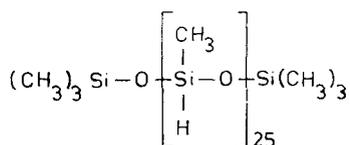


Herstellung und ^{29}Si -NMR-Untersuchung von Polymeren mit definierten Kieselsäurebaueinheiten

D. HOEBBEL*, I. PITSCH und D. HEIDEMANN

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie

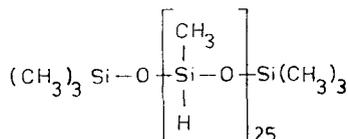
Inhaltsübersicht. Durch Additionsreaktion der käfigartigen Doppelvierring-(D4R)-kieselsäurederivate $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ bzw. $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ mit dem zweifach ungesättigten Divinyltetramethyldisiloxan bzw. den mehrfachfunktionellen Tetramethylecyclotetrasiloxan und Polymethylhydrogensiloxan



im molaren Verhältnis der funktionellen Gruppen von 1:1 wurden 3 in organischen Lösungsmitteln unlösliche Polymere hergestellt. ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen zeigen, daß sich die Polymere aus D4R-Kieselsäureeinheiten aufbauen, die über ketten- oder ringförmige Siloxanbrücken miteinander vernetzt sind. Mit zunehmender Zahl funktioneller Gruppen in den Reaktionspartnern der D4R-Derivate wächst die räumliche Behinderung der Vernetzungsreaktionen. Die Polymere weisen nur eine kleine Oberfläche zwischen 1 und 8 m^2/g auf.

Preparation and ^{29}Si NMR Spectroscopic Investigation of Polymers with Definite Silicic Acid Units

Abstract. Three polymers were synthesized by additive reaction of the cage-like double four-ring (D4R) silicic acid derivatives $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ and $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ resp., with the unsaturated divinyldimethylsiloxane or the multiple functional tetramethylecyclotetrasiloxane and polymethylhydrogensiloxane



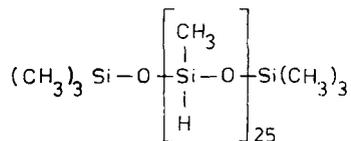
in a molar ratio of functional groups 1:1. By means of ^{29}Si solid state NMR spectroscopy was shown that the in organic solvents insoluble polymers are built up by D4R silicic acid units, which are connected by chain-like or cyclic siloxane bridges. With increasing functional groups of the reactants the sterical hindrance of the reaction of D4R derivatives grows. The polymers show small surfaces of 1 to 8 m^2/g .

Kürzlich wurde über die Herstellung der käfigartig aufgebauten vinyldimethyl- und H-dimethylsilylierten Doppelvierringkieselsäuren $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$) bzw. $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$) berichtet [1, 2]. In den Arbeiten [3, 4] wurde gezeigt, daß an das $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ monofunktionelle H-Silane bzw. H-Siloxane zu addieren sind und andererseits das $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ mit einfach ungesättigten organischen Verbindungen reagiert. In den in organischen Lösungsmitteln löslichen Reaktionsprodukten blieb die Doppelvierring-(D4R-)kieselsäurestruktur erhalten, desweiteren erfolgte eine vollständige Reaktion aller 8 funktionellen Gruppen. Wird das $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ mit einer mehrfach ungesättigten Verbindung, z. B. dem $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ umgesetzt, so erfolgt eine Vernetzung dieser Verbindungen zu aus D4R-Einheiten aufgebauten unlöslichen Polymeren [3]. Aus räumlichen Gründen erfolgt die Vernetzung nicht an allen 8 funktionellen Gruppen der D4R-Einheit, sondern nur an etwa 6,3 Gruppen.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die Verlängerung der Brücken zwischen den D4R-Einheiten bzw. die Veränderung ihrer Struktur zu einer kleineren sterischen Hinderung bzw. zu einer größeren Oberfläche der Polymeren führt. Eine ähnliche Problemstellung wurde von AGASKAR [5] am Beispiel der Reaktion des Vinyldimethylsilyl-Doppelfünfringkieselsäureesters mit der difunktionellen Verbindung $(\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{0,5})_2$ bearbeitet.

1. Herstellung der Polymere

Durch Vernetzung der käfigartigen Kieselsäurederivate $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ bzw. $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ mit mehrfachfunktionellen Siloxanen wurden drei neue Polymere hergestellt. Polymer 1 wurde durch Reaktion des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ mit Divinyltetramethyldisiloxan ($\text{M}^{\text{V}}\text{M}^{\text{V}}$) erhalten, Polymer 2 wurde aus $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und Tetramethylcyclotetrasiloxan $[\text{CH}_3\text{HSiO}]_4$ (D_4^{H}) und Polymer 3 durch Umsatz von $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ mit Polymethylhydrogensiloxan



($\text{MD}_{25}^{\text{H}}\text{M}$) synthetisiert.

Zur Herstellung der Polymere wurde das kristalline $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ bzw. $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ in Toluol gelöst und die entsprechende Komponente in einem Molverhältnis der funktionellen Gruppen von 1:1 gemeinsam mit Hexachloroplatinsäure als Katalysator hinzugegeben. Die Lösungen wurden jeweils etwa 4 h auf 90–100°C erhitzt. Im allgemeinen setzte bereits nach 0,5 stündigem Erhitzen eine Gelbildung ein. Die Reaktionsprodukte wurden mit Toluol gewaschen und anschließend bei 50°C im Vakuum getrocknet. Einzelheiten der Herstellung sind im experimentellen Teil angegeben.

2. ^{29}Si -NMR-Untersuchungen

Die Untersuchung des Aufbaus der synthetisierten kieselsäurehaltigen Polymere, die in Wasser sowie polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln nicht löslich sind, erfolgte mit der hochauflösenden ^{29}Si -Festkörper-NMR. Die Spektren der 3 Polymere sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Zum Vergleich sind auch die Spektren der Ausgangsverbindungen $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ bzw. $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ in den Abbildungen enthalten.

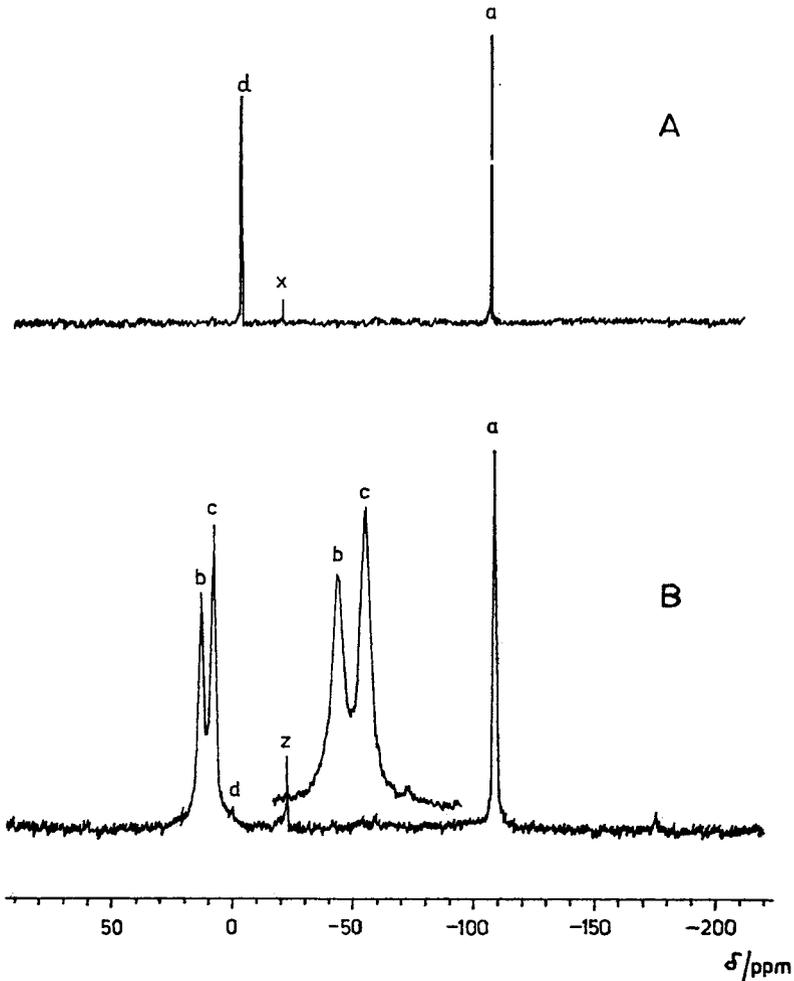


Abb. 1 ^{29}Si -NMR-Spektren. A: $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ (L), B: Polymer 1 aus $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ und $\text{M}^{\text{V}}\text{M}^{\text{V}}$ (F), (L: Lösungs-, F: Festkörperspektrum, X: D_4 -Standard, Z: Rotoreigensignal)

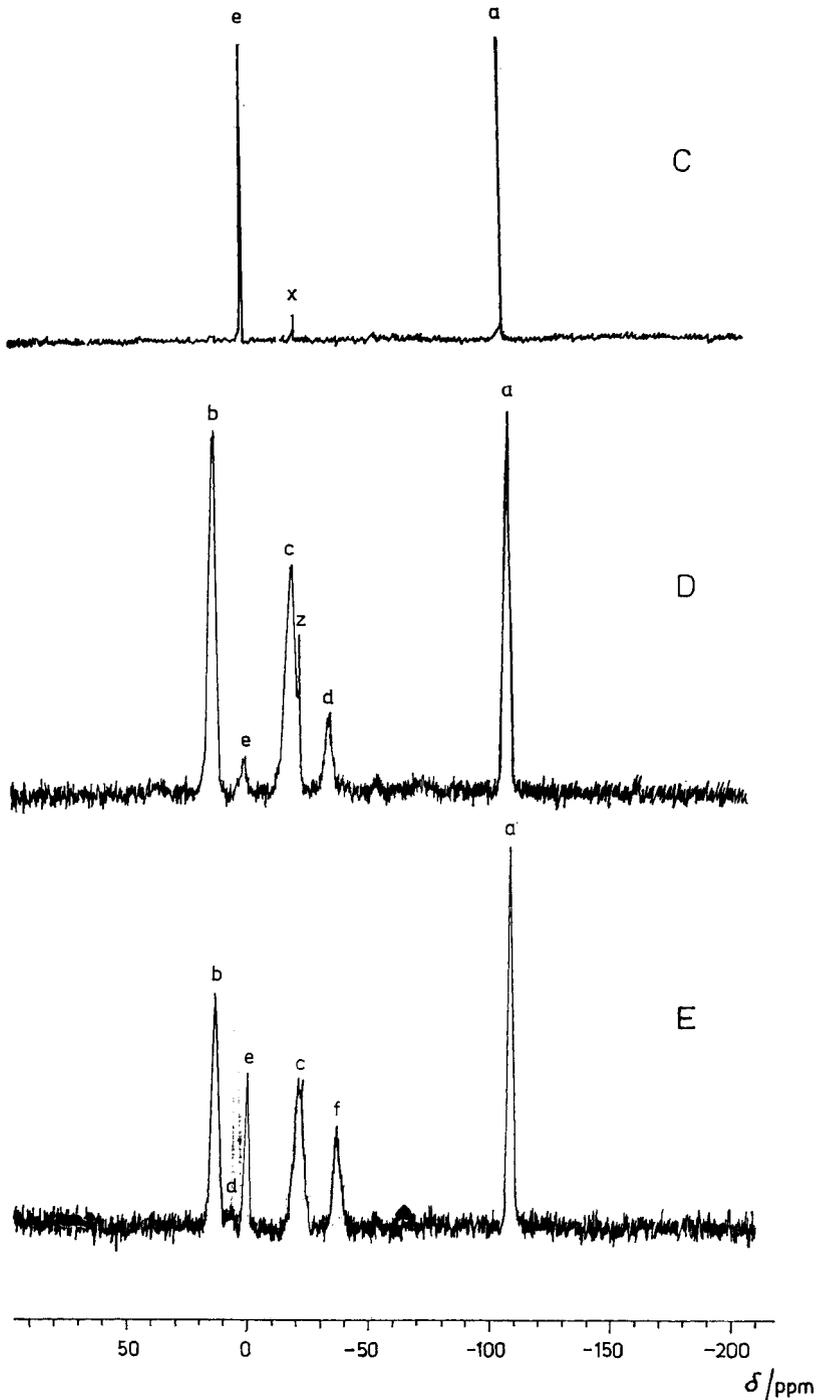
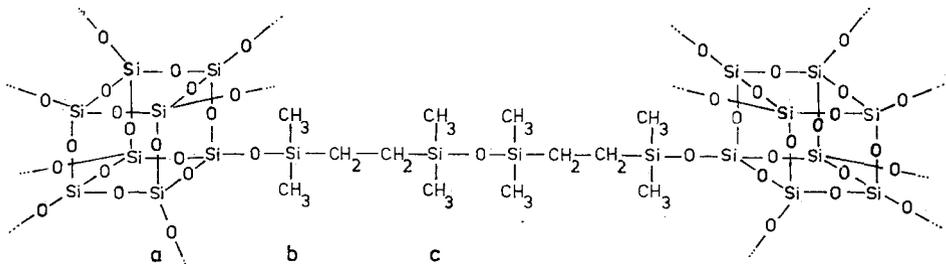


Abb. 2 ^{29}Si -NMR-Spektren. C: $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ (L), D: Polymer 2 aus $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und D_4^{H} (F), E: Polymer 3 aus $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und Polymethylhydrogensiloxan (F); (Erläuterung von L, F, X und Z siehe Abb. 1)

a) Polymer **1** aus $Q_8M_8^H$ und Divinyltetramethyldisiloxan (M^VM^V)

Bei der Addition des $Q_8M_8^H$ an M^VM^V ist die folgende Brückenbindung zwischen den D4R-Einheiten zu erwarten¹⁾:



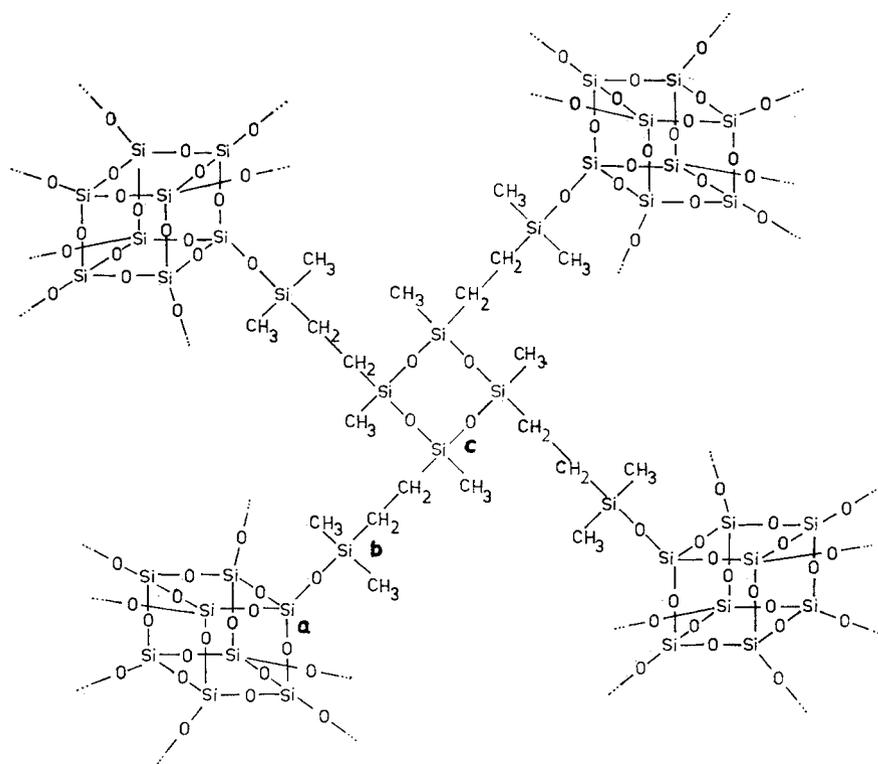
(1)

In Übereinstimmung mit dieser Verbindungsbildung sind im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum des Polymers **1** (Abb. 1B) im wesentlichen 3 Signale mit vergleichbarer Intensität zu beobachten, die den drei unterschiedlich gebundenen Si-Atomen a, b und c (s. Formel (1)) zugeordnet werden. Das symmetrische Signal a mit einer chemischen Verschiebung $\delta = -108,8$ ppm liegt im Resonanzbereich der Kieselsäure-Si-Atome und zeigt eine für Festkörperspektren vergleichsweise kleine Signalbreite von $\nu_{1/2} = 125$ Hz. Die nahezu identische Lage dieses Signals mit dem des D4R-Kieselsäurederivats $Q_8M_8^H$ spricht für den Erhalt der D4R-Kieselsäurestruktur im Polymer **1**. Das Signal b ($\delta = +12,7$ ppm) wird entsprechend [3] den Si-Atomen b (s. Formel (1)) und das Signal c bei $\delta = +7,6$ ppm den Si-Atomen c zugeordnet. Ein weiteres Signal d sehr kleiner Intensität bei $\delta = -0,18$ ppm (Abb. 1B) wird durch unumgesetzte $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ -Gruppen der Ausgangsverbindung $Q_8M_8^H$ verursacht. Aus dem Intensitätsvergleich der Signale b und d ergibt sich, daß durchschnittlich 7,8 HSi≡-Gruppen der $Q_8M_8^H$ -Molekel mit dem M^VM^V reagierten und damit praktisch eine vollständige Addition erfolgte.

b) Polymer **2** aus $Q_8M_8^V$ und Tetramethylcyclotetrasiloxan (D_4^H)

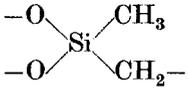
Mit der Verwendung des D_4^H sollte insbesondere der Einfluß polyfunktioneller cyclischer Brückenbildner auf den Vernetzungsgrad der D4R-Kieselsäureeinheiten näher untersucht werden. Das Formelschema (2) zeigt einen Ausschnitt der nach erfolgter Additionsreaktion zu erwartenden Brückenbindungen zwischen den D4R-Einheiten¹⁾.

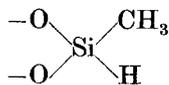
¹⁾ Die bisherigen Untersuchungen an additionsvernetzten Doppelringderivaten [3, 4] sprechen für eine Addition entgegen der Markovnikov Regel.



(2)

Das Festkörper- ^{29}Si -NMR-Spektrum des Polymers **2** zeigt 5 Signale (Abb. 2D), von denen Signal a ($\delta = -108,8$ ppm) den Si-Atomen im D4R-Kieselsäuregerüst, Signal b mit $\delta = +12,7$ ppm den $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen und das relativ breite Signal c ($\delta = -19,9$ ppm; $\nu_{1/2} = 500$ Hz) den Gruppen der Cyclotetrasiloxan-

einheit  zugeordnet wird. Das Intensitätsverhältnis der Signale a–c ist 1:1,1:1,1 und entspricht damit etwa den gemäß Formel (2) zu erwartenden gleichen Verhältnissen.

Das Signal d weist mit $\delta = -35,4$ ppm eine für  Baugruppen

in Cyclotetrasiloxanen [6] charakteristische chemische Verschiebung auf und die Lage des Signals e ($\delta = +0,15$ ppm) ist nahezu identisch mit der der $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}$ -Gruppen der Ausgangsverbindung $\text{Q}_3\text{M}_3^{\text{V}}$ (Abb. 2C). Demnach rühren die Signale d und e von nicht umgesetzten funktionellen Gruppen der beiden Reaktionspartner her. Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale c

und d ergibt sich ein Anteil an unumgesetzten $\begin{array}{c} -\text{O} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ -\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$ Gruppen des

Cyclotetrasiloxans von etwa 20%, d. h. durchschnittlich 0,8 HSi≡-Gruppen pro Cyclotetrasiloxan wurde nicht an die $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ -Molekeln addiert. Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale b und e errechnet sich ein Anteil unumgesetzter Vinylsilylgruppen von etwa 7%. Demnach reagierten von den 8 Vinylsilylgruppen der D4R-Einheit nur etwa 7,4. Das bei einem äquimolaren Ansatz zu erwartende gleiche Intensitätsverhältnis der Signale e und d ist nicht nachzuweisen. Dies ist möglicherweise auf einen geringen Überschuß an D_4^{H} im Reaktionsgemisch zurückzuführen.

Bemerkenswert ist die bereits erwähnte Halbwertsbreite des Signals c, die doppelt so groß ist, wie die der Signale a und b. Die Signalbreite weist auf eine Überlagerung einzelner Signale hin. Nach [6] tritt das Tetramethylcyclotetrasiloxan in 4 Konfigurationen auf, die im ^{29}Si -NMR-Spektrum als 6 dichtbenachbarte Signale nachzuweisen sind. Es ist anzunehmen, daß die Konfigurationsunterschiede des Cyclotetrasiloxans auch im Polymer **2** erhalten bleiben, nur sind die entsprechenden Einzelsignale durch die in Festkörperspektren übliche Signalverbreitung nicht mehr voneinander zu trennen.

c) Polymer **3** aus $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und Polymethylhydrogensiloxan ($\text{MD}_{25}^{\text{H}}\text{M}$)

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des verwendeten Polymethylhydrogensiloxans zeigt zwei Signale, von denen das erste mit $\delta = +9,5$ ppm den Trimethylsiloxy-End-

gruppen und das zweite ($\delta = -35,3$ ppm) den $\begin{array}{c} -\text{O} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ -\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$ Mittelgruppen der

Ketten zuzuordnen sind. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Signale ergibt

sich für das Polysiloxan eine mittlere Kettenlänge von 25 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$ Ein-

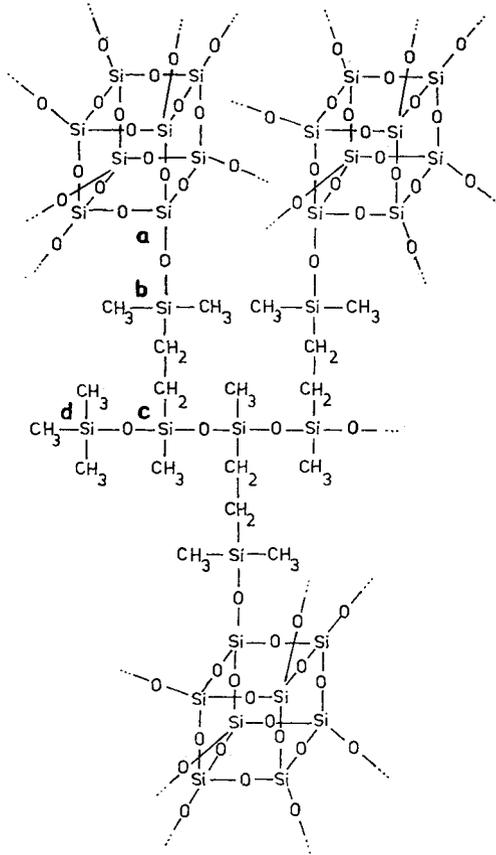
heiten. Wird das Polysiloxan mit $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ im Molverhältnis der funktionellen Gruppen von 1:1 umgesetzt, so sollten in dem Polymer **3** die auf der folgenden Seite dargestellten Brückenbindungen vorliegen¹⁾.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Polymeren **3** zeigt die 6 Signale a–f (Abb. 2E). Das schmale ($\nu_{1/2} = 120$ Hz) und symmetrische Signal a mit $\delta = -108,9$ ppm wird wieder den Si-Atomen der Doppelvierringkieselsäureeinheiten zugeordnet. Das Signal b ($\delta = 13,1$ ppm) wird durch die $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ Brücken, Signal c

($\delta = -21,5$ ppm) durch die $\begin{array}{c} -\text{O} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ -\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2- \end{array}$ Gruppen der Polysiloxankette und

das nur andeutungsweise auftretende Signal d durch die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}$ -Endgruppen des Polysiloxans verursacht. Die intensitätsgleichen Signale e ($\delta = -0,3$ ppm) und f ($\delta = -37,1$ ppm) sind auf unumgesetzte $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}\equiv$ -Gruppen des

$Q_8M_8^V$ bzw. $HSi\equiv$ -Gruppen des Polysiloxans zurückzuführen. Die quantitative Auswertung der Signalaure b/e und c/f ergab, daß nur 67% der funktionellen Gruppen der Reaktionspartner miteinander reagierten, d. h. von den 8 Vinylsilylgruppen des D4R setzten sich 5,5 um bzw. von den durchschnittlich 25 $HSi\equiv$ -Gruppen des Polysiloxans nur 16.



(3)

3. Diskussion

Die ^{29}Si -NMR-Untersuchungen zeigen, daß in den 3 Polymeren ein unterschiedlicher Umsatzgrad der funktionellen Gruppen der D4R-Baueinheiten vorliegt. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Spektren sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zum Vergleich wird ein Polymer A mit angeführt, das durch äquimolare Addition von $Q_8M_8^V$ an $Q_8M_8^H$ erhalten wurde [3]. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, nimmt mit steigender Zahl der funktionellen Gruppen des Reaktanden II die Anzahl der pro D4R-Einheit umgesetzten funktionellen Gruppen ab. Wahrscheinlich liegt aus räumlichen Gründen eine zunehmende Behinderung der Reaktion der funktionellen Gruppen der D4R-Einheiten vor. Das Ausmaß der Behin-

derung wird sicherlich nicht nur durch die Zahl, sondern auch durch die Anordnung bzw. den Abstand der funktionellen Gruppen im Reaktanden beeinflusst.

Dies wird bei einem Vergleich des Umsatzgrades der funktionellen Gruppen im Polymer **1** mit dem des Polymers **A** deutlich (Tab. 1). Im Polymer **A** wird der Abstand der D4R-Einheiten durch die relativ kurzen 6-gliedrigen Brücken $-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-$ festgelegt. Im Polymer **1** liegen die 11-gliedrigen Brücken $-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-$ vor, die einen größeren Abstand zwischen den D4R-Einheiten bewirken. Infolge des größeren Abstandes wird im Polymer **1** auch eine kleinere räumliche Behinderung und damit ein nahezu vollständiger Umsatz aller 8 funktionellen Gruppen der D4R-Einheiten nachgewiesen (Tab. 1). Der höhere Umsatzgrad ist möglicherweise auch auf eine teilweise intramolekulare Reaktion des M^{VMV} an eine D4R-Einheit zurückzuführen.

Tabelle 1 Anzahl der funktionellen Gruppen und Oberfläche der synthetisierten Polymere

Probe	Reaktionspartner (RP)		Anzahl der funkt. Gruppen des RP II	Anzahl der umgesetzten funkt. Gruppen pro D4R	Oberfläche des Polymers ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	I	II			
Polymer 1	$\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$	$+\text{M}^{\text{VMV}}$	2	7,8	1
Polymer 2	$\text{Q}_8\text{M}_5^{\text{V}}$	$+\text{D}_4^{\text{H}}$	4	7,4	3
Polymer A ^{a)}	$\text{Q}_8\text{M}_5^{\text{V}}$	$+\text{Q}_8\text{M}_3^{\text{H}}$	8	6,3	8
Polymer 3	$\text{Q}_8\text{M}_5^{\text{V}}$	$+\text{MD}_{25}^{\text{H}}\text{M}$	etwa 25	5,5	6

a) Polymer aus [3]

Die Bestimmung der Oberfläche der Polymere mit Hilfe der dynamischen N_2 -Thermodesorptionmethode [7] ergab nur sehr kleine Werte (Tab. 1), die auf wenig poröse Festkörper hinweisen. Die ähnlichen Oberflächenwerte der Polymere machen deutlich, daß die in dieser Arbeit untersuchten unterschiedlichen Brückenlängen und -typen einen nur kleinen Einfluß auf die Porosität der Polymere haben.

4. Experimentelles

a) Herstellung des Additionsprodukts aus $\text{Q}_8\text{M}_3^{\text{H}}$ und M^{VMV}

Stellvertretend für die unter gleichen Bedingungen durchgeführten Additionsreaktionen zur Herstellung der Polymere **1–3** wird die Herstellung des Polymers **1** beschrieben: Zu 471 mg (0,464 mM) $\text{Q}_8\text{M}_3^{\text{H}}$, gelöst in 5 ml Toluol wurden Hexachloroplatinsäure ($4 \cdot 10^{-5}$ Mol/Mol Doppelbindung) und 0,43 ml (1,86 mM) Divinyltetramethylsiloxan (M^{VMV}) gegeben. Die Lösung wurde 6 h auf 90°C erhitzt, wobei nach 2,5 h eine Gelbildung erfolgte. Nach dem Abkühlen der Mischung und dem Absaugen des Gels, wurde es mehrmals mit Toluol gewaschen und anschließend bei 75°C und $5 \cdot 10^2$ Pa von Lösungsmittelresten befreit.

b) ^{29}Si -Festkörper-NMR

Die Spektren wurden mit dem Gerät Bruker MSL 400 bei 79,48 MHz aufgenommen. Es wurde das FT-Verfahren mit Protonenentkopplung (Pulsprogramm HPDEC des MSL 400) und die MAS-

Technik verwendet. Die Pulsbreite (^{29}Si) betrug $3 \mu\text{s}$ (45° Impulse), die der ^1H -Entkopplungsimpulse 82 ms . Es wurden 300–900 FID mit 4 K Datenpunkten akkumuliert.

Pulsabstand:	$\geq 60 \text{ s}$
Rotationsfrequenz:	5,1–5,3 KHz
Sekundärer Standard:	$\text{Q}_8\text{M}_8 (\delta_{\text{M}}) = 11,5 \text{ ppm}$ bezogen auf TMS)
Reproduzierbarkeit der δ -Werte:	0,5 ppm

Die Autoren danken Herrn Dr. H. JANCKE für zahlreiche Diskussionen sowie Frau U. BÖTTCHER, Frau G. EBNER und Frau K. FÖRTSCH für ihre experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- [1] HOEBBEL, D.; PITSCH, I.; REIHER, T.; HILLER, W.; JANCKE, H.; MÜLLER, D.: Z. anorg. allg. Chem. **576** (1989) 160.
- [2] HOEBBEL, D.; PITSCH, I.; GRIMMER, A.-R.; JANCKE, H.; HILLER, W.; HARRIS, R. K.: Z. Chem. **29** (1989) 260.
- [3] HOEBBEL, D.; PITSCH, I.; HEIDEMANN, D.; JANCKE, H.; HILLER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **583** (1990) 133.
- [4] PITSCH, I.; HOEBBEL, D.; JANCKE, H.; HILLER, W.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [5] AGASKAR, P. A.: J. Amer. Chem. Soc. **111** (1989) 6858.
- [6] HARRIS, R. K.; KIMBER, B. J.; WOOD, M. D.; HOLT, A.: J. Organomet. Chem. **116** (1976) 291.
- [7] NELSON, F. M.; EGGERTSON, F. T.: Anal. Chem. **30** (1958) 1387.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1990.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, I. PITSCH, Dr. D. HEIDEMANN, Zentralinst. f. Anorg. Chemie, Rudower Chaussee 5, O-1199 Berlin-Adlershof