

Die Polymerisation von Silicium—Stickstoffverbindungen

Von

Eugene G. Rochow*

Aus dem Department of Chemistry der Harvard University, Cambridge,
Massachusetts, USA.

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1964)

Es werden Methoden zur Darstellung von zwei verschiedenen Typen polymerer Silicium—Stickstoff-Verbindungen beschrieben:

a) Ein vernetztes Polydimethylsilazan wird aus Methylcyclosilazanen durch Einwirkung von Ammoniumsalzen (Säuren im Ammonosystem) erhalten.

b) Silylamin-Polymere werden durch Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Äthylendiamin dargestellt. Die Eigenschaften der Polymeren werden zusammenfassend beschrieben, und der Strukturbeweis mittels ihrer Doppelresonanz-NMR-Spektren geliefert. Die physikalischen Eigenschaften beider Polymertypen werden durch Analyse und Interpretation ihrer Breitband-NMR-Spektren erklärt und mit denen linearer Polydimethylsiloxane verglichen.

1. Einführung

Die den Siloxanen anhaftenden Schwächen haben in letzter Zeit immer mehr das Augenmerk auf polymere Silicium—Stickstoff-Verbindungen gelenkt. So ist z. B. die Silicium—Sauerstoff-Bindung in den nichtionischen Siloxanen so, daß bei hohen Temperaturen leicht thermische Spaltung eintritt¹. Daher erleidet Silikonkautschuk schon bei 350° Depolymerisation. Die Silicium—Stickstoff-Bindungen sind steifer und durch d_{π} — p_{π} -Doppelbindungsanteile verstärkt, das heißt die einsamen Elektronenpaare des Stickstoffatoms sind in die freien d -Orbitale

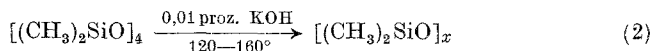
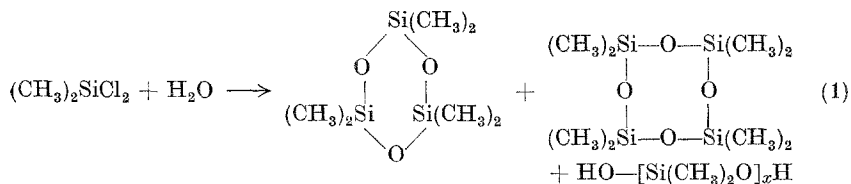
* Herrn Professor Dr. *E. Hayek* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *E. G. Rochow* und *H. G. LeClair*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 92 (1955).

des Siliciums einbezogen. Silazane sind, wie durch vergleichende Untersuchungen bewiesen wurde, thermisch stabiler als Siloxane. Wenn die Tendenz der Silazane zur Hydrolyse überwunden werden könnte, würden diese sicher das geeignetere Material zum Gebrauch bei hohen Temperaturen darstellen. Bei der Darstellung eines hochpolymeren Materials auf Silicium—Stickstoff-Basis sind zwei Schwierigkeiten zu überwinden:

1. Darstellung in geeigneter, linearer, hochpolymerer Form.
2. Vermeidung der Hydrolyse zu Siloxanen nach der Darstellung.

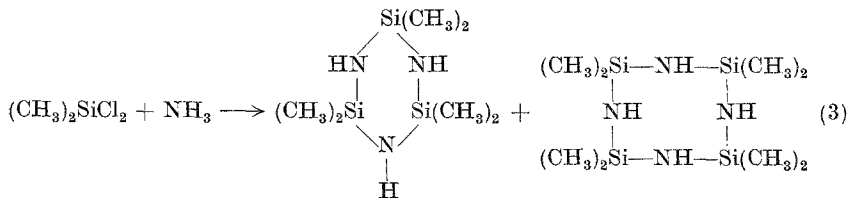
Die chemischen Unterschiede zwischen Silazanen und Siloxanen können am besten veranschaulicht werden, wenn man die analoge Darstellung aus einem typischen Ausgangsmaterial, wie zum Beispiel Dimethyldichlorsilan, betrachtet. Bei der *Hydrolyse* von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ erhalten wir Hexamethylcyclotri- und Oktamethylcyclotetrasiloxan. Daneben tritt ungefähr die gleiche Menge linearer, polymerer Siloxane auf (Gl. 1).



Lineare Polymere

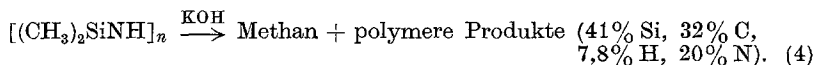
Gl. (1) stellt den Ausgangspunkt für die Darstellung von Siliconpolymeren dar. Das Oktamethylcyclotetrasiloxan kann weiter mit Hilfe basischer Katalysatoren in ein linearpolymeres Produkt umgewandelt werden (Gl. 2).

Setzt man Dimethyldichlorsilan mit Ammoniak um, so erhält man in einer analogen Reaktion die entsprechenden cyclischen Tri- und Tetrasilazane (Gl. 3).



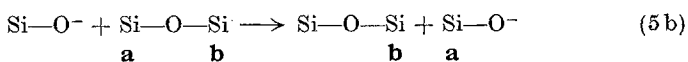
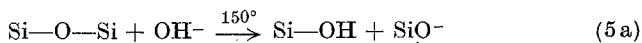
Es lag nun auf der Hand, den Einfluß von KOH unter den in Gl. (2) angegebenen Bedingungen auch auf das Cyclotetrasilazan zu untersuchen.

Diese Reaktion ist umfassend von *K. A. Andrianov*^{2, 5} studiert worden. In diesem Fall tritt Kondensation unter Abspaltung von Methan ein, und es wird ein stabiles, vernetztes Harz erhalten.



Wir haben die Einwirkung anderer Basen, besonders solcher des Ammonosystems wie z. B. NaNH_2 , auf Cyclosilazane studiert. Es wurden aber keine Polymere, sondern durch Metallierung am Stickstoff die Natriumderivate der Ausgangssubstanz erhalten.

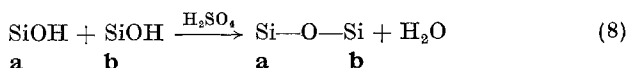
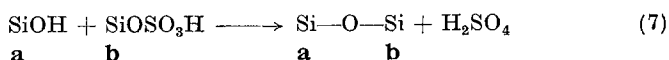
Die durch Basen katalysierte Polymerisation von Dimethylsiloxanen verläuft nach einem von *Eaborn*³ beschriebenen Reaktionsmechanismus. Die Si—O—Si-Bindung wird durch nukleophilen Angriff des OH⁻-Ions unter Ausbildung eines Silanols und eines Silanolat-Anions gespalten. Dieses kann weitere Siloxanbindungen angreifen, bis das Reaktionsgemisch im thermodynamischen Gleichgewicht ist.



$$K_d = \frac{[\text{SiO}^-][\text{K}^+]}{[\text{SiOK}]} = \frac{[\text{SiO}^-]^2}{[\text{SiOK}]} = \frac{[\text{SiO}^-]^2}{[\text{KOH}]}$$

Der prinzipiell verschiedene Angriff des KOH auf das Hexamethylcyclotrisilazan zeigt, daß die Si—N-Bindung zu stark ist, um ein Silylamid-Anion auszubilden. Es wird vielmehr ein Methyl-Anion ausgebildet, das dann weiter ein Proton an sich reißt und so Methan ergibt. Die Metallierungsreaktion durch Natriumamid ist ein enttäuschender Fehlschlag, sie war aber, wenn man sie als Transaminierung auffaßt, zu erwarten.

Siloxane können auch durch starke Säuren, z. B. konz. Schwefelsäure, polymerisiert werden. Der Mechanismus ist in diesem Fall anders, man gelangt jedoch zum selben Gleichgewichtsgemisch polymerer Produkte, wie bei der durch Basen katalysierten Polymerisation.



² *K. A. Andrianov* und *G. I. Rumba*, *Vysokomolek. Soyedin.* **4**, 1060 (1962).

³ *Colin Eaborn*, *Organosilicon Compounds*, 257 (Academic Press, N. Y., 1960).

Silazane jedoch werden durch Säuren unter Bildung von Ammonsalzen gespalten, daher sind Protonsäuren für die Polymerisation ungeeignet.

2. Polysilazane

Der nächste logische Schritt war es nun, eine Säure des Ammonosystems heranzuziehen, die zwar die Silazankette angreifen und öffnen, aber nicht Stickstoff durch Sauerstoff in dem Polymeren ersetzen kann. So wurde Ammoniumbromid von *C. Krüger*⁴ als geeignetes Reagens zur Polymerisation von Cyclosilazanen erkannt.

Die optimalen Bedingungen, eine solche säurekatalysierte Polymerisation durchzuführen, sind nicht leicht zu definieren, denn schon unter milden Bedingungen tritt Entwicklung von Ammoniak auf, die auf eine unerwünschte Vernetzung des Polymeren schließen läßt. Andererseits wird Hexamethyldisilazan, welches monofunktionelle Gruppen für den Kettenabbruch liefern kann, erst bei sehr rauen Bedingungen von Ammoniumhalogeniden angegriffen. Vorversuche, bei denen Hexamethyldisilazan und Hexamethylcyclotrisilazan in einem Autoklaven 12 Stunden auf 300° mit NH₄Cl als Katalysator erhitzt wurden, ergaben, daß tatsächlich der Ring geöffnet, aber auch — ähnlich wie bei der *Andrianovs*chen basischen Polymerisation — Methan vom Siliciumatom abgespalten wurde⁵. Unter diesen Kondensationsbedingungen wurden 30—50% eines oligomeren Öls und 30% eines hochschmelzenden Harzes von außerordentlicher thermischer Stabilität erhalten. Dieses Produkt erleidet erst bei einer Temperatur über 500° Zersetzung. Die Substanz enthält jedoch trifunktionelle Siliciumatome, die bei der Darstellung eines linearen Elastomeren äußerst unerwünscht sind. Daher wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt. Dafür wurde die Wirkung von Säuren des Ammonosystems auf Cyclotrisilazan allein unter milderer Bedingungen untersucht.

Unser Ziel war es somit, anstelle eines „endblocked“ Gleichgewichtsgemisches ein lineares Polysilazan hohen Molekulargewichtes darzustellen.

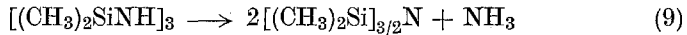
Mischt man mehr als 1% NH₄Br zu redestilliertem Hexamethylcyclotrisilazan und erhitzt diese Mischung bei Normaldruck, wobei ein konstanter Strom von N₂ durch den Kolben geleitet wird, so beginnt bei 160° eine leichte Ammoniakentwicklung. Der Siedepunkt steigt mit Fortschritt der Polymerisation, bis schließlich NH₄Br in die kälteren Teile des Kolbens zu sublimieren beginnt.

In Abb. 1 ist der Einfluß verschiedener Mengenverhältnisse des Katalysators auf halbmolare Ansätze des Cyclosilazans dargestellt. (45% NH₄Br entsprechen einer äquimolaren Mischung mit dem Trisilazan.)

⁴ *Carl R. Krüger* und *E. G. Rochow*, *Angew. Chemie* **74**, 583 (1962); *Angew. Chem. (Intl. Ed.)* **1**, 455 (1962); *Inorg. Chem.* **2**, 1295 (1963).

⁵ *K. A. Andrianov* und *G. Ya. Rumba*, *Dokl. Akad. Nauk USSR* **145**, 1049 (1962); *Vysokomolek. Soyedin.* **7**, 1060 (1962).

Mit 45% Ammoniumbromid ist die Reaktion



nach 6—7 Stunden quantitativ abgelaufen, wie durch Auffangen und Titration des entwickelten Ammoniaks gezeigt werden kann. Chemische Analyse, IR- und NMR-Spektren zeigen, daß das entstehende Rohprodukt eine beträchtliche Anzahl von Si—Br-Bindungen enthält. Dies zeigt, daß ein Teil des „Katalysators“ chemisch gebunden wird und

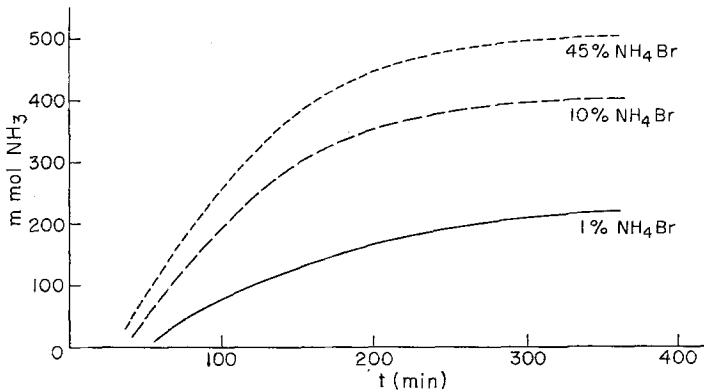
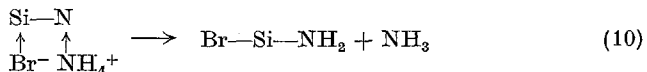


Abb. 1. Polymerisation von $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$
Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufs von der Katalysatormenge

Br den Kettenabbruch bewirkt. Kleinere Mengen von NH_4Br bewirken eine weniger vollständige Reaktion, diese steht jedoch in keinem direkten Verhältnis zu der Menge des angewandten Bromids. Die Bezeichnung Katalysator scheint somit gerechtfertigt zu sein.

Es ist sicher, daß die beobachtete Polymerisation nur über tertiäre Stickstoffatome erfolgt, und daß diese nur durch den Einfluß des Katalysators gebildet werden. Diese Ansicht wird durch Strukturuntersuchungen gestützt.

Der erste Reaktionsschritt scheint die Spaltung einer Si—N-Bindung durch das Ammoniumhalogenid zu sein:



(Es ist natürlich nicht notwendig, daß beide Ionen die gleiche Si—N-Bindung angreifen.) Die Si—Br-Gruppierung kann dann weiter auf andere Si—NH-Bindungen unter Abspaltung von HBr (als NH_4Br) und Ausbildung einer Si—N—Si-Struktur, einwirken. Versuche, Tris-(trimethylsilyl)-amin aus Hexamethyldisilazan durch Einwirkung von NH_4Br darzustellen, schlugen jedoch fehl. Um die für diese Reaktion notwendige Temperatur zu erreichen, mußte

der Versuch in einem Autoklaven durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen kann jedoch das NH_3 nicht entweichen, die Umsetzung erfolgt somit nur bis zur Gleichgewichtseinstellung.

Als nächstes wurde nun der katalytische Effekt verschiedener Säuren des Ammonosystems auf die Polymerisation cyclischer Silazane unter den gleichen milden Bedingungen untersucht. Ammoniumchlorid ergab eine wesentlich langsamere Ammoniakentwicklung als NH_4Br (s. Abb. 2), und das entstehende Produkt hat auch eine andere Zusammensetzung, wie später noch gezeigt werden soll. Ammoniumjodid verhält sich ähnlich wie das Bromid, das entstehende Polymere ist jedoch tief braun gefärbt.

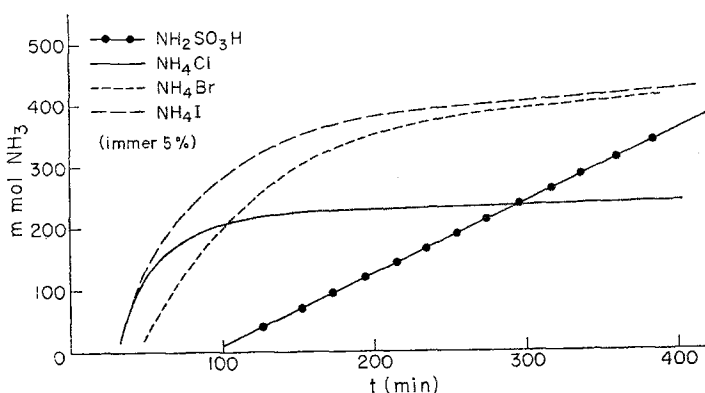


Abb. 2. Polymerisation von $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_2$
Abhängigkeit der Polymerisation von der Art des Katalysators

Bei Anwendung von Amidosulfonsäure als Katalysator ist der Polymerisationsverlauf vollkommen verschieden, wie aus Diagramm 2 hervorgeht. Es wurden in diesem Fall keine wachsartigen Polymere, sondern ölige Produkte, die stark mit Zersetzungsprodukten der Sulfonsäure verunreinigt sind, erhalten. Diagramm 3 zeigt ähnlichen Polymerisationsverlauf für das trimere und tetramere Cyclosilazan. Es wurden gleiche Gewichtsmengen Ausgangsmaterial (109 g = 0,5 Mol Cyclotrisilazan oder 0,37 Mol Cyclotetrasilazan) und 5% NH_4Br als Katalysator angewendet.

Die dritte Kurve in Diagramm 3 ist einem anderen Ausgangsmaterial zuzuordnen, nämlich dem rohen Reaktionsgemisch, das bei der Ammonolyse von 1,5 Mol Dimethylchlorsilan entsteht. Dieses Gemisch enthält hauptsächlich Cyclotri- und -tetrasilazan, daneben noch lineare Silazane der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{N}[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_x\text{H}$. In der Praxis würde dieses Gemisch ein geeigneteres Ausgangsmaterial für die Polymerisation als die reinen cyclischen Verbindungen darstellen. Die Kurve der Ammoniakentwicklung (Abb. 3) für dieses Gemisch zeigt einen ähnlichen, wenn auch etwas langsameren Reaktionsverlauf. Aus dem Diagramm geht hervor, daß das Cyclotrisilazan am schnellsten, die lineare Polymere enthaltende

Mischung am langsamsten reagiert. Das Verhalten des tetrameren Produktes liegt dazwischen. Man kann diesen Reaktionsverlauf natürlich mit den verschieden großen Ringspannungen in Beziehung setzen. Dieses Ergebnis ist jedoch einfacher mittels der Entropieänderung zu interpretieren, welche beim Übergang einer reinen Ringverbindung in eine im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Mischung polymerer Moleküle auftritt. In einem analogen Siloxansystem ist die Entropieänderung die einzige Triebfeder der Reaktion, da keine Kondensationsprodukte auftreten und ebensoviele Bindungen geöffnet wie geschlossen werden⁶.

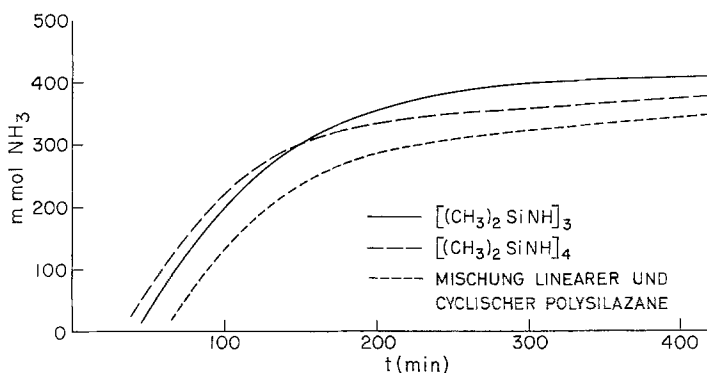


Abb. 3. Polymerisation von Silazanen

In allen bisher beschriebenen Versuchen enthielt das rohe Polymerisationsprodukt Halogen in Form von Si—X-Gruppen. (Daneben auch noch suspendiertes Ammoniumsalz.) Dieser Halogengehalt war wegen der daraus resultierenden Hydrolyse-neigung unerwünscht. Die Si—X-Gruppen wurden daher durch Lösen des rohen Polymeren in Diäthyläther und anschließende Sättigung mit NH₃ entfernt. Nach Abfiltrieren des ausgefällten Ammoniumsalzes und Eindampfen des Lösungsmittels blieb eine klare Flüssigkeit zurück, die stabil genug war, um destilliert zu werden. Die niedrigmolekularen Anteile wurden bei Normaldruck und einer Temperatur bis zu 280° abgetrennt. Als Rückstand verblieb ein wachs- oder gummiartiges, polymeres Produkt. In Tab. 1 sind die Mengenverhältnisse von Oligomeren zu Polymeren, die bei der Einwirkung verschiedener Katalysatoren auf Hexamethylecylotrisilazan entstehen, zusammenfassend dargestellt.

Eine zweite Möglichkeit, Halogen aus dem rohen Polymergemisch zu entfernen, besteht darin, dieses in Benzol zu lösen und längere Zeit mit

⁶ D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2294 (1946); D. F. Wilcock, *ibid.* **69**, 477 (1947).

Tabelle 1

Katalysator	Menge des Katalys. %	Oligomere %	Polymere %
NH ₄ Cl	5	33	11
		31% [—Si(CH ₃) ₂ NH—] ₃ und 19% [—Si(CH ₃) ₂ NH—] ₄	
NH ₄ Br	5	25	57
NH ₄ J	5	8	69
NH ₄ Br	1	17 bis 28	67 bis 73
NH ₄ Br	10	17	61
NH ₄ Br	45	28	49

Natriumamid unter Rückfluß zu kochen. Natriumhalogenid fällt aus und Aminogruppen werden in das Polymere an Stelle des Halogens eingeführt. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein Produkt isoliert, das dem bei der Behandlung mit Ammoniak erhaltenen sehr ähnlich ist.

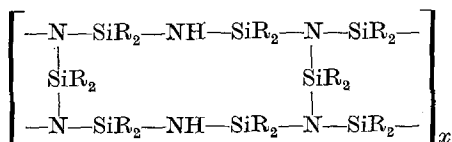
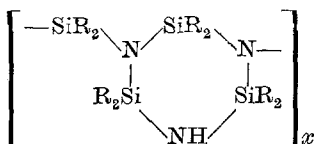
Die Analysendaten der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Polymere sind auch sehr aufschlußreich (Tab. 2).

Tabelle 2

Katalysator	%C	%H	%N	%Si
5% NH ₄ Br	34,20	9,05	13,87	40,98
5% NH ₄ Cl	34,07	9,01	17,91	39,54
5% NH ₄ J	34,66	8,85	14,81	40,12
Rohprodukt (Cyclische und lineare Silazane) + 5% NH ₄ Br	34,81	9,11	16,45	39,80
Harz, aus Cyclotrisilazan + 5% NH ₄ Br im Autoklaven	25,38	6,62		44,24
Vergleiche die ber. Werte für:				
[(CH ₃) ₂ SiNH] _x (A)	32,84	9,45	19,15	38,37
—[(CH ₃) ₂ Si] _{3/2} N— (B)	35,60	8,97	13,84	41,59
—MeSi $\left\langle \begin{array}{l} \text{NH—SiMe}_2 \\ \text{NH—SiMe}_2 \end{array} \right\rangle$ N—	29,52	8,43	20,66	41,38
N—SiCH ₃	21,03	5,30	24,53	49,14

Aus diesen Daten geht hervor, daß das wachsartige polymere Produkt eine Struktur haben muß, die nicht allein durch (A) oder (B) in Tab. 2 beschrieben werden kann. Die Substanz muß vielmehr aus beiden Struktureinheiten aufgebaut sein. Sie enthält keine trifunktionellen Siliciumatome, denn die vollständige Hydrolyse im sauren Medium ergibt lediglich unvernetzte Dimethylsiloxan-Öle. Weiterhin zeigt das Protonen-

resonanzspektrum (60 MHz) nur Dimethylsilylgruppen. In CCl_4 findet man nur zwei breite Signale, eines bei 1 Hz; $\delta = 0,016$ ppm, das andere bei 14,8 Hz, $\delta = 0,246$ ppm. Diese beiden Signale stehen bei den verschiedenen Proben in einem Verhältnis von 1:1,1 bis 1:1,3. Aus ähnlichen Spektren reiner Substanzen kann hergeleitet werden, daß das Signal bei 14,8 Hz [gegen $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als Standard] Methylsilylgruppen in der Nähe eines vollkommen substituierten N-Atoms zuzuordnen ist. Dagegen ist das Signal bei 1 Hz durch die Nachbarschaft einer NH-Gruppe hervorgerufen. Auch im IR-Spektrum sind deutlich NH-Gruppen zu erkennen. Die Struktur der polymeren Verbindungen könnte somit durch folgende Ringstrukturen angegeben werden:



Leider kann man allerdings nicht feststellen, ob die Ringstruktur des Trisilazans im Polymeren erhalten bleibt, obwohl dies mit Sicherheit anzunehmen ist.

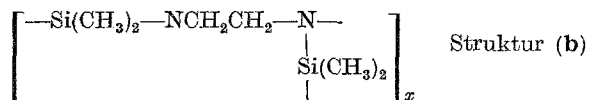
Die wachsartigen Produkte der NH_4Br -katalysierten Polymerisation schmelzen zwischen 95 und 120° , die mit Hilfe von NH_4J dargestellten haben einen Schmelzpunkt von 136 — 140° . Alle diese Produkte sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gut, dagegen in Dimethylsulfoxid gar nicht und in Aceton nur schlecht löslich. In Lösungsmitteln mit aktivem Wasserstoff tritt in einigen Minuten Solvolyse ein. Die Polymere reagieren in der Kälte nur langsam mit konz. Schwefelsäure. Mit warmer H_2SO_4 oder konz. wäßriger HCl oder HF tritt schnell Zersetzung ein. Konzentrierte Lösungen von NaOH bewirken auch während mehrerer Monate keine Veränderung. Alle Polymere können bis 400° ohne Zersetzung erhitzt werden. Weiterhin haben wir den Einfluß studiert, den der Einbau trifunktioneller Si-Atome (aus CH_3SiCl_3) in das Netzwerk ausübt. Auch wurden mittels Vinylgruppen vernetzte Produkte dargestellt. In beiden Fällen wurden lediglich unerwünschte Eigenschaften noch verstärkt, die den Produkten wegen der zu starken Vernetzung über tertiäre Stickstoffatome zu eigen sind.

3. Polymere Organosilylamine

Diese Verbindungsklasse repräsentiert die zweite Gruppe polymerer Silicium—Stickstoff-Verbindungen. Einige frühere Untersuchungen der gemeinsamen Kondensation von Äthylendiamin und Dimethyldichlor-silan⁷ zeigen, daß das anfangs entstehende Produkt linear ist (Durchschnittsmolekulargewicht ungefähr 2000) und vermutlich folgende Struktur aufweist:



Dieses Primärprodukt spaltet unter dem Einfluß katalytischer Mengen komplexbildender Metalle Äthylendiamin ab und es entsteht eine vernetzte Verbindung, der auf Grund der Analysendaten folgende Struktur zuzuordnen ist.



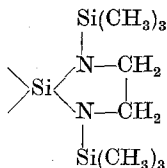
Die Infrarotspektren dieser Substanzen ließen keine eindeutigen Schlüsse zu. Beide Produkte scheinen sich bei Lagerung bei Zimmertemperatur weiter zu verändern. Struktur (b) erfordert die Annahme eines Zehner-ringes, eine Anordnung, die im Lichte späterer Untersuchungen recht unwahrscheinlich erscheint. Aber auch die Struktur (a) erscheint ebenso unwahrscheinlich, wenn man den Valenzwinkel am Stickstoff und die daraus resultierende Neigung zur Ringbildung im Auge behält. Um obige Fragen zu lösen und Anhaltspunkte für die weitere Entwicklung hochmolekularer Verbindungen zu gewinnen, mußten wir eine eindeutige Methode der Strukturbestimmung, ohne Abbau der Polymere, suchen.

Prinzipiell kann das Protonenresonanzspektrum die notwendigen Informationen liefern, denn in den Strukturen (a) und (b) liegen verschiedene Protonenarten vor: Struktur (a) besitzt einen Amino-Wasserstoff, der mit den Protonen der Methylengruppen in Wechselwirkung treten wird. Außerdem sollten alle Methylengruppen äquivalent sein. Die vernetzte, cyclische Struktur (b) kann nicht planar gebaut sein, die Protonen ober- und unterhalb des Ringes sollten daher nicht äquivalent sein. Diese und andere Annahmen wurden durch ausgedehnte Studien an reinen Substanzen bestätigt, die aus der Reaktion von N,N-Bis(trimethylsilyl)äthylendiamin mit verschiedenen Methylchlorsilanen erhalten wurden⁸. Diese Untersuchungen wurden mittels Doppelresonanz-NMR durchgeführt, einer Technik, bei der während der Beobachtung der Protonenspektren

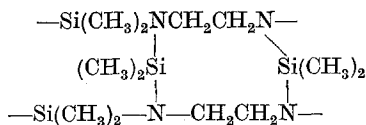
⁷ E. G. Rochow und R. N. Minné, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5625, 5628 (1960).

⁸ Dieter Kummer und E. G. Rochow, Z. anorg. allgem. Chemie **321**, 21 (1963); Dieter Kummer und J. D. Baldeschwieler, J. Physic. Chem. **67**, 98 (1963).

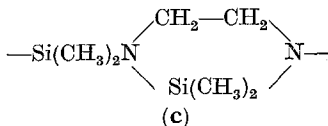
eine Wechselwirkung mit den N-Atomen durch Sättigung dieser mit der Stickstoffresonanzfrequenz ausgeschaltet wurde⁹. Diese Studien ergaben, daß man eindeutig zwischen linearen und cyclischen Strukturen unterscheiden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die cyclische Struktur, die bei hoher Temperatur aus den primären Äthylendiaminprodukten hervorgeht, ein 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Ring ist.



Dies ist der am wenigsten reaktive, stabilste Ring, und eine Spiroverbindung aus zwei solchen Ringen, ist eine der wenigen Silicium—Stickstoff-Verbindungen, die aus wäßrigem Methanol ohne Hydrolyse umkristallisiert werden kann. Die thermodynamische und chemische Stabilität läßt diesen Fünfring als geeigneten Baustein zum Aufbau polymerer Verbindungen erscheinen. Leider war es uns nicht möglich, solche bifunktionelle Einheiten darzustellen und zu verknüpfen. Die Doppelresonanzspektren unserer Produkte ergaben zwei starke Signale bei 7,03 τ und 7,37 τ , aus denen geschlossen werden kann, daß sowohl cyclische als auch lineare Strukturen vorliegen. Das Infrarotspektrum bestätigt diese Annahme, denn es zeigt bei 1340 cm^{-1} eine starke Ringabsorptionsfrequenz sowie eine für die N—H-Bindung charakteristische Absorptionslinie. Die Ringstruktur leitet sich nicht einfach vom Zusammenschluß zweier (b)-Einheiten ab,



sondern es handelt sich hier vielmehr um die kleinere, straffere 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Struktur (c):

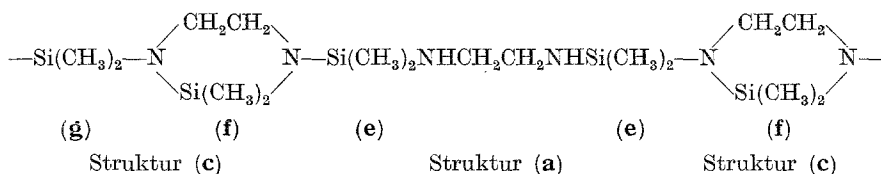


Diese Tatsache wird eindeutig durch die NMR-Spektren belegt, und gilt auch für die von *Minne*⁶ und *Henglein* und *Lienhard*¹⁰ dargestellten Polymere, die in unseren Laboratorien nachgearbeitet wurden. Diese

⁹ Vgl. *J. D. Baldeschwieler* und *E. W. Randall*, Chem. Applic. of Double Resonance, Chem. Rev. **63**, 81 (1963).

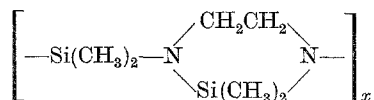
¹⁰ *F. A. Henglein* und *K. Lienhard*, Makromolek. Chem. **32**, 218 (1959).

Präparate unterscheiden sich lediglich im Verhältnis von linearen zu cyclischen Struktureinheiten. Das *Minnésche* Polymere ist kurz nach der Darstellung reicher an linearen Einheiten als nach zweijähriger Lagerung. Der Haupteffekt der durch Kupfer katalysierten Kondensation scheint eine „beschleunigte Alterung“ oder schnelle Umwandlung zu einem im wesentlichen cyclischen System zu sein. Das *Henglein—Lienhardsche* Polymere hatte, kurz nachdem wir es darstellten, ein Ring-zu-Kette-Verhältnis von 2:1 und kann demnach durch folgende Strukturformel beschrieben werden:

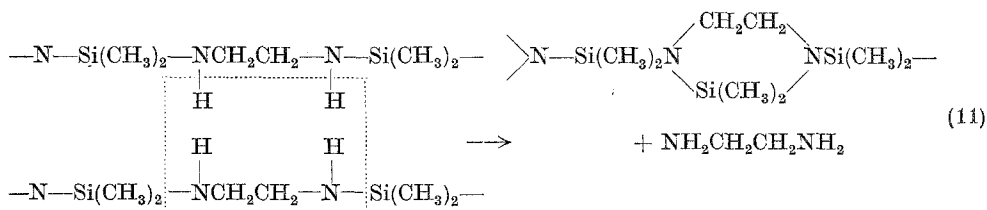


Es liegen hier drei verschiedene Arten von $\text{Si(CH}_3\text{)}_2$ -Gruppen vor, die mit (e), (f) und (g) bezeichnet werden. Das Doppelresonanzspektrum unterscheidet scharf zwischen ihnen, die Intensitäten der Protonensignale stehen im Verhältnis 2:1:2. [(e)-Gruppen bei 9,97 τ , (g)-Gruppierung bei 9,91 τ]. Natürlich ist die Anordnung und Sequenz der Struktureinheiten unbekannt.

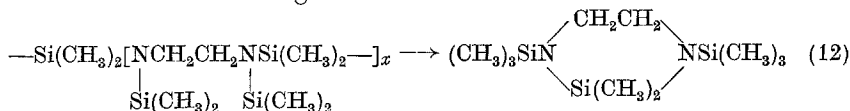
Alle aus Äthylendiamin und Chlorsilan erhaltenen Polymere erleiden beim Erhitzen im Vakuum auf 400° Veränderungen, die auch während der Alterung beobachtet werden: Äthylendiamin wird abgespalten und es tritt weitere Kondensation ein, bis schließlich eine harte harzartige Masse zurückbleibt. Das Protonenresonanzspektrum besteht dann nur aus zwei Methylsilylsignalen [Typ (f) und (g)] und einem Ring-Methylen-Signal. Die Struktur des Harzes muß demnach sein:



Die Elementaranalysen entsprechen dem von *Henglein* und *Lienhard* nach einer ähnlichen Behandlung erhaltenen Produkt. Man kann sich vorstellen, daß die Kondensation wie folgt verläuft:



Durch Erhitzen des ursprünglichen Polymeren mit Trimethylchlorsilan, wodurch der Aminowasserstoff durch $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ substituiert wurde, konnte das obige Reaktionsschema überprüft werden. Das so veränderte Produkt spaltet beim Erhitzen im Vakuum kein Äthylendiamin ab, sondern zersetzt sich wie folgt:



Diese Substanz ist schon lange vorher durch Umsetzung des Dilithiumderivates des Bis-(trimethylsilyl)-äthylendiamins mit Dimethyldichlorsilan dargestellt worden und war somit leicht als solche zu erkennen. Die Entstehung des harten, cyclischen Polymeren durch Abspaltung von Äthylendiamin ist bis zu einem gewissen Grade reversibel, denn Erhitzen des Harzes mit einem Überschuß an Äthylendiamin ergibt schließlich wieder eine lineare Verbindung der Struktur (a). Mit einem Unterschluß an Diamin wird ein Zwischenprodukt mit einem Ring—Ketten-Verhältnis von 2:1 erhalten. Lineare Polymere dieser Verbindungsklasse sind offensichtlich weniger stabil als die cyclischen Produkte und stabilisieren sich daher unter Abspaltung von Äthylendiamin.

4. Vergleichende Untersuchungen mittels Breitband-Protonenresonanzspektren

Unsere Suche nach Silicium—Stickstoffpolymeren hat uns bisher zu zwei interessanten Produkten geführt:

1. Ein Polymeres, das teilweise oder ganz aus Fünfringen, die durch eine spontane Stabilisierungsreaktion entstehen, aufgebaut ist.

2. Polysilazane, die durch einfache katalytische Polymerisation einfacher cyclischer Silazane entstanden sind, aber leider schon während der Darstellung Vernetzung erleiden. Natürlich ist es von besonderem Interesse festzustellen, ob diese Polymere ähnliche Eigenschaften und Besonderheiten wie die Silikone besitzen. Um eine schnelle Antwort auf diese Frage zu bekommen, verglich *Barrante* die Breitband-NMR-Spektren dieser Produkte mit denen der entsprechenden Siloxanpolymeren¹¹. Durch diese Technik kann nämlich das Ausmaß und — wenn man in der Interpretation der Spektren Glück hat — auch die Art der intramolekularen Bewegungen bestimmt werden. Eine feste Substanz mit einem vollkommen starren Gitter ergibt eine sehr breite NMR-Absorption, während eine Flüssigkeit eine schmale Absorption ergibt. In nicht vollkommen eingefrorenen Festkörpern kann durch die Bestimmung der Linienbreite

¹¹ *J. R. Barrante*, *J. organomet. Chem.* **1**, 273 (1964); Thesis, Harvard University, 1963.

oder besser des „Zweiten Moments“ der Absorptionskurve auf intramolekulare Bewegungsvorgänge geschlossen werden. Mit Vorteil führt man diese Untersuchungen über einen größeren Temperaturbereich durch, um so die Temperaturen, bei denen die verschiedenen Bewegungsformen auftreten, und deren Aktivierungsenergien zu bestimmen. Für unseren Fall ist eine vollständige vergleichende Untersuchung bereits veröffentlicht worden¹¹ und es sollen an dieser Stelle nur einige charakteristische Beispiele herausgegriffen werden. In Diagramm 4 ist das „Zweite Moment“

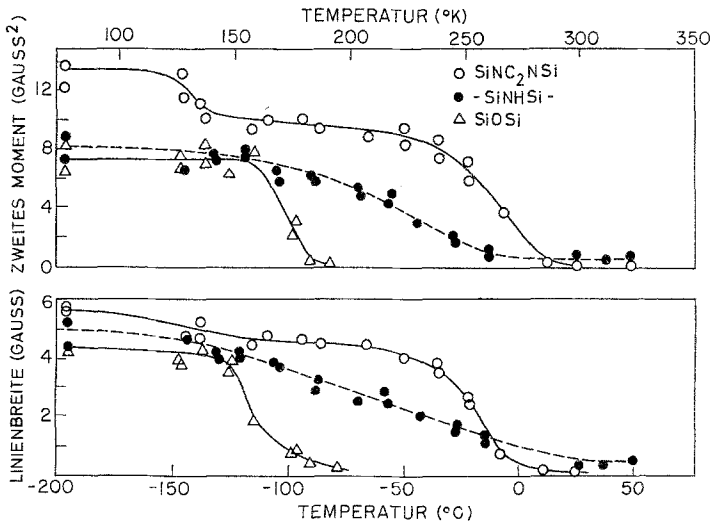


Abb. 4. Breitband-NMR-Spektren

(oben) bzw. die Linienbreite (unten) einiger repräsentativer Vertreter der drei Polymerarten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Das nach der *Minné*-Methode dargestellte Polysilylamin (volle Punkte im Diagramm) ist bei tiefen Temperaturen viel steifer als die anderen beiden Polymere, was auf die C—C-Bindungen im Gerüst zurückzuführen ist. Es verhält sich somit ähnlich einem organischen Polymeren. Ein theoretisches zweites Moment kann man durch Addition der Beiträge der verschiedenen Protonenarten zum „Zweiten Moment“ berechnen. In der oben angegebenen Struktureinheit (c) (a) (c) gibt es insgesamt 44 Protonen. Die Beiträge der Protonen der Methylgruppen zum „Zweiten Moment“ wären unter der Voraussetzung, daß sie frei um die Si—C-Bindung wie in den Siloxanen rotieren können, 5,4 Gauß². Dazu kommen noch 2 Gauß², die auf den rotationsbehindernden Einfluß, den benachbarte Methylgruppen anderer Ketten ausüben, zurückzuführen sind. Dieser Wert ist empirisch überprüft worden. Der Beitrag der NCH₂CH₂N-Gruppierung im Polymeren auf das „Zweite Moment“ ist noch nicht

ausgearbeitet worden. In erster Näherung kann man jedoch den Wert von 24,2 Gauß² für das feste Äthylendiamin auch auf die Methylen-
gruppen in Polymeren übertragen. Das berechnete „Zweite Moment“
ist somit für die Struktur (c) (a) (c):

$$\langle \Delta H_2 \rangle^2 = \frac{30}{44} (7,4) + \frac{14}{44} (24,2) = 12,7 \text{ Gauß}^2$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem von 13 Gauß² in Diagramm 4 überein. Dies scheint die Annahme zu bestätigen, daß die an ein Siliciumatom gebundenen Methylgruppen ihr normales Rotationsverhalten beibehalten, während die NCH₂CH₂N-Ketten steif sind. Mit ansteigender Temperatur verhält sich das Polysilylamin ähnlich wie das Polysiloxan (Dreiecke Abb. 4). Die Kurve ist lediglich um 60° nach höheren Temperaturen verschoben. Eine leichte Linienverbreiterung ist bei —145°C festzustellen, eine wesentliche Umwandlung tritt bei —40°C ein. Bei dieser Temperatur beginnen sich offensichtlich die Ketten zu lösen und gegeneinander zu verschieben. Trägt man den Logarithmus der Reorientierungsfrequenz $10 \log \nu_c$ gegen $1/T$ im Transformationsintervall auf, so läßt sich eine Aktivierungsenergie von 3,2 kcal/Mol errechnen. Für das Polysilazan erhält man eine Aktivierungsenergie von 2,6 kcal/Mol, für das lineare Polysiloxan 8,7 kcal/Mol.

Das Polysilazan in Diagramm 3 (Kreise) ist von *C. Krüger* durch Erhitzen des aus der Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Ammoniak entstehenden Rohproduktes mit 5% Ammoniumbromid bei 200° während mehrerer Stunden dargestellt worden. Anschließend wurde das so erhaltene Produkt, wie schon beschrieben, mit Ammoniak behandelt. Die Substanz ist eine polyäthylenähnliche, wachsartige Verbindung. Das Debyeogramm zeigt, daß das Material bei Zimmertemperatur zu ca. 50% kristallin ist. Dementsprechend setzen sich die NMR-Absorptionslinien aus einer breiten (für das kristalline Material) und einer engeren Linie (amorphe Anteile) zusammen. Bei tiefer Temperatur beträgt das „Zweite Moment“ für die zusammengesetzte Linie nur 8,5 Gauß². Dieser Wert liegt nur geringfügig über dem für das Polysiloxan und zeigt somit an, daß die Methylgruppen frei rotieren können (der Beitrag der NH-Gruppen ist vernachlässigbar). Mit steigender Temperatur setzen langsam die verschiedenen Arten interner Bewegungen ein und ergeben einen langen, sich nur leicht ändernden Übergang, der sich bis über die für Silikonelastomere charakteristische Transformationstemperatur von —110°C ausdehnt. Ohne Zweifel wird die Bewegung der Dimethylsilylgruppen durch die starke Vernetzung behindert. Außerdem trägt die Tendenz der Silazane zur Ringbildung das ihrige dazu bei, die Freiheit der Bewegung einzuschränken, die für die einzigartigen Eigenschaften von Polysiloxanen verantwortlich ist. Natürlich wäre es sehr erwünscht, die

Vernetzung während der Darstellung zu vermeiden, was das nächste Ziel unserer Arbeit sein soll.

Abschließend sei zusammenfassend festgestellt, daß die hier beschriebenen vernetzten Polysilazane sich in drei Punkten von den Siloxanen unterscheiden.

1. Die Freiheit der inneren Bewegung ist mehr behindert, daher zeigen sie bei tiefen Temperaturen weniger günstige Eigenschaften.

2. Sie weisen eine eindeutige, wenn auch langsame Tendenz zur Hydrolyse auf.

3. Sie sind thermisch etwas stabiler, denn sie zeigen bis zu einer Temperatur von 400°C keine Depolymerisation.

Die oben beschriebenen Polysilylamine zeigen noch schlechteres Tiefemperaturverhalten. Als ein harzartiges Material, das aus vollkommen stabilen und hydrolyse-unempfindlichen Fünfringen aufgebaut ist, eröffnen die Polysilylamine immerhin interessante Möglichkeiten.

Der „Office of Naval Research“ und der „Advanced Research Projects Agency“ sei an dieser Stelle für finanzielle Unterstützung gedankt. Weiter ist der Verfasser Herrn Dr. *Peter Geymayer* für die Übersetzung des Originalmanuskripts zu Dank verpflichtet.