

- [4] *Martin, G. J.; Martin, M. L.; Odier, S.*: *Org. Mag. Res.* **7** (1975) 2
 [5] *Radeglia, R.*: *J. prakt. Chem.* **315** (1973) 1121
 [6] *Radeglia, R.; Gey, E.; Steiger, Th.; Kulpe, S.; Lück, R.; Ruthenberg, M.; Stierl, M.*: *J. prakt. Chem.* **316** (1974) 766
 [7] *Ernst, L.*: ¹³C-NMR-Spektroskopie, Darmstadt, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1980
 [8] *Mehlhorn, A.; Fabian, J.; Kulpe, S.*: *J. prakt. Chem.*, im Druck
 [9] *Pretsch, E.; Clerc, Th.; Seibl, J.; Simon, W.*: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 2. Aufl. 1981
 [10] *Erwing, D. F.*: *Org. Mag. Res.* **12** (1979) 499
 [11] *Dorn, H.; Graubau, H.*: *J. prakt. Chem.* **316** (1974) 886; **318** (1976) 253; *Dorn, H.; Ozegowski, R.*: *J. prakt. Chem.* **321** (1979) 555
 [12] *Spilski, W.; Grohmann, I.; Köppel, H.; Wegener, W.; Gloyna, D.; Schleinitz, K.-D.; Radeglia, R.*: *J. prakt. Chem.* **320** (1978) 922

Reiner Radeglia, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, und
 Helmut Dorn, Zentralinstitut für organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin

eingegangen am 7. Mai 1982

ZCM 7341

Nachweis von Strukturdeformationen in festen siliciumorganischen Käfigverbindungen mit der hochauflösenden ²⁹Si-NMR

Oligomere Organosiloxane vom Typ (RSiO_{1,5})_n („Silsesquioxane“) mit n = 8 oder 10 und R = Methyl oder -OSiMe₃ bilden hochsymmetrische Strukturen, in denen die Si-Atome über Sauerstoffatome zu käfigartigen Grundgerüsten verknüpft sind (s. Bild 1). Durch die Äquivalenz der die Käfigstruktur bildenden Si-Atome wird erwartungsgemäß im ²⁹Si-NMR-Spektrum der entsprechenden Lösungen ein einzelnes scharfes Signal bei charakteristischen Werten der ²⁹Si-chemischen Verschiebung δ beobachtet [1]–[3]. Wie Bild 2 zeigt, treten dagegen in den hochaufgelösten ²⁹Si-NMR-Spektren der festen Proben deutliche Signalaufspaltungen auf, die durch Symmetrieverzerrungen im Festkörperraster hervorgerufen werden.

Für das Octa(methylsilsesquioxan) (MeSiO_{1,5})₈ (Kurzbezeichnung T₈) werden zwei Signale bei δ = -65,9 und -66,5 ppm im Intensitätsverhältnis 3:1, für das Octa(trimethylsiloxysilsesquioxan) (Me₃SiOSiO_{1,5})₈ [Kurzbezeichnung Q₈M₈ mit Q = Si(O_{0,5})₄ und M = Me₃SiO_{0,5}] vier intensitätsgleiche Signale bei δ = -108,5, -108,8, -109,5 und -109,8 ppm für die Q- und zwei Signale bei δ = +11,6 und +11,3 ppm im Intensitätsverhältnis 3:1 für die M-Si-Atome beobachtet. Im Falle des Deca(trimethylsiloxysilsesquioxans) (Me₃SiOSiO_{1,5})₁₀ (Kurzbezeichnung Q₁₀M₁₀) treten für die Q-Si-Atome mindestens sechs (δ = -110,0, -110,5, -110,8, -111,0, -111,2 und -111,8 ppm) und für die M-Gruppen fünf (δ = +12,5, +11,9, +10,9, +10,7 und +10,0 ppm) deutlich getrennte Signale auf. Diese Nichtäquivalenz der Gerüst-Si-Atome ist auf Symmetrieverzerrungen der Doppelringkäfige zurückzuführen, die im Falle des T₈ und Q₈M₈ durch Röntgenstrukturdaten belegt werden können: Für T₈ werden drei gleiche raumdiagonale Si-Si-Abstände von 533 pm und ein dazu unterschiedlicher von 527 pm gefunden [4], d. h., es liegen zwei Gruppen mit 6 bzw. 2 strukturäquivalenten Si-Atomen vor. Im Q₈M₈ ergeben sich aus den Strukturdaten [5] vier geringfügig unterschiedliche raumdiagonale Si-Si-Abstände von 531,1, 532,3, 534,7 und 535,1 pm, wodurch vier Gruppen von je zwei in der Würfel-diagonale des Si₈-Grundgerüsts gegenüberliegenden strukturäquivalenten Si-Atomen auftreten. Für Q₁₀M₁₀ liegen bisher keine Röntgenstrukturuntersuchungen vor, doch weist das ²⁹Si-NMR-Spektrum auf eine unsymmetrische Verzerrung des aus den 10 Q-Si-Atomen gebildeten pentagonalen Prismas hin, die zu einer weitgehenden Nichtäquivalenz der Si-Atome führt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die hochauflösende ²⁹Si-NMR an festen Proben in empfindlicher Weise zum Nachweis von Symmetrieverzerrungen eingesetzt werden kann, die aufgrund von Packungs-

effekten im Festkörperraster auftreten. Von praktischer Bedeutung ist, daß die Verbindungen Q₈M₈ und T₈ aufgrund ihrer scharfen Signale und Signalaufspaltungen in der hochauflösenden ²⁹Si-NMR fester Proben als Testsubstanzen zur Optimierung der

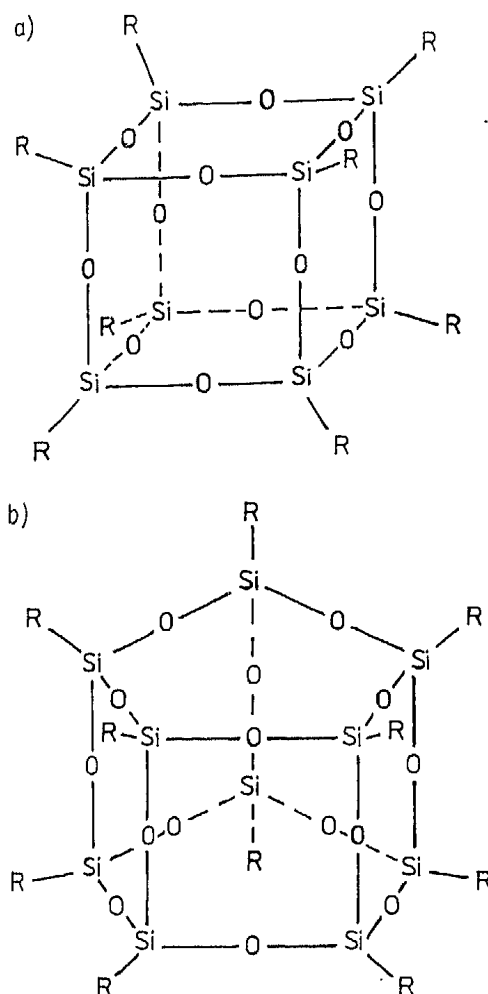


Bild 1 Struktur von Silsesquioxanen (RSiO_{1,5})_n; a) n = 8, b) n = 10 (Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die SiOSi-Winkel gestreckt gezeichnet.)

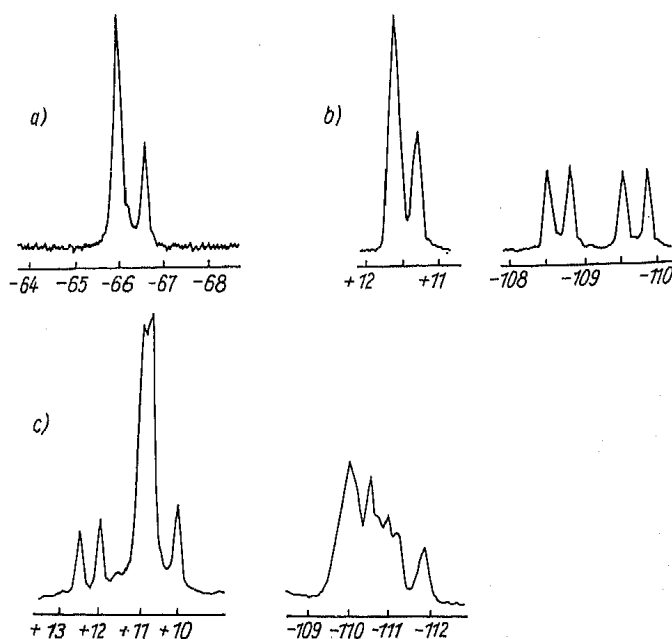


Bild 2 ²⁹Si-NMR-Festkörperspektren von a) (MeSiO_{1,5})₈ (10 scans, Pulsabstand 20 s, Kontaktzeit 10 ms), b) (Me₃SiOSiO_{1,5})₈ (1 scan, Kontaktzeit 12 ms), c) (Me₃SiOSiO_{1,5})₁₀ (266 scans, Pulsabstand 7 s, Kontaktzeit 10 ms), Skalenbezeichnung: δ in ppm gegen TMS, Hochfeldverschiebung negativ)

Meßbedingungen (Homogenisierung des H_0 -Feldes, Justierung des „magischen Winkels“ bei Anwendung der MAS-Technik, Einstellung der *Hartmann-Hahn*-Bedingung für die $^1H/^{29}Si$ -Kreuzpolarisation usw.) sowie als sekundärer Standard zur Bestimmung der ^{29}Si -chemischen Verschiebung gut geeignet sind [6].

Experimentelles

Die Herstellung der Verbindungen wurde an anderer Stelle beschrieben [7], [8]. Die Proben wurden in Form von feinen Pulvern in Hohlurbinen vom *Andrew*-Typ mit einem NMR-Spektrometer BRUKER CXP-200 unter Anwendung der $^1H/^{29}Si$ -Kreuzpolarisationstechnik, der Rotation um den magischen Winkel (MAS-Technik) sowie starker dipolarer 1H -Entkopplung aufgenommen. Nähere Angaben s. [6].

Literatur

- [1] Hoebbel, D.; Garzo, G.; Engelhardt, G.; Jancke, H.; Franke, P.; Wieker, W.: Z. anorg. allg. Chem. **424** (1976) 115
- [2] Lippmaa, E.; Alla, M.; Pehk, T.; Engelhardt, G.: J. Amer. chem. Soc. **100** (1978) 1929
- [3] Dent Glasser, L. S.; Lachowski, E. E.; Harris, R. K.; Jones, J.: J. molec. Structur **239** (1979) 51
- [4] Larsson, K.: Ark. Kemi **16** (1960) 203
- [5] Pomes, R.; Smolin, Yu. I.; Shepelev, Yu. P.: Revista Cientifica de la Universidad de Oriente, Cienc. Nat. Mat. **1** (1977) 17
- [6] Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Tarmak, M.; Engelhardt, G.: J. Amer. chem. Soc. **103** (1981) 4992
- [7] Hoebbel, D.; Wieker, W.: Z. anorg. allg. Chem. **384** (1971) 43
- [8] Hoebbel, D.; Wieker, W.; Franke, P.; Otto, A.: Z. anorg. allg. Chem. **418** (1975) 35

Günter Engelhardt, Dieter Zeigan, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199-Berlin-Adlershof,

Dagobert Hoebbel, Zentralinstitut für anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin-Adlershof, Ago Samoson und Endel Lippmaa, Institut für chemische und biologische Physik der Estnischen Akademie der Wissenschaften, 200001-Tallinn, UdSSR

eingegangen am 29. März 1982

ZCM 7275

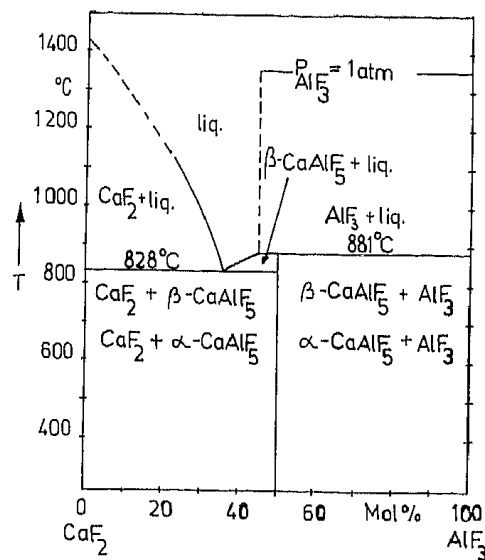


Bild 1 Phasendiagramm des Systems CaF_2-AlF_3 nach Holm [2]

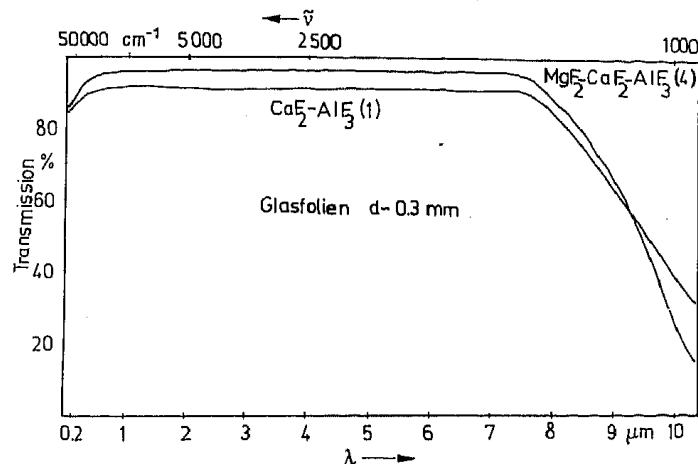


Bild 2 Transmissionsspektren vom UV- bis zum IR-Bereich

Fluoroaluminatgläser;¹⁾

Systeme CaF_2-AlF_3 und $MgF_2-CaF_2-AlF_3$

Fluoroaluminatgläser haben als potentielle IR-Wellenleiter praktische Bedeutung und sind auf Grund ihrer besonderen Struktur auch vom theoretischen Gesichtspunkt der Glasbildung interessant.

Von Oxidgläsern ist bekannt, daß die Glasbildung im Bereich eutektischer Zusammensetzungen begünstigt ist, da hier die Kristallisationsgeschwindigkeit um Zehnerpotenzen verringert wird [1]. Es wurde deshalb versucht, im eutektischen Bereich des Systems CaF_2-AlF_3 Gläser zu erhalten und in diese MgF_2 einzubauen (Bild 1).

Im Maßstab von 50–100 g wurden Gemenge aus CaF_2 (p.a.), MgF_2 (p.a.) und AlF_3 (rein) hergestellt und in abgedeckten Platintiegeln bei 900–1000°C im Silitstabofen erschmolzen. Die Gemenge schmolzen sehr gut ein, und es bildeten sich homogene, sehr dünnflüssige Schmelzen. Diese wurden zwischen rotierende Kupferwalzen gegossen und auf diesem Weg klare Glasfolien mit den ungefähren Abmessungen von $30 \times 30 \times 0,3$ mm erhalten. Bei größeren Schichtdicken trat spontane Kristallisation ein. Fluoranalysen ergaben, daß die Fluorverdampfung innerhalb des Analysenfehlers, d.h. unter 2% lag.

Zusammensetzungen der synthetisierten Gläser in Mol-%:

Synthesemischung	1	2	3	4
CaF_2	57	60	62,5	51,4
AlF_3	43	40	37,5	38,6
MgF_2	—	—	—	10,0

¹⁾ 1. Mitteilung

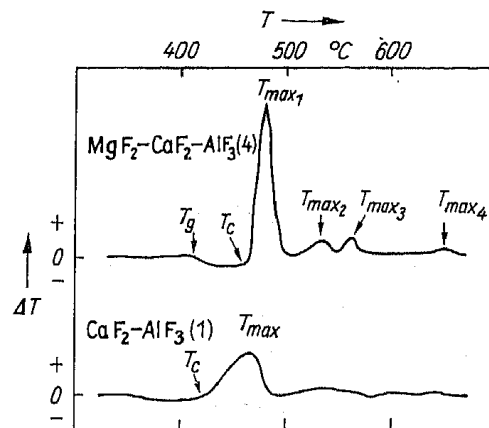


Bild 3 DTA-Aufnahmen von Gläsern der Synthese 1 und 4; Einwaage: 4 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K min^{-1}

Die erhaltenen Glasfolien wurden hinsichtlich ihrer Transmission vom UV (200 nm) bis zum IR vermessen und zeigten bis 10 μm keinerlei Absorptionsbanden (Bild 2). Die Brechzahlen dieser Fluoroaluminatgläser liegen im Bereich von $n_D = 1,404-1,411$. Nach DTA-Untersuchungen (Bild 3) liegt T_g bei 400–415°C. Bei Gläsern des Systems CaF_2-AlF_3 war kein ausgeprägter T_g -Knick zu erkennen. Die Kristallisation beginnt hier bereits bei 430°C und erreicht bei 470°C ein Maximum. Bei Gläsern des Systems $MgF_2-CaF_2-AlF_3$ ist T_g gut zu erkennen. Die Kristallisation beginnt erst bei 470°C, steigt steil an, erreicht bei 480°C ein scharfes Maximum und bei 500°C bereits wieder die Nulllinie; d.h., dieser