

Ing. Thomas Hafner, B.Sc.

Untersuchungen zur Ringöffnungsreaktion von Octamethylcyclotetrasiloxan

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium
Advanced Materials Science



Technische Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Frank Uhlig

Institut für Anorganische Chemie

Graz, Dezember 2013

*Der vollbringt das meiste in der großen Welt, der in
seiner eigenen Welt sein Bestes gibt.*

Thomas Jefferson (1743 - 1826)

Danksagung

Mein großer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Frank Uhlig, der mich erstklassig unterstützt hat. Mehr noch, hat er mir als Quereinsteiger den Weg in die Chemie ermöglicht, wodurch mein lang gehegter Wunsch in Erfüllung geht.

Besonders möchte ich mich auch bei Kristina Schrempf bedanken. Sie hat mich mit ihrer fachlichen Kompetenz äußerst tatkräftig und ausgiebig unterstützt. Vor allem ihre freundliche und zuvorkommende Art haben mir die Arbeit zur Freude gemacht.

Außerdem danke ich allen Leuten des Institutes für Anorganische Chemie, die ich in den letzten Monaten als meine neuen Kollegen kennengelernt habe und die mich wohlwollend aufgenommen haben. Ich danke ganz besonders auch Astrid Falk und Monika Filzwieser, die mich hilfsbereit begleiteten.

Besonderer Dank gilt auch meiner gesamten Familie, die mich während meines Studiums stets unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Siloxane.....	1
1.1.1	Definition.....	1
1.1.2	Herstellung	2
1.2	Motivation	3
1.2.1	oligomere Siloxanketten	3
1.2.2	alternative Quenchreagenzien.....	6
2	Literaturüberblick	7
2.1	Ringöffnungsreaktion	7
2.1.1	Organolithiumreagenzien	7
2.1.1.1	Die Rolle von Organolithiumverbindungen und Promotoren	10
2.1.2	Andere Initiatorsysteme.....	11
2.1.2.1	n-heterocyclische Carbene	11
2.1.2.2	Phosphazen - Superbasen.....	11
2.1.2.3	Gemischte Lithium/Kalium - Silanolate	13
2.1.2.4	Seltenerdverbindungen	14
2.2	Selektive Chlorierung von H-Siloxanen	15
3	Ergebnisdiskussion	16
3.1	Charakterisierung der Ringöffnung	16
3.1.1	Temperaturstudie.....	17
3.1.1.1	Versuche 1:1 ohne TMEDA	18
3.1.1.2	Versuche 1:1 mit TMEDA	20
3.1.1.3	Versuche 1:2 ohne TMEDA	22
3.1.1.4	Versuche 1:2 mit TMEDA	24
3.1.1.4.1	Untersuchungen bei 10°C.....	26
3.1.2	Konzentrationsvariationen.....	28
3.1.2.1	1:1 5-30 ml THF	28
3.1.2.2	1:1,5 5-30 ml THF	30
3.1.2.3	1:2 5-30 ml THF	31

3.1.3	stöchiometrische Variation	33
3.1.3.1	Lösungsmittelvariation durch Zusatz von Heptan	36
3.1.4	MeLi Zutropf- und Verdünnungsversuche	38
3.1.5	Ethyllithium	41
3.1.6	<i>t</i> -Butyllithium.....	41
3.1.7	Phenyllithium	41
3.1.8	Upscaling der Reaktion.....	42
3.2	Monochlorierung von Dihydrido-Siloxanen	47
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	52
5	Experimenteller Teil	54
5.1	Chemikalien	54
5.1.1	Tetramethyldisiloxan.....	54
5.1.2	Dimethylchlorsilan.....	54
5.1.3	Octamethylcyclotetrasiloxan	54
5.1.4	Methylithium.....	54
5.1.5	Ethyllithium	54
5.1.6	TMEDA.....	55
5.1.7	Trichlorisocyanursäure.....	55
5.1.8	Lösungsmittel	55
5.1.9	Herstellung von Chlorooctamethyltetrasiloxan	55
5.2	Charakterisierung der Ringöffnungsreaktion	56
5.2.1	Rahmenbedingungen	56
5.2.2	Durchführung	57
5.2.2.1	Schlenkkolben	57
5.2.2.2	Syntheseroboter	58
5.2.2.3	Zutropfvariation und Upscaling	58
5.2.2.4	Aufarbeitung und Auswertung	58
5.3	Chlorierungsversuche	60
5.3.1	Herstellung von Chlorotetramethyldisiloxan	60
6	Literaturverzeichnis	61
7	Abbildungsverzeichnis	63

1 Einleitung

Silizium kann als „anorganischer Energieträger“ der Wirtschaft angesehen werden. Als primäre Anwendungsgebiete sind dabei die Mikroelektronik sowie die Polymerindustrie zu nennen. Siloxanpolymere werden in zahlreichen Feldern verwendet. Anwendungsgebiete finden sich in Klebstoffen, Hochleistungsschmiermitteln, in der der Bauindustrie, bei elektrischen Isolatoren, in Hydrophobierungs- und Trennmitteln, als Oberflächenmodifizierer und in der Elektronik. Aufgrund ihres biologisch inerten Verhaltens ist auch eine medizinische Verwendung – etwa für Implantate- weit verbreitet [1] [2].

1.1 Siloxane

1.1.1 Definition

Man spricht von Siloxanen, wenn Siliziumatome über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Die Siliziumatome beinhalten dabei eine oder mehrere organische Gruppen. Sie werden basierend auf ihrer Funktionalisierung eingeteilt:

Tabelle 1: Nomenklatur für Siloxane [1]

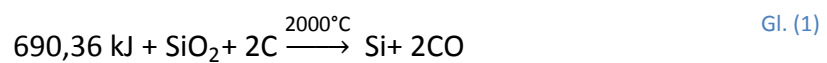
Funktionalität	Abkürzung	Symbol
monofunktionell	M	$\begin{array}{c} \\ \text{---Si---O} \\ \end{array}$
difunktionell	D	$\begin{array}{c} \\ \text{---Si---O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
trifunktionell	T	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---Si---O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
tetrafunktionell	Q	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O---Si---O} \\ \\ \text{O} \end{array}$

Der jeweilige Buchstabe definiert dabei die monomeren Einheiten. Über funktionelle Gruppen ist auch eine weitere Vernetzung möglich. Monomere Einheiten finden sich etwa

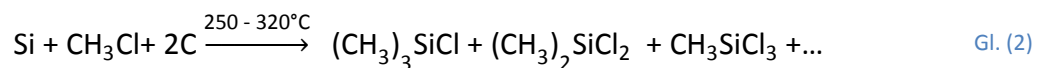
bei Kettenenden oder Schutzgruppen. Flüssige Siliconverbindungen bestehen vorwiegend aus difunktionellen Einheiten. Tri- und Tetrafunktionalisierungen bilden die Grundlage für verzweigte Siloxane. Im Laufe dieser Arbeit wird auf diese Nomenklatur zurückgegriffen.

1.1.2 Herstellung

Ausgangspunkt für die Herstellung von Siloxanen ist die Reindarstellung von Silizium. Dieses wird dabei aus Quarz (Siliziumdioxid) mittels Kohle bei Temperaturen von etwa 2000°C im elektrischen Lichtbogenreduktionsofen dargestellt [3]:

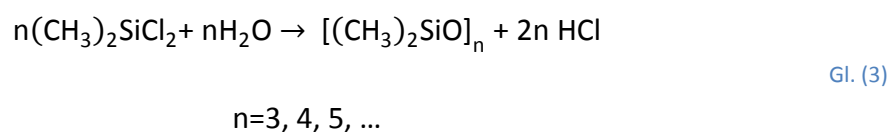


Das gewonnene Silizium wird der Müller- Rochow Synthese zugeführt. Dabei wird Chlormethan in einem Wirbelschichtreaktor mit relativ fein gepulvertem Silizium (siehe Gl. (2)) zur Reaktion gebracht [1]:

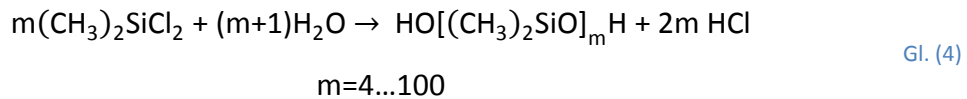


Neben Katalysatoren finden auch Promotoren zum Zwecke der Beeinflussung von Produktverteilungen Anwendung. Es entstehen eine Reihe von verschiedenen Organochlorsilanen (vorwiegend Dimethyldichlorsilan), welche destillativ getrennt werden [1]. Anschließend erfolgt die Herstellung der gewünschten Siloxane durch Hydrolyse. Das jeweilig zu hydrolysierende Chlorsilanderivat bestimmt die Funktionalität des Produktes.

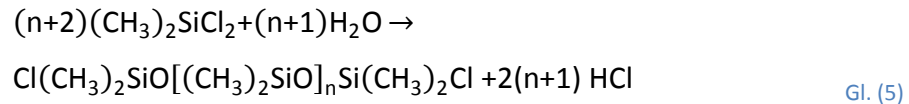
Es entstehen sowohl cyclische, als auch hydroxyl terminierte Dimethylsiloxane [1]:



und gleichzeitig [1]:



Bei einem Wasserunterschuss bilden sich verstärkt lineare Siloxane des Typs [1]:



Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4) bildet bei cyclischen Siloxanen die vorherrschende Spezies, begleitet u.a. von Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) und Decamethylcyclopentasiloxan (D_5) [1]. Abbildung 1 zeigt die Struktur von D_3 , D_4 und D_5 . Cyclische Siloxane bilden meist das Ausgangsprodukt für weitere Reaktionen – etwa Polymerisationen.

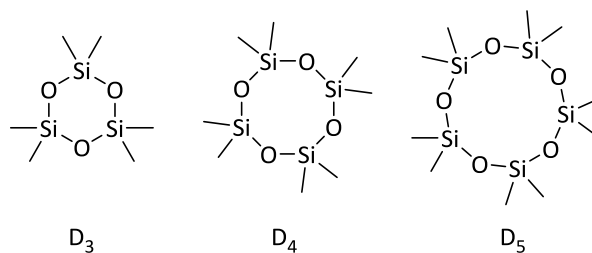


Abbildung 1: meist verwendete cyclische Siloxane

1.2 Motivation

1.2.1 oligomere Siloxanketten

Die vorliegende Arbeit entstand aus einem Kooperationsprojekt mit dem Unternehmen BASF.

Vorgabe seitens des Industriepartners war die Herstellung von linearen Siloxanketten folgender Form:

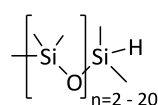


Abbildung 2: gewünschte Siloxanketten

Die Charakterisierung der vorliegenden Reaktion gliedert sich dabei in folgende Teile:

- Temperaturstudie unter Variation der Stöchiometrie und des Promotors TMEDA
- Variation von Lösungsmittelmengen
- stöchiometrische Untersuchungen
- Variation von Zugabegeschwindigkeiten und Verdünnungen während der Reaktion
- Ringöffnungsreaktion mit Ethyllithium und Phenyllithium sowie *tert*-Butyllithium
- Upscaling der Reaktion
- Versuche mit und ohne TMEDA

Ausgehend von den Versuchen der Temperaturstudie und der Lösungsmittelvariation wird dabei ein iteratives Vorgehen gewählt, um die gewonnenen Erkenntnisse in die folgenden Experimente einfließen zu lassen. Folgende Abbildung soll eine Übersicht bieten:

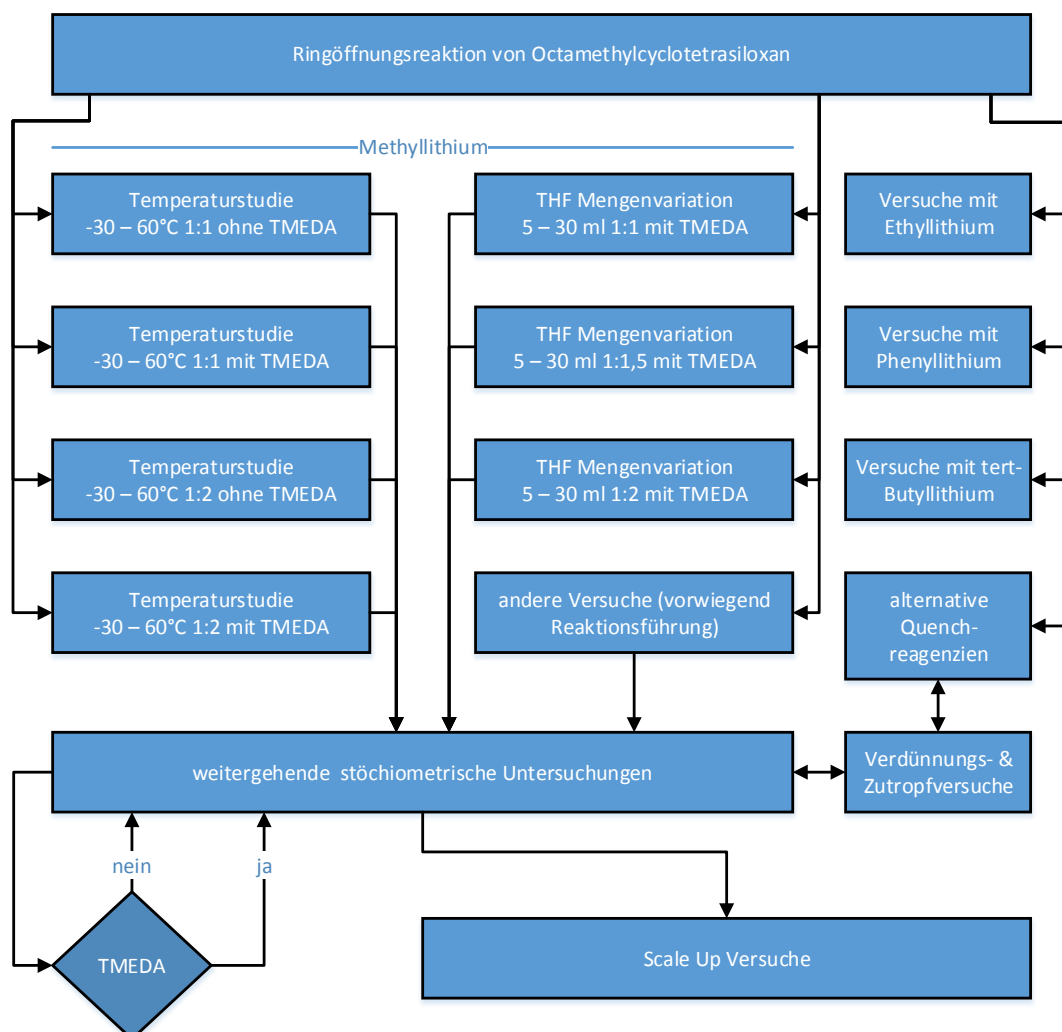


Abbildung 3: Iteratives Vorgehen bei den Versuchen

Am Ende dieses Prozesses steht auch ein Scale Up der Eduktmengen, um Aussagen über die großtechnische Realisierung der Synthese machen zu können.

1.2.2 alternative Quenchreagenzien

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der Herstellung von längerkettigen Quenchreagenzien. Dabei sollten neben Dimethylchlorsilan auch alternative Terminierungsreagenzien untersucht werden.

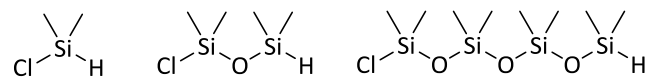
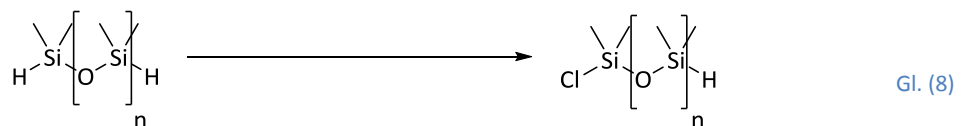


Abbildung 4: Quenchreagenzien als Alternative zu Dimethylchlorsilan (links)

Hergestellt werden obige Verbindungen aus den jeweiligen Methylsiloxanen. Die Herausforderung bei der Synthese solcher Terminierungsreagenzien besteht dabei vor allem in der geforderten einseitigen Chlorierung. Ausgehend von linearen Methylsiloxanen soll dabei ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom substituiert werden:



Es kommt zu einer Verlängerung der bei der Ringöffnung entstehenden Siloxanketten durch die Verwendung solcher Quenchreagenzien.

Besonderer Fokus wird bei allen Versuchen dieser Arbeit auf eine möglicherweise zu einem späteren Zeitpunkt erfolgende großindustrielle Herstellung gelegt. Entscheidend sind dabei neben hohen Ausbeuten auch ökonomische Aspekte, wie günstige Reaktionsbedingungen und eine leichte Verfügbarkeit der benötigten Edukte.

Es zeigte sich eine starke Produktselektivität bei der Verwendung von D_3 und eine vernachlässigbare Nebenproduktbildung. Der Polydispersitätsindex der hergestellten Polydimethylsiloxane wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt und betrug $\leq 1,2$ [4].

Eine Ringöffnungsreaktion von D_3 unterscheidet sich wesentlich von jener des D_4 , da sich D_3 und D_4 in ihrer Ringspannung unterscheiden. D_3 besitzt eine Ringspannung von $10,5\text{kJ/mol}$, höhere cyclische Siloxane (z.B. D_4 , D_5 und D_6) haben eine deutlich reduzierte Ringspannung. Beim D_4 wird die Ringöffnungsreaktion thermodynamisch kontrolliert, hingegen handelt es sich beim deutlich reaktiveren D_3 um eine lebende Polymerisation, welche kinetisch kontrolliert wird [4].

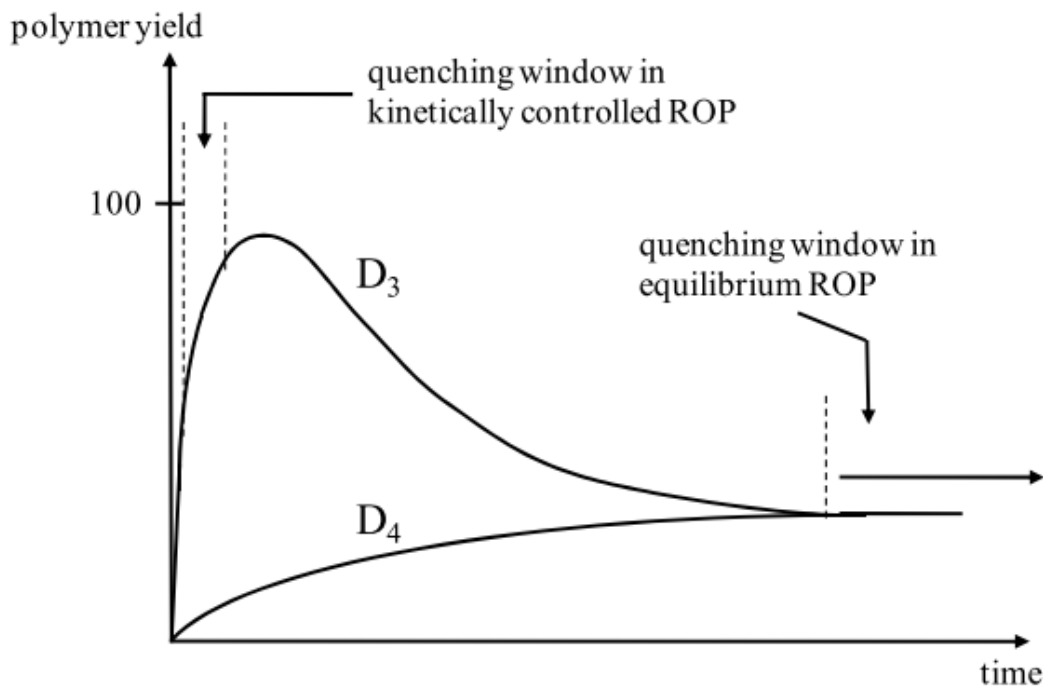


Abbildung 5: anionische Ringöffnung von D_3 und D_4 [18]

In einem folgenden Projekt von Schrepf wurde D_3 durch D_4 ersetzt. Die dabei entstehenden Produkte sollen für die Herstellung von Monomeren für Eintageskontaktlinsen Verwendung finden [5]. Der D_4 Ring wurde mittels *n*-Butyllithium geöffnet, mit dem Ziel, BuD_5H in möglichst hoher Ausbeute zu gewinnen.

2.1.1.1 Die Rolle von Organolithiumverbindungen und Promotoren

Das Methyllithiummolekül verfügt über eine sehr starke Polarität, das Kohlenstoffatom besitzt eine ausgeprägte negative Partialladung. Dieses bildet die Grundlage für seine sehr starke Basizität und Reaktivität. Tetramethylethyldiamin führt zu einer weiteren Polarisierung der Si-C Bindung. Hierdurch wird die Methylgruppe des Methyllithiums nochmals nucleophiler

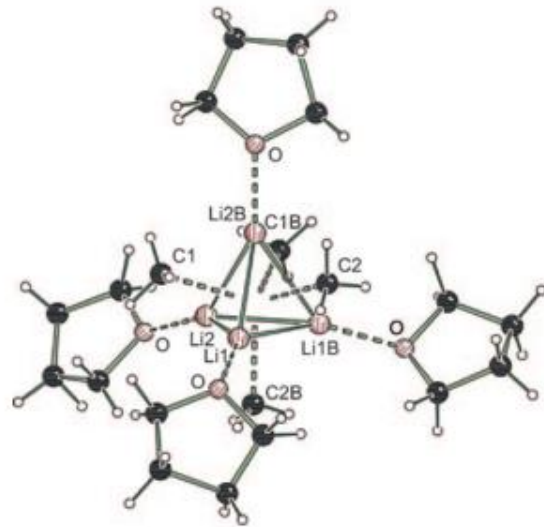


Abbildung 7: THF MeLi Struktur [26]

(siehe Abbildung 8). Diese Reaktivität steht auch in Wechselwirkung mit THF [19]. Neben TMEDA sind noch weitere Promotoren bekannt, etwa HMPA und DMPU [20].

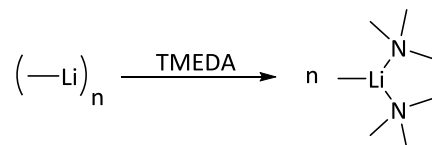


Abbildung 8: Reaktivitätssteigerung von MeLi durch TMEDA

Organolithiumverbindungen verfügen somit analog zu Grignard Reagenzien über ein stark nucleophiles Verhalten (erstere sind jedoch meist selektiver und weniger reaktiv) und sind entsprechend dazu geeignet, die Silizium-Sauerstoff Bindung aufzubrechen. Es kommt dabei zur Bildung einer Lithium-Silanolat Spezies, die prinzipiell für weiteres Kettenwachstum bzw. Angriffe auf weitere Silizium-Sauerstoffbindungen geeignet ist [17].

2.1.2 Andere Initiatorsysteme

2.1.2.1 n-heterocyclische Carbene

Rodriguez *et. al.* [14] erreichte mit heterocyclischen Carbenen (siehe Abbildung 9) als Katalysator in diversen Alkoholen eine erfolgreiche Polymerisation von D_4 .

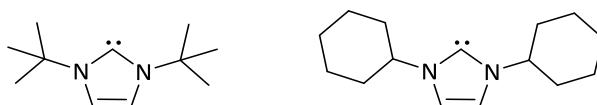


Abbildung 9: n-heterocyclische Carbene zur Ringöffnung nach [14]

Die Arbeitsgruppe erreichte hohe Ausbeuten um die 80%, bei relativ schmalen Molekulargewichtsverteilungen und hohen Molmassen bis zu 216000 g/mol. Durch Variation des Initiator/Katalysatorverhältnisses konnte das Molekulargewicht darüber hinaus gezielt gesteuert werden. Als weiterer Vorteil erwies sich die Tatsache, dass keine unerwünschten Produkte verbleiben. Geringe Mengen NHC und verbliebener Alkohol können leicht abgetrennt werden, die milden Reaktionsbedingungen erwiesen sich als vorteilhaft [14].

2.1.2.2 Phosphazen - Superbasen

Verstärkt kommen auch Phosphazenbasen für Polymerisation von Siloxanen zur Anwendung [7] [21] [4] [22].

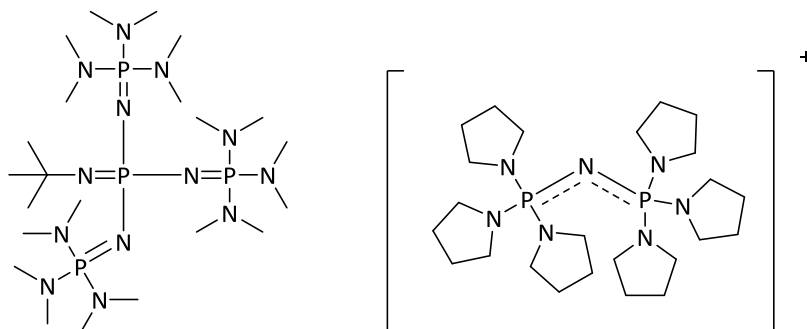


Abbildung 10: Phosphazenbasen [7] [21]

Phosphazenenbasen zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol oder THF bis hin zu eher polaren Lösungsmitteln wie DMSO oder Acetonitril aus und sind darüber hinaus relativ stabil gegenüber elektrophilen Angriffen, Temperaturen und Sauerstoff [21]. Molenberg und Möller [7] verwendeten Phosphazenenbasen in Verbindung mit Methanol zur Polymerisation von D_4 . Die sehr starken, nicht ionischen Phosphazenenbasen ermöglichten Molmassen mit bis zu 800000g/mol bei PDI Verhältnissen um 1,8. Neben den Polymeren entstehen darüber hinaus auch cyclische Siloxanringe wie D_5 , D_6 , D_7 und höhere Siloxane [7].

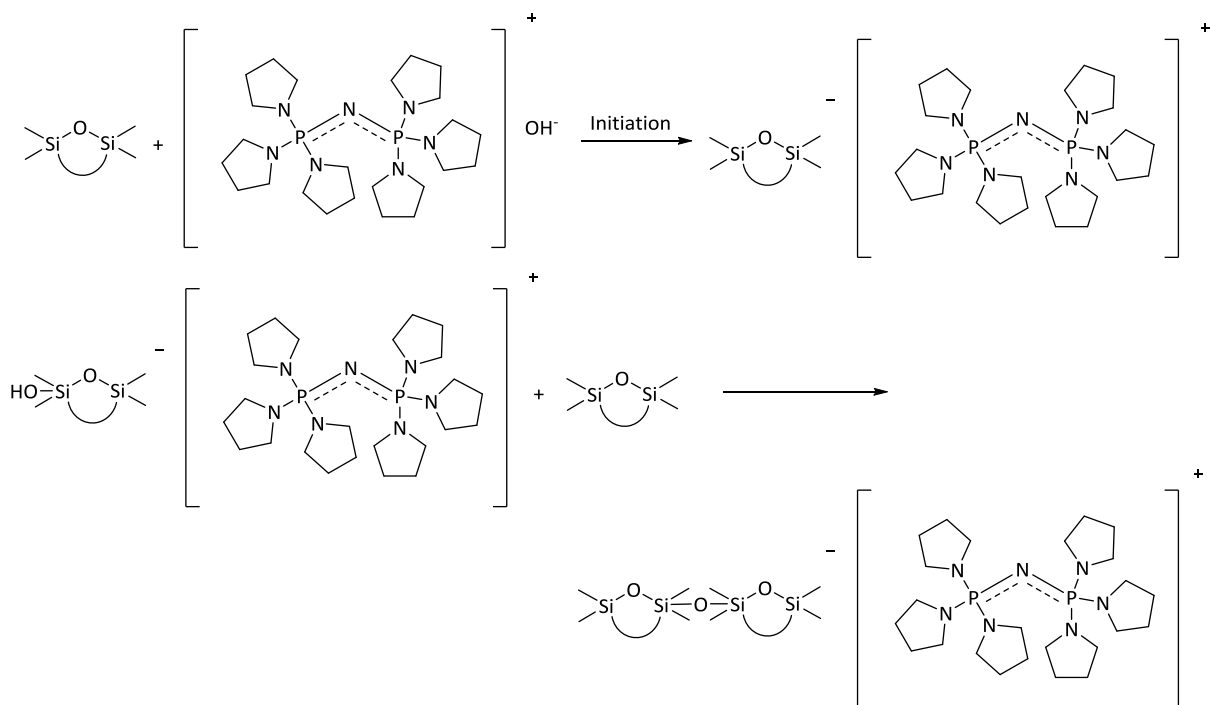
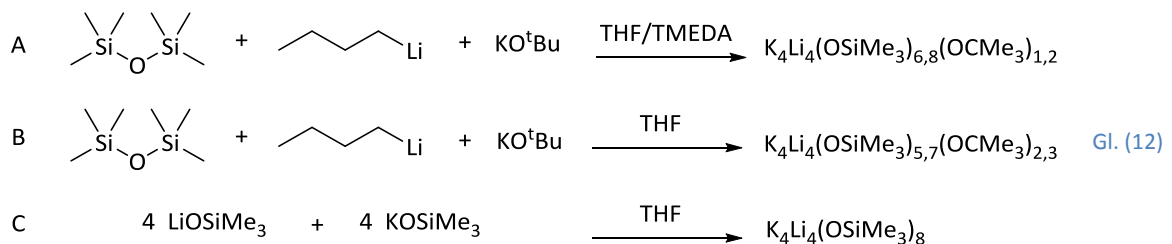


Abbildung 11: Reaktionsmechanismus nach [22]

2.1.2.3 Gemischte Lithium/Kalium - Silanolate

Auch die Verwendung von Silanolaten mit unterschiedlichen Alkalimetallen wurde untersucht [15]. Es wurden dabei drei verschiedene Alkalimetallsilanolate hergestellt:



Die beiden farblosen Feststoffe A und B sind in organischen Lösungsmitteln löslich und bilden eine komplexe Kristallstruktur. Die hergestellten Edukte wurden als Katalysatoren für die Polymerisation des D₄ eingesetzt. Durch ebenso verwendetes Kaliumtrimethylsilanolat wurde ein relativ breiter Polydispersitätsindex von 3,3 erzielt, die schmalste Produktverteilung mit Lithiumtrimethylsilanolat. Lithiumgehalt in den Katalysatoren scheint eine engere Produktverteilung zu bewirken [15].

Tabelle 2: Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit Alkalimetallsilanolaten [15]

Katalysator	Massenanteil [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]
A	5	3700	6750
B	2	8600	17700
C	2	6100	10800
KOSiMe ₃	2	8700	28700
LiOSiMe ₃	2	2050	3400
KOSiMe ₃ + LiOSiMe ₃	2	9300	19500

2.1.2.4 Seltenerdverbindungen

Ein interessanter Ansatz wurde von Richard et. al. verfolgt [16]. Dabei wurden Mischungen aus Butyllithium oder Tetra-*n*-butylammoniumfluorid und Seltenerdverbindungen (etwa $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) als Initiatoren verwendet.

Die Seltenerdverbindungen wurden sowohl als reine Initiatoren, als auch in Kombination mit gewöhnlichen Initiatoren eingesetzt. In der Gegenwart von allen Seltenerdkatalysatoren wurde eine Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit festgestellt. Bei der Öffnung von D_3 erfolgt auch eine Reduktion der Backbitingreaktionen (Bildung von cyclischen Siloxanen), hingegen konnten bei D_4 Polymerisations- und Backbitingreaktionen zeitlich verlangsamt werden. Das Molekulargewicht des Polymers wird in der Anwesenheit solcher Seltenerdkatalysatorzusätze erhöht, auch die Depolymerisation wird deutlich verlangsamt [16].

Tabelle 3: Beispiele für Seltenerdkatalysatormischungen [16]

Katalysator	Lösungsmittel
$\text{Bu}_4\text{NF}-\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Toluol/+THF
$\text{Bu}_4\text{NF}-\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Toluol/+THF
$\text{Bu}_4\text{NF}-\text{La}(\text{PO})_4$	Toluol/+THF
$\text{BuLi}-\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	DMF
$\text{BuLi}-\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	DMF
$\text{TASF}-\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Toluol/+THF
$\text{Bu}_4\text{NF}-\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	THF

2.2 Selektive Chlorierung von H-Siloxanen

Eine Konversion von Si-H zu Si-Cl Bindungen ist ein für die Herstellung von länger-kettigen Quenchreagenzien des Typs $H-(SiMe_2-O)_n-Cl$ ein gangbarer Weg. Die bis dato gängigen Verfahren zur Chlorierung von Siloxanen sind z.B. die Chlorierung mittels Chlorgas oder mittels Allylchlorid in Gegenwart eines Palladiumkatalysators auf Aktivkohle. Die Reaktionen sind teilweise aufwändig, wenig selektiv und die Aufarbeitung und Abtrennung von Nebenprodukten relativ schwer [23]. Jankowiak et. al. [24] synthetisierte Chlorotetramethyldisiloxan durch eine Chlorierung von Tetramethyldisiloxan mittels Phosphorpentachlorid, welche über einen Zeitraum von einem Tag auf Rückfluss gehalten wurden (aufbauend auf einem Verfahren von Mawaziny [25]). Dabei entsteht als Nebenprodukt Dichlortetramethyldisiloxan. Aufgrund der Toxizität des Chlorierungsmittels und der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff kann ein solcher Weg ausgeschlossen werden, zumal die Verwendung von CCl_4 zur Herstellung seitens des Industriepartners nicht zulässig ist. Die Tatsache, dass Trichlorisocyanursäure (TCCS) ein relativ unbekanntes Chlorierungsmittel in der organischen Chemie ist, jedoch industriell in großem Maßstab produziert wird, veranlasste Varaprath et. al. [23] zu einer eingehenderen Untersuchung zur Konversion von Si-H zu Si-Cl Bindungen an Silanen und Siloxanen. Jedoch arbeitete man ausschließlich an einer vollständigen Chlorierung aller Si-H Bindungen an einem Molekül [23]. In der hier vorliegenden Arbeit wird dabei eine selektive Chlorierung mittels Trichlorisocyanursäure durchgeführt.

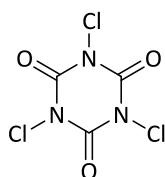


Abbildung 12: Trichlorisocyanursäure

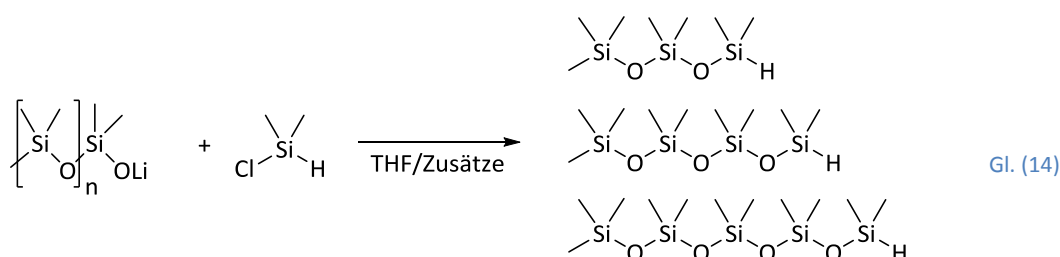
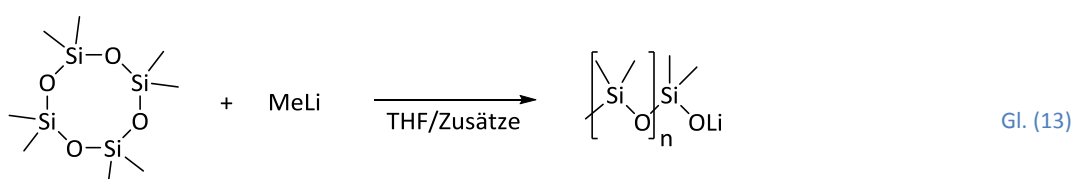
TCCS wird heute in großen Mengen produziert. Bekannt ist sie vor allem wegen ihrer Verwendung für Reinigungs- und Desinfektionsmittel. Vor allem zur Desinfektion von Swimmingpools ist sie sehr weit verbreitet. Die geringe Wasserlöslichkeit von nur etwa 0,2% macht sie ideal für die Desinfektion von Wasser über längere Zeiträume, sie besitzt nur eine geringe Toxizität und ist wegen großtechnischer Herstellung sehr günstig. In den Handel kommt TCCS meist in Form der bekannten „Poolchlor Langzeit Chlortabletten“.

3 Ergebnisdiskussion

Die Ergebnisdiskussion gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil wird die Ringöffnungsreaktion von D_4 diskutiert, im zweiten die Chlorierung der Siloxanketten.

3.1 Charakterisierung der Ringöffnung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Ringöffnungsreaktion diskutiert und das Auftreten von Produkt und Nebenprodukten aufgezeigt.



Durch Öffnung des D_4 Ringes mit Methyllithium bilden sich mehrere Lithium-Silanolat Spezies (siehe Gl. (13)). Nach anschließender Terminierung der Reaktion mittels Dimethylchlorsilan werden die linearen Siloxane MeD_3H , MeD_4H und MeD_5H gebildet (siehe Gl. (14)), deren Anteil je nach Variation der Reaktionsbedingungen variiert.

Exemplarisch ist in Abbildung 13 das ^{29}Si NMR Spektrum von MeD_4H abgebildet. Das Produkt wurde aufgearbeitet und destilliert (siehe Experimentalteil), beinhaltet jedoch Octamethyltetrasiloxan als Nebenprodukt.

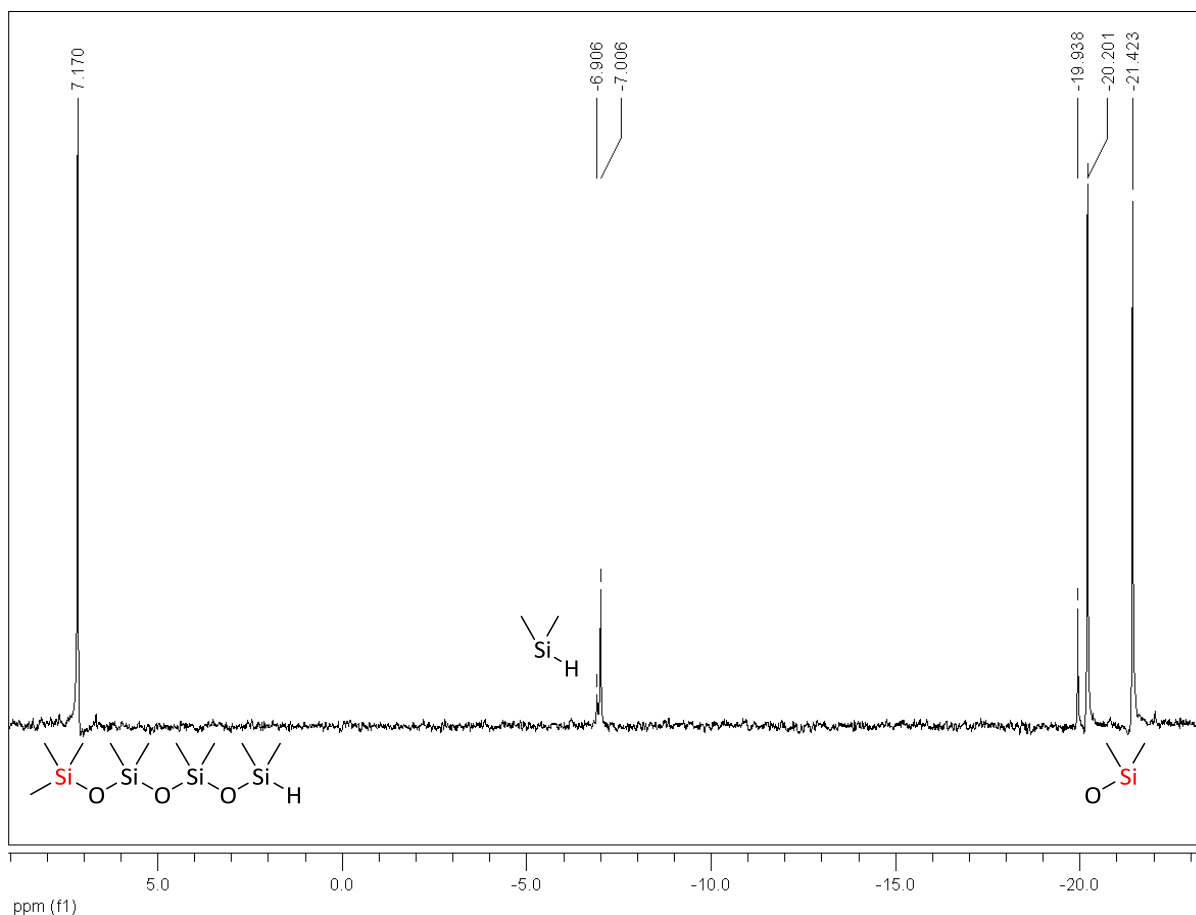


Abbildung 13: ^{29}Si DEPT NMR Spektrum in C_6D_6 von MeD_4H mit Octamethyltrisiloxan

Auf den folgenden Seiten werden Ausbeuten- und Nebenproduktverläufe in Abhängigkeit der variierten Reaktionsparameter dargestellt. Als Grundlage hierfür dienen GC/MS Messungen. Das Vorgehen sowie die genauen Einwaagen und stöchiometrischen Berechnungen befinden sich im Experimentalteil.

3.1.1 Temperaturstudie

Es wurde jeweils 1g D_4 verwendet. Die Versuche wurden im Schlenk Kolben, als auch unter Zuhilfenahme eines Heidolph Synthesis 1 Syntheseroboters (siehe Experimentalteil) durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden mindestens 3 Kontrollversuche durchgeführt. Die Temperaturstudie unterteilt sich in 4 Abschnitte:

- $-30^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ bei stöchiometrischem Verhältnis D_4/MeLi 1:1 ohne TMEDA
- $-30^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ bei stöchiometrischem Verhältnis D_4/MeLi 1:1 mit TMEDA
- $-30^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ bei stöchiometrischem Verhältnis D_4/MeLi 1:2 ohne TMEDA
- $-30^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ bei stöchiometrischem Verhältnis D_4/MeLi 1:2 mit TMEDA

3.1.1.1 Versuche 1:1 ohne TMEDA

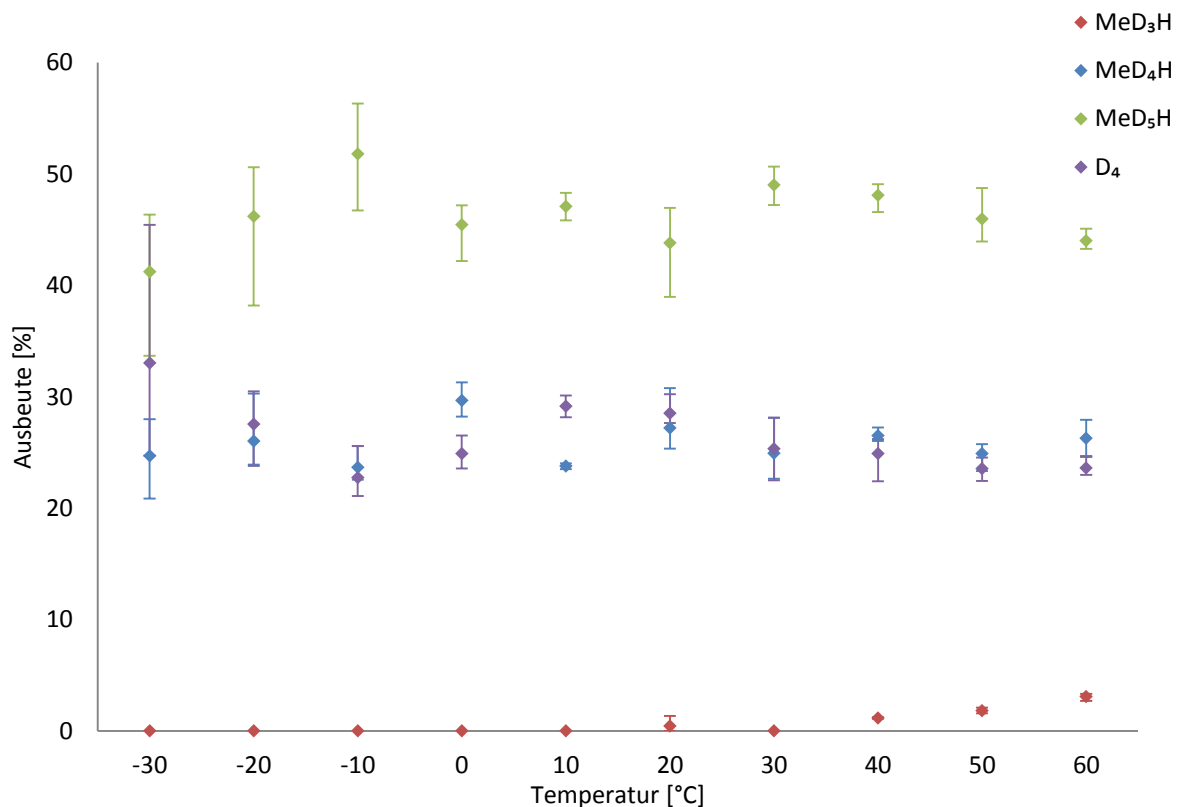


Abbildung 14: Produktverteilung 1:1 ohne TMEDA

In Abbildung 14 ist die Produktverteilung in Abhängigkeit der Temperatur bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 zwischen D_4 und MeLi ohne TMEDA Zusatz visualisiert. Es zeigt sich weitgehend keine Temperaturabhängigkeit. Die Produktverteilungen bewegen sich allgemein bei etwa einem Viertel nicht umgesetzten Octamethylcyclotetrasiloxan sowie einem weiteren Viertel MeD_4H . Es bildet sich etwa 45% MeD_5H , die Nebenprodukte summieren sich insgesamt auf ca. 5%. Bei Temperaturen ab $40^\circ C$ bildet sich ein geringer Anteil von MeD_3H in Verbindung mit einer etwa gleich großen Ausbeutenverringerung an MeD_5H . Charakteristisch ist hier also, dass mit zunehmender Temperatur ein stärkerer Ringangriff erfolgt, dies führt in weiterer Folge zu kürzeren Ketten. Bei den Versuchen bei $-30^\circ C$ und $-20^\circ C$ wurden 5 Kontrollversuche durchgeführt. Während der Anteil an MeD_4H bei allen 5 Versuchen im Bereich von 25% lag, schwankten die Anteile von MeD_5H und D_4 deutlich stärker. Interessant blieb vor allem, dass bei 3 der 5 Versuche der Anteil an MeD_5H etwa 45% betrug, wobei sich der verbleibende Anteil an D_4 zwischen 24 und 30% bewegte. Bei den anderen zwei Versuchen betrug der Anteil an MeD_5H etwa 35% -bei gleichzeitig

mehr verbleibendem D_4 . Es scheint sich hier also um eine gewisse Varianz bei der vollständigen Umsetzung von D_4 zu MeD_5H zu handeln. Auch bei den insgesamt vier -20°C Versuchen konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. MeD_5H zeigte eine Ausbeutenstreuung bis zu 10% in Verbindung mit nicht umgesetztem D_4 . Auch hier blieb der Anteil an MeD_4H gleich.

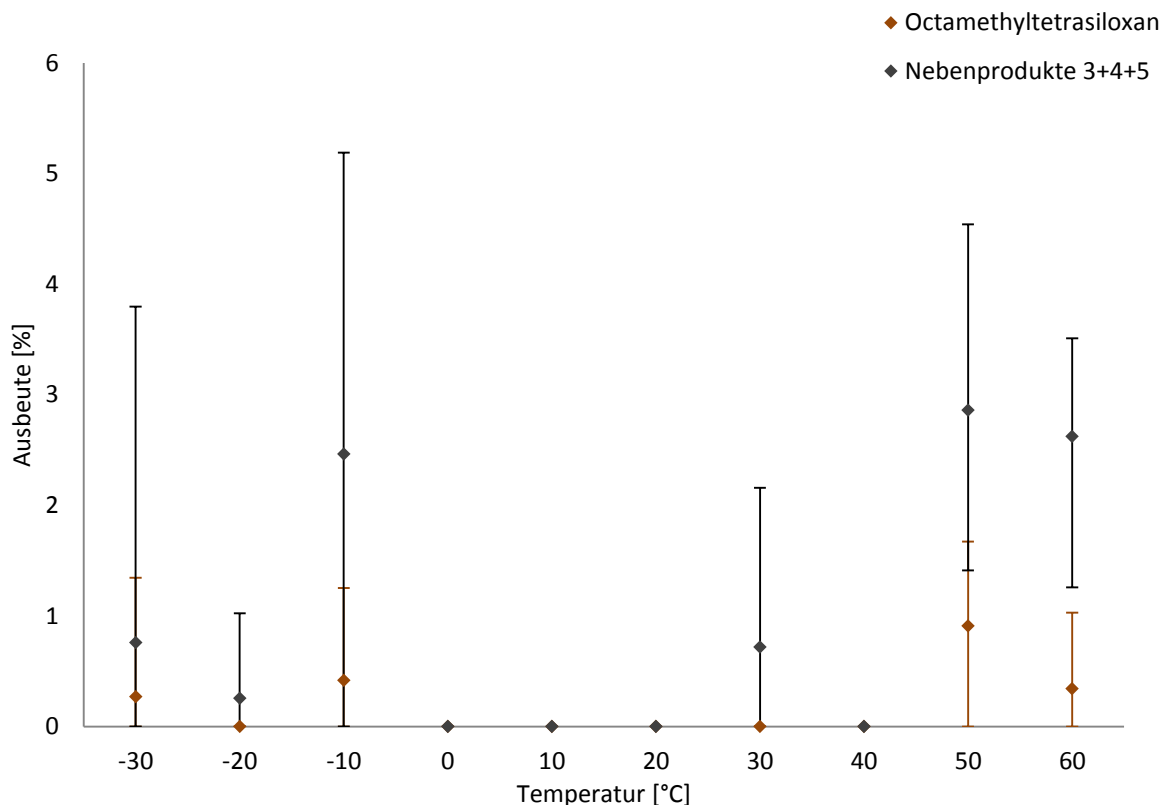


Abbildung 15: Nebenproduktverteilung 1:1 ohne TMEDA

Nebenprodukte treten grundsätzlich auf (siehe Abbildung 15). Drei Nebenprodukte wurden hier zugunsten einer besseren Übersicht summiert. Für eine genaue Aufschlüsselung sei auf einen verfügbaren Datenträger verwiesen. Bei einer Temperatur von 60°C bildet sich auch eine weitere Komponente im Bereich von 1,5%. Es handelt sich dabei vermutlich um MeD_6H . Zwar wäre dies ein weiteres Produkt, dessen Anteil ist jedoch so gering, dass es zur besseren Übersicht in den anders skalierten Nebenproduktgraphen integriert wurde. Dieses Produkt bildete auch die Komponente mit der höchsten in diesen Versuchen detektierten Molmasse. Reaktionen um 0°C und 10°C sind allgemein nebenproduktarm.

3.1.1.2 Versuche 1:1 mit TMEDA

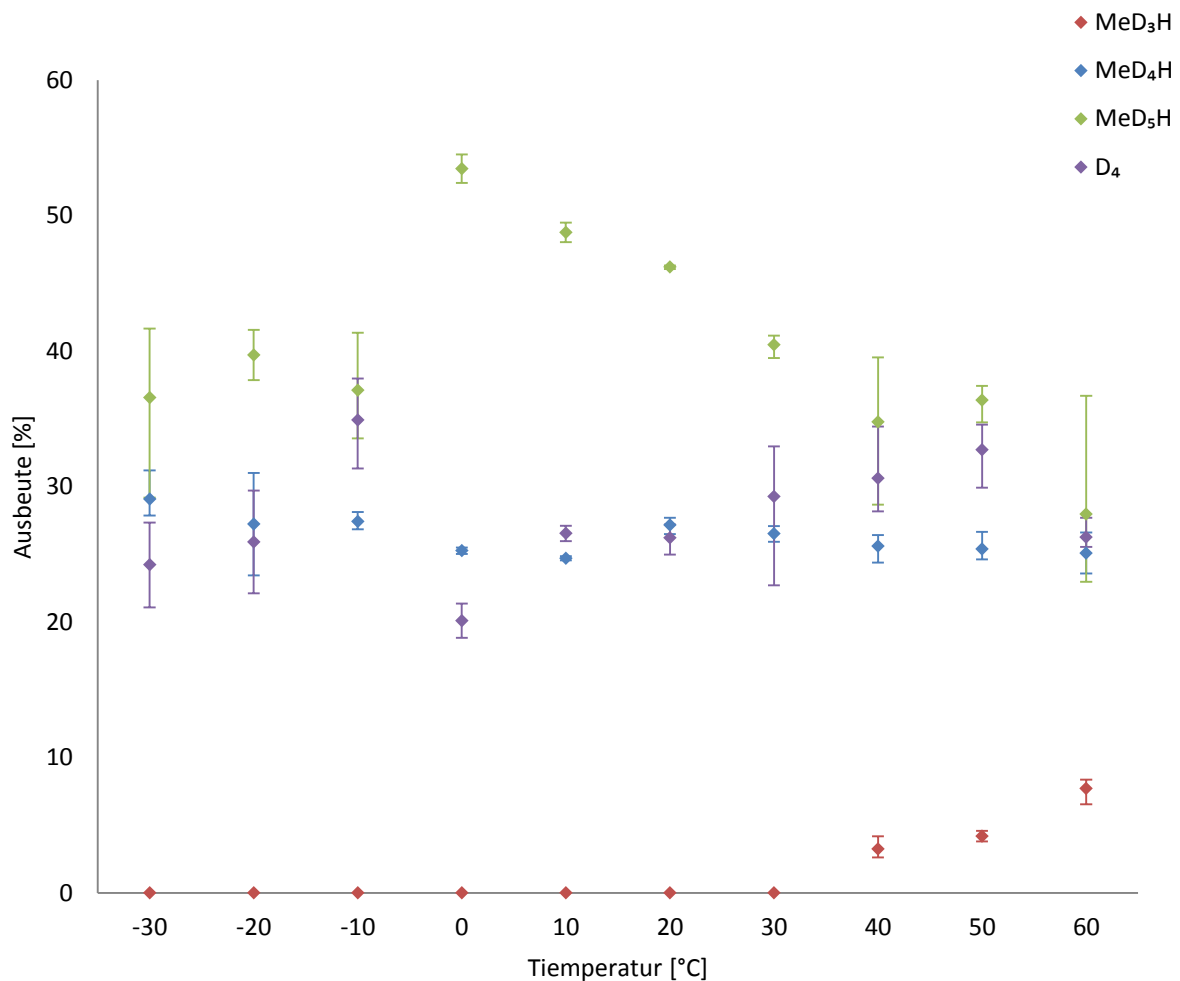


Abbildung 16: Produktverteilung 1:1 mit TMEDA

In Abbildung 16 ist die Verteilung der Ausbeuten von 1:1 Ansätzen mit TMEDA ersichtlich. Grundsätzlich zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei den Versuchen ohne TMEDA Zusatz. Die Ausbeuten an MeD₅H starten bei etwa 37% (-30°C), gefolgt von einem deutlichen Sprung bei 0°C auf etwa 54%, wo die maximale Ausbeute erreicht wird. Bei höheren Temperaturen kommt es wieder zu einem Absinken des MeD₅H Anteils, bei der maximalen Reaktionstemperatur von 60°C zeigen sich unter stärkeren Schwankungen Ausbeuten um die 30%. Der maximale Anteil an MeD₃H bei 60°C ist im Vergleich zu den Versuchen ohne TMEDA leicht erhöht, bewegt sich jedoch noch im einstelligen Bereich. Eine auffallende Ähnlichkeit zu den Versuchen ohne TMEDA ist, dass der Ausbeutenverlauf bei MeD₄H relativ temperaturunabhängig ist. TMEDA scheint den Reaktionsverlauf nicht maßgeblich zu beeinflussen. Abbildung 17 zeigt, dass sich die Nebenproduktbildung durch den TMEDA

Zusatz leicht erhöht. Der Anteil am vermuteten MeD_6H wird durch den TMEDA Zusatz von 2 auf 4% offenbar verdoppelt (Nebenprodukt 5). Dieses bildet auch hier die Komponente mit der höchsten detektierten Molmasse. Bei 10°C bildeten sich keine Nebenprodukte. Längere Ketten konnten auch durch TMEDA Zusatz nicht festgestellt werden.

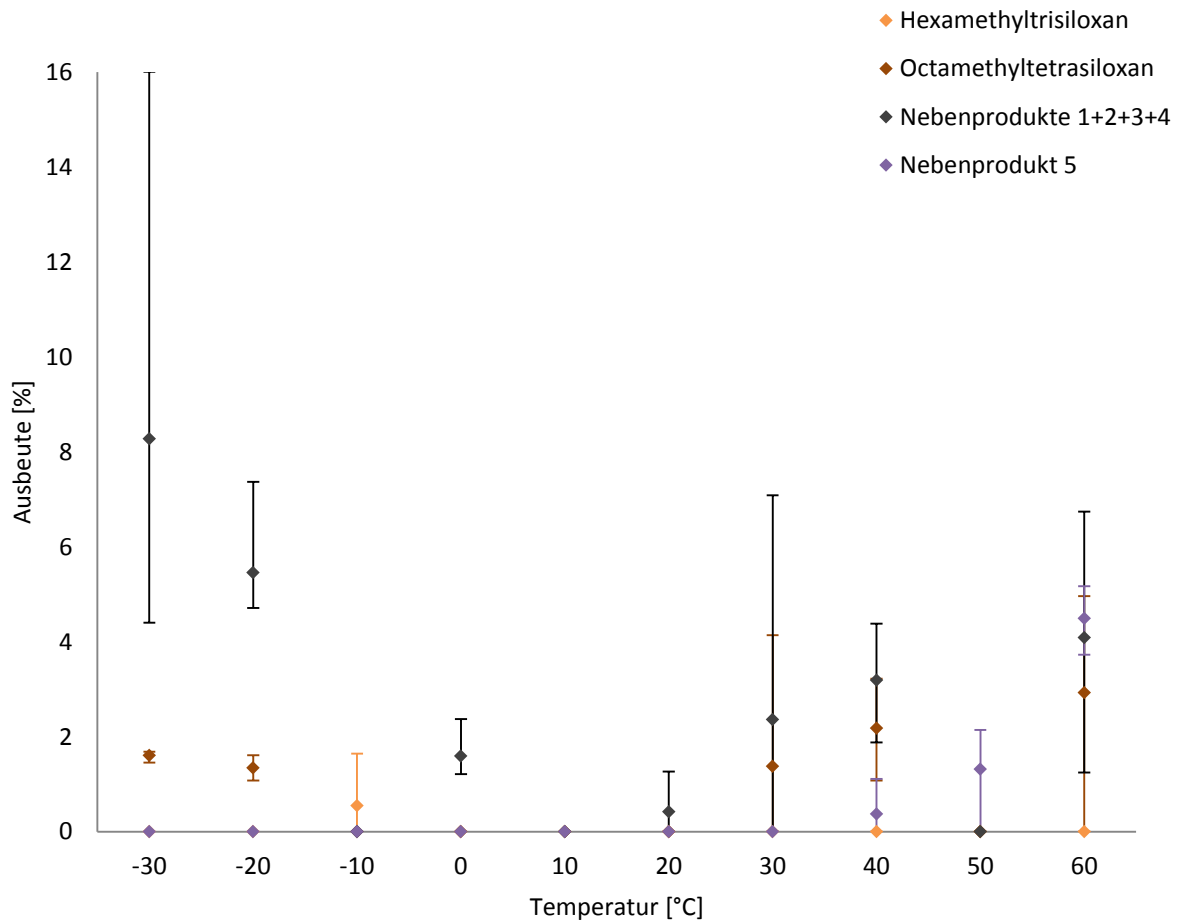


Abbildung 17: Nebenproduktverteilung 1:1 mit TMEDA

Summiert sind in Abbildung 17 die Nebenprodukte 1-4. Zu beachten ist hierbei der erste Messpunkt bei -30°C , mit einem verstärkten Auftreten einer nicht identifizierten Komponente. Dies geschah bei einem der 3 Versuche. Dieses als Nebenprodukt 4 benannte Produkt tritt bei einigen Versuchen sporadisch auf. Oft teilte sich dieses Produkt im GC noch in zwei Peaks auf, die sehr knapp beieinander lagen (Unterschied geringer als 0,07 Minuten). Aufgrund der sehr ähnlichen Massenspektren wurden die Peaks summiert, um die Darstellung der Nebenprodukte zu erleichtern. Der hier vorhandene Ausschlag bildet den höchsten jemals gemessenen Anteil dieses Nebenproduktes. Ansonsten konnte dieses

Produkt bei allen Versuchen der Temperaturstudie in maximalen Bereichen von 2% entdeckt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich dabei um ein Artefakt der GC Messung handeln könnte.

3.1.1.3 Versuche 1:2 ohne TMEDA

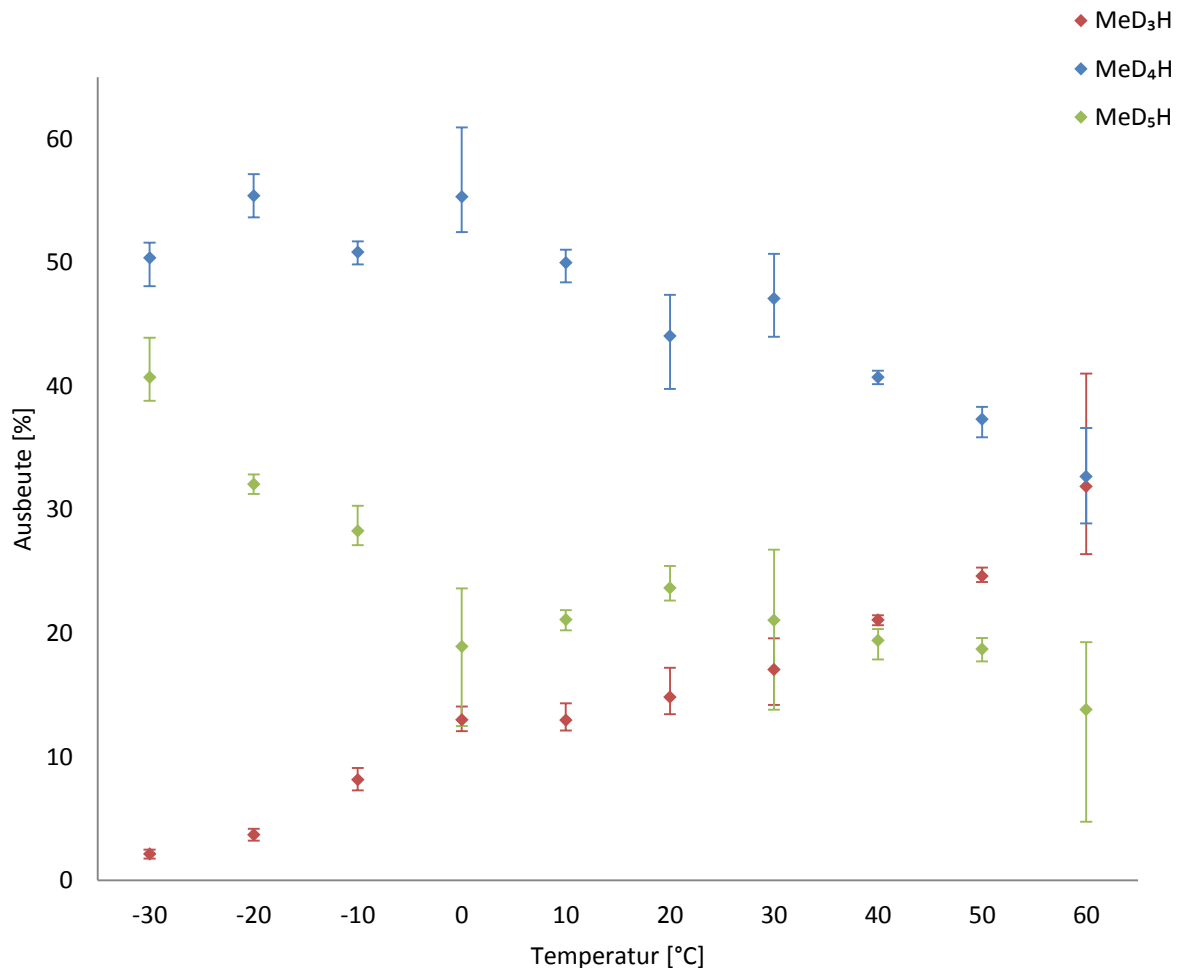


Abbildung 18: Produktverteilung 1:2 ohne TMEDA

Man erkennt in Abbildung 18, dass sich bei 1:2 Ansätzen im Vergleich zu 1:1 Versuchen deutlich andere Ausbeutenverläufe zeigen. Beim ersten -30°C Versuch ist die Ausbeute an MeD₄H im Vergleich zum 1:1 Versuch bei gleicher Temperatur etwa 10% höher. Bei 1:2 Versuchen bildet im Gegensatz zu 1:1 Versuchen MeD₄H die vorherrschende Spezies. Es kommt darüber hinaus bereits bei -30°C zur Bildung von MeD₃H, bei 1:1 Versuchen war dieses erst ab 40°C feststellbar. Die doppelte Menge Methylithium bewirkt eine verstärkte Tendenz zu kürzeren Ketten, diese wird durch zunehmende Temperatur noch verstärkt. Bei

1:2 Versuchen wird bereits sämtliches Octamethylcyclotetrasiloxan umgesetzt. Die maximale Ausbeute an MeD_4H wird bei 0°C mit etwa 55 und 60% erreicht, danach erfolgt wiederum ein Absinken zugunsten von MeD_3H , dessen Anteil kontinuierlich ansteigt. Der Anteil an MeD_5H bleibt von 0°C bis Raumtemperatur relativ konstant. Ab 40°C kommt es unter größeren Streuungen wieder zum Absinken der MeD_5H Ausbeuten. Bei 60°C finden sich fast identische Umsätze zu MeD_3H und MeD_4H . Auch hier zeigten sich stärkere Streuungen.

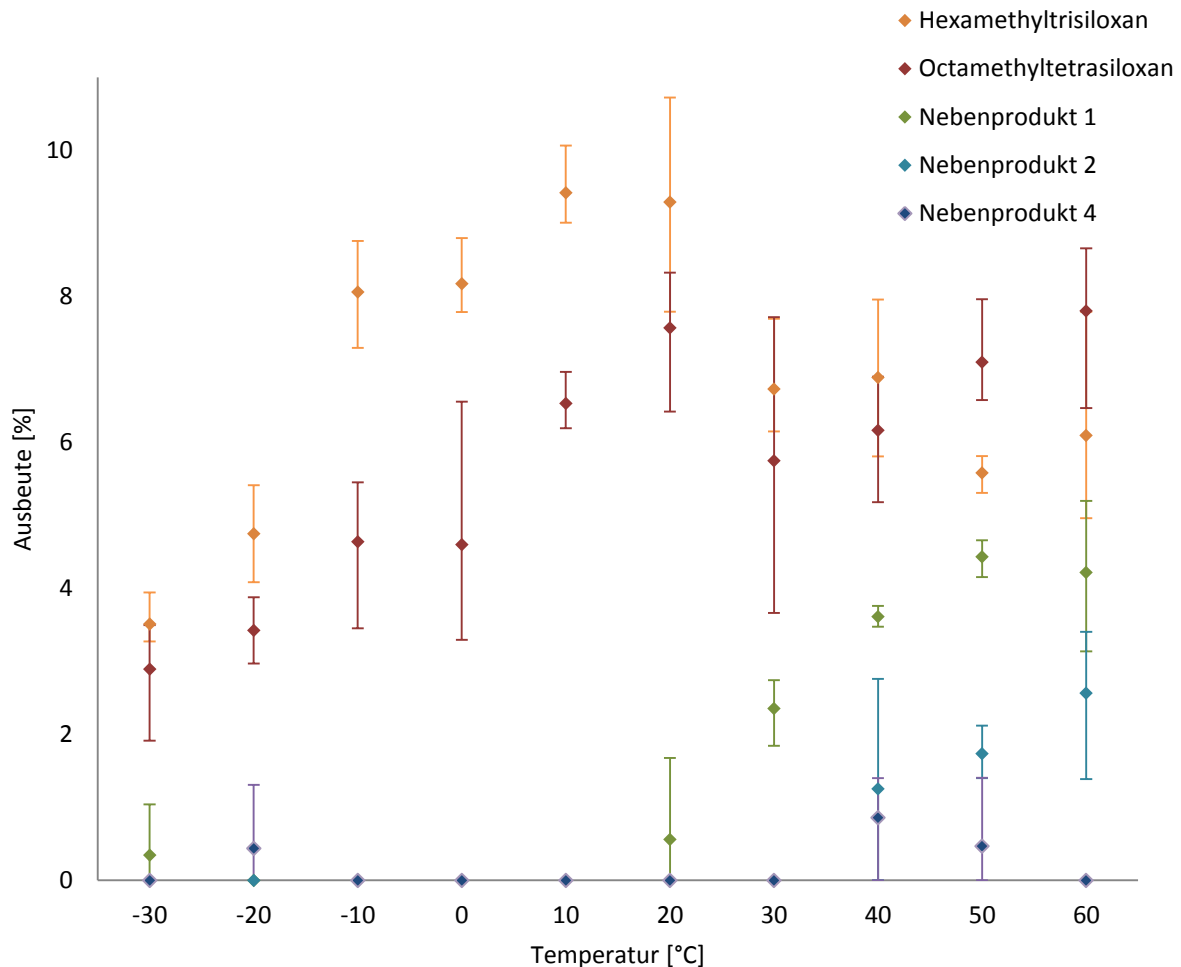


Abbildung 19: Nebenproduktverteilung 1:2 ohne TMEDA

Interessant ist auch der in Abbildung 19 gezeigte Anteil an Nebenprodukten. Deren Anteile sind höher als die bei 1:1 Versuchen. MeD_6H konnte nicht mehr nachgewiesen werden, was sich durch die Tendenz zu kürzeren Ketten bei 1:2 Versuchen erklären lässt. Mit zunehmender Temperatur steigt auch der Anteil an Nebenprodukten, allgemein ist die Molmassenverbreiterung nur mit verstärkter Nebenproduktbildung verbunden. Die beiden

vorherrschenden Nebenprodukte sind Hexamethyltrisiloxan und Octamethyltetrasiloxan. Das jeweilige MeD_xH Produkt wird jeweils von einem HD_xH Nebenprodukt begleitet. Entstehen dürften auch geringe Mengen Tetramethyldisiloxan, vor allem durch den Überschuss an Quenchreagenz. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes und der geringen Molmasse kann dieses mit GC/MS nicht detektiert werden.

3.1.1.4 Versuche 1:2 mit TMEDA

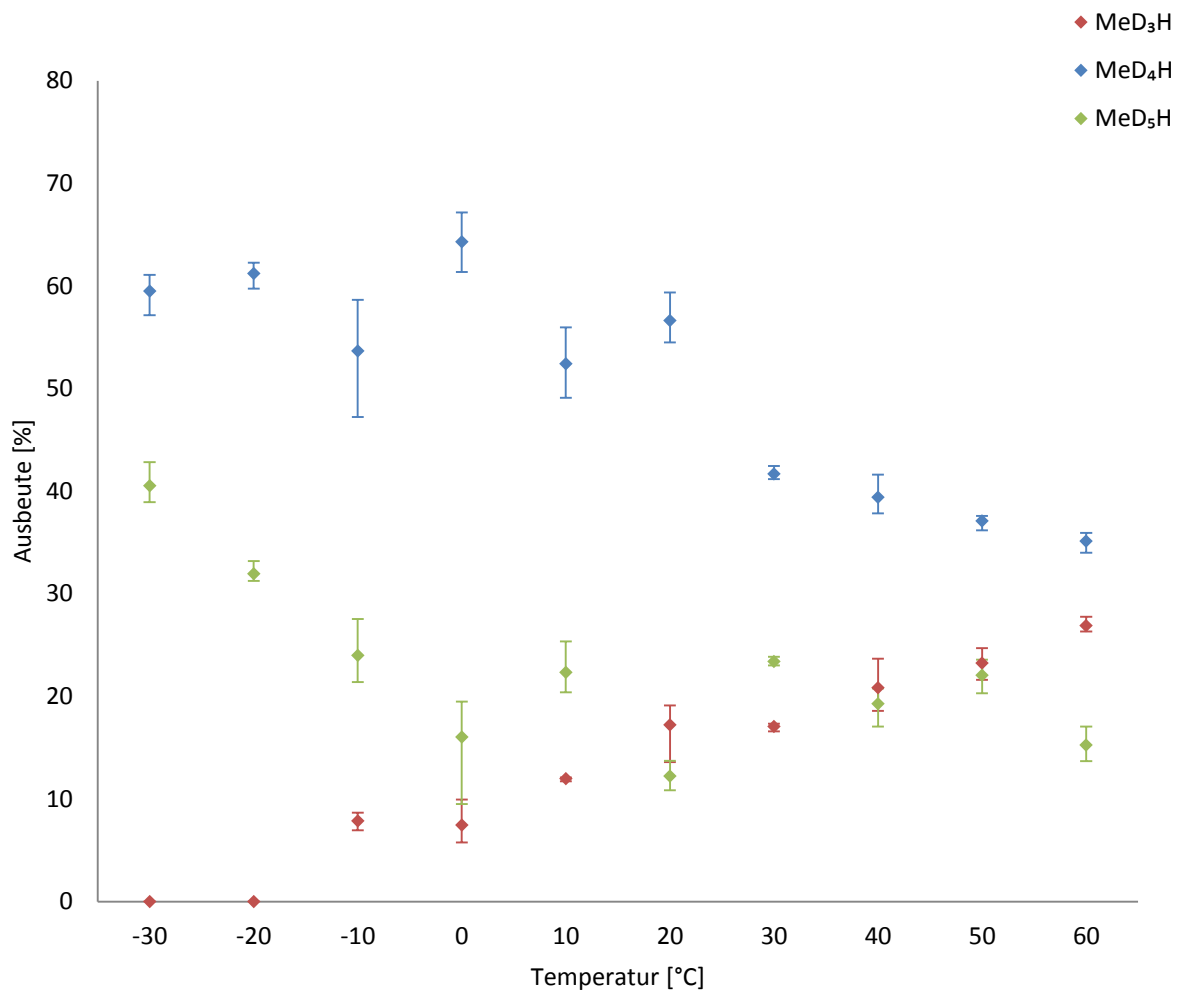


Abbildung 20: Produktverteilung 1:2 mit TMEDA

Abbildung 20 zeigt die Produktverteilung bei 1:2 Versuchen unter Zuhilfenahme von TMEDA. Ausgehend von hohen Ausbeuten von MeD_4H bei -30 °C mit 60% wird ein Maximum bei 0 °C erreicht, wo die Ausbeute etwa 65% erreicht. Mit zunehmender Temperatur fällt sie wieder ab, um bei 60 °C , 40% zu erreichen. Auch bei MeD_5H kann mit zunehmender Temperatur ein

Ausbeutenrückgang festgestellt werden. Der Anteil an MeD_3H steigt ab -10°C mit zunehmender Temperatur stetig an. Hohe Temperaturen zeigten bei allen Versuchen grundlegende Tendenz zu verstärkter Bildung kürzerer Ketten. Der (kleine) Ausbeutengewinn durch TMEDA betrifft nur das Produkt MeD_4H .

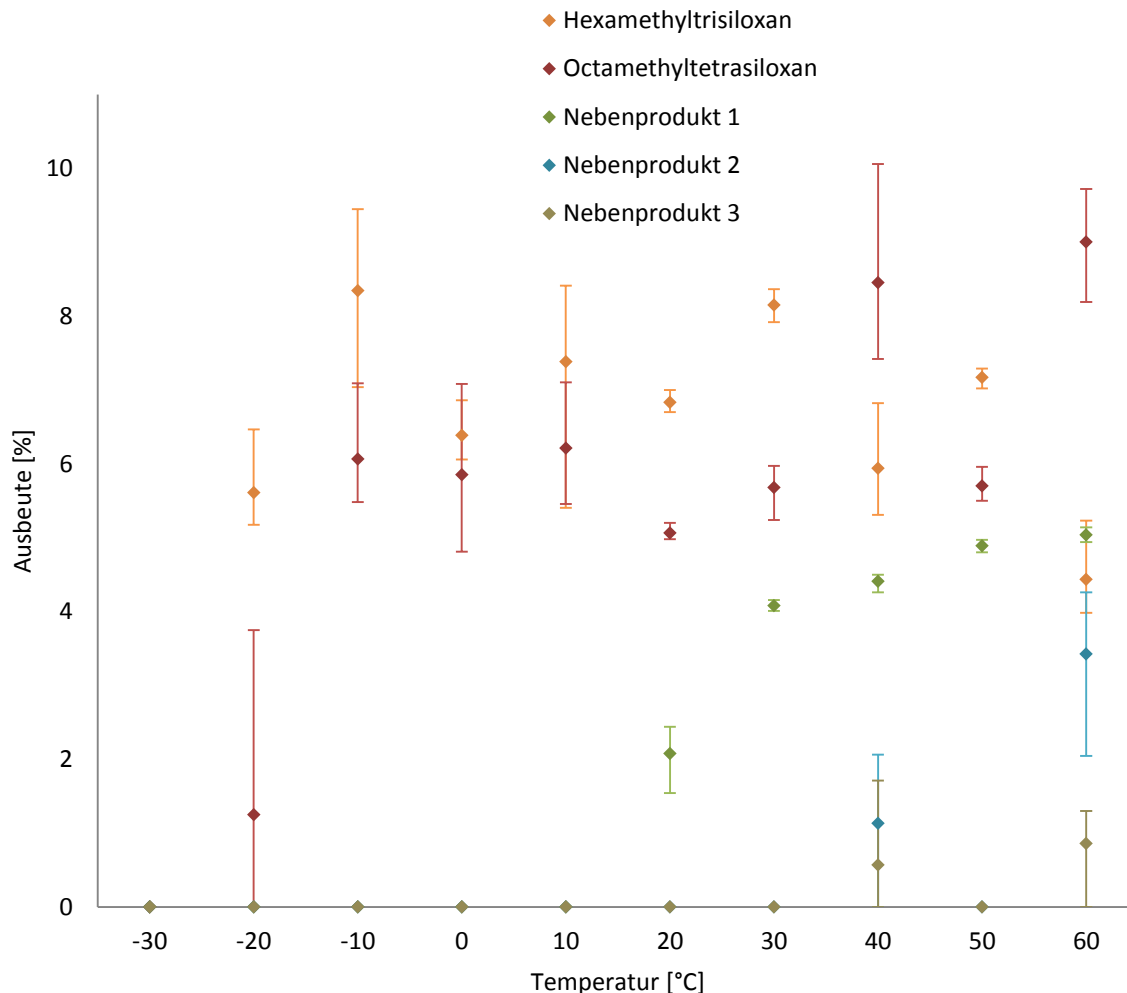


Abbildung 21: Nebenproduktverteilung 1:2 mit TMEDA

Wie aus Abbildung 21 ersichtlich, traten bei diesen Versuchen ähnliche Nebenproduktverteilungen wie bei Ansätzen ohne TMEDA auf. Octamethyltetrasiloxan tritt bereits ab -20°C in Erscheinung, daneben auch Hexamethyltrisiloxan, dessen Anteil relativ konstant bei 7% bleibt. Der Anteil an Octamethyltetrasiloxan steigt mit zunehmender Temperatur und erreicht sein Maximum bei knapp unter 10% bei 60°C . Eine weitere noch nicht identifizierte Spezies bildet sich bei Temperaturen ab 20°C . Nach dem hier feststellbaren Muster könnte es sich dabei um Decamethylpentasiloxan handeln. Im Zuge

einer weiterführenden Arbeit dürfte es vor allem von Bedeutung sein, auch alle anderen Nebenprodukte zu charakterisieren und ihr Auftreten mittels NMR Spektroskopie zu bestätigen oder zu widerlegen.

Diese Versuchsreihen mit den hohen Ausbeuten an MeD₄H bildeten die Grundlage für die Ausbeutenoptimierungsversuche. Es wurden zahlreiche Scale Up Versuche durchgeführt - mit dem Ziel- MeD₄H in möglichst großer Ausbeute herzustellen. Die Produktmischung wurde aufgearbeitet und destilliert. Octamethyltetrasiloxan konnte als Begleitprodukt von MeD₄H ebenso mittels ²⁹Sidept NMR nachgewiesen werden.

3.1.1.4.1 Untersuchungen bei 10°C

Mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1,5 wurde keine vollständige Temperaturstudie erstellt. Es wurden jedoch einige Versuche durchgeführt. Deren Ausbeuten fügen gut zwischen jenen von 1:1 und 1:2 Ansätzen. Bei 1:1,5 (10°C) und TMEDA Einfluss wird folgende Produktverteilung erzielt:

Tabelle 4: Produktverläufe bei 10°C bei 1:1,5 und TMEDA

Produkt	Anteil
MeD ₃ H	3,5%
MeD ₄ H	46%
MeD ₅ H	44%

Es wurden 3 Versuche durchgeführt und die Mittelwerte in obige Tabelle eingetragen, die Abweichungen betragen maximal 5%, D₄ wurde vollständig umgesetzt. Während bei 1:1 Ansätzen MeD₃H erst ab 40°C zu beobachten ist, entsteht dieses bei 1:1,5 Versuchen bereits bei 10°C. Der annähernd gleiche Anteil an MeD₄H und MeD₅H fügt sich auch in das Gesamtbild der Reaktion ein: Bei 1:1 Versuchen ist stets MeD₅H die vorherrschende Spezies, bei 1:2 Ansätzen MeD₄H. 1:1,5 Versuche liegen hier bei annähernd gleichen Verteilungen

dieser Produkte genau in der Mitte. An Nebenprodukten entstehen prinzipiell jene der 1:2 Versuche, jedoch ist deren Anteil bei 1:1,5 Experimenten halbiert. Des Weiteren wurden Versuche mit einer Reaktionszeit von einer Stunde durchgeführt. Folgende Tabelle zeigt deren Produktverteilungen, dargestellt werden jeweils die Mittelwerte:

Tabelle 5: Ausbeutenverläufe bei zeitlicher Variation

Produkt	30 Minuten	60 Minuten
D ₄	27%	26%
MeD ₄ H	25%	26%
MeD ₅ H	48%	48%

Die Abweichungen innerhalb der Kontrollversuche haben 3% nicht überschritten. Die längere Reaktionszeit wirkt sich nicht auf die Ausbeutenverteilungen aus. Sehr lange Reaktionszeiten bis hin zu 12 Stunden führen hingegen zu einer Rückreaktionen zu D₄.

3.1.2 Konzentrationsvariationen

In diesem Abschnitt werden die Variationen des THF untersucht. Wie im Literaturteil beschrieben, ist THF an der Reaktion beteiligt, dessen Konzentration also von großem Interesse. Die Versuche wurden bei stöchiometrischen Verhältnissen von 1:1, 1:1,5 und 1:2 im Schlenk Kolben bei 0°C unter starkem Rühren durchgeführt. Es erfolgte eine Doppelbestimmung. Bei diesen Reaktionen wurde ebenso mit TMEDA Zusatz gearbeitet.

3.1.2.1 1:1 5-30 ml THF

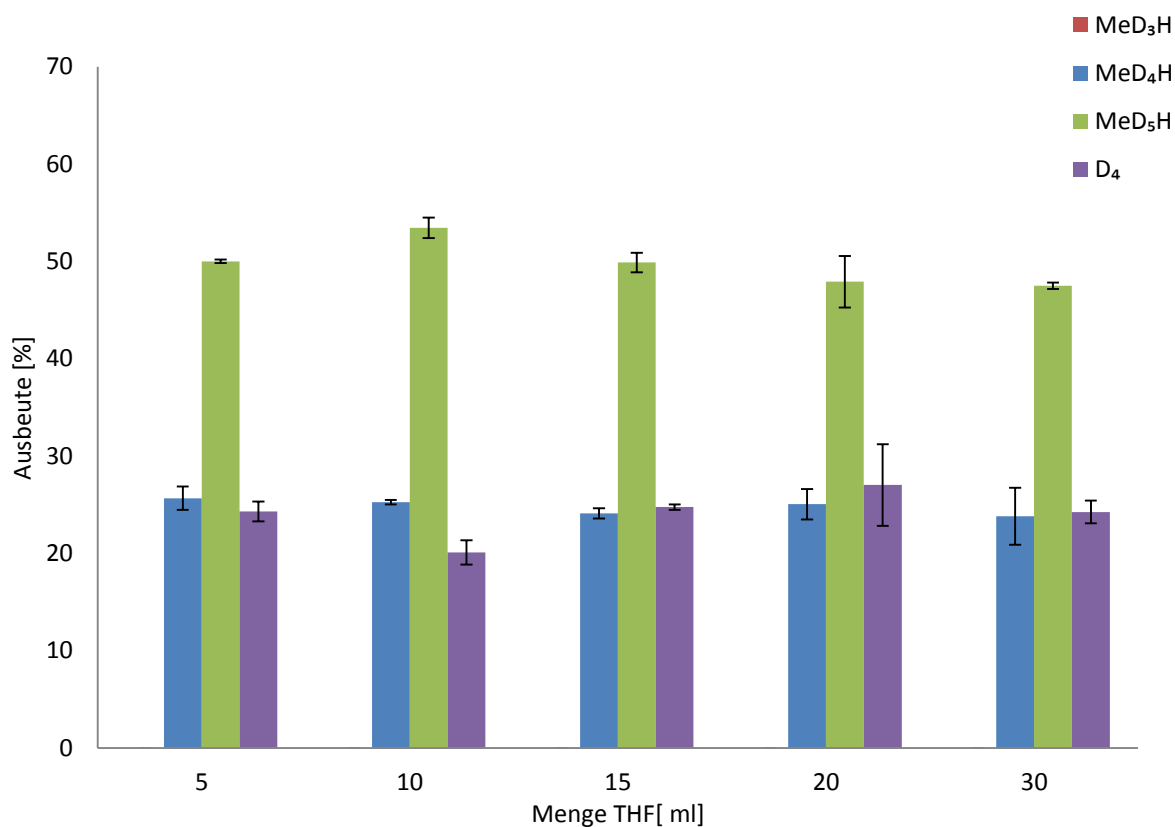


Abbildung 22: Produktverteilung bei 1:1 Versuchen mit THF Variation

Abbildung 22 zeigt die Variation der Menge des eingesetzten Tetrahydrofurans bei 1:1 Ansätzen. Die Produktverteilung zeigt einen annähernd konstanten Verlauf.. Wie auch bei der Temperaturstudie, tritt MeD_3H nicht auf.

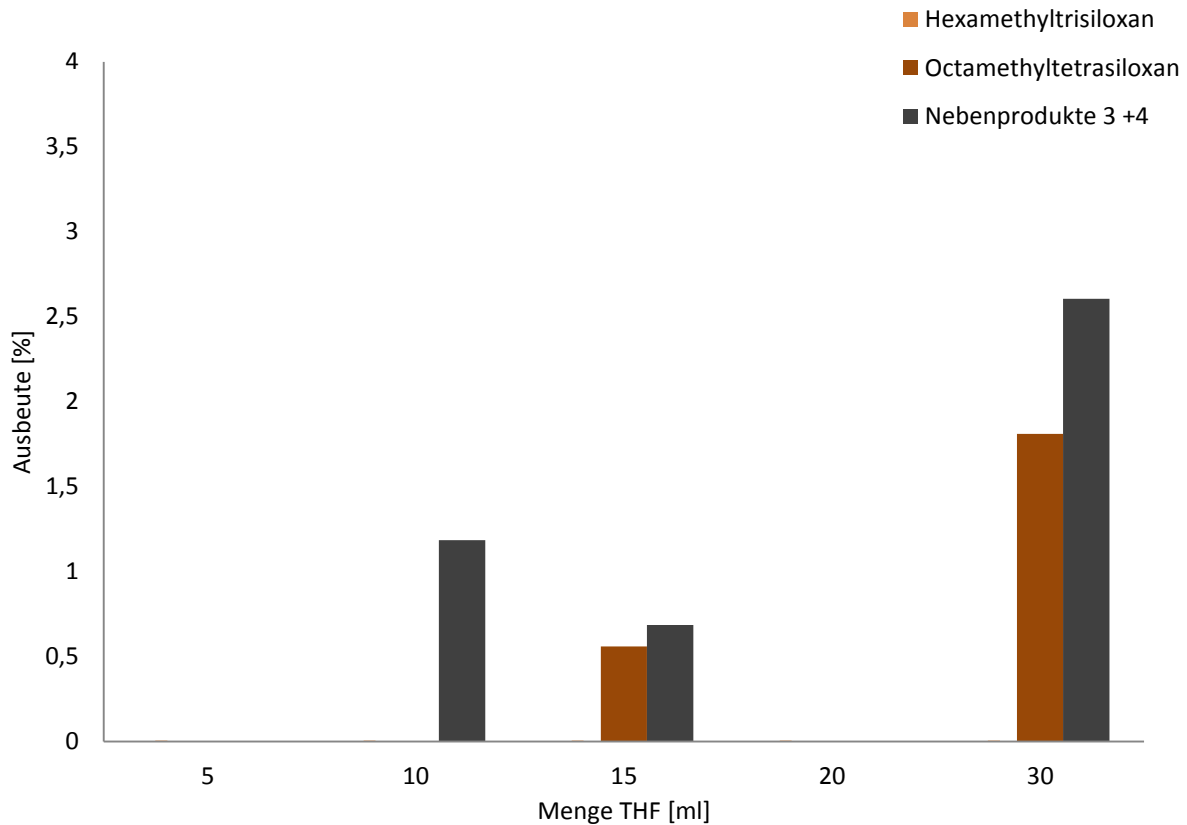


Abbildung 23: Nebenproduktverteilung bei 1:1 Versuchen mit THF Variation

Octamethyltetrasiloxan (siehe Abbildung 23) tritt bei vorwiegend niedrigeren Methyllithiumkonzentrationen während der Reaktion - daher bei größeren Mengen THF auf, bei 20ml wurden keine Nebenprodukte gefunden.

3.1.2.2 1:1,5 5-30 ml THF

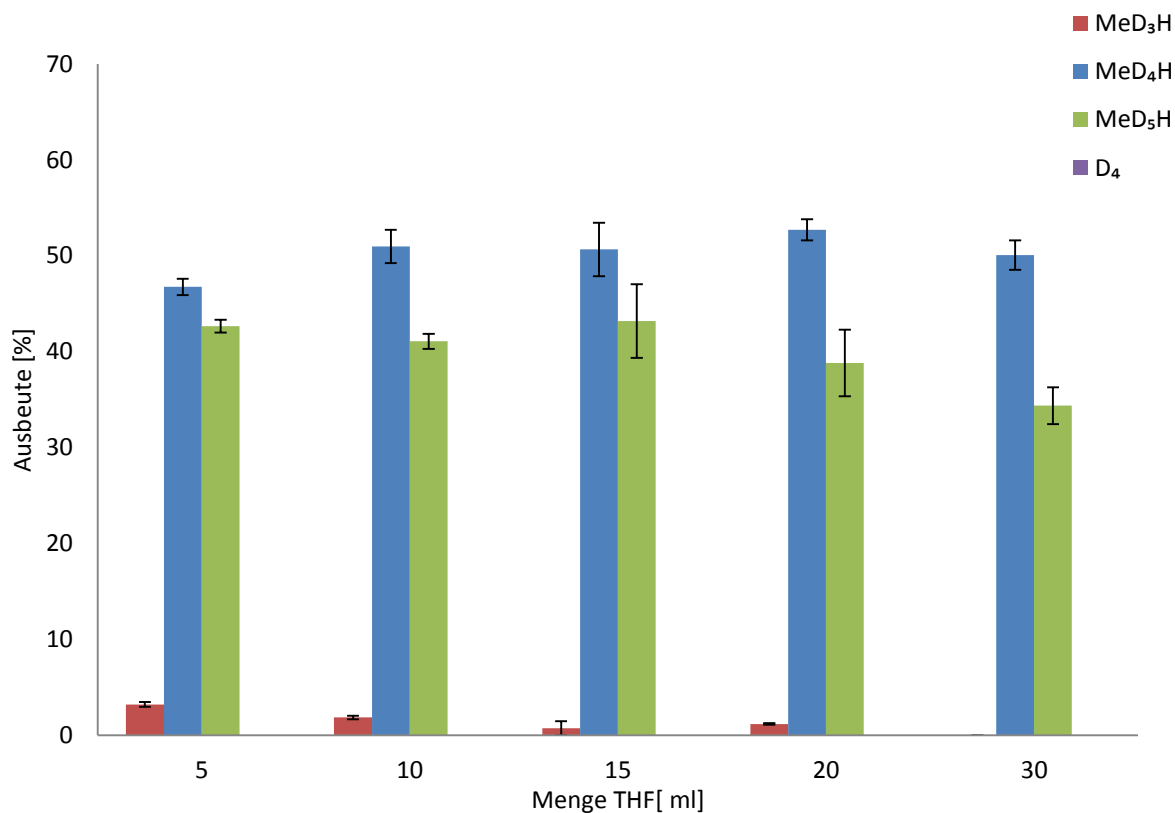


Abbildung 24: Produktverteilung bei 1:1,5 Versuchen mit THF Variation

Abbildung 24 zeigt den Verlauf bei 1:1,5 Ansätzen. Bereits bei 0°C tritt MeD₃H auf. In der Temperaturstudie konnte gezeigt werden, dass bei 1:1 Ansätzen erst ab 40°C MeD₃H entsteht. Die hier abgebildeten Versuche scheinen den verstärkten MeD₃H Trend bei Zunahme der Methyllithiummenge zu bestätigen. Auch nimmt dessen Anteil mit zunehmender Verdünnung des Methyllithiums leicht ab. Typisch ist wieder, dass das vorherrschende Hauptprodukt wieder MeD₄H ist und dass deutlich weniger MeD₅H gebildet wird als bei 1:1 Versuchen. Die Ausbeuten an beiden Hauptprodukten bleiben relativ konstant, sämtliches D₄ wird umgesetzt. Eine leichte MeD₅H Ausbeutenabnahme kann bei 30ml festgestellt werden.

Abbildung 25 zeigt, dass der Anteil an Hexamethyltrisiloxan mit zunehmender THF Menge abnimmt, während jener des Octamethyltetrasiloxans zunimmt.

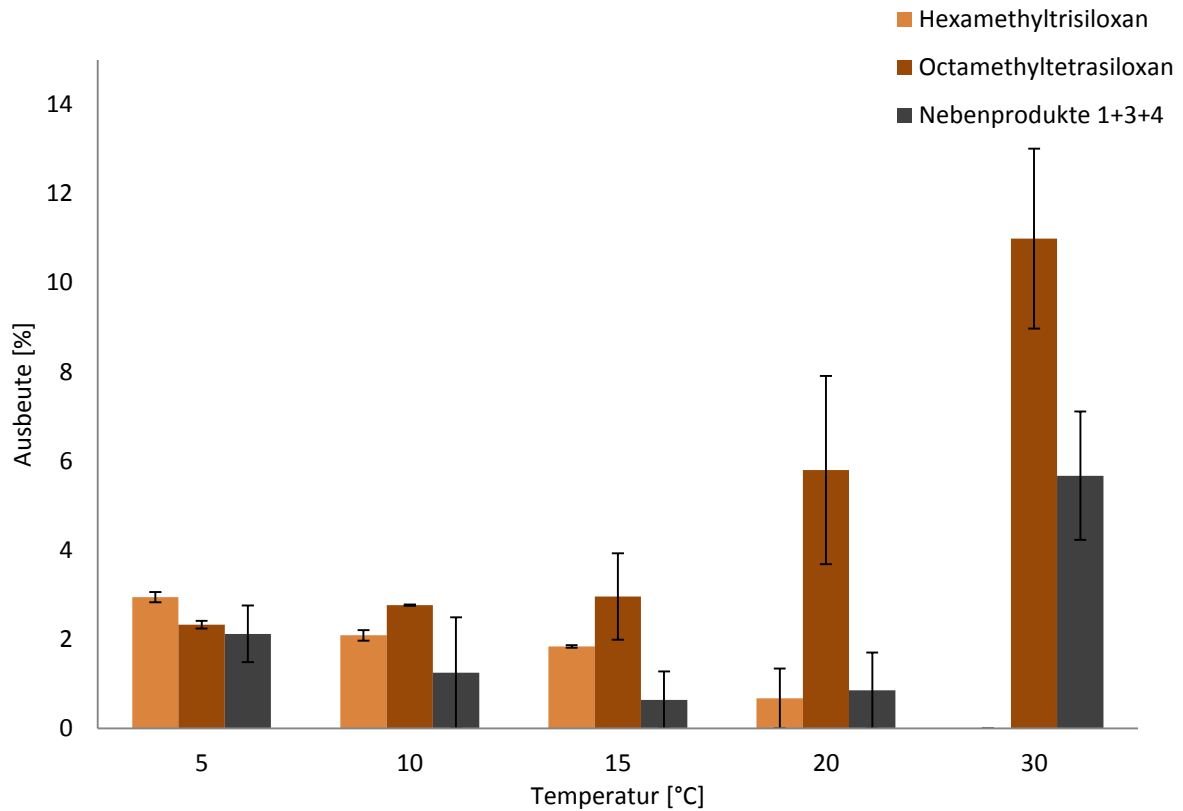


Abbildung 25: Nebenproduktverteilung bei 1:1,5 Versuchen mit THF Variation

3.1.2.3 1:2 5-30 ml THF

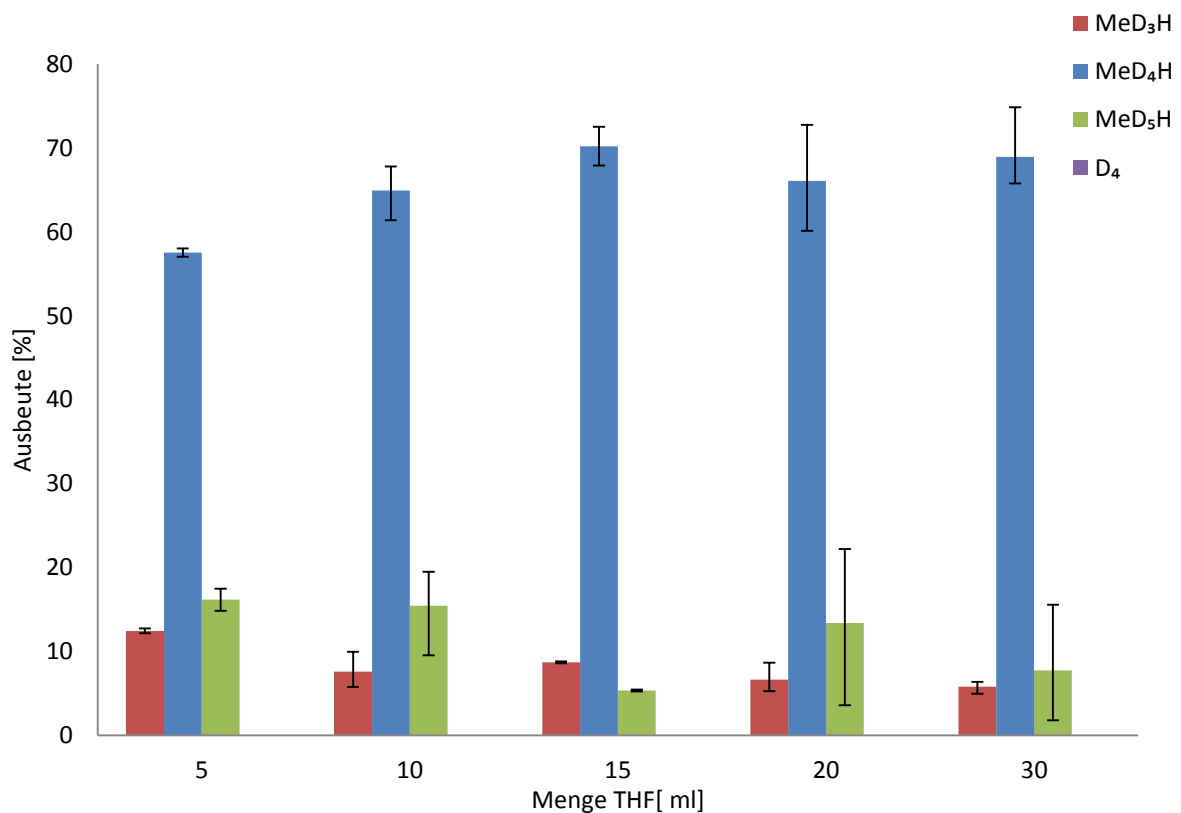


Abbildung 26: Produktverteilung bei 1:2 Versuchen mit THF Variation

Abbildung 26 zeigt den Verlauf bei 1:2 Versuchen. Bei den 20ml Versuchen handelt es sich um eine fünffache Bestimmung, bei 30ml um vier durchgeführte Versuche. Eine Steigerung der THF Menge geht mit einem leichten Ausbeutengewinn an MeD_4H einher. Gleichzeitig sinkt der Anteil an gebildetem MeD_3H .

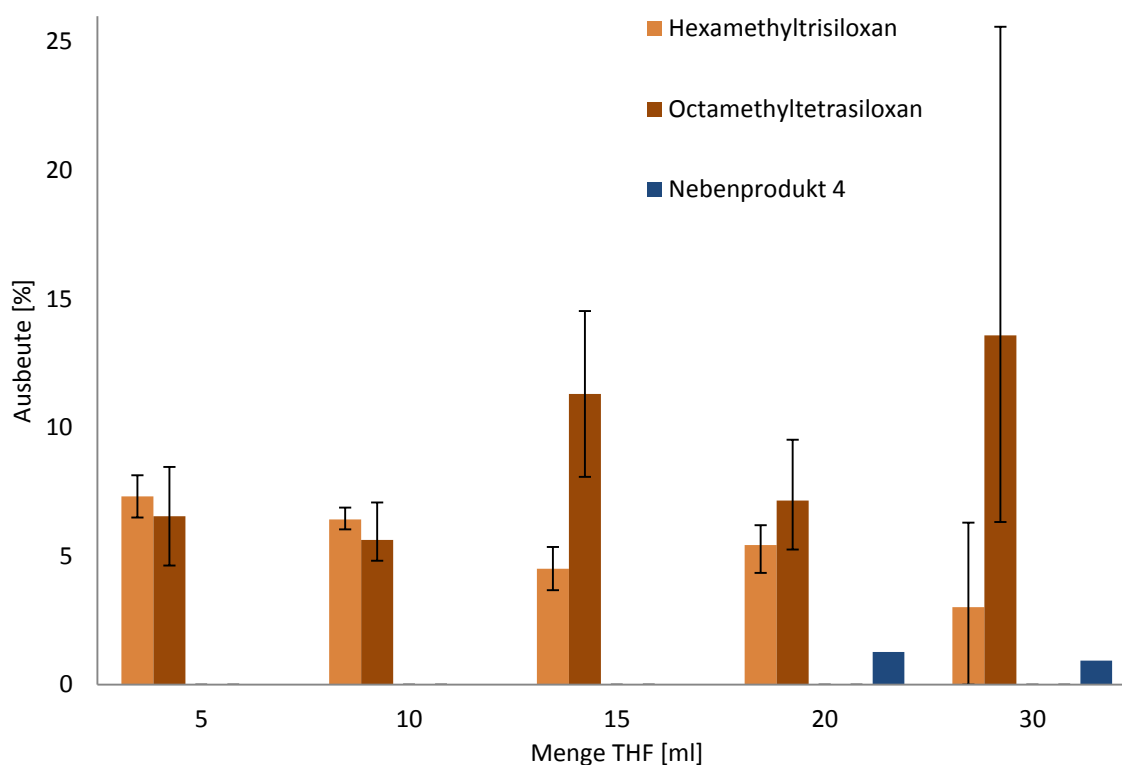


Abbildung 27: Nebenproduktverteilung bei 1:2 Versuchen mit THF Variation

Bei den Nebenprodukten wurden allgemein stärkere Streuungen festgestellt. Es entstehen vorwiegend Octamethyltetrasiloxan und Hexamethyltrisiloxan (siehe Abbildung 27). Der hohe Anteil an Octamethyltetrasiloxan beim 30°C Fehlerindikator geht auf einen Versuch zurück, bei Kontrollversuchen war dessen Anteil deutlich geringer. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen bei der Verwendung von *n*-BuLi [5], so kann man festhalten, dass mit Methylithium eine selektivere Herstellung von Oligomeren mit höheren Ausbeuten möglich ist. Dieser Vorteil wird jedoch mit Nebenproduktbildung erkaufte.

3.1.3 stöchiometrische Variation

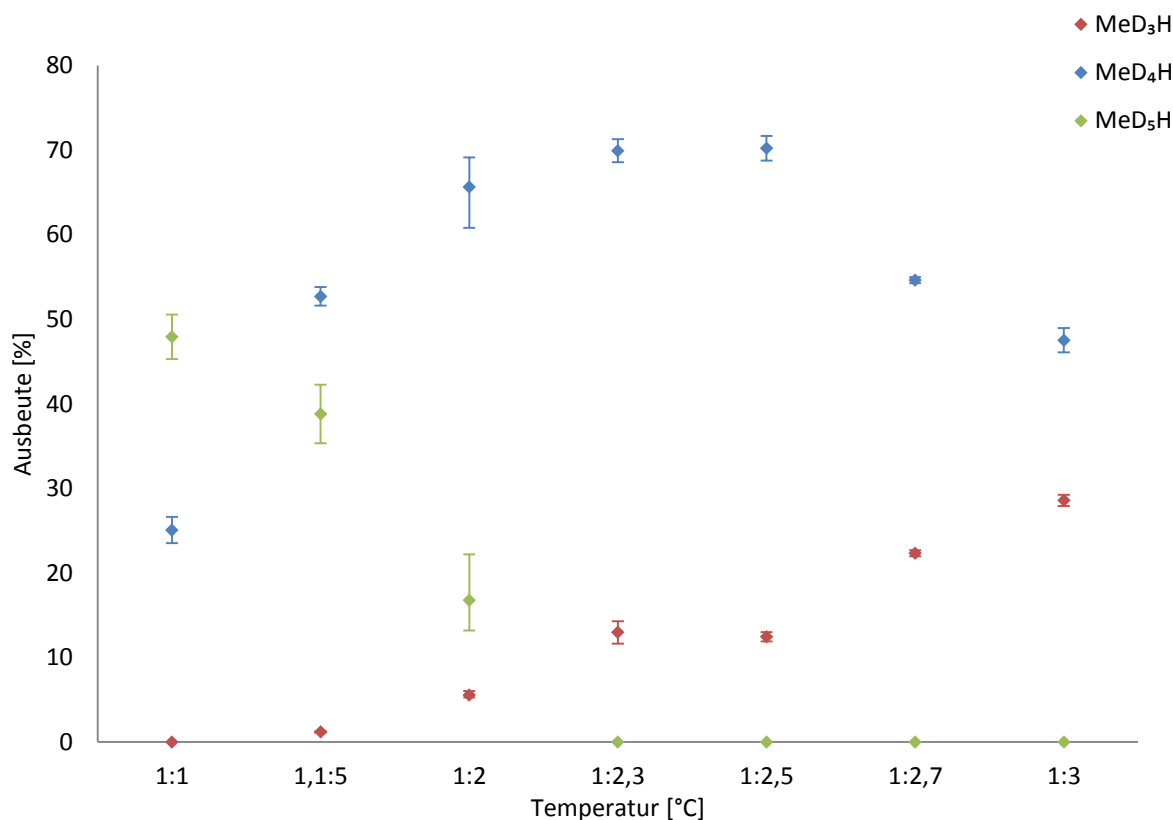


Abbildung 28: Produktverteilung bei stöchiometrischer Variation bei 0°C

Abbildung 28 zeigt die Ausbeutenverläufe in Abhängigkeit des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen D₄ und Methyllithium mit 20ml THF. Die Reaktionen wurden bei 0°C durchgeführt und stehen ebenso unter TMEDA Einfluss. Wie in der Temperaturstudie gezeigt wurde, ist es möglich, eine selektive Produktverteilung durch Veränderung der Temperatur zu erzielen. Der Nachteil ist jedoch, dass höhere Reaktionstemperaturen zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten tendieren. Reaktionen bei einem Verhältnis von 1:2,3 zeigen Ausbeuten von teilweise knapp über 70% MeD₄H, Verhältnisse über 1:2,5 führen wiederum zu einem Absinken der Ausbeute. Mehr Methyllithium führt –wie auch eine erhöhte Temperatur- zu verstärkter MeD₃H Bildung. MeD₅H tritt bei Ansätzen ab 1:2,3 nicht mehr auf. Der Vorteil ist, dass bei einer selektiven Herstellung von MeD₄H länger destilliert werden kann und kein Zwischenlauf zwischen MeD₄H und MeD₅H erfolgen muss, was die Ausbeuten bei der Aufarbeitung weiter erhöhen dürfte. Abbildung 29 zeigt den Verlauf an Nebenprodukten. Es bilden sich Hexamethyltrisiloxan und Octamethyltetrasiloxan, andere Nebenprodukte treten kaum auf. Deren Anteil steigt mit zunehmender eingesetzten MeLi

Menge an. Ab einem Verhältnis von 2,3 bleibt der Anteil an Octamethyltetrasiloxan etwa gleich, jener von Hexamethyltrisiloxan nimmt weiter zu. Da bei höheren Reaktionstemperaturen mit verstärkter Nebenproduktbildung zu rechnen ist, ist zum Zwecke einer selektiven Produktherstellung der Variation der Stöchiometrie gegenüber einer Temperaturvariation der Vorzug zu geben.

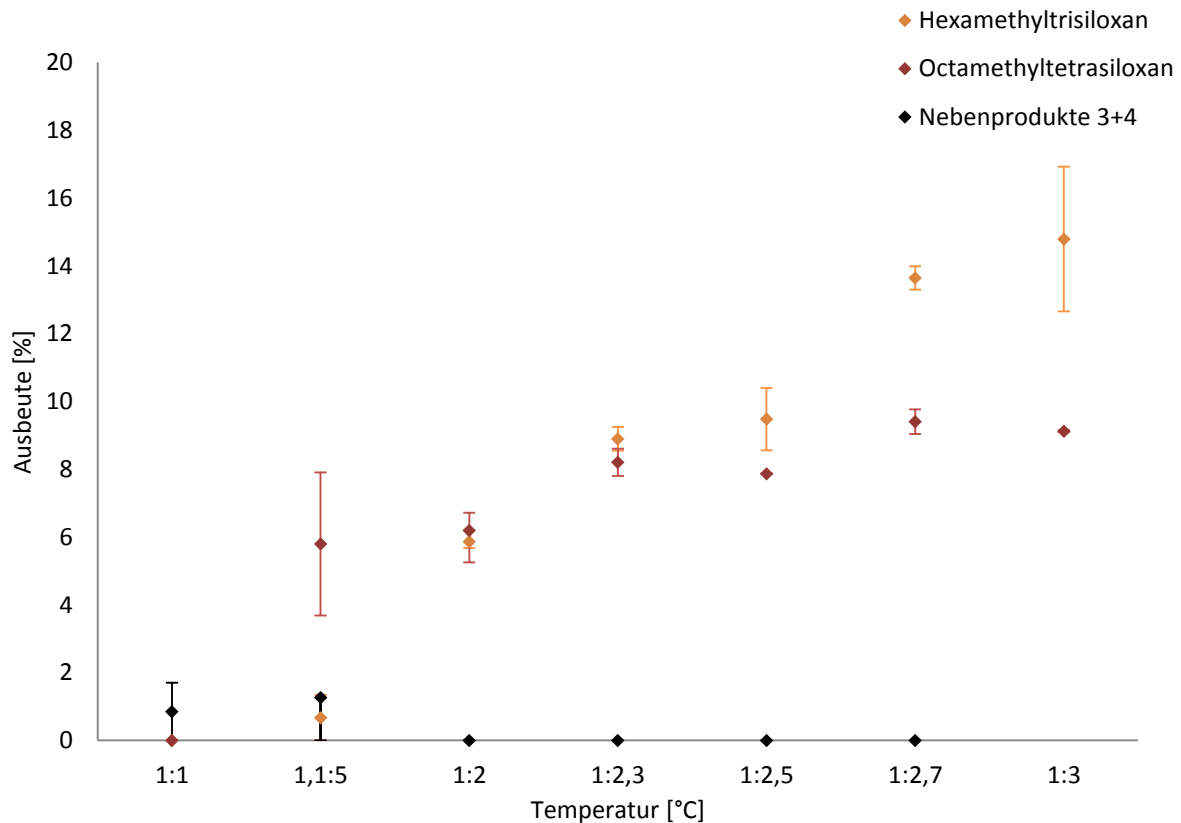


Abbildung 29: Nebenproduktverteilung bei stöchiometrischer Variation bei 0°C

Abbildung 30 zeigt den Verlauf der Hauptprodukte sowie Abbildung 31 jenen der Nebenprodukte. Gegenübergestellt sind die verschiedenen stöchiometrischen Variationen 1:2 und 1:2,5 jeweils mit und ohne TMEDA bei 0°C und 20ml THF. Die 1:2 Versuche unterliegen somit einer Sechsfach-, die restlichen einer Doppelbestimmung. TMEDA wirkt sich leicht ausbeutensteigernd aus. 1:2,5 Versuche ohne TMEDA zeigen etwa die gleichen Ausbeuten an MeD₄H, wie jene mit 1:2 mit TMEDA Zusatz.

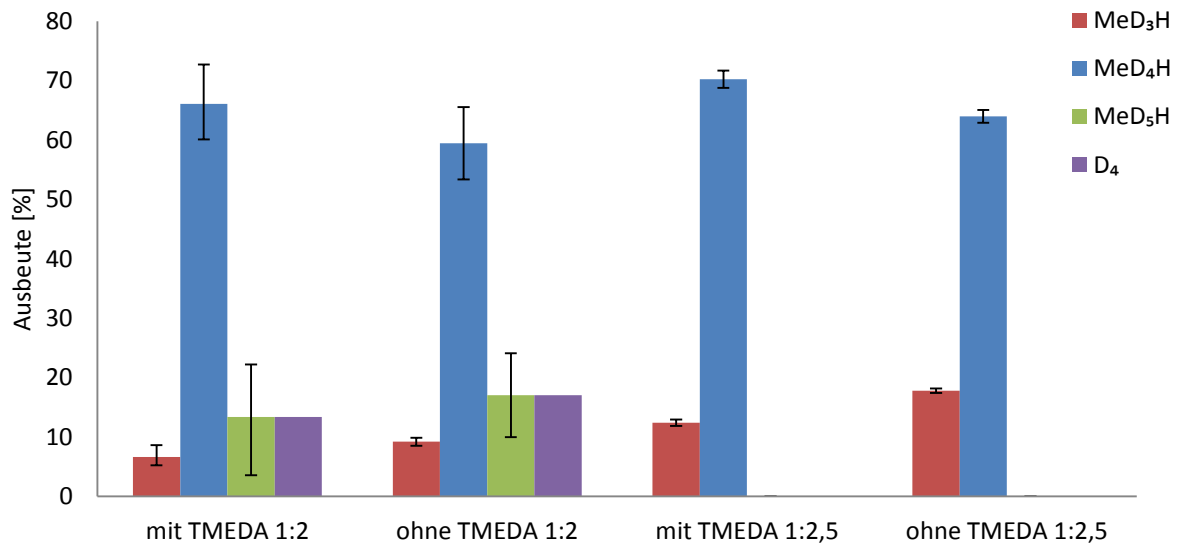


Abbildung 30: Hauptprodukte bei stöchiometrischer Variation (0°C)

Abbildung 30 zeigt die bereits bekannten Nebenprodukte. Die Anteile an Hexamethyltrisiloxan und Octamethyltetrasiloxan nehmen mit zunehmendem MeLi Anteil an der Reaktion leicht zu. Wie in weiterer Folge gezeigt wird, ist der Einsatz von TMEDA relativ problematisch, da es sich bei der Aufarbeitung nur schwer entfernen lässt und ohnehin kaum zur Ausbeutensteigerung beiträgt. Abschließend kann hier also festgehalten werden, dass sich der Einfluss von TMEDA –wenn überhaupt- nur minimal ausbeutensteigernd auswirkt, die Nachteile überwiegen. Sinnvoller ist es, mehr Methyllithium einzusetzen.

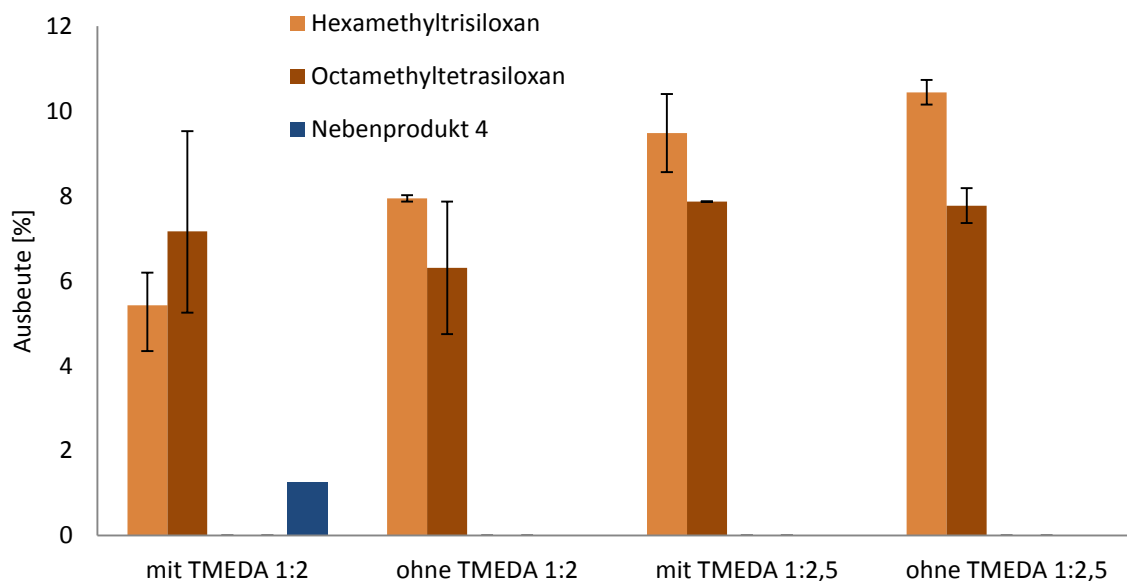


Abbildung 31: Nebenprodukte bei stöchiometrischer Variation (0°C)

3.1.3.1 Lösungsmittelvariation durch Zusatz von Heptan

Hier wurden Versuche in einem Gemisch aus THF und Heptan durchgeführt. Anstatt mehr THF zu verwenden, wurde ein Teil des Volumens durch Heptan ersetzt.

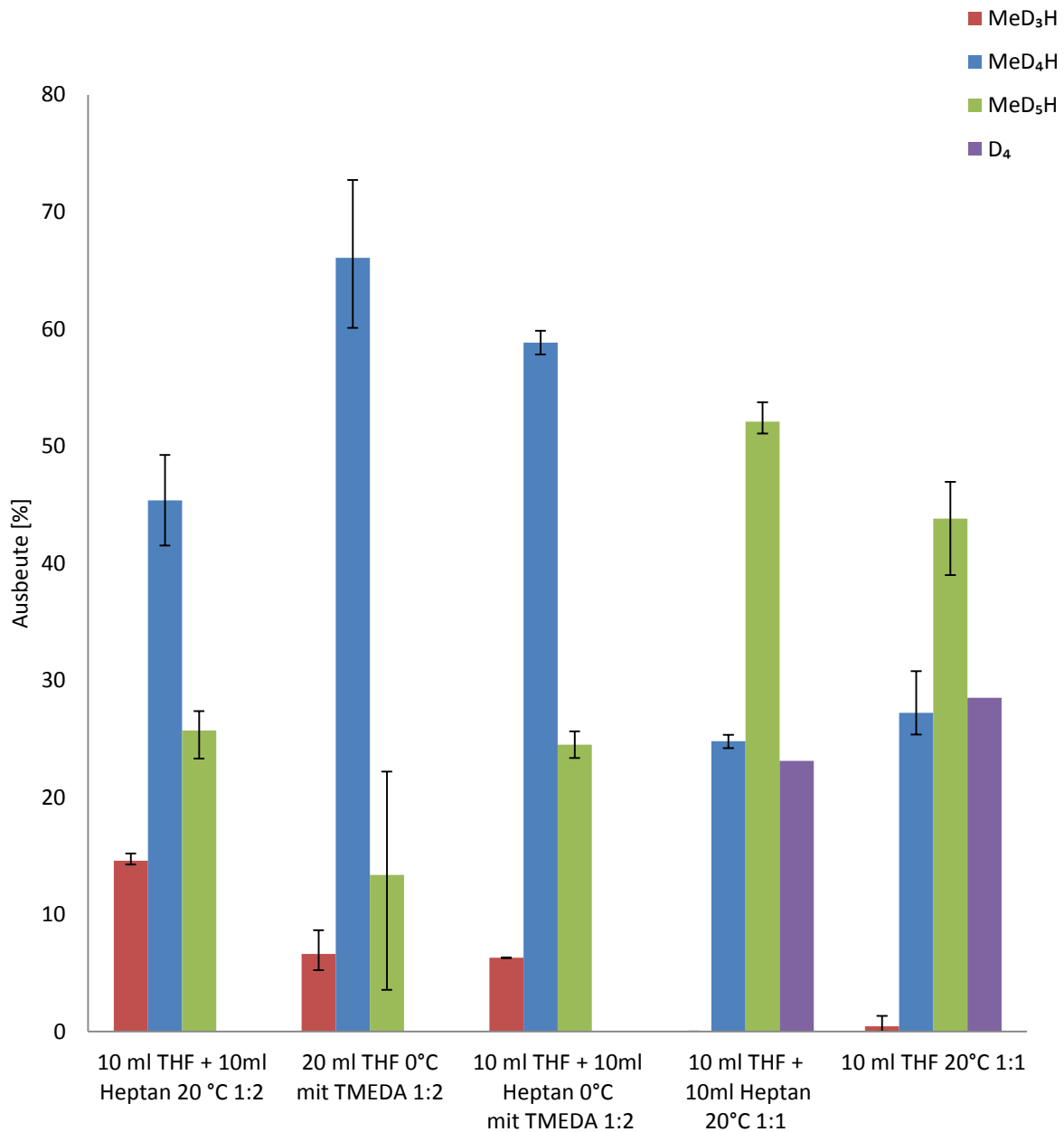


Abbildung 32: Produktvergleich bei Heptanzusatz

Der linke Balken in Abbildung 32 zeigt einen Versuch, bei dem 10 ml Heptan zu 10 ml THF zugegeben wurden. Vergleicht man die Ausbeuten mit jenen aus der Temperaturstudie (10 ml THF), so erkennt man keine größeren Veränderungen in den Ausbeutenverläufen. Bei den Nebenprodukten (Abbildung 33) bleibt der Anteil an Hexamethyltrisiloxan etwa gleich, der

Anteil an Octamethyltetrasiloxan ist etwa 3% reduziert. Abbildung 32 zeigt, dass das teilweise Ersetzen von THF durch Heptan zu einer Ausbeutenreduktion führt. Es bestätigt den Trend der Lösungsmittelvariationsstudie. Entscheidend ist also nicht das bloße Rührvolumen, sondern die Menge des THFs. Offenbar spielt das Methyllithium/THF Tetramer eine Rolle, Heptan bildet ein solches nicht aus. Interessanterweise zeigte sich, dass Heptan bei 1:1 Ansätzen bei Raumtemperatur offenbar eine ausbeutensteigernde Wirkung auf MeD₅H hat.

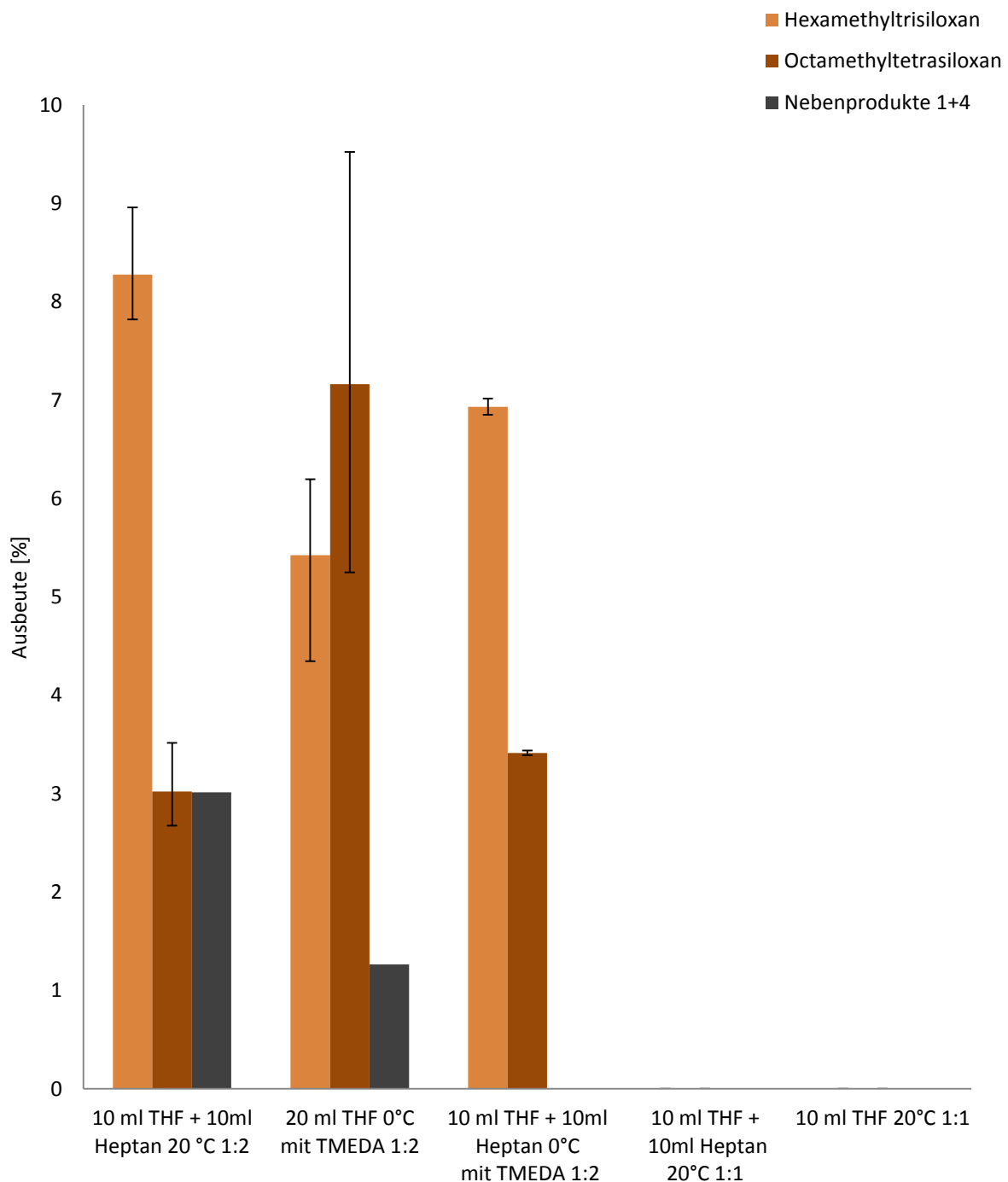


Abbildung 33: Nebenprodukte bei Heptanzusatz

3.1.4 MeLi Zutropf- und Verdünnungsversuche

Bei allen Versuchen wurde das Methyllithium relativ schnell zugegeben. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Zutropfgeschwindigkeit auf die Produktverteilung untersucht. Dabei wird die Zugabe des Methyllithiums verlangsamt –oder aber- das Methyllithium wird noch weiter mit Diethylether verdünnt. Bei den Zutropfversuchen wurde kein TMEDA verwendet. Es wurden sowohl 1:1, als auch 1:2 Versuche durchgeführt.

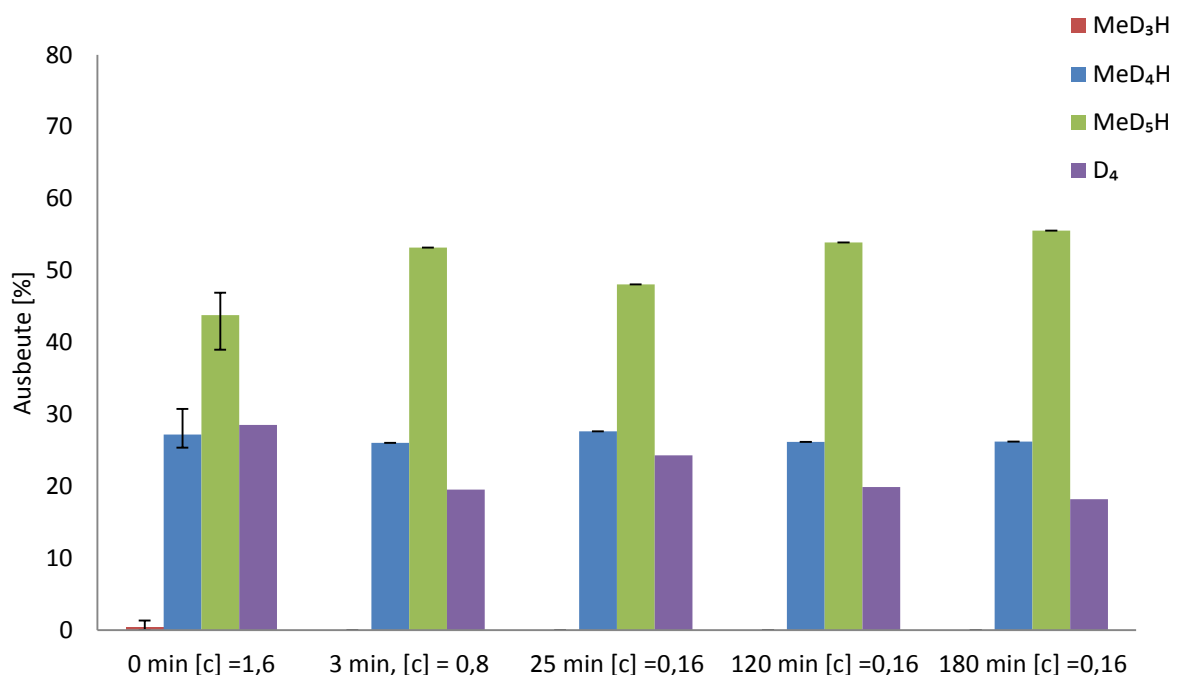


Abbildung 34: Produktverlauf bei Zutropfversuchen (1:1 Raumtemperatur)

Abbildung 34 zeigt die durchgeführten Versuche im Vergleich. Sämtliche Versuche unterlagen einem Verhältnis von 1:1 und wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, es wurden 10ml THF verwendet. Der linke Versuch ist einer Temperaturstudie entnommen und stellt einen Vergleich dar. Die anderen Zutropfversuche unterlagen keiner Mehrfachbestimmung, daher verfügen sie über keine Fehlerbalken. 0 Minuten Zugabegeschwindigkeit bedeutet, dass das Methyllithium wie üblich mit einer Spritze schnell zugegeben wurde, mit einer Konzentration von 1,6M, was der Konzentration des kommerziell erhältlichen Methyllithiums entspricht. Bei den anderen Versuchen wurde verdünnt, beim 3 Minuten Versuch auf 0,8M, bei 25, 120 und 180 Minuten auf 0,16M. Verschiedene Zutropfzeiten zeigen relativ ähnliches Verhalten hinsichtlich

Produktausbeuten. Es entstanden wenige Nebenprodukte. Ein nebenproduktarmes Verhalten bei 1:1 Raumtemperatur Ansätzen ist jedoch schon aus der Temperaturstudie bekannt. Bei 1:2 Ansätzen wurde auch das Verhalten bei verschiedenen Temperaturen untersucht, zumal bei 0°C hohe Ausbeuten erzielt wurden. Auch hier wurde auf TMEDA Zusatz verzichtet.

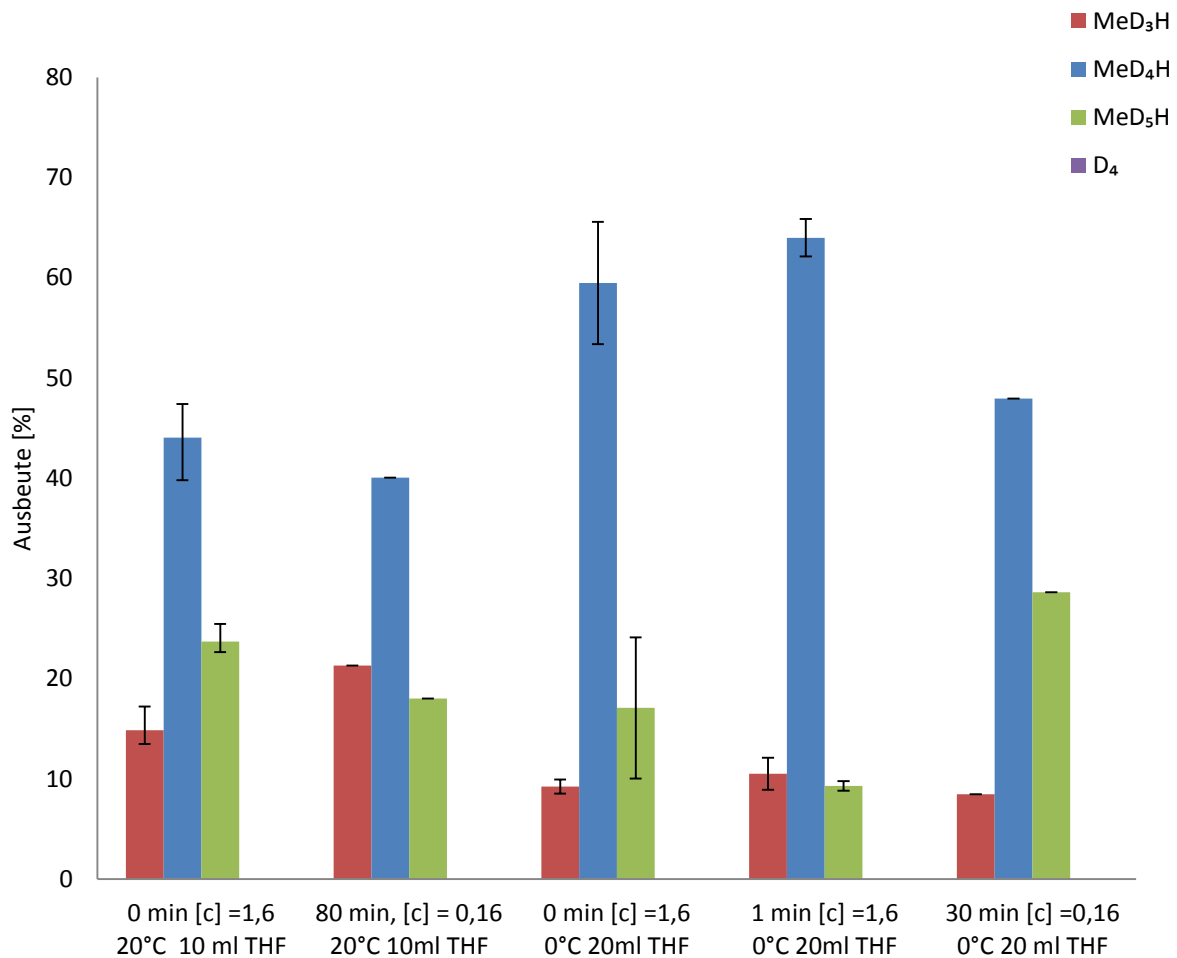


Abbildung 35: Produktverlauf Zutropfversuche (1:2 verschiedene Temperaturen)

Der linke Versuch in Abbildung 35 dient wiederum als Vergleich. Ein ausbeutensteigerndes Verhalten durch Verdünnung des Methylolithiums kann nicht beobachtet werden, es kommt sogar zu deutlicher Reduktion der Ausbeuten an MeD₄H.

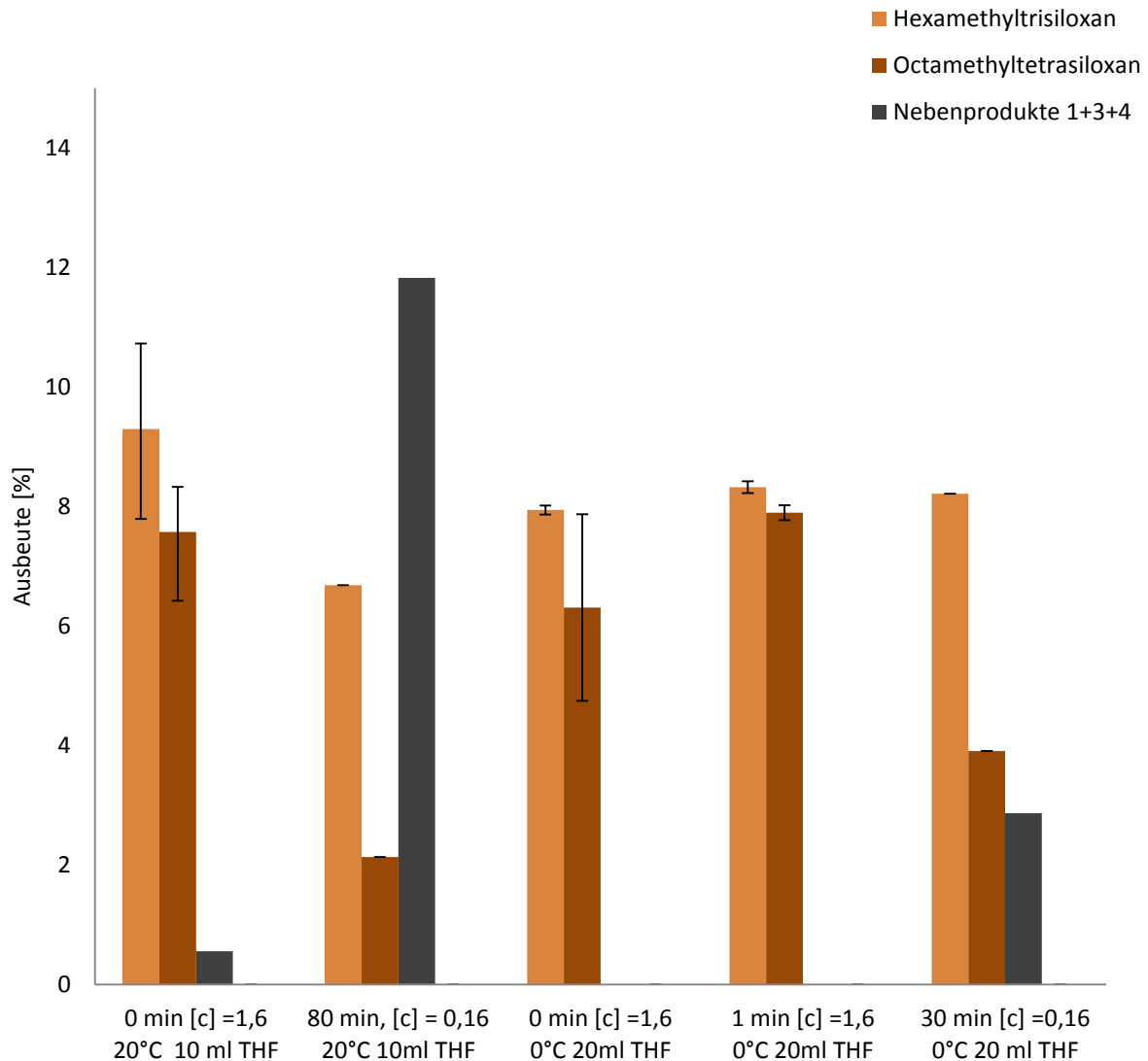


Abbildung 36: Nebenproduktverlauf bei Zutropfversuchen (1:2)

Abbildung 36 zeigt den Verlauf an Nebenprodukten. Der Anteil an Hexamethyltrisiloxan bleibt etwa gleich. Geringere Anteile von Octamethyltetrasiloxan wurden beim letzten Versuch rechts festgestellt.

Zusammenfassend kann aus diesen 1:2 Zutropf- und Verdünnungsversuchen der Schluss gezogen werden, dass es wohl am günstigsten erscheint, wenn man Methylithium unverdünnt und relativ schnell zugibt. Dieses Vorgehen wurde auch in einem späteren Upscaling gewählt und hat sich als praktikabel erwiesen.

3.1.5 Ethyllithium

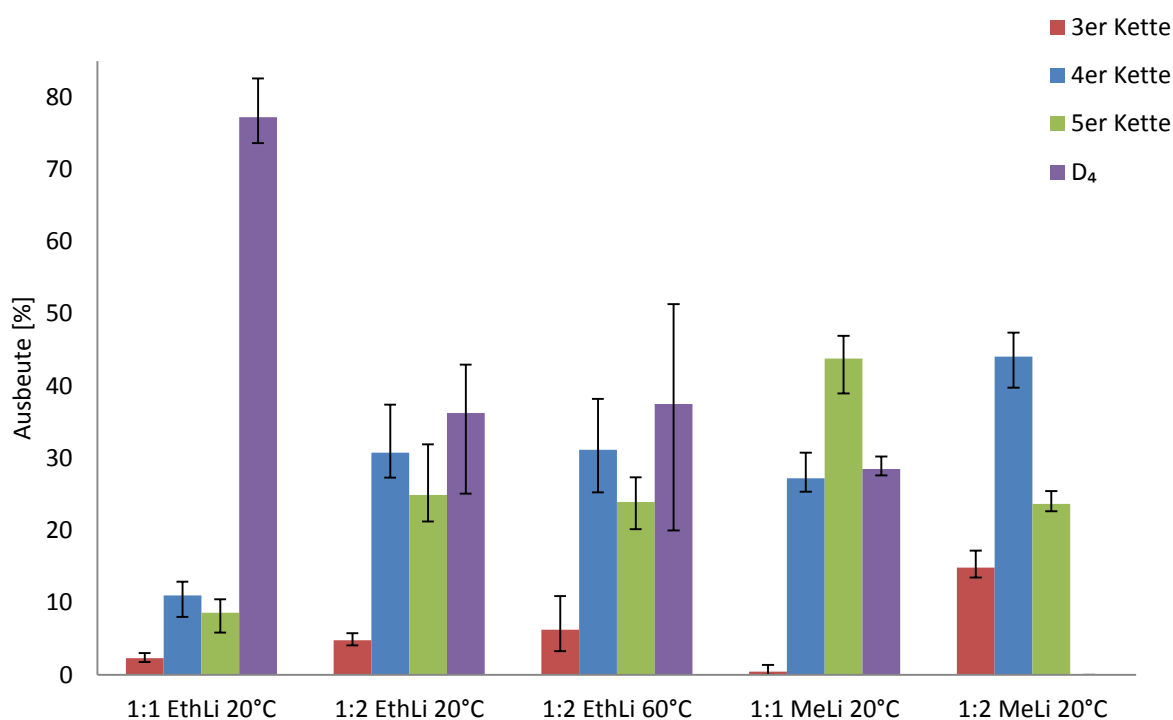


Abbildung 37: Ethyllithium im Vergleich zu Methyllithium

Abbildung 37 zeigt den Vergleich zwischen Ethyllithium und Methyllithium. Es wurden 10ml THF verwendet, auf TMEDA Einsatz wurde verzichtet. Das deutlich schwächere Ethyllithium führt zu niedrigeren Umsätzen. Ethyllithium bildet im Allgemeinen auch weniger Nebenprodukte. Es konnten 4 verschiedene Nebenprodukte identifiziert werden. Keines dieser Nebenprodukte überstieg jedoch den Anteil über 2%, auch nicht bei 60°C. Ethyllithiumversuche laufen also wesentlich nebenproduktfreier ab.

3.1.6 *t*-Butyllithium

Versuche mit *tert*-BuLi zeigten nur sehr geringe Umsätze, es verblieben größtenteils nicht umgesetztes D₄ (~90%), sowie zahlreiche Nebenprodukte. Versuche mit *t*-Butyllithium wurden daher nicht weiter verfolgt.

3.1.7 Phenyllithium

Es wurden Versuche mit Phenyllithium bei Raumtemperatur mit stöchiometrischen Verhältnissen von 1:1, 1:2 und 1:3 in THF (10 ml auf 1g Edukt) durchgeführt. Versuche mit Phenyllithium zeigen ebenso keine längeren Ketten nach Vorgabe des Industriepartners.

3.1.8 Upscaling der Reaktion

Der Erfolg der Reaktion in größerem Maßstab ist essentiell für eine zu einem späteren Zeitpunkt erfolgende großindustrielle Durchführung. Grundlage der Upscaling Reaktion waren 1:2 Versuche mit TMEDA, ein Upscaling erfolgte bis 70g D_4 . Ausgehend von obigen Versuchsreihen wurde berücksichtigt, dass sich größere Mengen THF leicht ausbeutensteigernd auswirken.

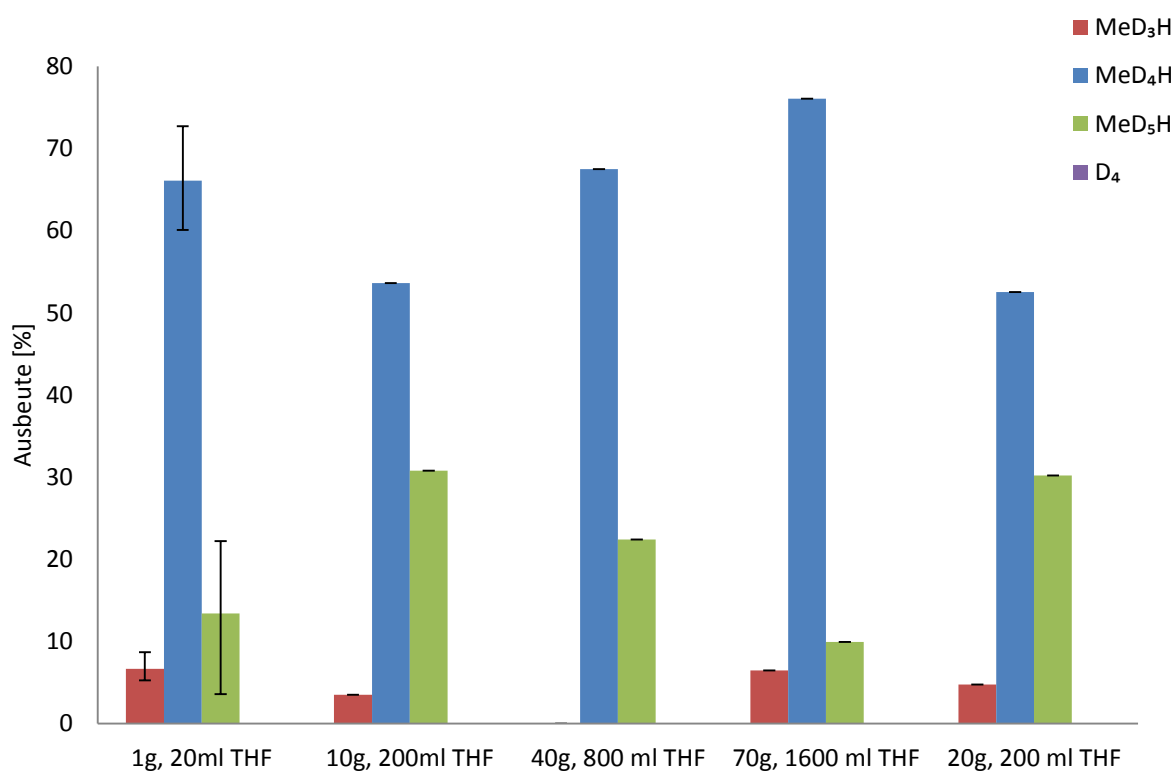


Abbildung 38: Produktverteilung Upscaling bei 1:2 Versuchen mit TMEDA

Eine Gegenüberstellung von Scale Up Versuchen zeigt Abbildung 38. Der im Graphen links abgebildete 1g Versuch dient zum Vergleich. Die Upscaling Versuche unterlagen im Gegensatz zu den 1g Ansätzen keiner Mehrfachbestimmung. Daher sind bei diesen keine Fehlerbalken vorhanden. Grundsätzlich kommt es beim Upscaling der Reaktion zu keinem MeD_4H Ausbeutenverlust. Offenbar erfolgt sogar eine Tendenz zu stärkerer Bildung von MeD_4H , auf Kosten der andern Produkte. Es konnte sogar ein MeD_4H Ausbeutenmaximum von 76% bei einem 70g Ansatz festgestellt werden, dies war insgesamt die höchste bei allen

Versuchen festgestellte Ausbeute an MeD_4H ! Im 40g Ansatz findet sich kein MeD_3H , dies fiel nur bei diesem Versuch auf. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hier um ein einmaliges Verhalten handeln muss. Alle anderen Versuche dieser Art zeigten immer ein Auftreten von MeD_3H . Interessanterweise trat bei diesem Versuch keine Bildung von Hexamethyltrisiloxan auf, wie aus Abbildung 39 (Nebenprodukte) erkennbar ist. Ansonsten scheint der Nebenproduktanteil etwa gleichzubleiben. Der 20g Ansatz mit der geringeren THF Menge rechts in Abbildung 38 hat eine etwas reduzierte Ausbeute. Dies scheint erneut den in der Lösungsmittelmengenstudie festgestellten Trend -nämlich einer leichten Ausbeutensteigerung von MeD_4H mit zunehmender Menge THF- widerzuspiegeln. Andere Nebenprodukte im Vergleich zu 1g Ansätzen treten seltener auf.

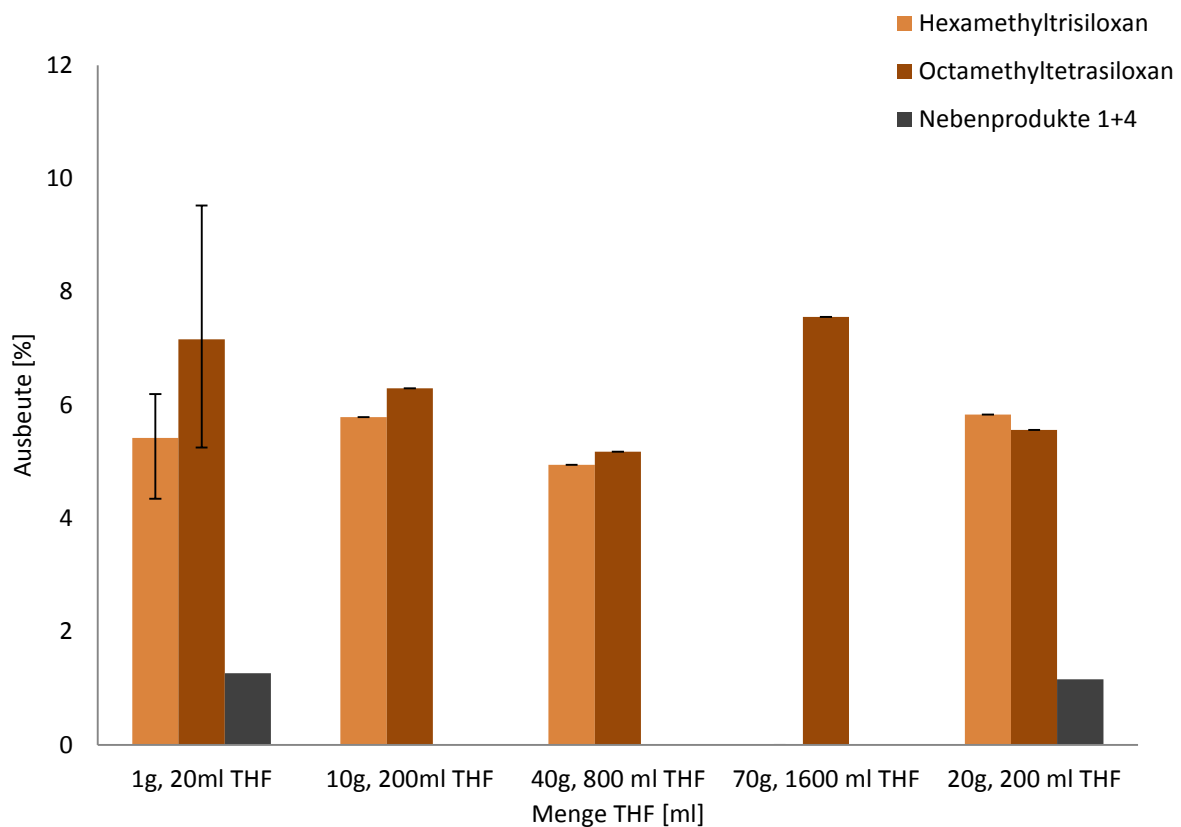


Abbildung 39: Nebenproduktverteilung Upscaling bei 1:2 Versuchen mit TMEDA

Es liegt die Vermutung nahe, dass ggf. bei Upscaling Versuchen bei Verhältnissen von 1:2,5 und TMEDA Zusatz noch höhere Ausbeuten erzielt werden könnten. Es zeigte sich jedoch, dass sich eine Aufarbeitung von Großansätzen mit TMEDA sehr schwierig gestaltet, da sich TMEDA kaum entfernen lässt. Sinnvoll erscheint es, auf den Einsatz von TMEDA zu

verzichten, dafür jedoch den damit verbundenen leichten Ausbeutenverlust durch den Einsatz von mehr Methyllithium wettzumachen. Dies wurde bereits im Kapitel „stöchiometrische Variation“ erwähnt. Abbildung 40 zeigt hierbei die Produktverteilung.

Abbildung 41 zeigt die Nebenprodukte. Bei 1:2,5 Ansätzen entstehen sowohl mit als auch ohne TMEDA keine MeD_5H Ketten mehr. Bei 1g 1:2,5 Ansätzen kann ein Ausbeutenverlust beobachtet werden, wenn kein TMEDA eingesetzt wird. Vergleicht man die 40g Ansätze, so zeigt sich jedoch, dass ein mehr an Methyllithium den fehlenden TMEDA Einfluss ausgleichen kann. Beim 40g Versuch und (1:2 mit 800ml THF und TMEDA) trat kein MeD_3H auf. Wie bereits diskutiert, konnte dies bei keinem anderen Ansatz festgestellt werden. Sieht man dieses als Ausreißer und rechnet einen Anteil von etwa 10% MeD_3H hinzu, so hätte der rechts davon stehende 1:2,5 Ansatz im Vergleich dazu höhere MeD_4H Ausbeuten, trotz des TMEDA Verzichts.

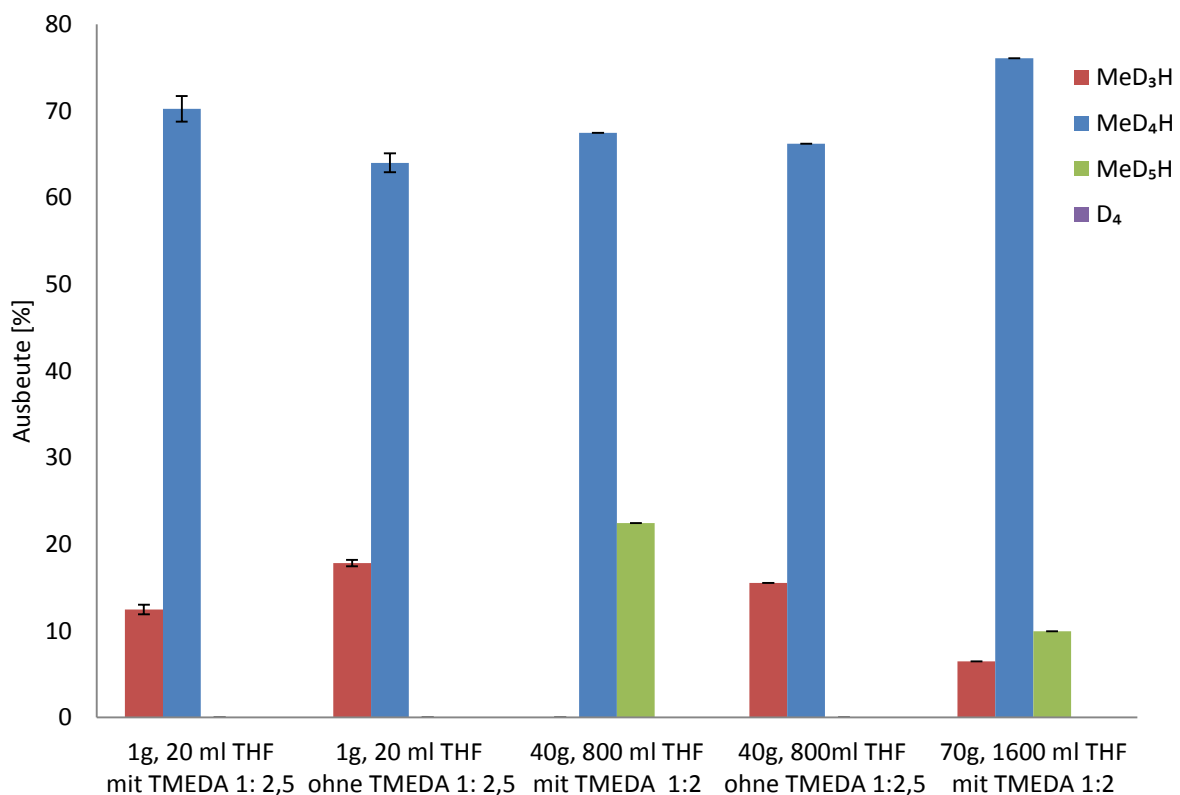


Abbildung 40: Produktverteilung Großansätze

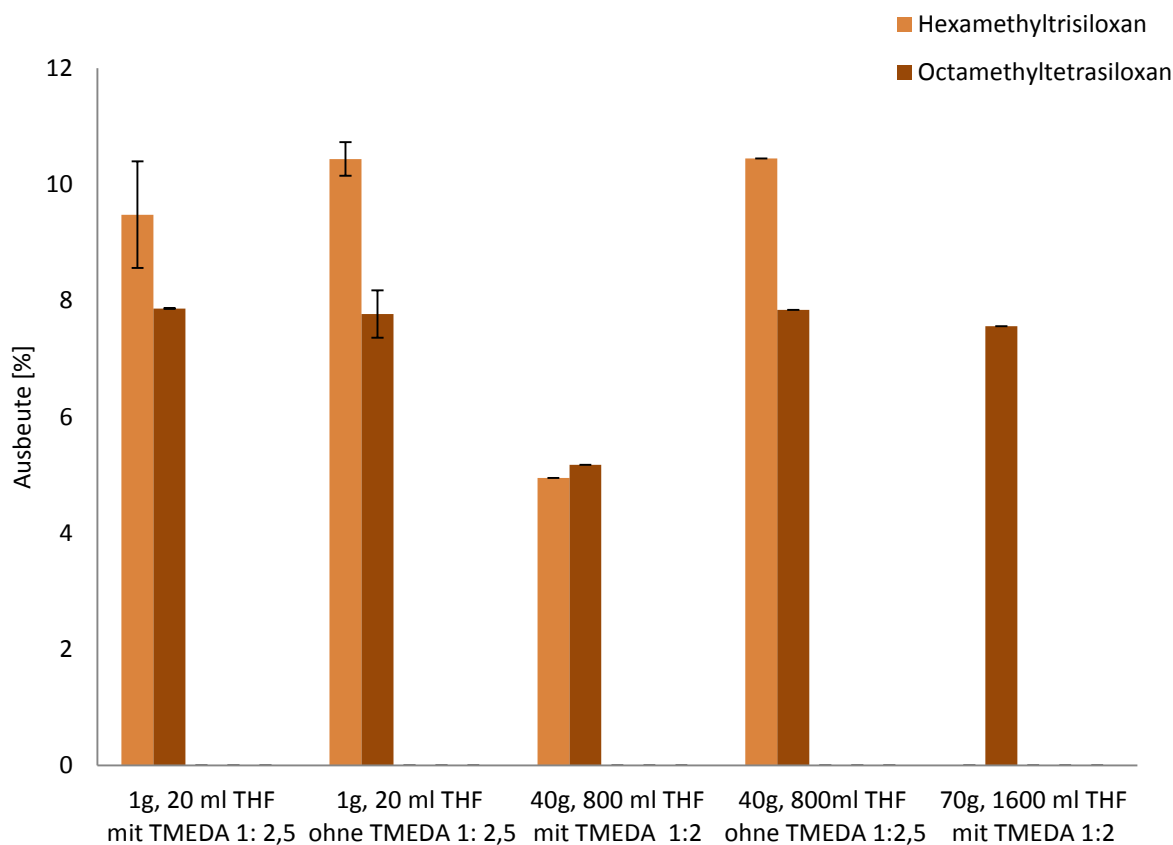


Abbildung 41: Nebenproduktverteilung Großansätze

Abbildung 41 zeigt die Nebenproduktverteilungen. Man kann sehen, dass deren Anteile relativ konstant bleiben. 1:2,5 Ansätze zeigen eine leicht erhöhte Bildung von Hexamethyltrisiloxan. Das als Nebenprodukt entstehende Octamethyltetrasiloxan lässt sich aufgrund des mit MeD_4H eng zusammenliegenden Siedepunktes im Labormaßstab nicht abtrennen. MeD_4H konnte bei einer Temperatur von 58-60°C bei einem Druck von 9mbar und Zuhilfenahme einer Vigreux Kolonne abdestilliert werden. Der Verzicht auf die Kolonne hat eine unsaubere Trennung zur Folge. Das Produkt ist mit dem korrespondierenden Nebenprodukt Octamethyltetrasiloxan verunreinigt. MeD_4H bleibt nach der Destillation stabil, auch 2 Tage später konnten keine Zersetzungen festgestellt werden. Im Vorlauf (bis 58°C bei 9mbar) findet sich vor allem MeD_3H . Bei Folgeversuchen wird grundsätzlich zur Destillation mit einer Füllkörperkolonne geraten, da ansonsten eine größere Menge Vor- und Zwischenlauf genommen werden muss. Bei Ansätzen, welche mit TMEDA Zusatz durchgeführt werden, sind die Siedepunkte etwa 5°C niedriger. Hier bilden sich nach einigen Tagen Nebenprodukte. Offenbar lässt sich TMEDA bzw. dessen Reaktionsprodukte in Verbindung mit dem überschüssigen Dimethylchlorsilan trotz Destillation nicht vollständig

entfernen, was Produktersetzung begünstigt. Testversuche, die erst nach Tagen der GC Messung zugeführt wurden, zeigten Nebenprodukte bzw. eine starke Tendenz zur Rückreaktion zu D_4 . Diese Tendenz nahm mit zunehmender MeLi Menge zu, da hier auch mehr TMEDA und folglich Quench eingesetzt wurde. Aus der Literatur ist zudem bekannt, dass reaktivitätssteigerndes Verhalten von TMEDA eher in Abwesenheit von starken Donorlösungsmitteln wie THF auftritt [19].

3.2 Monochlorierung von Dihydrido-Siloxanen

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass durch Ringöffnung von D_4 mit Alkylolithiumreagenzien Verbindungen des Typs $RSiMe_2-(OSiMe_2)_n-OLi$ dargestellt werden können, wobei $n = 2, 3$ oder 4 sein kann. Ein Quenchen dieser mittels Dimethylchlorsilan führt aber lediglich zur Verlängerung um eine Si-Einheit.

Im Folgenden wurde daher untersucht, inwieweit es möglich ist, α,ω -Dihydridosiloxane selektiv an nur einem Wasserstoffatom zu halogenieren, um damit Verbindungen des Typs

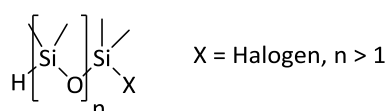
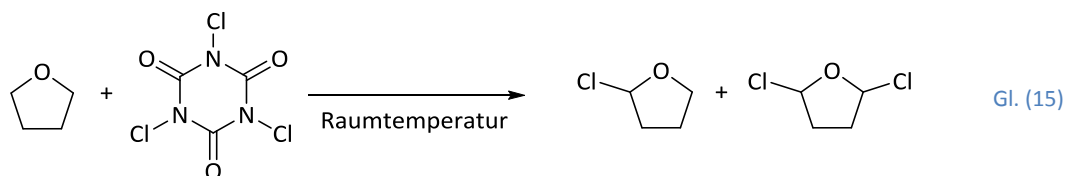


Abbildung 42: längerkettige Quenchreagenzien

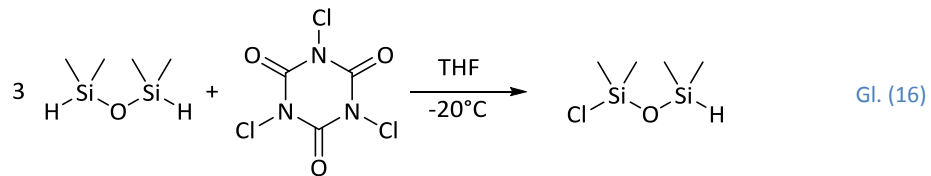
darzustellen. Die meisten in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Vorversuche beinhalteten Halogenierungsmittel, wie z.B. CCl_4 , PCl_3 , $SnCl_4$, diese erwiesen sich dabei als völlig unselektiv. Es wurden lediglich statistische Gemische aus $H-(SiMe_2-O)_n-H$, $H-(SiMe_2-O)_n-X$ und $X-(SiMe_2-O)_n-X$ erhalten. Im Folgenden wurde die einseitige Chlorierung von Dihydrido-Siloxanen mit Trichlorisocyanursäure (TCCS) untersucht. Die Verwendung von TCCS war bisher, wie bereits im Literaturteil angeführt, ausschließlich für die unselektive, vollständige Chlorierung von Hydridosiloxanen eingesetzt worden [23].

Reaktionen mit TCCS in THF müssen grundsätzlich unter -20°C gestartet werden, um ein- und doppelseitige Chlorierung des THFs zu verhindern [23]:



Bei Raumtemperatur erfolgt eine stark exotherme Reaktion, was in der vorliegenden Arbeit experimentell ebenso bestätigt wurde. Bereits eine geringe Menge TCCS führten mit THF bei

Raumtemperatur zu einer stark schäumenden Reaktion. Es wurde hier ebenso, wie in der Literatur beschrieben, bei -20°C Reaktionstemperatur gestartet.



Bei einem 3:1 Ansatz, gemäß Gl. (16) ist mittels TCCS eine nahezu selektive, einseitige Chlorierung möglich. Das optimale Verhältnis von TCCS zum Lösungsmittel THF beträgt dabei jeweils 20ml THF pro Gramm TCCS. Dabei wird ein Umsatz zu Chlorotetramethyldisiloxan von etwa 70% ermöglicht. Jeweils 15 % verbleiben als unumgesetzter Ausgangsstoff und 15% 1,2-Dichlordisiloxan.

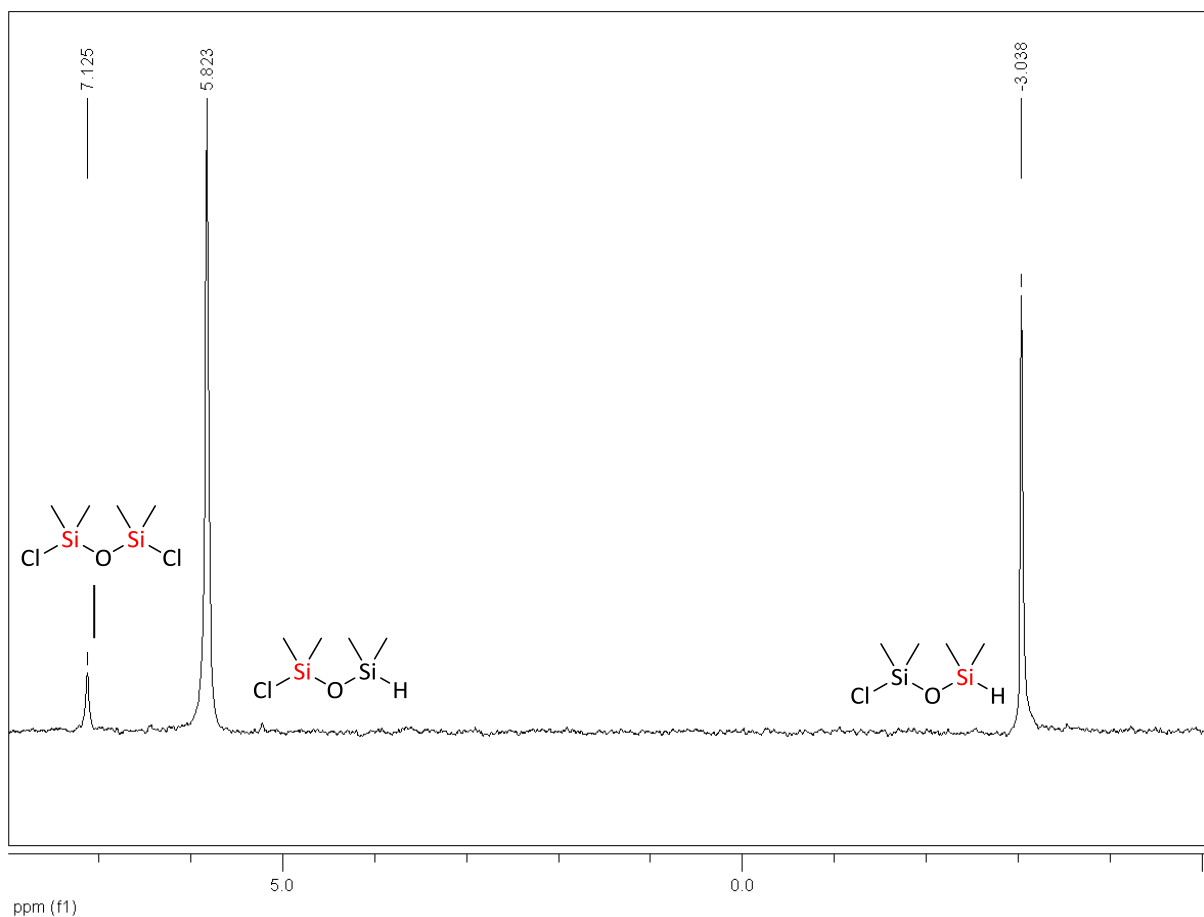


Abbildung 43 ^{29}Si -Dept. NMR Chlorotetramethyldisiloxan (in C_6D_6)

Das Spektrum gemäß Abbildung 43 zeigt das hergestellte Chlorotetramethyldisiloxan nach der Aufarbeitung und Destillation. Es verbleiben geringe Mengen an Tetramethyldichlordisiloxan, die sich erst nach mehrmaliger Destillation abtrennen lassen. Dies führt jedoch zu starken Ausbeuteverlusten und ist nur bei sehr großen Ansätzen sinnvoll.

Grundsätzlich ist anzumerken, dass nichtumgesetztes Tetramethyldisiloxan relativ flüchtig ist und durch Einleiten eines Stickstoffstroms in das Produktgemisch leicht ausgetrieben werden kann. TCCS ist im Gegenstrom schwerer zuzugeben. Eine Pulverschnecke erwies sich –vor allem bei großen Ansätzen– als sinnvoll. Die Reaktionstemperatur wurde direkt in der Reaktionslösung ermittelt. Nach Abschluss der TCCS Zugabe wird etwa 10 Minuten weitergerührt und die Lösung anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es kommt dabei zu starker Trübung der

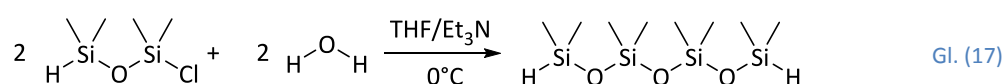


Abbildung 44: Aufbau zwecks Chlorierung inkl. Pulverschnecke

Reaktionslösung mit Bildung eines flockigen Ausschlags. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgte durch vollständige Umkondensation der gesamten Reaktionslösung mit anschließender Destillation bei Normaldruck im Stickstoffstrom. Der Siedepunkt von Chlorotetramethyldisiloxan stimmt dabei mit jenem in der Literatur genannten überein 104 - 107°C [24]. Die dichlorierte Spezies siedet laut Literatur bei 136 - 140°C [24]. Eine vernünftige Trennung der Reaktionsprodukte kann nur mittels Füllkörperkolonne erzielt werden. Auf die Umkondensation kann nicht verzichtet werden, da bei bloßem Abfiltrieren durch geringe verbleibende Spuren TCCS und seinen Folgeprodukten eine schnelle Zersetzung des Chlorsiloxanes eintritt. Nach einer Woche kann die Bildung von D₄ sowie oligomeren Siloxanen beobachtet werden. Nach Umkondensation/Destillation bleibt das Produkt jedoch stabil.

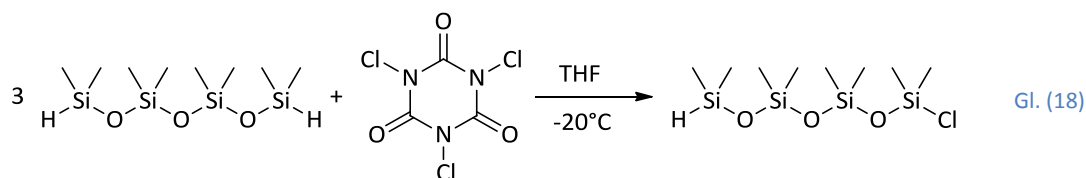
Anstelle des THF kann auch Dichlormethan verwendet werden. Dabei werden keine tiefen Temperaturen benötigt, da Dichlormethan mit TCCS im Gegensatz zu THF auch bei Raumtemperatur keine exotherme Reaktion eingeht. TCCS wurde in Dichlormethan gelöst und langsam zu einem Dichlormethan-Tetramethyldisiloxan Gemisch zutropft und anschließend etwa 15 Minuten auf Rückfluss erhitzt (analog zum Vorgehen in [23]). Im Gegensatz zu den Reaktionen in THF bildet sich in CH_2Cl_2 , unabhängig von der Menge der eingesetzten Menge TCCS fast ausschließlich Dichlortetramethyldisiloxan.

Um auch ein weiteres α,ω -Dihydridosiloxan untersuchen zu können, wurde das Chlorotetramethyldisiloxan mit Wasser zu Octamethyltetrasiloxan umgesetzt, siehe Gl. (17).



Bei der Herstellung von Octamethyltetrasiloxan wurde, wie im Ergebnisteil beschrieben, Chlorotetramethyldisiloxan mit deionisiertem Wasser in Anwesenheit von THF hergestellt. Zugewetztes Triethylamin diente dabei als Säurefänger. Es erfolgte ein Zutropfen der THF-Triethylamin- H_2O Mischung zum Edukt, da im umgekehrten Fall ein zu basisches Milieu zu Nebenreaktionen führt.

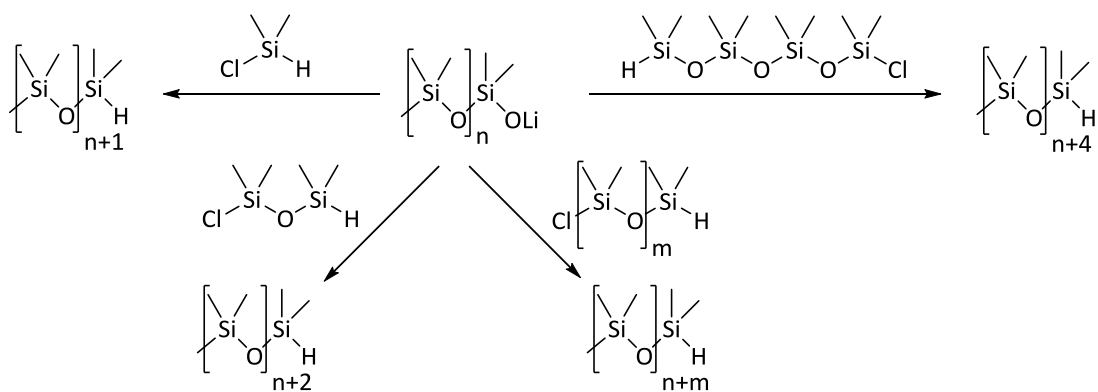
Bei der anschließenden Chlorierung von Octamethyltetrasiloxan wurde analog zur Reaktion des Tetramethyldisiloxanes vorgegangen, gemäß Gl. (18):



Die ^{29}Si -NMR Spektren zeigen, dass die Reaktion tatsächlich selektiv und in Analogie zum Tetramethyldisiloxan erfolgt.

Wie in vorigen Kapiteln ausführlich diskutiert, entsteht bei der Ringöffnungsreaktion von D_4 Octamethyltetrasiloxan als Nebenprodukt. Dieses könnte ebenfalls als Edukt für weitere Chlorierungen verwendet werden, wenn eine saubere Trennung möglich ist. Es ließe sich dadurch ein geschlossener Produktkreislauf erzeugen, in dem die Nebenprodukte bei der Ringöffnungsreaktion zu Edukten für Chlorierungsprozesse werden. Durchgeführte Quenchversuche mit längererkettigen Quenchreagenzien sind nicht mehr Bestandteil dieser Arbeit.

Gl. (19) zeigt das Konzept bei der Verwendung verschiedener Quenchreagenzien für das Stoppen der Ringöffnungsreaktion von D_4 :



Gl.
(19)

4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch Ringöffnung von Octamethylcyclotetrasiloxan mittels Methyllithium und Quenchen mit Dimethylchlorsilan können Kettenlängen bis maximal MeD_5H hergestellt werden. Auch der Einsatz von Promotoren wie beispielsweise TMEDA verändern diesen Befund nicht.

Die Verbindungen MeD_3H , MeD_4H und MeD_5H entstehen immer als Reaktionsprodukte bei der Ringöffnung von Octamethylcyclotetrasiloxan mittels Methyllithium und quenchen mit Dimethylchlorsilan. Die Verteilung der 3 Produkte kann sowohl durch Variation der Temperatur, als auch der Stöchiometrie beeinflusst werden. TMEDA Zusatz führt nur zu einer geringen Steigerung der Ausbeute. Dieser steht jedoch die sehr aufwändige Aufarbeitung, sowie die verstärkte Tendenz zur Produktzersetzung gegenüber, sodass der TMEDA Einsatz als nicht zweckmäßig erscheint.

Die stöchiometrische Variationen $\text{D}_4:\text{MeLi}$ von 1:2 bis 1:2,5 in Verbindung mit niedrigen Reaktionstemperaturen erwiesen sich als besonders erfolgreich. Damit lassen sich Rohausbeuten von über 70% MeD_4H erzielen. Ein Scale-Up der Reaktion wurde durchgeführt und ist ohne größere Probleme möglich. Eine Herausforderung für künftige Arbeiten stellt jedoch die etwaige Trennung und Nutzung der entstehenden Nebenprodukte dar.

Ein außerordentlich nützliches Werkzeug stellt die selektive, einseitige Chlorierung von linearen α,ω -Dihydridosiloxan mittels Trichlorisocyanursäure dar. TCCS ist in großen Mengen zugänglich und ökonomisch äußerst attraktiv. Somit sind alternative Quenchreagenzien zwecks Verlängerung der entstehenden Siloxanketten verfügbar.

Es ergibt sich aus den beiden Teilbereichen der Masterarbeit ein Baukastensystem, mit dem sich monofunktionelle Siloxane des Typs $\text{RSiMe}_2-(\text{O-SiMe}_2)_n\text{-H}$ mit Si-Kettenlängen zwischen $n = 2$ und $n = 8$ gezielt, in hohen Reinheiten und Ausbeuten herstellen lassen.

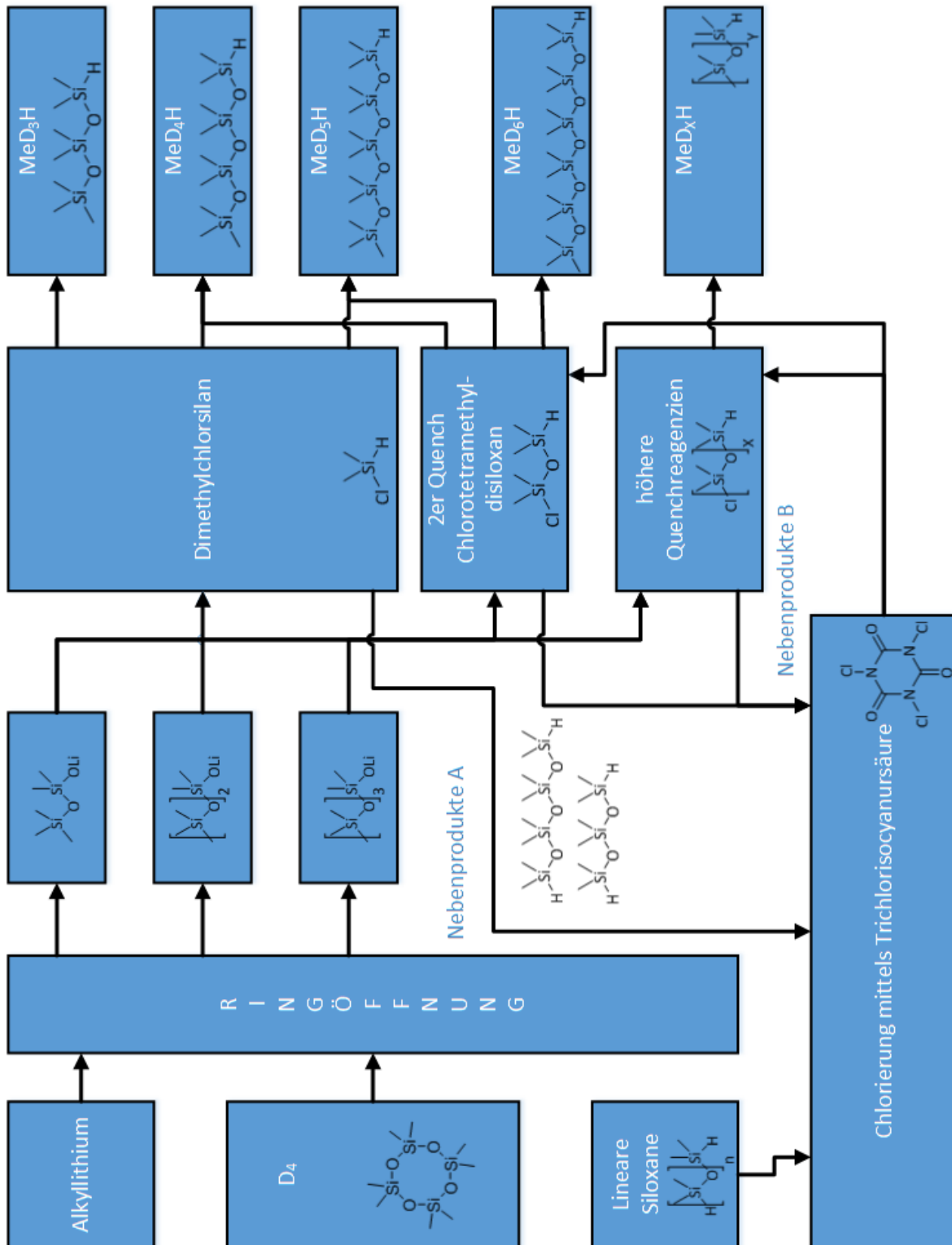


Abbildung 45: Schema eines Produkt- und Nebenproduktkreislaufes

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

5.1.1 Tetramethyldisiloxan

Tetramethyldisiloxan wurde wie von Sigma Aldrich bezogen, verwendet.

5.1.2 Dimethylchlorsilan

Dimethylchlorsilan wurde von Wacker, ABCR und Sigma erhalten. Dieses wurde etwa 4 Stunden unter Rückfluss im N₂ Strom refluxiert und anschließend destilliert. Es wurde ausschließlich unter Schutzgas gehandhabt, die Lagerung erfolgte im Gefrierschrank.

5.1.3 Octamethylcyclotetrasiloxan

D₄ wurde von ABCR bezogen, nach Erhalt einmal destilliert und danach ohne Schutzgas aufbewahrt. Es wurde einer monatlichen Einmalkontrolle durch GC unterzogen, um die Reinheit zu gewährleisten.

5.1.4 Methyllithium

Methyllithium wurde von Sigma Aldrich bzw. Acros Organics bezogen. Die Entnahme erfolgte unter Schutzgas, die Aufbewahrung bei etwa 8°C im Kühlschrank.

5.1.5 Ethyllithium

Ethyllithium wurde von Sigma Aldrich in einer 0,5M Lösung Cyclohexan/Benzol bezogen und verwendet.

5.1.6 TMEDA

TMEDA wurde über eine eigens aufgebaute Trockenapparatur mindestens 4h vor Verwendung über Natrium rückflussgekocht und anschließend destilliert. Auch hier erfolgte die Handhabung und Lagerung unter Stickstoff.

5.1.7 Trichlorisocyanursäure

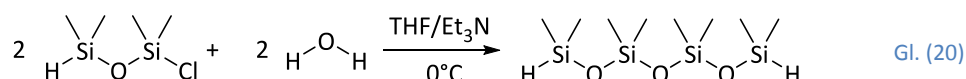
TCCS wurde wie von Sigma Aldrich bezogen, verwendet.

5.1.8 Lösungsmittel

THF wurde der institutseigenen Trocknungsanlage entnommen. Es wurde vor der Verwendung nochmals über Lithiumaluminiumhydrid destilliert, um den Stabilisator zu entfernen. Heptan, Diethylether und Toluol wurden direkt der Trocknungsanlage entnommen und sofortiger Verwendung zugeführt. Dichlormethan wurde über Phosphorpentoxid 2h rückflussgekocht und destilliert.

5.1.9 Herstellung von Chlorooctamethyltetrasiloxan

Octamethyltetrasiloxan wurde aus dem vorhandenen Chlorotetramethyldisiloxan hergestellt:



Das Edukt (~19,1g/57,7 mmol) wird mit 200 ml THF in einem 2-Hals-Reaktionskolben inkl. Tropftrichter vorgelegt. Der Reaktionskolben wird während der Reaktion gekühlt. Im Tropftrichter werden in 50 ml THF mit etwa ~1,1g deionisiertem Wasser mit etwa 11,5g

Triethylamin (leichter Überschuss bezogen auf Edukt) versetzt. Die Mischung wird unter starkem Rühren im Reaktionskolben zugesetzt, wobei die Zutropfzeit etwa 15 Minuten betragen sollte. Nach Beendigung wird etwa 10 Minuten weitergerührt und anschließend das gebildete Nebenprodukt abfiltriert und mit Pentan nachgespült. Es erfolgt ein dreimaliges Ausschütteln mit deion. Wasser und die Trocknung über wasserfreiem Natriumsulfat. Das Produkt wird anschließend destilliert.

5.2 Charakterisierung der Ringöffnungsreaktion

5.2.1 Rahmenbedingungen

Bei Schlenkversuchen konnte gezeigt werden, dass die Maximaltemperatur der Reaktion begrenzt ist. Einerseits durch den Siedepunkt des Lösungsmittels THF (66°C), andererseits durch den zugegebenen Diethylether. Das verwendete Methyllithium wird als 1,6M Lösung in Diethylether geliefert. Durch Ermittlung der Reaktionstemperatur wurde festgestellt, dass die Temperatur bei der Zugabe des Methyllithiums ausgehend von der Siedetemperatur des Tetrahydrofurans folgendermaßen absinkt:

Tabelle 6: Reaktionstemperaturen

D ₄ : MeLi	Temperatur	
	vor der Zugabe	während Reaktion
	[°C]	[°C]
1: 0,5	65	65
1:1	65	64
1: 1,5	65	61
1:2	65	59

Die mit zunehmendem MeLi Anteil absinkende Temperatur kann dabei auf den Diethylether zurückgeführt werden. Durch Entfernen des Diethylethers während der Reaktion konnte die

Reaktion wieder auf etwa 64°C erhöht werden, wobei sich hinsichtlich Produktverteilungen und Ausbeuten keine nennenswerten Unterschiede zu 60°C, Versuchen zeigte.

Es wurde daher für alle Reaktionen eine Maximaltemperatur von 60°C festgelegt. Der Industriepartner hat sich aus ökonomischen Gründen aufgrund des hohen Energiebedarfs bei großtechnischer Kühlung auf eine Minimaltemperatur von 0°C entschieden. Im Zuge der Aufklärung des Reaktionsverhaltens wurde diese jedoch auf -30°C festgelegt. Der Temperaturbereich für alle Versuche beträgt daher -30 - +60°C.

5.2.2 Durchführung

Die Versuche wurden sowohl im Schlenkkolben, als auch mittels Zuhilfenahme eines Syntheseroboters durchgeführt. Die verwendeten Mengen TMEDA und Methyllithium wurden auf die genau eingewogene Menge D_4 berechnet. Das Quenchen der Reaktion erfolgte mit Dimethylchlorsilan, welches stöchiometrisch auf die berechnete Menge Methyllithium bezogen wurde. Die berechnete Menge wurde mit einem Faktor von 1,1 multipliziert, sodass das Quenchreagenz im Überfluss vorlag, um eine vollständige Terminierung der Reaktion zu gewährleisten. Die Tabellen für die Einwaagen und Berechnungen sind auf Anfrage verfügbar. Es wurden nur Produkte behandelt, deren Anteil sich oberhalb von einem Prozent befand, geringere Anteile wurden aus den Spektren gerechnet. Eine Auswertung dieser Anteile hätte auch keinen Nutzen, zumal sie sich innerhalb der Toleranz des verwendeten Messgerätes bewegen würde. TMEDA wurde immer im Verhältnis 1:1 zur verwendeten Menge Methyllithium eingesetzt. THF muss auf jeden Fall stabilisatorfrei vorliegen. Wie Schrempf feststellte, wirkt sich ein verbleibender Stabilisator störend auf Ringöffnungsreaktionen aus [5]. Es wurde hier also präventiv auf die Entfernung des Stabilisators geachtet.

5.2.2.1 Schlenkkolben

Schlenkkolben wurden mindestens dreimal ausgeheizt und mit Stickstoff (über ein Trockenrohr) gespült. Nach der Befüllung mit D_4 , dem Lösungsmittel und dem (optionalen) Promotor erfolgte die Temperierung. Unter Rühren mittels Magnetrührer wurde mittels Kanülenspritzen auf die zuvor eingewogene Menge D_4 der jeweilige Anteil Alkylolithium

gegeben. Nach Ablauf der Reaktionszeit erfolgte das Quenchen mittels Dimethylchlorsilan. Während der Reaktionen wurde stark gerührt.

5.2.2.2 Syntheseroboter



Abbildung 46: Heidolph Synthesis 1

Zusätzlich wurde ein Heidolph Synthesis 1 Syntheseroboter verwendet. Über den Heizzonen der Reaktionsgefäße befinden sich Kühlkörper, deren Effizienz mit einem anschließbaren Wasserkreislauf gesteigert werden kann. Bei Reaktionen über 0°C wurde dieser zu Hilfe genommen, um etwaiges Abdampfen von Lösungsmittel zu vermeiden. Die Reaktionskolben waren

während der Reaktion geschlossen. Grundsätzlich ist das Vorgehen hier identisch, die Reaktionsbehälter wurden dreimal evakuiert und mit Stickstoff durchströmt, danach wurde mit der Zugabe des Edukts begonnen. Nach der Zugabe des THF und des TMEDA wurde auf die gewünschte Temperatur temperiert und die Schüttelfunktion des Roboters aktiviert (750 rpm). Anschließend wurde auch hier das Methyllithium mittels Spritze und Septum zugegeben.

5.2.2.3 Zutropfvariation und Upscaling

Zutropf-, Verdünnungs- und Upscalingversuche wurden im Mehrhalskolben inkl. Tropftrichter und Überglucker durchgeführt. Bei Upscalingversuchen erfolgte darüber hinaus meist auch eine direkte Überprüfung der Reaktionstemperatur im Kolben.

5.2.2.4 Aufarbeitung und Auswertung

Es erfolgte eine Probenentnahme aus der Reaktionslösung selbst, etwa 5- 10 Minuten nach dem Quenchen. Die Probe wurde mit der gleichen Menge deionisiertem Wasser vermengt

und etwa 10 Minuten stark gerührt, um sämtliches entstehendes Lithiumchlorid in die wässrige Phase zu überführen. Anschließend wurde durch Zuhilfenahme von Pentan eine gute Phasentrennung erzielt. Aus der oberen organischen Phase wurden einige Tropfen mit etwa 4 ml THF vermengt und der GC Messung zugeführt.

Großansätze ab 10g und darüber wurden aufgearbeitet, die Probenentnahme für die Graphen im Ergebnisteil erfolgte jedoch identisch mit jenen der Kleinansätze, um eine gute Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Bei Reaktionen ohne TMEDA Zusatz fällt nach der Zugabe des Dimethylchlorsilans bei 1:2 Ansätzen meist sofort entstehendes Lithiumchlorid aus. Dieses wurde abfiltriert und anschließend etwa 3x mit deionisiertem Wasser ausgeschüttelt. Eine Phasentrennung wurde durch Zugabe von Pentan unterschützt. Danach erfolgte das Einrotieren im Rotationsverdampfer bis etwa 100 mbar bei einer Heizbadtemperatur von etwa 50°C. Dabei wurden niedrigsiedende Nebenprodukte sowie MeD₃H entfernt. Es verblieb ein flüssiges, klares (manchmal leicht gelbliches) Produktgemisch. TMEDA ließ sich relativ schwer entfernen. Diese Versuche werden nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Anschließend erfolgte die Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Das Produkt wird abfiltriert, und anschließend destilliert.

Ein Großteil der Versuche wurde einer Mehrfachbestimmung unterzogen. Dabei erfolgte für die in die Graphen eingetragenen Werte eine Mittelwertbildung. Die angegebenen Fehlerbalken stellen den maximalen sowie minimalen Wert der jeweiligen Komponente dar, nicht die Standardabweichung. Als verwendetes Gerät zur GC Messung kam ein 7890A GC System von Agilent Technologies zum Einsatz.

5.3 Chlorierungsversuche

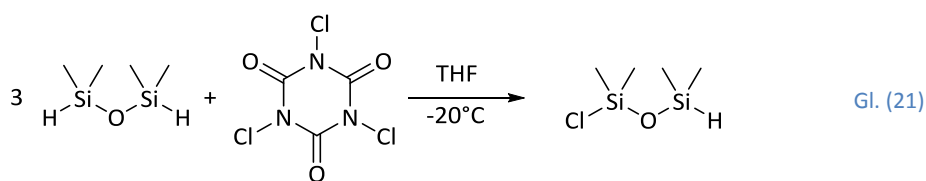
5.3.1 Herstellung von Chlorotetramethyldisiloxan

Die Herstellung von Chlorotetramethyldisiloxan erfolgt grundsätzlich unter Schutzgas. Ein Mehrhalskolben wird über ein Kühlbad inkl. Rührmöglichkeit angebracht. Dieser ist mit Thermometer, Überglucker und Pulverschnecke versehen. Letztere wird mit 70g Trichlorisocyanursäure (0,3 mol) befüllt.

Im Kolben wird ~160 ml Tetramethyldisiloxan (0,9 mol) vorgelegt und mit 1400 ml THF vermengt. Die Mischung wird auf unter -20°C gekühlt und ständig gerührt.

Man gibt die TCCS unter ständigem Rühren über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten per Pulverschnecke zu, wobei die Temperatur -20°C nicht überschreiten darf. Es sollte erst erneut zugegeben werden, wenn bereits sämtliches TCCS gelöst wurde.

Nach erfolgter Zugabe wird etwa 20 Minuten weitergerührt und anschließend der Kolbeninhalt auf Raumtemperatur gebracht, der Kolbeninhalt beginnt sich dabei milchig zu färben und es bildet sich ein Niederschlag. Der gesamte Kolbeninhalt wird umkondensiert und anschließend einer Destillation unterworfen. Es empfiehlt sich mehrstufig zu destillieren. Das Produkt sollte mittels Füllkörperkolonne destilliert werden.



Bei der Chlorierung von Octamethyltetrasiloxan wird analog vorgegangen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] L. Rösch, P. John, and R. Reitmeier, *Organic Silicon Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley and Sons, 2005.
- [2] F. Uhlig, *Vorlesungsskriptum Makromolekulare Chemie & Technologie II*. Technische Universität Graz, 2011.
- [3] N. W. Holleman, Egon Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Gruyter, 1995.
- [4] G. Witek, M. Brandstättera, R. Knauss, W. L., M. Siebenhofer, and F. Uhlig, "Kinetics and Thermodynamics of the Ring Opening Reaction of Hexamethylcyclotrisiloxane," *Inst. für Anorg. Chemie/Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz*.
- [5] K. Schrempf, "Neue Monomere für Kontaktlinsen," *Inst. für Anorg. Chemie, TU Graz*, no. April, 2013.
- [6] "ABCR Chemikalien." [Online]. Available: www.abcr.de. [Accessed: 13-Oct-2013].
- [7] A. Molenberg and M. Möller, "A fast catalyst system for the ring-opening polymerization of cyclosiloxanes," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 16, pp. 449–453, 1995.
- [8] M. Morton and E. E. Bostick, "Anionic . Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane in Tetrahydrofuran Solution *," *J. Polym. Sci.*, vol. 2, pp. 523–538, 1964.
- [9] V. Bellas, H. Iatrou, and N. Hadjichristidis, "Controlled Anionic Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane. Model Linear and Miktoarm Star Co- and Terpolymers of Dimethylsiloxane with Styrene and Isoprene," *Macromolecules*, vol. 33, no. 19, pp. 6993–6997, Sep. 2000.
- [10] U. Maschke and T. Wagner, "Initiation by a monofunctional lithium siloxanolate," *Makromol. Chemie*, vol. 193, pp. 2453–2466, 1992.
- [11] C. Brochon, A. F. M. M. Schappacher, and A. Soum, "Equilibrium Anionic Ring-Opening Polymerization of a," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 3547–3553, 2007.
- [12] R. West and G. A. Gornowics, "New Anionic Rearrangements XIII*. Reactions of tert-Butyllithium with Organosilanes," *J. Organomet. Chem.*, vol. 28, pp. 25–35, 1970.
- [13] S. Su, Z. Zhang, Z. Zheng, and Z. Xie, "Anionic non-equilibrium ring-opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane(D4) initiated by silazyl-lithiums," *Polym. Int.*, vol. 53, no. 2, pp. 149–152, Feb. 2004.
- [14] M. Rodriguez, S. Marrot, T. Kato, S. Stérin, E. Fleury, and A. Baceiredo, "Catalytic activity of N-heterocyclic carbenes in ring opening polymerization of cyclic siloxanes," *J. Organomet. Chem.*, vol. 692, no. 4, pp. 705–708, Jan. 2007.
- [15] K. B. Renkema, J. Matthews, T. L. Bush, S. K. Hendges, R. N. Redding, F. W. Vance, M. E. Silver, S. A. Snow, and J. C. Huffman, "The preparation of the mixed alkali metal silanolate," vol. 244, pp. 185–190, 1996.

- [16] G. Richard, a.-F. Mingotaud, D. Cardinaud, and a. Soum, "Influence of rare earth compounds on the anionic ring-opening polymerization of cyclosiloxanes," *Polym. Bull.*, vol. 39, no. 5, pp. 581–588, Nov. 1997.
- [17] C. L. Fry, R. M. Sallinger, F. W. G. Fearon, J. M. Klosowski, and T. DeYoung, "Reactions of Organolithium Reagents with Siloxane Substrates," *J. Org. Chem.*, pp. 1308–1314, 1970.
- [18] G. Witek, "Scale Up Of The Production of Monofunctional Polysiloxanes Dissertation," Technische Universität Graz, 2010.
- [19] B. David Collum, "Is N,N,N,N-Tetramethylethylenediamine a Good Ligand for Lithium?," *Acc. Chem. Res.*, pp. 448–454, 1992.
- [20] J. Clayden and S. a. Yasin, "Pathways for decomposition of THF by organolithiums: the role of HMPA," *New J. Chem.*, vol. 26, no. 2, pp. 191–192, Feb. 2002.
- [21] S. Boileau and N. Illy, "Activation in anionic polymerization: Why phosphazene bases are very exciting promoters," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 1132–1151, Sep. 2011.
- [22] A. Grzelka, J. Chojnowski, W. Fortuniak, R. G. Taylor, and P. C. Hupfield, "Kinetics of the Anionic Ring Opening Polymerization of Cyclosiloxanes Initiated with a Superbase," *J. Inorg. Organomet. Polym.*, vol. 14, no. 2, pp. 85–99, Jun. 2004.
- [23] S. Varaprath and D. H. Stutts, "Utility of trichloroisocyanuric acid in the efficient chlorination of silicon hydrides," *J. Organomet. Chem.*, vol. 692, no. 10, pp. 1892–1897, Apr. 2007.
- [24] M. Jankowiak, H. Maciejewski, and J. Gulinski, "Catalytic reactions of hydrosiloxanes with allyl chloride," *J. Organomet. Chem.*, vol. 690, no. 20, pp. 4478–4487, Oct. 2005.
- [25] S. Mawaziny, "Conversion of Arylsilanes, Arylchlorosilanes, and Siloxanes into Chlorosilanes," *Inorg. Phys. Theor. View*, vol. 435, pp. 1641–1642, 1961.
- [26] V. H. Gessner, C. Däschlein, and C. Strohmam, "Structure formation principles and reactivity of organolithium compounds," *Chem. (A Eur. Journal)*, vol. 15, no. 14, pp. 3320–3334, Jan. 2009.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: meist verwendete cyclische Siloxane	3
Abbildung 2: gewünschte Siloxanketten	3
Abbildung 3: Iteratives Vorgehen bei den Versuchen	5
Abbildung 4: Quenchreagenzien als Alternative zu Dimethylchlorsilan (links)	6
Abbildung 5: anionische Ringöffnung von D ₃ und D ₄ (17)	8
Abbildung 6: Bu-D ₂ H, Bu-D ₄ H und Bu-D ₅ H	9
Abbildung 7: THF Meli Struktur (26)	10
Abbildung 8: Reaktivitätssteigerung von MeLi durch TMEDA	10
Abbildung 9: n-heterocyclische Carbene zur Ringöffnung nach (14)	11
Abbildung 10: Phosphanzubasen (7) (20).....	11
Abbildung 11: Reaktionsmechanismus nach (21)	12
Abbildung 12: Trichlorisocyanursäure	15
Abbildung 13: ²⁹ SiDept NMR Spektrum in C ₆ D ₆ von MeD ₄ H mit Octamethyltetrasiloxan	17
Abbildung 14: Produktverteilung 1:1 ohne TMEDA.....	18
Abbildung 15: Nebenproduktverteilung 1:1 ohne TMEDA	19
Abbildung 16: Produktverteilung 1:1 mit TMEDA.....	20
Abbildung 17: Nebenproduktverteilung 1:1 mit TMEDA	21
Abbildung 18: Produktverteilung 1:2 ohne TMEDA.....	22
Abbildung 19: Nebenproduktverteilung 1:2 ohne TMEDA	23
Abbildung 20: Produktverteilung 1:2 mit TMEDA.....	24
Abbildung 21: Nebenproduktverteilung 1:2 mit TMEDA.....	25
Abbildung 22: Produktverteilung bei 1:1 Versuchen mit THF Variation.....	28
Abbildung 23: Nebenproduktverteilung bei 1:1 Versuchen mit THF Variation	29
Abbildung 24: Produktverteilung bei 1:1,5 Versuchen mit THF Variation.....	30
Abbildung 25: Nebenproduktverteilung bei 1:1,5 Versuchen mit THF Variation	31
Abbildung 26: Produktverteilung bei 1:2 Versuchen mit THF Variation.....	31
Abbildung 27: Nebenproduktverteilung bei 1:2 Versuchen mit THF Variation	32
Abbildung 28: Produktverteilung bei stöchiometrischer Variation bei 0°C.....	33
Abbildung 29: Nebenproduktverteilung bei stöchiometrischer Variation bei 0°C.....	34
Abbildung 30: Hauptprodukte bei stöchiometrischer Variation (0°C).....	35
Abbildung 31: Nebenprodukte bei stöchiometrischer Variation (0°C)	35
Abbildung 32: Produktvergleich bei Heptanzusatz	36
Abbildung 33: Nebenprodukte bei Heptanzusatz	37
Abbildung 34: Produktverlauf bei Zutropfversuchen (1:1 Raumtemperatur)	38
Abbildung 35: Produktverlauf Zutropfversuche (1:2 verschiedene Temperaturen)	39
Abbildung 36: Nebenproduktverlauf bei Zutropfversuchen (1:2)	40
Abbildung 37: Ethyllithium im Vergleich zu Methyllithium	41
Abbildung 38: Produktverteilung Upscaling bei 1:2 Versuchen mit TMEDA	42
Abbildung 39: Nebenproduktverteilung Upscaling bei 1:2 Versuchen mit TMEDA	43

Abbildung 40: Produktverteilung Großansätze.....	44
Abbildung 41: Nebenproduktverteilung Großansätze.....	45
Abbildung 42: längerkettige Quenchreagenzien.....	47
Abbildung 43 ²⁹ Si-Dept. NMR Chlorotetramethyldisiloxan (in C ₆ D ₆).....	48
Abbildung 44: Aufbau zwecks Chlorierung inkl. Pulverschnecke.....	49
Abbildung 45: Schema eines Produkt- und Nebenproduktkreislaufes.....	53
Abbildung 46: Heidolph Synthesis 1.....	58

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 16.11.2013.....


.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

16.11.2013
.....
date


.....
(signature)

