

Über die Reaktion der käfigartigen vinylsilylierten Doppelvierringkieselsäure $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ mit $\text{HSi}\equiv$ -haltigen Verbindungen und die Herstellung eines neuen Polymers

D. HOEBBEL*, I. PITSCH, D. HEIDEMANN, H. JANCKE und W. HILLER

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie, Zentralinstitut für Physikalische Chemie und Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

Inhaltsübersicht. Mit Hilfe der ^{29}Si -, ^{13}C - und ^1H -NMR wird gezeigt, daß mit $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{CH}_3\text{SiH}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ eine vollständige Addition der acht Vinylgruppen des käfigartig aufgebauten Kieselsäurederivats $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$) erfolgt. Die Addition verläuft entgegen der Markovnikov-Regel unter Bildung der Kieselsäurederivate $[((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ bzw. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$. Die Reaktion des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ mit dem ebenfalls käfigartig aufgebauten Kieselsäurederivat $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ führt bei einem Molverhältnis (MV) von 1:1 zu einem unlöslichen Polymer, das aus vernetzten Doppelvierringkieselsäureeinheiten aufgebaut ist und aus sterischen Gründen Anteile unumgesetzter Vinyl- und H-Gruppen enthält. Bei einem $\text{MV} > 1$ bilden sich zunehmend in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere.

On the Reaction of the Cage-like Vinylsilylated Double Four-ring Silicic Acid $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ with $\text{HSi}\equiv$ Containing Compounds and the Preparation of a New Polymer

Abstract. By means of ^{29}Si , ^{13}C and ^1H NMR it has been shown that the compounds $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{CH}_3\text{SiH}$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ react completely with the eight vinyl groups of the cage-like silicic acid derivate $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$). The reactions do not follow the Markovnikov rule and give derivatives of the formula $[((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ and $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$, respectively. The reaction of $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ with the likewise cage-like silicic acid derivative $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ in the molar ratio of 1:1 results in an insoluble polymer consisting of cross-linked double fourring silicic acid units. Due to the sterical hindrance the polymer includes parts of unreacted vinyl and H groups. Molar ratios of >1 result in increasing amounts of a soluble polymer.

Über die Herstellung, die Eigenschaften und die Struktur des käfigartig aufgebauten Doppelvierring-(D4R-) Kieselsäurederivats der Formel $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$, im folgenden als $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ bezeichnet¹⁾, wurde vor kurzem berichtet [1, 2]. Entsprechend dem Konstitutionsschema in Abb. 1

¹⁾ Q steht für $\text{Si}(\text{O}_{0,5})_4$ und M für $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{0,5}$; in diesem Beispiel ist $\text{R}^1, \text{R}^2: -\text{CH}_3$ und $\text{R}^3: -\text{CH}=\text{CH}_2$ (V)

($R = R^1$) befindet sich an jeder der acht Ecken der käfigartigen Kieselsäureverbindung eine reaktionsfähige Vinyltrimethylsilylgruppe. Das Ziel der Arbeit war es, zu prüfen, ob die ungesättigten Gruppen des Kieselsäurederivats mit $\text{HSi}\equiv$ -Gruppen enthaltenden Verbindungen in bekannter Weise Additionsreaktionen eingehen und ob durch derartige Reaktionen neuartige Polymere herzustellen sind.

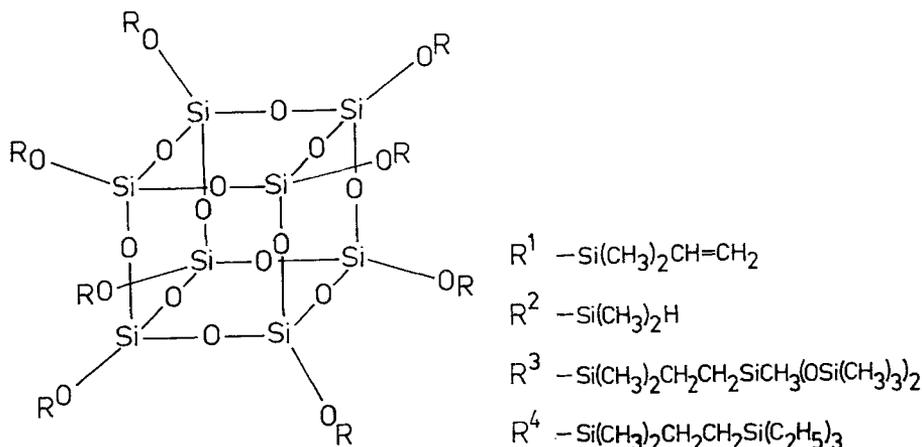
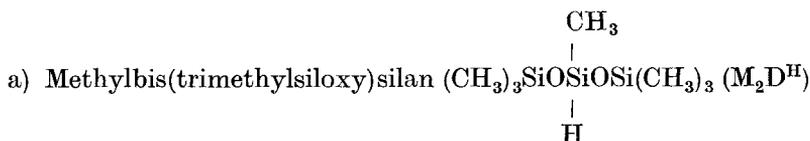


Abb. 1 Konstitutionsschema von Doppelvierring-Kieselsäurederivaten

Als $\text{HSi}\equiv$ -Gruppen enthaltende Reaktionspartner des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ wurden die folgenden Verbindungen ausgewählt:



b) Triethylsilan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ (TES)

c) H-dimethylsilylierte D4R-Kieselsäure $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$).

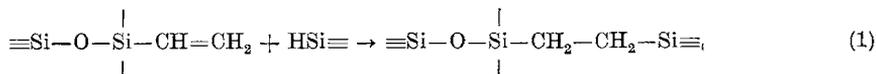
Bei den ersten beiden Verbindungen handelt es sich um ein monofunktionelles Silan bzw. Siloxan, das letztgenannte $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ [3] ist polyfunktionell und weist das gleiche käfigartige Kieselsäuregerüst auf wie das vinylanalogue $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$. Abb. 1 ($R = R^2$). Der Umsatz der $\text{HSi}\equiv$ -Gruppen enthaltenden Verbindungen mit $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ erfolgte unter den bekannten Additionsreaktionsbedingungen [4] unter Zusatz von Hexachloroplatinsäure als Katalysator. Einzelheiten sind im experimentellen Teil angegeben.

1. Reaktion des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ mit $\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$

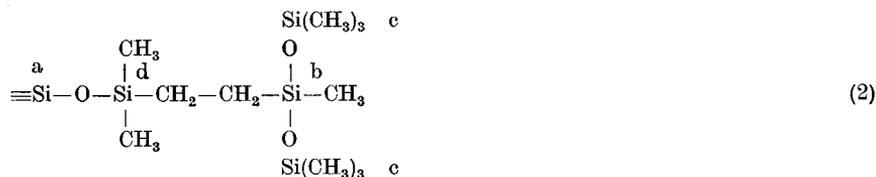
Die Reaktionspartner $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und $\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$ wurden im Molverhältnis 1:8 in Toluol gelöst und nach Zugabe des Katalysators auf 90–100°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde ein ölartiges Reaktionsprodukt erhalten,

das auch in Aceton und Chloroform löslich ist. Die Verbindung zeigt im IR-Spektrum keine Bande im Bereich der ν_{SiH} -Schwingungen (um 2130 cm^{-1}) und $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingungen (um 1600 cm^{-1}), desgleichen sind im ^1H -NMR-Spektrum keine Protonen von Vinyl- und HSi-Gruppen nachzuweisen. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß ein vollständiger Umsatz der Ausgangsstoffe erfolgte.

Die Resultate der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der Nachweis von $-\text{CH}_2$ -Gruppen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts spricht für eine Additionsreaktion entsprechend dem Schema:



Die Reaktion erfolgt entgegen der Markovnikov-Regel und sollte zu folgender Bindung in den Liganden des D4R führen:



Im ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts sind vier Signale zu beobachten (Tab. 1), die den in (2) gekennzeichneten Si-Atomen a–d zugeordnet werden. Erwartungsgemäß weist das Signal c die doppelte Intensität im Vergleich zu den übrigen Signalen auf. Das schmale Einzelsignal a im Resonanzbereich der Kieselsäure-Si-Atome zeigt, daß das Doppelvierringkieselsäurerüst im Reaktionsprodukt erhalten blieb. Damit ergibt sich für die Verbindung die Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ mit der in Abb. 1 ($\text{R} = \text{R}^3$) gezeigten Konstitution.

2. Reaktion des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ mit TES

Der Umsatz der Reaktionspartner erfolgte analog den unter 1. angegebenen Bedingungen. Als Reaktionsprodukt wurde ebenfalls eine Verbindung in ölarziger Konsistenz erhalten, die entsprechend den Ergebnissen der IR- und ^1H -NMR-Untersuchungen keine unumgesetzten $\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - und $\text{HSi}\equiv$ -Gruppen enthält. Mit Hilfe der ^1H -NMR konnte nachgewiesen werden, daß die Addition des Protons vom TES am C^1 -Atom der Vinylgruppen des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ erfolgt. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts zeigt im wesentlichen drei Signale, die den Si-Atomen des Kieselsäurerüsts (a), der $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}\equiv$ -(b) und der $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv$ -(c)-Gruppe zuzuordnen sind (Tab. 1). Lage und Intensität der Signale bestätigen den nahezu quantitativen Ablauf der Addition unter Erhalt des Kieselsäurerüsts zu einer Verbindung der Konstitution $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ (Abb. 1, $\text{R} = \text{R}^4$).

Tabelle 1. NMR-Ergebnisse von Additionsprodukten des M_2D^H und TES mit $Q_8M_8^V$ (Lösungsspektren)

Ausgangs- verbindungen	Molverhältnis $Q_8M_8^V : H-Si$	^{29}Si -NMR ^{a)} δ/ppm	b	c	d	1H -NMR δ/ppm	^{13}C -NMR δ/ppm
$Q_8M_8^V$ + M_2D^H	1:8	-108,6	-21,3	6,5	12,8	- CH_2-CH_2- - $Si(CH_3)_3$ = $Si(CH_3)_2$ $\equiv SiCH_3$	= $Si(CH_3)_2$ $\equiv Si-CH_2-CH_2-Si \equiv$ - $OSi(CH_3)_3$ $\equiv SiCH_3$
$Q_8M_8^V$ + TES	1:8	-109,4	7,8	12,2		CH_3-CH_2- CH_3-CH_2- - CH_2-CH_2- $\equiv SiCH_3$	0,4 0,06 0,09 -0,03 0,95 0,53 0,48 0,16

a) Signale mit I < 5% treten auf, können aber nicht zugeordnet werden

Die beiden verwendeten H-Silane $\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$ und TES sind monofunktionell und hinsichtlich ihres sterischen Aufbaus relativ einfache Verbindungen. Mit den folgenden Versuchen wurde die Reaktion des $\text{Q}_6\text{M}_8^{\text{V}}$ mit der mehrfachfunktionellen H-dimethylsilylierten D4R-Kieselsäure $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ untersucht, die eine vergleichsweise große Molekel ist und auf Grund ihrer Polyfunktionalität zu stark vernetzten Reaktionsprodukten führen sollte.

3. Reaktion des $\text{Q}_6\text{M}_8^{\text{V}}$ mit $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$

Die beiden kristallinen Ausgangsprodukte wurden zunächst im Molverhältnis (MV) 1:1 in Toluol gelöst und nach Zugabe des Katalysators auf 90–100°C erhitzt. Bereits nach 15 min bildet sich ein durchsichtiges Gel. Nach weiterem

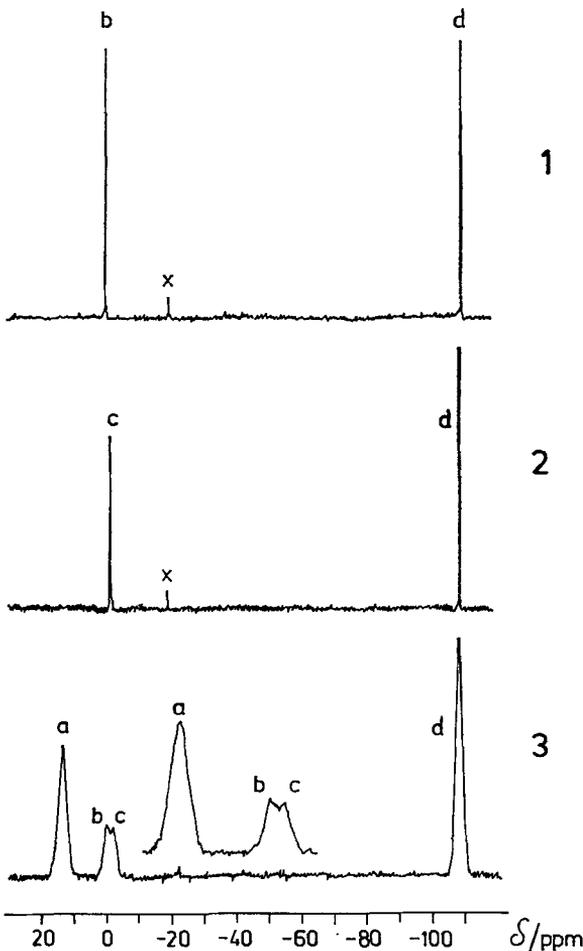


Abb. 2 ^{29}Si -NMR-Spektren. 1 $\text{Q}_6\text{M}_8^{\text{V}}$ (L), 2 $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ (L), 3 Additionsprodukt aus 1 und 2 (MV 1:1, F) (L: Lösungs-, F: Festkörperspektrum, MV: Molverhältnis, X = D_4 -Standard)

45minütigen Erhitzen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und als Rückstand ein hydrophobes röntgenamorphes Pulver erhalten, das in Wasser und organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. Zur näheren Charakterisierung seines Aufbaus wurde das Reaktionsprodukt mit der ^{29}Si -NMR untersucht. Abb. 2, Nr. 3 zeigt das ^{29}Si -NMR-Festkörperspektrum, zum Vergleich sind die ^{29}Si -NMR-Lösungsspektren der Ausgangsverbindungen $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ (1) und $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ (2) mit angegeben. In den ^{29}Si -NMR-Festkörperspektren amorpher Feststoffe, wie z. B. Silicatgläsern und Kieselgelen, liegen die Signale der Kieselsäure-Si-Atome (Q^4) mit Linienbreiten von 10–15 ppm [5] vor, die Ausdruck der Existenz nicht-identischer Q^4 -Baugruppen in diesen Produkten sind. Im Unterschied dazu zeigt das Q^4 -Signal (d) des Additionsprodukts Nr. 3 mit 2,3 ppm eine nur kleine Linienbreite. Dieser Befund weist auf nahezu einheitliche Q^4 -Baugruppen in der Struktur des Additionsproduktes hin. Da auch die Lage des Q^4 -Signals im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der der Q^4 -Signale der Ausgangsverbindungen 1 und 2 übereinstimmt, ist davon auszugehen, daß im Additionsprodukt 3 die Doppelvierring-Grundstruktur erhalten blieb. Für den Erhalt der Doppelringstruktur spricht auch das ermittelte Verhältnis der Si-Atome in den M- und Q-Baugruppen, das dem für diesen Strukturtyp charakteristischen Verhältnis von 1:1 nahekommt. Ausgehend von den Spektren 1 und 2 der beiden Startverbindungen werden die zwei dicht benachbarten und nur unvollständig aufgelösten Signale b und c des Reaktionsprodukts 3 bei δ etwa $-0,6$ ppm und etwa $-2,9$ ppm den Si-Atomen in $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)-$ und $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ -Gruppen zugeordnet. Das Signal a bei δ etwa 13 ppm wird analog den Ergebnissen der $\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$ - und TES-Reaktion den Si-Atomen in den durch Addition gebildeten Brücken zugeschrieben. In Tab. 2, Nr. 3 sind die chemischen Verschiebungen δ der Signale, das Intensitätsverhältnis der Signale im Bereich der M- und Q-Baugruppen sowie das Intensitätsverhältnis der Signale von Si-Atomen in verbrückten (M—Br) und terminalen (M—T) M-Baugruppen zusammengefaßt.

Aus der Anwesenheit der Signalgruppe b, c im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Probe 3 ist abzuleiten, daß im Unterschied zum TES und $\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$ keine vollständige Reaktion des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ mit $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ erfolgte. Die quantitative Auswertung des Spektrums ergibt, daß durchschnittlich nur 5,4 der acht vorhandenen Vinyl- bzw. H-Gruppen pro Doppelvierring reagierten. Wird die Reaktionszeit des Gemischs aus $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ mit dem Ziel eines größeren Vernetzungsgrades von 1 h auf 8 h erhöht, so reagieren maximal 6,3 funktionelle Gruppen pro D4R-Einheit. In Abb. 3 A ist ein Schema von Verknüpfungsmöglichkeiten der Doppelvierringeinheit über eine einfache, zweifache oder dreifache Bindung zu einem benachbarten D4R wiedergegeben. Welche Art von Verknüpfungen dominiert, läßt sich aus den Resultaten der in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden nicht entnehmen. Wird nur jeweils eine Bindung eines Doppelvierrings zu einem benachbarten Käfig und ein mittlerer Vernetzungsgrad von 6 angenommen, so macht das Schema in Abb. 3 B deutlich, daß eine beträchtliche sterische Hinderung bei einer vollständigen Vernetzung zu erwarten ist.

Tabelle 2 Ergebnisse der ^{29}Si -Festkörper-NMR von Reaktionsprodukten der $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{Y}}/\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ -Addition

Nr.	Molverhältnis $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{Y}}:\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$	chemische Verschiebung δ/ppm					$I_{\text{M}}:I_{\text{Q}}$ b)	$I_{\text{M}-\text{B}}:I_{\text{M}-\text{T}}$ c)	umgesetzte M-Gruppen pro D4R	Anmerkung
		a	b	c	d	e				
3	1:1	13,1	-0,2	-2,3	-108,7		1,1	2,0	5,4	n.l. d) t: 1 h f)
4	1:1	12,8	-0,5	-2,8	-108,6		1,1	5,6	6,8	Nachbeh. von Nr. 3 mit Octen, n.l.
5	1:1	12,9			-108,6	7,9	1,1	∞	$\approx 8,0$	Nachbeh. von Nr. 4 mit TES, n.l.
6 ^{a)}	1:0,25	13,1	0,1		-109,8		1,1	0,5	2,5	l. e) t: 6 h
7.1	1:0,5	12,9	0,1		-108,7		1,1	2,1	5,4	n.l. t: 6 h
7.2 ^{a)}	1:0,5		-0,1		-109,8		0,9	n.b.	≈ 0	l.
8	1:0,8	13,0	-0,2	(-2,6) ^{g)}	-108,6		1,2	3,2	6,1	n.l. t: 6 h
9	1:0,8	12,4	(-0,2)	(-2,8)	-108,9	7,5	1,0	≈ 33	$\approx 7,8$	Nachbeh. von Nr. 8 mit TES, n.l.

a) Lösungsspektren; b) Verhältnis der Signalintensitäten von M- und Q-Baugruppen; c) Verhältnis der Signalintensitäten von brückenbildenden und terminalen M-Baugruppen; d) n.l. nicht löslich; e) l. löslich in org. Lösungsmitteln; f) t Reaktionszeit; g) δ in Klammern: sehr kleine Signalintensitäten

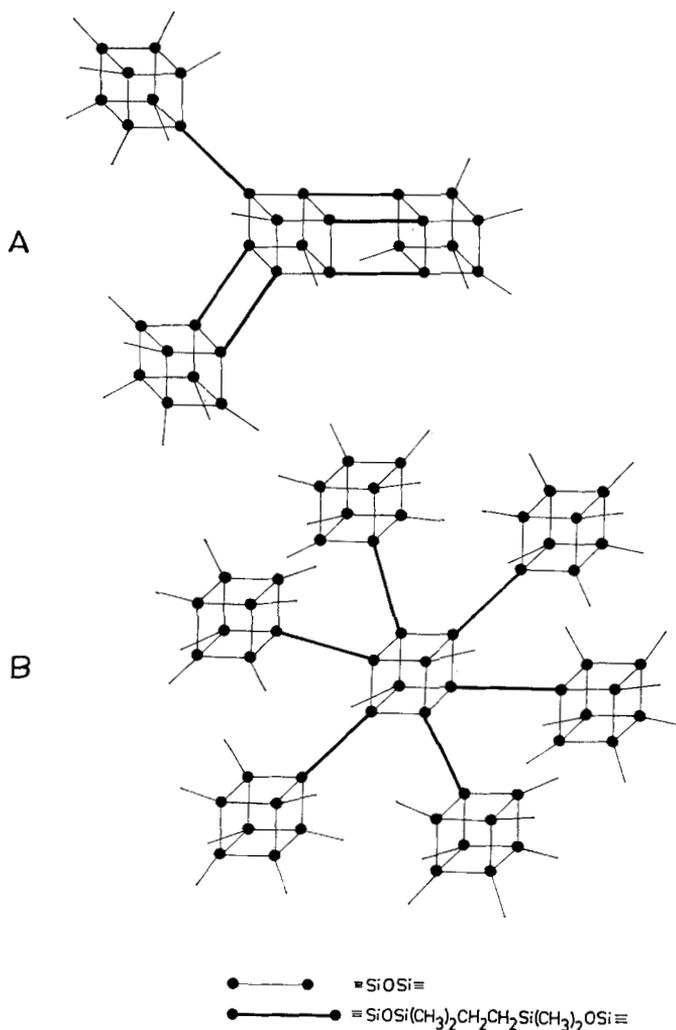


Abb. 3 Verknüpfungsmöglichkeiten der Doppelvierringeinheiten

Um zu prüfen, ob die unvollständige Addition der D4R-Einheiten tatsächlich sterische Ursachen hat, wurde versucht, durch kleine und sterisch anspruchslose Molekeln eine vollständige Reaktion der D4R im Polymer zu erreichen. Dazu wurde die Probe 3 in Toluol suspendiert und mit einem Überschuß Octen-1 in Gegenwart eines Platinkatalysators nachbehandelt. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum des von flüchtigen Komponenten befreiten Reaktionsproduktes zeigt Abb. 4, Nr. 4. Im Vergleich zum Spektrum der Probe 3 ist die Intensität des Signals c deutlich kleiner, was auf eine Reaktion der bisher unzugänglichen HSi≡-Gruppen der Probe 3 mit Octen hinweist. Die mittlere Zahl der pro D4R umgesetzten M-Gruppen erhöht sich durch die Reaktion mit Octen auf 6,8 (Tab. 2, Nr. 4).

Um die noch vorhandenen restlichen Vinylgruppen des Festkörpers zur Reaktion zu bringen, wurde die Probe 4 nach der Octen-Behandlung mit Triethylsilan umgesetzt. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes (Abb. 4, Nr. 5) zeigt im Bereich der ≡SiCH=CH₂- (b) und ≡SiH- (c) Gruppen keine nennenswerten Signale mehr, so daß durch die Nachaddition praktisch ein vollstän.

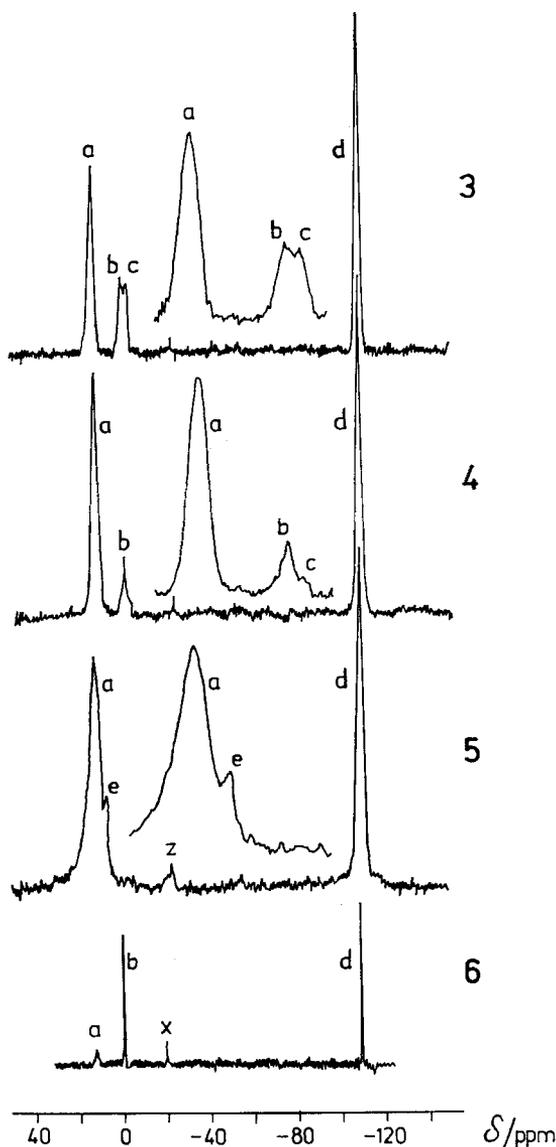


Abb. 4 ^{29}Si -NMR-Spektren von Additionsprodukten des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$.
 3 MV 1:1 (F), 4 1:1 + Octen (F), 5 1:1 + Octen + TES (F), 6 1:0,25 (L) (Abkürzungen wie in
 Abb. 2; x = D_4 -Standard, z = Rotor-Eigensignal)

diger Umsatz dieser funktionellen Gruppen erfolgte. Das zusätzliche Signal e im Spektrum der Probe 5 wird durch die Si-Atome der $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}\equiv$ -Gruppen verursacht.

Mit steigendem $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}:\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ -Verhältnis im Ansatz nimmt die Menge an unlöslichem Reaktionsprodukt zugunsten einer in organischen Lösungsmitteln löslichen Komponente ab. Bei einem MV 1:0.8 liegt hauptsächlich ein noch un-

lösliches Produkt vor (Tab. 2, Nr. 8). Beträgt das Verhältnis 1:0,5, bilden sich zu etwa gleichen Teilen ein lösliches und unlösliches Reaktionsprodukt (Tab. 2, Nr. 7.1, 7.2), bei 1:0,25 wird nur noch ein löslicher Feststoff (Nr. 6) mit einer Molmasse von 2500 g/Mol erhalten. Aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum der Probe 6 ergibt sich, daß im Durchschnitt nur 2,5 funktionelle Gruppen der D4R-Einheiten eine Bindung eingehen und damit ein nur wenig vernetztes, lösliches Polymer gebildet wird. Bei der löslichen Fraktion der Probe 7 (7.2) wurde im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein nur sehr kleiner Anteil brückenbildender Si-Atome nachgewiesen, der quantitativ nicht mehr zu erfassen war. Daraus folgt, daß die Probe 7.2 aus nicht oder nur wenig verknüpften $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ -Molekeln besteht. Die unlösliche Fraktion 7.1 zeigt dagegen einen relativ hohen Vernetzungsgrad, der auch in der Probe 3 nachgewiesen wurde.

Am Beispiel der löslichen Verbindung 6 wurde mit Hilfe der ^{13}C -NMR geprüft, ob die Addition der $\text{HSi}\equiv$ -Protonen des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ an das C^1 - oder C^2 -Atom der Vinylgruppen des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ erfolgte. Die beiden Signale des Spektrums bei $\delta = -1,0$ ppm ($=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) und $\delta = 8,7$ ppm ($=\text{SiCH}_2$ -) beweisen eine Verbindungsbildung über $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ -Brücken (Anti-Markovnikov).

4. Diskussion und Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, daß durch Addition $\text{HSi}\equiv$ -funktioneller Verbindungen an $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ modifizierte Kieselsäurederivate mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten sind. Wird das mehrfachfunktionelle $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ als Reaktionspartner eingesetzt, so ist in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Reaktanden eine mehr oder weniger starke Vernetzung der D4R-Einheiten zu erreichen, die zu unlöslichen oder löslichen kieselsäurereichen Polymeren führen. Die unlöslichen Polymere, die bevorzugt bei einem $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}:\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ -Verhältnis von 1 erhalten werden, weisen eine nur kleine Oberfläche von 8 m^2/g auf und enthalten nur wenige Poren. Die Aufgabe weiterer Arbeiten wird es daher sein, den Einfluß der Brückenlänge zwischen den D4R-Kieselsäureeinheiten auf die sterische Hinderung und die Porosität derartiger Polymere näher zu untersuchen. Eine größere Brückenlänge, die z. B. durch die Reaktion längerkettiger difunktioneller H-Siloxane mit $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ oder difunktioneller Vinylsiloxane mit $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ erreicht werden könnte, sollte Anlaß zu einer kleineren sterischen Hinderung der D4R-Einheiten und einem veränderten Porensystem geben.

Wird die Reaktion von $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ mit $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ in Molverhältnissen kleiner oder größer 1 durchgeführt, verbleiben im Polymer eine größere Zahl unumgesetzter funktioneller $\text{HSi}\equiv$ - bzw. $\text{CH}_2=\text{CHSi}\equiv$ -Gruppen. Diese Gruppen ermöglichen eine weitere gezielte Modifizierung der Polymere mit geeigneten organischen Verbindungen im Hinblick auf die Herstellung kieselsäurereicher anorganisch-organischer Verbunde, deren Grundstruktur aus käfigartigen Doppelvierring-Kieselsäureeinheiten besteht.

5. Experimentelles

Herstellung der Additionsprodukte aus

a) $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und $\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$ bzw. TES. Zu 1 g (0,82 mM) $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$, gelöst in 10 ml Toluol, wurden Hexachloroplatinsäure ($4 \cdot 10^{-5}$ Mol/Mol Doppelbindung) und 1,78 ml (6,56 mM) $\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$ bzw. 0,76 g (6,56 mM) TES gegeben. Die Lösungen wurden jeweils 7 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bei 75°C und $5 \cdot 10^2$ Pa fielen die Reaktionsprodukte in ölarziger Konsistenz an.

b) $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ im Molverhältnis 1:1 und 1:0,8. 2,46 g (2,01 mM) bzw. 1,00 g (0,82 mM) $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und 2,04 g (2,01 mM) bzw. 0,66 g (0,65 mM) $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ wurden zusammen mit Hexachloroplatinsäure ($1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol Doppelbindung) in 45 bzw. 16 ml Toluol gelöst und 1–10 h auf 100 – 110°C erhitzt. Die gelartigen Reaktionsprodukte wurden mehrmals mit Toluol gewaschen und anschließend bei 75°C und $5 \cdot 10^2$ Pa getrocknet.

c) $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ im Molverhältnis 1:0,5 bzw. 1:0,25. Ein Gemisch aus 0,49 g (0,40 mM) bzw. 0,58 g (0,47 mM) $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ und 0,20 g (0,20 mM) bzw. 0,12 g (0,12 mM) $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$, gelöst in 7 ml Toluol wurde nach Zugabe des Katalysators (wie unter b) 6 h auf 100 – 110°C erhitzt. Beim MV von 1:0,5 bildet sich nach etwa 0,5 h ein Gel in einer flüssigen Phase, das wie unter b) beschrieben aufgearbeitet wurde. Als Reaktionsprodukt wird ein in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff erhalten. Die flüssige Phase wurde bei 75°C und $5 \cdot 10^2$ Pa vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff ist röntgenamorph und in polaren sowie apolaren organischen Lösungsmitteln löslich. Beim MV von 1:0,25 erfolgte die Aufarbeitung wie unter a) beschrieben. Das Reaktionsprodukt ist ein in organischen Lösungsmitteln löslicher Feststoff.

^{29}Si -NMR. Die Lösungs- und Festkörper-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Bruker MSL 400 bei 79,48 MHz aufgenommen.

Lösungen. Etwa 50%ige Lösungen der Substanzen in CDCl_3 wurden unter Zusatz von 15 mg $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{ml}$ (zur Verringerung der Relaxationszeit T_1) mit inverse-gated Entkopplung gemessen. Die Sweep-Weite betrug 12000 Hz bei 8 K FID und 15 K Spektrum. Es wurde mit 90° -Pulsen ($17,5 \mu\text{s}$) in Abständen von 10 s gearbeitet und etwa 100 scans akkumuliert. Die chemischen Verschiebungen sind auf TMS bezogen und mittels internem Standard (D_4 , $\delta = -19,71$ ppm) geeicht.

Festkörper. Für die Untersuchungen wurden das FT-Verfahren mit Protonenentkopplung (Pulsprogramm HPDEC des MSL 400) und die MAS-Technik eingesetzt. 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. Für die quantitative Auswertung der Spektren waren Pulszeiten von mindestens 60 s erforderlich. Die Rotationsfrequenzen betragen 5,1–5,3 KHz, um Rotationsseitenbänder auszuschließen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit festem Q_8M_8 als sekundärem Standard ($\delta(\text{M}) = 11,5$ ppm bezogen auf TMS). Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte von δ betrug 0,5 ppm.

^1H -NMR. Die Spektren wurden mit dem Gerät Tesla BS 587/A bei 80 MHz aufgenommen. Die Proben wurden in CDCl_3 gelöst, als interner Standard diente HMDS.

^{13}C -NMR. Die Proben wurden in CDCl_3 gelöst, das auch als interner Standard ($\delta = 77,0$ ppm) verwendet wurde. Die Spektren wurden mit dem Gerät Bruker MSL 400 bei 100,63 MHz aufgenommen.

Die Autoren danken Frau G. EBNER und Frau U. BÖTTCHER für analytische Arbeiten.

Literatur

- [1] HOEBBEL, D.; PITTSCH, I.; REIHER, T.; HILLER, W.; JANCKE, H.; MÜLLER, D.: Z. anorg. allg. Chem. **576** (1989) 160.
- [2] ŠEPELEV, JU. F.; LEVIN, A. A.; SMOLIN, JU. I.; ÚJSZÁSZY, K.; HOEBBEL, D.: in Vorbereitung.
- [3] HOEBBEL, D.; PITTSCH, I.; GRIMMER, A.-R.; JANCKE, H.; HILLER, W.; HARRIS, R. K.: Z. Chem. **29** (1989) 260.
- [4] NOLL, W.: Chemie und Technologie der Silicone, Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1968, S. 45.
- [5] GRIMMER, A.-R.: Exp. Techn. Phys. **36** (1988) 81.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1989.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, Dipl.-Chem. I. PITTSCH, Dr. D. HEIDEMANN, ZI f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199

Dr. H. JANCKE, ZI f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199

Dr. W. HILLER, ZI f. Organ. Chemie d. AdW der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199