einzelnen Methyl-oligosiloxane waren auf Grund der Arbeit von Hurd² bekannt, für die Methyl-phenyl-oligosiloxane berechneten wir diese Werte, auf Grund der Daten unserer vorangehenden Mitteilung, mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2). Die Angaben für beide homologen Reihe sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus den Daten der Tabelle 1 geht hervor, dass die innere Kohäsionskraft mit dem

Grad der Polykondensation bei beiden homologen Reihen zunimmt. Dies ist daraus ersichtlich, dass sowohl die Viskositäts-Aktivierungsenergie (ΔE^*) als auch die Viskositäts-Freienergie (ΔF^*) zunimmt. Auf Grund der Werte der Viskositäts-Aktivierungsenergie sowie der inneren Verdampfungswärme (deren Bestimmung später

TABELLE 1

WERTE DER FREIEN VISKOSITÄTS-AKTIVIERUNGSENERGIE UND -ENTHALPIE SOWIE DER VERDAMPFUNGSWÄRME FÜR DIE METHYL- UND METHYL-PHENYL-OLIGOSILOXANE

M = $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$; D = $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$; D* = $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}-$.

Verbindung	ΔE^* (cal·Mol ⁻¹)	$\Delta S^*_{25^\circ}$ (cal·Grad·Mol ⁻¹)	ΔF^* (cal·Mol ⁻¹)	(kcal·Mol ⁻¹)
M-M	2166	-3.740	3281	
MDM	2446	-4.550	4167.26	9.11 (ref. 3)
MD* ₁ M	2406.75	-7.160	4543.80	12.38
MD ₂ M	2670	-5.021	4167.26	
MD* ₂ M	3815.57	-4.803	5647.98	
MD ₃ M	2783	-5.614	4457.10	
MD* ₃ M	4617.30	-4.144	5853.07	

beschrieben werden soll) ergibt sich, dass die Kohäsionskraft in jedem Falle bei der analogen Methyl-phenyl-Verbindung grösser ist, was sich mit dem Vorhandensein der Phenylgruppen erklären lässt. Auf Grund der weiter unten beschriebenen Bestimmungen des Dipolmoments kann festgestellt werden, dass die Kohäsionskraft selbst in erster Linie aus Dispersionskräften zusammengesetzt ist.

Bezüglich der Kohäsionskräfte liefern die Aktivierungs-Entropie-Werte der untersuchten Produkte (ΔS^*) nähere Aufschlüsse, als die vorangehend erwähnten thermodynamischen Daten (ΔE^* und ΔF^*). Die Entropie ist – nach der statistischen Deutung – die Messzahl der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit

$$S = k \ln W \quad (3)$$

Bei der Deutung der Aktivierungs-Entropie (ΔS^*) muss vorausgesetzt werden, dass die Aktivierungs-Entropie einen positiven oder negativen Wert haben kann, d.h. dass die Entropie der im aktivierten Zustand befindlichen Flüssigkeit im Verhältnis zum stationären Zustand zunehmen oder abnehmen kann¹, bzw. dass das System während der Strömung einen geordneten oder ungeordneten Zustand annehmen kann, wenn die Teilchen der Flüssigkeit in einer gegebenen Richtung strömen.

Nach unseren Berechnungen (siehe Tabelle 1) nimmt die Viskositäts-Aktivierungs-entropie (ΔS^*) bei den Methyl-oligosiloxanen in negativer, bei den Methyl-phenyl-oligosiloxanen hingegen in positiver Richtung zu. Dies hängt natürlich damit zusammen, inwieweit sich die Zahl der Vibrations- und Rotations-Freiheitsgrade ändert.

Bei den Methyl-oligosiloxanen nimmt die Möglichkeit der Ausbildung einer Knäuelstruktur mit dem Polymerisationsgrad zu, d.h. die Viskositäts-Aktivierungs-entropie verschiebt sich in negativer Richtung. Gleichzeitig kommt es bei den Methyl-phenyl-oligosiloxanen mit zunehmender Zahl der Phenylgruppen (bzw. des Polykondensationsgrades) zu einer Verschiebung der freien Aktivierungs-Entropie in

positiver Richtung, was damit erklärt werden kann, dass die Möglichkeit des Zustandekommens der Knäuelstruktur immer geringer wird. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die Methylgruppen der Ausbildung der Knäuelstruktur weniger hinderlich sind, als die Phenylgruppen, die die Zahl der Rotations-Freiheitsgrade herabsetzen.

Als Interessant soll bemerkt werden, dass die Viskositäts-Aktivierungs-entropie des Heptamethyl-3-phenyltrisiloxans (MD^*M) den am stärksten negativen Wert unter den Gliedern der Reihe besitzt und dass auch seine Aktivierungsenergie (ΔE^*) kleiner ist, als die des analogen Methyl-Derivats (MDM).

Unsere auf Grund von Dipolmoment-Messungen durchgeführten Berechnungen haben bestätigt, dass die Rotation im Falle des MD^*M frei ist. Auf Grund dieser Tatsachen kann die Abweichung folgend erklärt werden: Durch die im MD^*M vorhandene einzige Phenylgruppe wird das Lückenvolumen vergrößert, dadurch nimmt die Viskositäts-Aktivierungsenergie im Vergleich zum Methyl-Derivat (MDM) ab, die Ungeordnetheit des Systems nimmt stark zu (siehe $\Delta S^* = -7.160 \text{ cal/Grad-Mol}$). Diese Tatsache wird durch die Abhängigkeit der Viskositäts-Aktivierungs-entropie der Methyl- und Methyl-phenyl-oligosiloxane vom Polykondensationsgrad (Fig. 1) gut veranschaulicht.

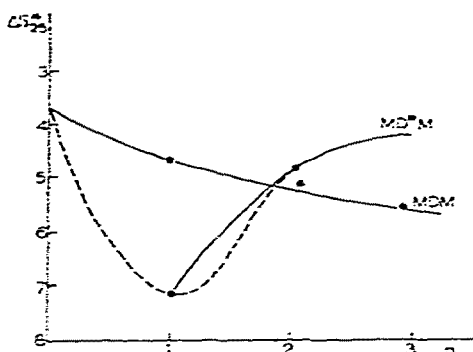


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Viskositäts-Aktivierungs-entropie vom Polykondensationsgrad.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, liegt das Minimum der Viskositäts-Aktivierungsenergie beim MD^*M , da die Ordnung des Systems mit zunehmender Zahl der Phenylgruppen stark zunimmt, und schon beim Oktamethyl-3,5-diphenyltetrasiloxan (MD^*_2M) grösser ist als beim analogen Dekamethyltetrasiloxan (MD_2M).

Um eindeutige Schlüsse ziehen zu können, stellten wir auch die Dielektrizitätskonstante und den Dampfdruck des Heptamethyl-3-phenyltrisiloxans fest. Die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante ermöglichte uns die Berechnung des Dipolmoments auf Grund der in der Literatur^{4,5} beschriebenen Verfahren. Die Dielektrizitätskonstante des Oktamethyltrisiloxans war uns aus der Literatur⁶ bekannt.

Die zur Berechnung der Dipolmomente der beiden Derivate notwendigen Daten sowie die Dipolmomente selbst enthält Tabelle 2.

Den Dampfdruck des Heptamethyl-3-phenyltrisiloxans bestimmten wir mit dem modifizierten Verfahren von Roloff. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

TABELLE 2

DIPOLMOMENTE UND DATEN ZUR BERECHNUNG

Verbindung	$\epsilon_{0,25}^*$	$P_A + P_e$	ϵ_{eff}	P^*	μD
MDM	2.32	69.490	1.949	19.537	0.972
MD*M	2.4883	91.665	2.161	17.798	0.928

TABELLE 3

DAMPFDRECK DES MD*M

p (mm Hg)	1	5	10	20	30	40	50	70	100
T (°C)	61.5	90.5	104.5	120.0	129.5	136.5	142.0	151.0	161.0
p (mm Hg)		200	300	400	500	600	760		
T (°C)		181.0	193.5	203.0	211.0	217.0	225.0		

Auf Grund der Daten der Tabelle 3 berechneten wir die Konstanten der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\log p = 8.7413 - \frac{2923.4}{T} \quad (8)$$

und so auch die molare Verdampfungswärme des Heptamethyl-3-phenyltrisiloxans

$$\lambda = 2923.4 \times 2.303 R = 13370 \text{ cal/Mol} \quad (9)$$

Aus dem obigen Wert kann die innere Verdampfungswärme berechnet werden, die eigentlich mit der zwischen den Molekülen wirkenden Kohäsionsenergie identisch ist.

$$\lambda_b = \lambda - RT = 1280 \text{ cal/Mol} \quad (10)$$

B. DIE MOLEKÜLSTRUKTUR DES HEPTAMETHYL-3-PHENYL-TRISILOXANS

Wie bereits erwähnt wurde, haben wir im Interesse der Bestimmung der inneren

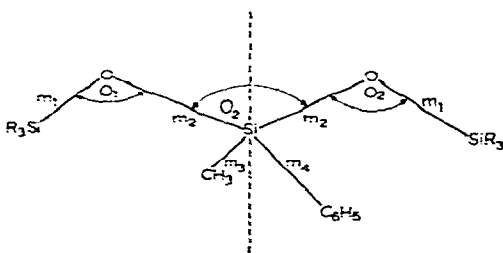


Fig. 2. Der Raumstruktur des Heptamethyl-2-phenyltrisiloxans.

molekularen Bindungen auch die Raumstruktur des Heptamethyl-3-phenyltrisiloxans untersucht. Auf Grund der Raumstruktur des Heptamethyl-3-phenyltrisiloxans

(Fig. 2) kann unter der Annahme einer freien Rotation die folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$\mu^2 = 2 m_1^2 + 2 m_2^2 + m_3^2 + m_4^2 + 2\{\cos \theta_1 [\cos \theta_2 (m_1^2 \cos \theta_1 + 2m_1 m_2 + 2m_1 m_3 + 2m_1 m_4) + 2m_1 m_2] + \cos \theta_2 [m_2^2 + m_2(m_2 + m_4) + m_3 m_3 + m_2 m_3 + m_2 m_4]\} \quad (11)$$

Darin ist $m_1 = 0.77 D^2$; $m_2 = 0.95 D^2$; $m_3 = 0.2 D^2$; $m_4 = 0.64 D^2$; $\theta_1 = 130^\circ$; $\theta_2 = 109^\circ 28'$.

Der auf Grund der obigen Gleichung berechnete Wert war $0.937 D$, der experimentell bestimmte Wert war $0.928 D$. Die gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gefundenen Wert bekräftigt unsere vorangehend beschriebenen Feststellungen, wonach die Rotation beim Heptamethyl-3-phenyltrisiloxan frei ist.

Die Kenntnis des Dipolmoments machte ferner auch die Berechnung der Dipol- oder Orientationsenergie möglich:

$$W_{25^\circ} = E_0 = -151.877 \cdot 10^{10} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + \epsilon_{eff}} \cdot \frac{\epsilon_{eff} + 2}{3} \mu^2 \text{ erg/Mol} \quad (12)$$

Nach der Gleichung (12) ist die Orientationsenergie des Heptamethyl-3-phenyltrisiloxans $1,326 \cdot 10^9$ erg/Mol, d.h. -31.69 cal/Mol. Vergleicht man diesen Wert mit der auf Grund der Gleichung (10) berechneten inneren Verdampfungswärme, so findet unsere obige Feststellung ihre Bestätigung, wonach die Bindungen zwischen den Molekülen hauptsächlich auf Dispersionskräften beruhen.

DANK

Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten sind wir Frau GRESZ ISTVÁNNÉ, für die Ausarbeitung der chromatographischen Trennung Frau Dr. PETRIK OLIVÉRNÉ zu Dank verpflichtet. Den Laboranten, Herrn JÓZSEF FARKAS und Herrn LÁSZLÓ PÁRKÁNYI danken wir für ihre Hilfe bei der Durchführung unserer Versuche.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Auf Grund der Viskositätsdaten wurde für die Glieder der homologen Reihe Heptamethyl-3-phenyltrisiloxan, Oktamethyl-3,5-diphenyltetrasiloxan und Nona-methyl-3,5,7-triphenylpentasiloxan die Viskositäts-Aktivierungsenergie, die Aktivierungs-Entropie bei 25° und die freie Aktivierungsenergie berechnet.

2. Es wurde die Dielektrizitätskonstante und Tension des Heptamethyl-3-phenyltrisiloxans bestimmt und aus diesen Daten der Dipolmoment bzw. die mittlere Verdampfungswärme berechnet.

3. Auf Grund der obigen physikalischen Daten wurden Vergleiche zwischen den analogen Methyl-oligosiloxanen und den Methyl-phenyl-oligosiloxanen angestellt. Es konnte festgestellt werden, dass sich mit zunehmendem Kondensationsgrad infolge des Vorhandenseins der Phenylgruppen die Knäuelstruktur bei den Methyl-phenyl-oligosiloxanen weniger ausbilden kann, als bei den Methyl-oligosiloxanen.

4. Die am meisten ungeordnete Struktur zeigt das Heptamethyl-3-phenyltrisiloxan, was sich mit dem Vorhandensein einer Phenylgruppe erklären lässt.

SUMMARY

1. On the basis of viscosity data, the activation energy of viscous flow, the activation entropy at 25° and the free activation energy were calculated for members of the homologous series heptamethyl-3-phenyltrisiloxane, octamethyl-3,5-diphenyltrisiloxane and nonamethyl-3,5,7-triphenylpentasiloxane.

2. The dielectric constant and vapour pressure of heptamethyl-3-phenyltrisiloxane were determined and from these data the dipole moment and the mean heat of vaporization were calculated.

3. On the basis of these physical data the analogous methyl-oligosiloxanes and methyl-phenyl-oligosiloxanes were compared. It was established that with increasing degree of condensation the skein structure is less easily formed in the case of the methyl-phenyl-oligosiloxanes than in that of the methyl-oligosiloxanes. This is ascribed to the presence of phenyl groups in the former series.

4. Heptamethyl-3-phenyltrisiloxane has the most random structure, which can be attributed to the presence of only one phenyl group.

LITERATUR

- 1 W. J. KAUFMANN UND H. EYRING, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3113.
- 2 C. B. HURD, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 364.
- 3 D. F. WILCOCK, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 691.
- 4 J. NAGY, *Periodica Polytech.*, 4 (1960) (1) 33.
- 5 L. ONSAGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1486.
- 6 GMELINS *Handbuch der Anorganischen Chemie, Silicium*, 1958, Teil 437C.
- 7 J. NAGY, Dissertation, 1960.