

ZUR SYNTHESE VON SILOXANEN

III *. INDUKTIVE SUBSTITUENTENKONSTANTEN FÜR SILOXYRESTE; ²⁹Si-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

U. SCHEIM, H. GROSSE-RUYKEN, K. RÜHLMANN*

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstr. 13, DDR-8027 Dresden (D.D.R.)

und A. PORZEL

VEB Chemiewerk Nünchritz, Forschungsstelle Radebeul, Wilhelm-Pieck-Str. 35, DDR-8122 Radebeul (D.D.R.)

(Eingegangen den 25. März 1986)

Summary

For a series of siloxy groups at the silicon atom the inductive substituent constants σ^* and σ_I have been determined by means of ²⁹Si NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie wurden die induktiven Substituentenkonstanten σ^* und σ_I für eine Reihe von Siloxyresten am Silicium bestimmt.

Einleitung

Für die kinetische und mechanistische Erschliessung der bei der Silikonsynthese ablaufenden Reaktionen sind neben den sterischen [1] auch induktive Substituentenkonstanten für Siloxygruppen am Silicium von hohem Interesse.

In der Literatur wurde über die Spezifik induktiver Effekte von Substituenten an Si-Atomen mehrfach berichtet [2–4]. Jedoch wurde bisher nur eine einzige induktive Substituentenkonstante für einen Siloxyrest veröffentlicht: Sakurai ermittelte aus den IR-spektroskopisch bestimmten Carbonylfrequenzen *p*-substituierter Acetophenone σ^+ -Werte und fand für den Trimethylsiloxyrest einen Wert von -0.60 [5]. σ^+ -Konstanten gelten jedoch nur für Reaktionsserien, in denen die Substituenten mit dem eine positive Ladung oder Partialladung tragenden Re-

* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

aktionszentrum in direkter mesomerer Wechselwirkung stehen. σ^+ -Werte sind daher bei den uns interessierenden nucleophilen Substitutionen am Silicium nicht zu verwenden.

Deshalb war das Ziel dieser Arbeit zunächst, σ^- -Werte mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zu ermitteln. Dabei stützten wir uns auf eine Arbeit von Engelhardt et al. [6]. Die Autoren fanden bei Verbindungen des Typs $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SiR}$ eine gute Korrelation zwischen den ^{29}Si -NMR-Shift-Werten der monofunktionellen Si-Atome und den σ^+ -Werten der Reste R.

Da in den letzten Jahren zunehmend Kritik an den Taftschen σ^+ -Werten geübt wurde [7], sollte im weiteren versucht werden, ob sich die ^{29}Si -NMR-Shift-Werte auch mit den von Charton ermittelten σ_j -Werten [7] korrelieren lassen.

Experimentelles

Darstellung der Substanzen

3-Hydrogen-1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3-trimethylsiloxytrisiloxan (M_3T^H) [8]

Zu 20 ml Wasser, 50 ml konzentrierter Schwefelsäure und 150 ml (0.7 mol) Hexamethyldisiloxan wurden unter Rühren 25 ml (0.25 mol) Trichlorsilan, gelöst in 150 ml (0.7 mol) Hexamethyldisiloxan, innerhalb von 15 min zugegeben. Dabei trat eine leichte Erwärmung bis ca. 50°C auf. Nach etwa halbstündigem Nachrühren wurde das Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, 3 mal mit je 100 ml Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und destilliert. Das zurückgewonnene Hexamethyldisiloxan konnte ohne weitere Behandlung für weitere analoge Umsetzungen verwendet werden. Kp. 81°C (2.8 kPa). d_4^{20} 0.83; n_D^{20} 1.3878. Ausbeute: 55.5 g (75%).

3-Brom-1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3-trimethylsiloxytrisiloxan (M_3T^{Br})

59.2 g (0.37 mol) Brom wurden gasförmig mit einem Stickstoffstrom in ein Gemisch aus 500 ml Tetrachlormethan und 100 g (0.337 mol) M_3T^H eingetragen. Anschliessend wurde noch eine halbe Stunde stehengelassen und destilliert. Kp. 85°C (1.7 kPa). d_4^{20} 1.036. Hydrolysierbares Brom gef.: 20.05. ber.: 21.28%. Ausbeute: 105.4 g (83%).

1,1,1,5,5,5-Hexamethyl-3-trimethylsiloxytrisiloxan-3-ol (M_3T^{OH})

100 g (0.266 mol) M_3T^{Br} wurden unter Rühren zu 11 g (0.275 mol) Natriumhydroxid in 500 ml Wasser gegeben. Nach einstündigem Rühren wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Destillation ergab 69.0 g M_3T^{OH} (83%). Kp. 90°C (1.7 kPa). d_4^{20} 0.852; n_D^{20} 1.3995.

Chlorsiloxane und Siloxane

15.6 g (0.05 mol) M_3T^{OH} in 100 ml Ether wurden unter Rühren zu 0.05 mol Chlorsilan und 4 g (0.05 mol) Pyridin getropft*. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend noch eine halbe Stunde nachgerührt und 24 h stehengelassen.

* Für die Darstellung von $M_3\text{QDM}_3$ wurde M_3T^{OH} mit Dichlordimethylsilan im Verhältnis 2/1 umgesetzt.

TABELLE 1

AUSBEUTEN, PHYSIKALISCHE DATEN UND ANALYSEWERTE DER IM RAHMEN DIESER ARBEIT ERSTMALIG DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN DES TYPS $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiR}$

R	Aus- beute (%)	Kp. (°C/kPa)	d_4^{20}	n_D^{20}	Hydrolysier- bares Chlor (gef. (ber.) (%))
OSiMe ₂ Cl	79	102/1.6	0.898	1.3964	8.55 (8.75)
OSiMeCl ₂	71	69.5/0.11	0.974		16.17 (16.66)
OSiCl ₃	65	80–82/0.17	1.032		23.42 (23.84)
OSiMe ₂ OSiMe ₂ Cl	88	127/1.3	0.923	1.3988	7.55 (7.40)
OSiMe ₂ OSiMe ₂ OSiMe ₂ Cl	61	158–159/1.9	0.888	1.4005	6.39 (6.40)
OSiMe ₂ OSiMe ₂ OSiMe ₂ OSiMe ₂ Cl	53	102/7	0.911	1.4009	5.38 (5.65)
OSiMe ₂ OH	80	125/1.6	0.850	1.3990	–
OSiMe(OH) ₂	52	102/0.11 ^a	–	–	–
OSiMe(OSiMe ₃) ₂	65	91/10 (Pa)	0.897	1.3965	–
OSiMe ₂ OSiMe(OSiMe ₃) ₂	65	112/7 (Pa)	0.906	1.3969	–
OSiMe ₂ OSi(OSiMe ₃) ₃	65	140/15 (Pa)	0.890	1.3966	–
OSiMe(Cl)OSiMeCl ₂	75	93/3 (Pa)	1.031	1.4052	19.94 (20.44)
OSiMe(Cl)OSiMe(Cl)OSiMeCl ₂ (I) _b OSiMe(OSiMeCl ₂) ₂ (II)	58	110–112/25 (Pa)	1.077	1.4088	24.11 (23.07)

^a Fp. 39–41° C. ^b Isomerenmisch: 60% (I) und 40% (II) (aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum ermittelt).

Aufarbeitung:

SiCl-haltige Produkte. Das gebildete Pyridinhydrochlorid wurde abgesaugt und das Filtrat destilliert. War nach der ersten Destillation das Produkt durch Hydrochlorid getrübt, so wurde nochmals destilliert.

SiCl-freie Produkte. Das gebildete Pyridinhydrochlorid wurde durch mehrmaliges Waschen mit Wasser herausgelöst. Danach wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Silanole

0.1 mol Chlorsilan in 250 ml Ether wurde unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von NaHCO₃ (10 g (0.12 mol) pro hydrolysierbares Chlor) in 200 ml Wasser getropft. Danach wurden die Phasen getrennt, die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und destilliert.

Die erzielten Ausbeuten, die physikalischen Daten und die Analyseergebnisse für alle im Rahmen dieser Arbeit erstmalig gewonnenen Substanzen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Durchführung der Messungen

Die ²⁹Si-NMR-Messungen wurden mit einem Spektrometer WP80SY der Firma Bruker, Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe, bei 15.921 MHz an ca. 20%igen Lösungen der Substanzen in CDCl₃ durchgeführt.

TABELLE 2

²⁹Si-NMR-SHIFT-WERTE (δ) DER MONOFUNKTIONELLEN Si-ATOME IM (Me₃SiO)₃Si-REST DER VERBINDUNGEN (Me₃SiO)₃SiR SOWIE σ^* - UND σ_1 -WERTE FÜR DIE RESTE R

R	δ (ppm)	σ^*	σ_1
OSiMe ₃	8.11	0.35	0.07
Cl	12.28	2.73	0.33
OSiMe ₂ Cl	9.63	1.22	0.17
OSiMeCl ₂	10.50	1.71	0.22
OSiCl ₃	11.40	2.23	0.28
OSiMe ₂ OSiMe ₂ Cl	9.08	0.90	0.13
OSiMe ₂ OSiMe ₂ OSiMe ₂ Cl	8.90	0.80	0.12
OSiMe ₂ OSiMe ₂ OSiMe ₂ OSiMe ₂ Cl	8.86	0.78	0.12
OH	8.91	0.81	0.12
OSiMe ₂ OH	9.11	0.92	0.14
OSiMe(OH) ₂	9.70	1.26	0.17
OSiMe(OSiMe ₃) ₂	8.80	0.74	0.12
OSi(OSiMe ₃) ₃	9.08	0.90	0.13
OSiMe ₂ OSiMe(OSiMe ₃) ₂	8.75	0.71	0.11
OSiMe ₂ OSi(OSiMe ₃) ₃	8.80	0.74	0.12
OSiMe(Cl)OSiMeCl ₂	10.34	1.62	0.21
OSiMe(Cl)OSiMe(Cl)OSiMeCl ₂	10.27	1.58	0.21
OSiMe(OSiMeCl ₂) ₂	10.04	1.45	0.19
Br	12.47	2.84	0.34

Die Spektren für die Verbindungen (Me₃SiO)₃SiOSiMe₂OSiMe₂OSiMe₂Cl und (Me₃SiO)₃SiOSiMe₂OSiMe₂OSiMe₂OSiMe₂Cl wurden mit einem Spektrometer WP 200 der o.g. Firma bei 39.763 MHz aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Aus den von Engelhardt et al. angegebenen Werten [6] und einem von uns bestimmten Wert für die Verbindung (Me₃SiO)₃SiMe ($\delta(M)$ 7.50 ppm) liess sich die folgende Beziehung zur Berechnung von σ^* -Werten aus den ²⁹Si-NMR-Shift-Werten δ (in ppm) ableiten:

$$\sigma^* = 0.571\delta - 4.28 \quad (r = 0.985)$$

Aus den in Tabelle 2 angegebenen Shift-Werten konnten damit die σ^* -Werte für eine Reihe von Siloxyresten erhalten werden (Tabelle 2).

Der Versuch, die ²⁹Si-NMR-Shift-Werte mit den σ_1 -Werten von Charton [7] zu korrelieren, führte zu der Beziehung:

$$\sigma_1 = 0.0626\delta - 0.436 \quad (r = 0.990)$$

Die damit gewonnenen σ_1 -Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 wiedergegeben.

Der σ^* -Wert für den Trimethylsiloxyrest von 0.35 konnte durch kinetische Untersuchungen zur Spaltung von Siloxanen mit BF₃ und mit HCl [9] sowie durch IR-spektroskopische Messungen an Hydrogensilanen (σ^* (Me₃SiO) 0.42) und an Siloxanolen (σ^* (Me₃SiO) 0.38) [10] bestätigt werden.

Literatur

- 1 U. Scheim, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und A. Porzel, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 29.
- 2 G. Schott, *Z. Chem.*, 6 (1966) 321 und 361.
- 3 G. Schott und H. Kelling, *Wiss. Zeitschr. d. Wilh.-Pieck-Universität Rostock, Naturwiss. Reihe*, 28 (1979) 869.
- 4 V.P. Mileshevich und N.F. Novikova, *Usp. Khim.*, 50 (1981) 85.
- 5 H. Sakurai, S. Deguchi, M. Yamagata, S.-I. Morimoto, M. Kira und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 18 (1969) 285.
- 6 G. Engelhardt, H. Jancke, R. Radeglia, H. Kriegsmann, M.F. Larin, V.A. Pestunovich, E.I. Dubinskaya und M.G. Voronkov, *Z. Chem.*, 17 (1977) 376.
- 7 M. Charton, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 13 (1981) 119.
- 8 U. Scheim, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und G. Schmidt, DD-WP 226567 (20.8.1985).
- 9 U. Scheim, Diplomarbeit Dresden 1982.
- 10 H. Kelling, Privatmitteilung.