

Gaschromatographische und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Kieselsäuretrimethylsilylestern

Von D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT, H. JANCKE, P. FRANKE und W. WIEKER

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

Berlin-Buch, Zentralinstitut für Molekularbiologie der Akademie der Wissenschaften der DDR

Budapest (VR Ungarn), Laboratorium für Anorganische Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften

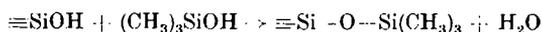
Inhaltsübersicht. Kieselsäuretrimethylsilylester unterschiedlicher Konstitution werden mit Hilfe der Gaschromatographie hinsichtlich ihres Retentionsindex und der Retentionstemperatur charakterisiert. Es wird gezeigt, daß die Retentionsdaten der Ester im wesentlichen von der Anzahl der Trimethylsilylgruppen im Molekül abhängen und nur wenig von der Konstitution des Kieselsäuregerüsts beeinflußt werden. Die ^{29}Si -NMR-Spektren von neun Kieselsäure-TMS-Estern unterschiedlicher Konstitution wurden aufgenommen und die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Baugruppen der Ester diskutiert. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden Konstitutionsuntersuchungen an hexameren Kieselsäure-TMS-Estern durchgeführt, die zur Identifizierung von zwei Isomeren des Bicyclohexakieselsäureesters $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ führten.

Gaschromatographic and ^{29}Si -NMR Spectroscopic Investigations on Silicic Acid Trimethylsilylestere

Abstract. Silicic acid trimethylsilylestere of different constitutions are characterized by gas-chromatographic retention index and retention temperatures. It is shown that the retention indices of the estere depend mainly on the number of trimethylsilylgroups in the molecule and exhibit only small effects of the constitution of the silicic acid framework. The ^{29}Si -n.m.r. spectra of 9 silicic acid TMS-estere of different constitutions are recorded and the assignment of the signals to the individual building units of the estere are discussed. On the basis of these results the constitutions of hexamer silicic acid-TMS-estere is investigated. Two isomere of the bicyclo-hexasilicic acid ester $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ could be identified.

Kieselsäuretrimethylsilylester spielen eine wichtige Rolle bei der Konstitutionsaufklärung von Silicaten und Kieselsäuren, da die Ester auf Grund ihrer Hydrolysebeständigkeit, der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und eines ausreichenden Dampfdruckes besser für chromatographische und spektroskopische Untersuchungen geeignet sind als die freien Kieselsäuren und Silicate.

Die Kieselsäure-TMS-Ester werden durch Reaktion der aus den Silicaten durch Ansäuern in Freiheit gesetzten Kieselsäuren mit Trimethylchlorsilan bzw. Trimethylsilanol nach der Gleichung

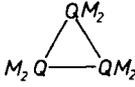
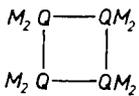
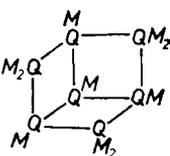
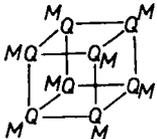
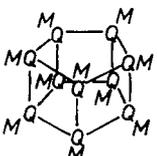


erhalten.

Zur Trennung und Charakterisierung der Mono-, Di-, Tri-, Cyclotri- und Cyclotetrakisieselsäure-TMS-Ester verwendeten LENTZ [1], WU [2] und GÖTZ [3] die Gaschromatographie. Zur Identifizierung der Ester führten sie elementaranalytische und massenspektroskopische Untersuchungen durch.

^{29}Si -NMR-Untersuchungen von Kieselsäure-TMS-Ester wurden bisher am Mono-, Di-, Cyclotetra- und Doppelvierringkieselsäure-TMS-Ester durchgeführt [4–7].

Tabelle 1 Zusammenstellung der untersuchten Kieselsäure-TMS-Ester

Nr.	Kieselsäure-TMS-Ester	Formel	Kurzbezeichnung	Konstitutionsschema
1	Mono-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4[\text{SiO}_4]$	M_4Q	M_4Q
2	Di-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$	M_6Q_2	$\text{M}_3\text{Q}-\text{QM}_3$
3	Tri-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$	M_8Q_3	$\text{M}_3\text{Q}-\text{M}_2\text{Q}-\text{QM}_3$
4	Tetra-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$	M_{10}Q_4	$\text{M}_3\text{Q}-\text{M}_2\text{Q}-\text{M}_2\text{Q}-\text{QM}_3$
5	Cyclotri-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6[\text{Si}_3\text{O}_9]$	M_6Q_3	
6	Cyclotetra-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$	M_8Q_4	
7	Tri-cyclohepta-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_7\text{O}_{19}]$	M_{10}Q_7	
8	Doppelvier-ring-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$	M_8Q_8	
9	Doppel-fünf-ring-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$	$\text{M}_{10}\text{Q}_{10}$	

In der vorliegenden Arbeit werden neben den schon erwähnten Estertypen neue Vertreter nieder- und mittelmolekularer Kieselsäure-TMS-Ester mit Hilfe der Gaschromatographie und der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht, um zu allgemeinen Aussagen über den Bau und die Eigenschaften dieser relativ neuen Substanzklasse zu gelangen.

In Tab.1 sind die untersuchten Kieselsäure-TMS-Ester bekannter Konstitution [1, 11, 14, 16, 17] angegeben. In Analogie zu der in der Silikonchemie verwendeten Nomenklatur wird die monofunktionelle $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ -Gruppe der Kieselsäure-TMS-Ester mit „M“ und die $\text{Si}(\text{O}_{0,5})_4$ -Gruppe des Kieselsäuregrundgerüsts mit „Q“ bezeichnet.

Gaschromatographische Untersuchungen

Die in Tab.1 angeführten Kieselsäure-TMS-Ester wurden gaschromatographisch an Säulen mit unterschiedlich polaren stationären Phasen untersucht. Verwendet wurden die unpolaren Phasen APIEZON-L (Kohlenwasserstoff) bzw. OV-1 (Dimethylpolysiloxan) und die polare Phase OV-17 (Polysiloxan).

Für die gaschromatographische Charakterisierung dieser Stoffgruppe wurde neben den Retentionstemperaturen die von einem von uns schon früher vorgeschlagene Dimethylsiloxan-Zahl (DN) [8] verwendet. Die DN-Werte stellen wie die Kováts-Retentionsindizes [9] relative logarithmische Retentionsdaten dar, jedoch werden als Vergleichssubstanzen nicht Kohlenwasserstoffe, sondern die Homologen der Dimethylsiloxane verwendet, da sie in Zusammensetzung und Bau den hier untersuchten Verbindungen verwandt sind.

Tabelle 2 Retentionsdaten (Dimethylsiloxan-Zahl; DN) der Kieselsäure-TMS-Ester

Kurzbezeichnung der Ester	Molekulargewicht	APL (Glaskapillarsäule)		OV-1 (Gefüllte Säule)		OV-17 (Gefüllte Säule)	
		Temperatur der Säule [°C]	DN	Temperatur der Säule [°C]	DN	Temperatur der Säule [°C]	DN
M ₄ Q	384	80	511,5	80	515,5	80	515
M ₆ Q ₂	606	140	796,5	140	797	140	792,5
M ₆ Q ₃	666	160	855,5	170	854	160	902
M ₈ Q ₂	828	210	1172	210	1138,5	210	1165,5
M ₈ Q ₄	888	200	1121,5	200	1117	200	1150
M ₈ Q ₆	1128	200	1170,5	200	1158,5	200	1158,5
				240	1141	240	1318
M ₁₀ Q ₇	1230	210	1413	240	1390,5 ^a	240	1522,5
M ₁₀ Q ₁₀	1410	210	1447	240	1399 ^a	240	1599,5
M ₁₀ Q ₆ (B) ^b	1170	210	1446	240	1428,5 ^a	240	1549,5
M ₁₀ Q ₄ (A) ^b	1170	210	1470	240	1445 ^a	240	1561
M ₁₀ Q ₄	1050	210	—	240	1456,5 ^a	240	1574

a) Durch Anwendung einer anderen schlechter konditionierten Säule liegen die Werte vermutlich um etwa 20 DN niedriger.

b) Konstitutionsschema siehe später.

Die in Tab.2 wiedergegebenen DN-Werte der untersuchten Kieselsäure-TMS-Ester zeigen, daß sich die Werte in vier Gruppen zusammenfassen lassen, die eine deutliche Korrelation zur Anzahl der M-Gruppen in der Molekel zeigen:

DN	Anzahl der M-Gruppen
~ 500	4
~ 800— 900	6
~1100—1200	8
~1400—1600	10

Dagegen existiert kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen DN-Wert und Konstitution bzw. Molekulargewicht.

Zum Beispiel haben der Trikieselsäureester M_3Q_3 mit Kettenstruktur und der Doppelvierringkieselsäureester M_8Q_8 mit „Käfigstruktur“ nahezu gleiche DN-Werte (1172 bzw. 1170,5), obwohl sie sich in Struktur und Molekulargewicht beträchtlich unterscheiden.

Vergleicht man die DN-Werte derselben Verbindung an verschiedenen unpolaren Phasen (APL, OV-1), so ergibt sich, daß die Retentionen der Kieselsäure-TMS-Ester im Vergleich zu den Dimethylsiloxanringen, also die DN-Werte, an der Phase OV-1 im allgemeinen niedriger sind, als an der APL-Phase. Dies spricht dafür, daß die zwischen der Phase OV-1 und den Molekeln der Probe zu erwartende Siloxan-Siloxan-Wechselwirkung, die die Retention erhöhen würde, im Fall der Kieselsäureester schwächer ist, als bei den Dimethylsiloxanringen.

Ein Vergleich der DN-Werte an der OV-1-Phase mit denen an der polaren OV-17-Phase zeigt, daß die OV-17-Werte, besonders bei den Estern mit Molekulargewichten größer als 1000, wesentlich höher sind. Dies läßt auf eine geringe polare Wechselwirkung zwischen den Proben und der Phase schließen, die eventuell auf die Konstitution bzw. Konformation der Ester zurückgeführt werden könnte, da die Kieselsäure-TMS-Ester keine polaren Gruppen enthalten.

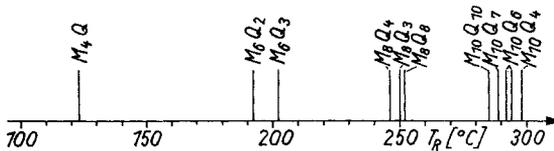


Abb.1 Strichdiagramm temperaturprogrammierter Gaschromatogramme von Kieselsäure-TMS-Estern (Säulenlänge 1,5 m; 1% OV-1)

Ein zu den DN-Werten analoges Verhalten zeigen die in Abb.1 dargestellten Retentionstemperaturen T_R der untersuchten Kieselsäureester, die aus temperaturprogrammierten Gaschromatogrammen (OV-1-Phase) erhalten wurden. Wiederum lassen sich vier deutlich voneinander getrennte Bereiche der Retentionstemperaturen in Abhängigkeit von der Zahl der M-Gruppen in der Molekel unterscheiden:

T_R [°C]	Anzahl der M-Gruppen
123	4
192—202	6
246—252	8
285—298	10

Aus den Retentionstemperaturen der Esterpaare M_8Q_3 und $M_{10}Q_4$ bzw. M_6Q_3 und M_8Q_4 ist zu entnehmen, daß die Vergrößerung einer Molekel mit M_2Q -Gruppen, nahezu unabhängig davon, ob es Ketten- oder Ringmolekeln sind, an der OV-1-Phase und auch an der APL- bzw. OV-17 Phase einen Retentionstemperaturanstieg von etwa 44–48 °C zur Folge hat.

Bei dem Übergang von M_6Q_2 nach M_8Q_3 wird allerdings ein höheres Retentionstemperatur-Inkrement von etwa 55 °C beobachtet. Diese Abweichung der zweigliedrigen Ketten von der Homologenregel wird auch bei den Methylsiloxanen beobachtet. Für den Übergang von M_8Q_3 zu $M_{10}Q_{10}$ (Vergrößerung des Moleküls durch eine M_2Q_2 -Gruppe) ergibt sich an allen drei Phasen ein Retentionstemperatur-Inkrement von etwa 30 °C.

Diskussion

Die Abhängigkeit der Retentionsdaten von der Anzahl der M-Gruppen und auch die Abwesenheit der erwarteten Siloxan-Siloxan-Wechselwirkung sprechen dafür, daß die gaschromatographische Retention der Kieselsäure-TMS-Ester durch die $(CH_3)_3Si$ -Gruppen der Molekel bestimmt wird. Die den Estern zugrunde liegenden Kieselsäuregerüste mit ihren Strukturunterschieden besitzen nur einen geringen Einfluß, da sie von den relativ großen $(CH_3)_3Si$ -Gruppen weitgehend abgeschirmt werden.

Auf Grund der Homologenregeln können die Retentionstemperaturen von bisher nicht untersuchten Verbindungen, wie z. B. des Penta- ($M_{12}Q_5$), Cyclopenta- ($M_{10}Q_5$) und Cyclohexa- ($M_{12}Q_6$) Kieselsäureesters an allen drei verwendeten Phasen mit guter Genauigkeit vorausgesagt werden. Bei polycyclischen Strukturen, die die Möglichkeit der Bildung mehrerer Isomere haben, ist jedoch auf Grund der beobachteten Abhängigkeiten nur der zu erwartende Retentionsbereich abzuschätzen.

Somit steht mit der Gaschromatographie eine einfache Methode zur Identifizierung und ein Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung von nieder- bzw. mittel-molekularen Kieselsäure-TMS-Estern zur Verfügung.

^{29}Si -NMR-Untersuchungen

Wie in früheren Arbeiten [5–7] gezeigt wurde, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen δ der ^{29}Si -Atome in Trimethylsilyl- (M) und Q-Gruppierungen beträchtlich. Während für M-Einheiten δ -Werte von etwa 6–12 ppm beobachtet werden, liegen die Signale für Q-Si-Atome mit etwa –105 bis –110 ppm bei merklich höherem Feld. Innerhalb dieser beiden Bereiche werden charakteristische Unterschiede in Abhängigkeit von der spezifischen strukturellen Umgebung festgestellt, wobei häufig auch sehr geringe Konstitutionsunterschiede zu deutlich getrennten Signalen führen. Damit eignet sich die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie in ausgezeichneter Weise zur Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kieselsäure-TMS-Ester.

Die für die Verbindungen **1** bis **9** gemessenen δ -Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 ^{29}Si -NMR chemische Verschiebung^{a)}
der Kieselsäure-TMS-Ester **1** bis **9**

Nr.	Kurz- bezeichnung	(M)	(Q)	Zuordnung
1	M_4Q	7,6	-105,1	M_4Q
2	M_6Q_2	8,0	-107,5	M_3Q
3	M_8Q_3	8,0	-107,7	M_3Q
		8,3	-110,1	M_2Q
4	M_{10}Q_4	7,6	-108,6	M_3Q
		7,7	-110,4	M_2Q
5	M_6Q_3	6,4	-100,7	M_2Q
6	M_8Q_4	9,2	-108,8	M_2Q
7	M_{10}Q_7	9,4	-108,8	M_2Q
		10,0	-109,8	MQ
8	M_8Q_8	11,7	-109,3	MQ
9	$\text{M}_{10}\text{Q}_{10}$	12,4	-110,2	MQ

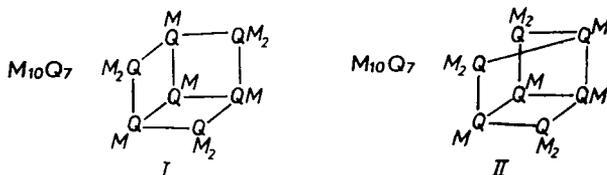
a) in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan, negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu höherem Feld.

Die bereits früher publizierten [6, 7] δ -Werte der Mono- (**1**), Di- (**2**), Cyclotetra- (**6**) und Doppelvierring- (**8**) Kieselsäure-TMS-Ester wurden in benzolischer Lösung unter verbesserten apparativen Bedingungen erneut vermessen, wobei sich z. T. geringfügig geänderte Werte ergaben.

Die Zuordnung der Signale für die Verbindungen **1**, **2**, **5**, **6**, **8** und **9** ist eindeutig, da hier nur jeweils 1 Signal im M- und im Q-Bereich zu erwarten ist. In allen Fällen bestätigt sich auch hier der bereits früher [6] erhaltene Befund, daß eine steigende Anzahl benachbarter Q-Gruppierungen die Q-Signale leicht nach höherem Feld, die M-Signale dagegen nach tieferem Feld verschiebt. Eine Sonderstellung nimmt der Cyclotrikieselsäureester **5** ein, dessen Q-Signal im Vergleich zu den übrigen Verbindungen um etwa 8–10 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Auch dies steht in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen an Cyclotrisiloxanstrukturen [6, 7] aus D- und T-Gruppen, die ebenfalls eine starke low-field shift gegenüber höheren Ringen und Kettenstrukturen zeigen.

Die kettenförmigen tri- und tetrameren Kieselsäureester M_8Q_3 und M_{10}Q_4 konnten säulenchromatographisch nicht in reiner Form isoliert werden und wurden deshalb in zwei Mischungen untersucht, die nach der GC-Analyse zum einen 57% Di- und 43% Tri-, zum anderen 68% Tri- und 25% Tetrakieselsäureester enthielten. Da das ^{29}Si -NMR-Spektrum des reinen M_6Q_2 vorlag, konnten aus der ersten Mischung die Signale des trimeren Kieselsäureesters bestimmt werden, mit deren Kenntnis dann in der zweiten Mischung die neu hinzukommenden Signale des Tetrakieselsäureesters sicher identifiziert wurden. Aus den in Tab.3 angegebenen δ -Werten ist ersichtlich, daß sich die M-Signale der M_3Q -End- und M_2Q -Mittelgruppen nur wenig unterscheiden, für die Q-Signale beider Gruppen jedoch Verschiebungen um 1,5 bis 2 ppm beobachtet werden, wobei wiederum die Q-Signale der von zwei Q-Gruppierungen benachbarten Mittelgruppen nach höherem Feld verschoben sind.

Für den Tricycloheptakieselsäureester $M_{10}Q_7$ sind prinzipiell mehrere Strukturisomere Formen denkbar [11]. Da bei etwa -100 ppm kein Signal beobachtet wird, scheiden Isomere mit Cyclotristrukturen aus. Die bei $\delta = -108,8$ ppm und $-109,8$ ppm im Intensitätsverhältnis 3 : 4 auftretenden Q-Signale sowie die im M-Bereich beobachteten Peaks machen die folgenden beiden isomeren Formen wahrscheinlich:



Eine sichere Unterscheidung zwischen diesen beiden Konstitutionen ist nicht möglich, doch kann das Auftreten eines einzelnen, unverbreiterten Signals für QM_2 als Argument für Struktur I gewertet werden, da für II eine der drei QM_2 -Gruppierungen Teil eines Fünfringes ist, zwei dagegen in Vierringstrukturen vorliegen, was u. U. zu Aufspaltungen bzw. Verbreiterung dieses Signals führen sollte.

Untersuchungen an hexameren Kieselsäure-TMS-Estern

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Kieselsäure-TMS-Estern treten bei den hexameren Estern besondere Probleme bei der Herstellung und der Konstitutionsermittlung auf, die im folgenden diskutiert werden.

Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von hexameren TMS-Estern dienten der Diopas, ein Cyclohexasilicat der Formel $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6 H_2O$ und ein Tetraäthylammoniumsilycat (TÄAS) der molaren Zusammensetzung $1,0 N(C_2H_5)_4OH \cdot 1,0 SiO_2 \cdot 10 H_2O$. Auf dem Papierchromatogramm [12] des seiner Konstitution nach unbekanntem TÄAS wurden Flecken in zwei unterschiedlichen Positionen beobachtet. Neben einem diffusen Band, das, wie Untersuchungen mit Hilfe der Molybdätmethode [13] zeigten, durch hochpolymere Silicatanionen im TÄAS hervorgerufen wird, wurde ein intensitätsstarker Fleck (60% der Gesamt- SiO_2 -Menge) in der „hexameren“ Position der Cyclohexakieselsäure bzw. Doppeldreiringkieselsäure beobachtet.

Zur Aufklärung der Konstitution der hexameren Silicatanionen im TÄAS wurde das Silicat in seinen Trimethylsilylkieselsäureester überführt (s. experimentellen Teil). Die im TÄAS neben den hexameren vorliegenden hochpolymeren Silicatanionen werden unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls silyliert, jedoch ist das Molekulargewicht der polymeren Silylierungsprodukte so groß, daß sie infolge zu geringer Flüchtigkeit mit Hilfe der Gaschromatographie nicht nachzuweisen sind.

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung [14] des Silylierungsprodukts des TÄAS ergab das in Abb. 2 gezeigte Chromatogramm. Außer einem Startpunktfleck, der durch den hochpolymeren Esteranteil verursacht wird, sind zwei intensitätsstarke Flecken mit R_f -Werten von 0,30 (A) und 0,42 (B) und zwei

Flecken geringer Intensität mit R_F -Werten von 0,18 und 0,60 zu beobachten. Die Positionen der Flecken A und B sind nicht identisch mit den Positionen der Cyclotri- bzw. Cyclotetrakisieselsäureester.

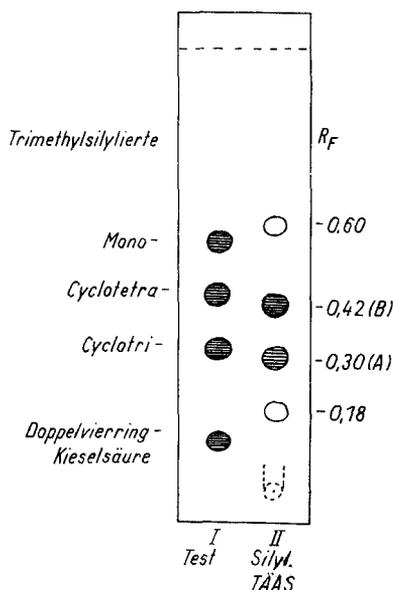


Abb. 2 Dünnschichtchromatogramm des trimethylsilylierten TÄAS

Zur Aufklärung der Konstitution der Ester A und B wurden sie mit Hilfe der Säulenchromatographie [14] getrennt und isoliert.

Die massenspektroskopische Untersuchung der isolierten reinen Ester A und B ergab identische Massenspektren. Die im Bereich der höchsten Massenzahlen auftretende intensivitätsstärkste Peakgruppe besteht auf Grund des unterschiedlichen Isotopenverhältnisses aus sieben Linien zwischen $m/e = 1155$ und 1161 und wird dem M-15-Ion zugeordnet. Da das ^{28}Si -Isotop die größte Häufigkeit besitzt, gibt der Peak bei $m/e = 1155$ die exakte Massenzahl des M-15-Ions an, woraus sich für die beiden Ester A und B ein Molekulargewicht von 1170 errechnet. Die identischen Molekulargewichte der Ester A und B weisen auf möglicherweise isomere Strukturen hin. Zur Bestätigung dieses Befundes wurden gaschromatographische Untersuchungen am TÄAS-Silylierungsprodukt durchgeführt.

Das entsprechende Gaschromatogramm, Abb. 3a, zeigt im wesentlichen sechs intensivitätsstarke Peaks. Eine genauere Untersuchung mit Hilfe der Kapillargaschromatographie und durch Einsatz von Testsubstanzen ergab, daß der Peak 6 durch den schon beschriebenen Ester B und der Peak 5 durch den Ester A verursacht wird. Die Peaks zwei, drei und vier sind bisher nicht zu deuten. Der Peak 1, der mit einer Retentionstemperatur von 243°C im Bereich von Kieselsäure-TMS-Estern mit 8 M-Gruppen liegt, wird weder durch den Cyclotetra-, noch durch den Doppelvierringkieselsäureester verursacht. Da bei Vernachlässigung

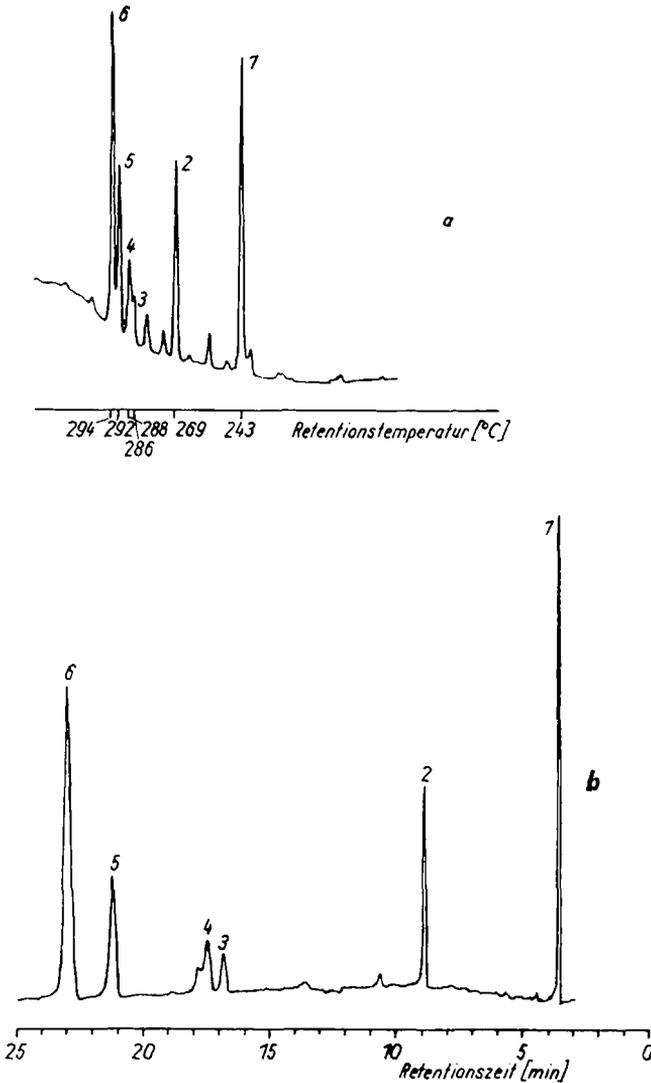
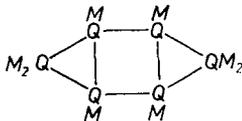


Abb. 3 Gasechromatogramme des trimethylsilylierten TÄAS. a) Gefüllte Säule 2 mm · 1,5 m, Chromosorb G, 1% OV-1, Temperaturprogramm 70°C bis 300°C, 10°C/min b) Glaskapillarsäule, 20 m, APL benetzt, Temperatur isotherm 200°C

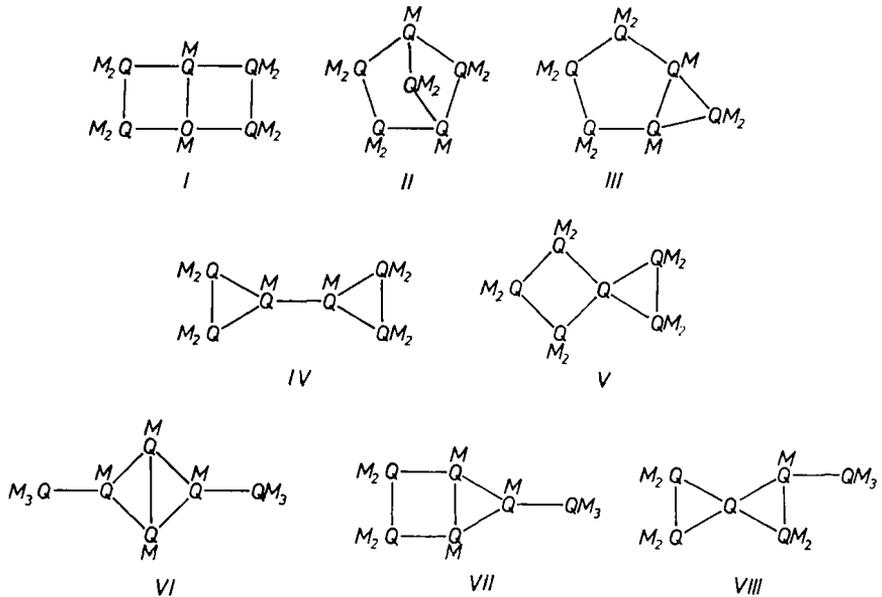
von Nebenreaktionen die stärksten Peaks im Chromatogramm nur hexamere Kieselsäureester sein sollten, ist es wahrscheinlich, daß der Peak 1 einem Isomeren der Tricyclohexakieselsäure $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}]_6[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ (8 M-Gruppen), z. B. des Typs



zuzuordnen ist.

Die Peaks 5 und 6 (Ester A bzw. B), die kapillarchromatographisch vollständig voneinander zu trennen sind, Abb. 3b, befinden sich in einem Retentionstemperaturbereich, der für Kieselsäure-TMS-Ester mit zehn M-Gruppen charakteristisch ist.

Zusammenfassend ergeben sich aus der papierchromatographisch nachgewiesenen hexameren Struktur, dem identischen Molekulargewicht von 1170, den vergleichbaren C-H-Analysen und der gemeinsamen Anzahl von je zehn M-Gruppen in der Molekel für die beiden Ester A und B die folgenden Konstitutionsmöglichkeiten isomerer Bicyclohexakisieselsäuren $[(CH_3)_3Si]_{10}[Si_6O_{17}]$:



Möglicherweise sind die im Gaschromatogramm noch nicht identifizierten Peaks 3 und 4 auch Isomere des Bicyclohexakisieselsäureesters, da ihre Retentionstemperaturen ebenfalls im Bereich von Kieselsäureestern mit 10 M-Gruppen liegen.

Zur genaueren Bestimmung der Konstitution der beiden isomeren TMS-Ester A und B wurden ^{29}Si -NMR-Untersuchungen durchgeführt.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren der beiden Isomeren zeigen deutliche Unterschiede. Wie aus Tab. 4 zu entnehmen ist, werden für A im Bereich der Q-Verschiebungen zwei, für M drei Signale beobachtet, während für B im Q-Bereich drei und im M-Bereich vier Signale auftreten.

Tabelle 4 ^{29}Si -chemische Verschiebungen der Isomeren A und B [ppm]

Kieselsäure-ester	δ (M)	δ (Q)
A	11,2(1); 10,3/10,0(4)	-108,0(2); -108,4(1)
B	9,8(1); 9,4(1); 9,2(1); 8,7(2)	-106,6(1); -108,6(1); -110,3(1)

In den beiden Fällen fehlen jedoch die für Cyclotristrukturen charakteristischen Signale bei -100 ppm, damit scheiden die Strukturen III–VIII aus, die ausnahmslos Q-Gruppen in Dreiringssystemen enthalten. Das Isomere A läßt sich zweifelsfrei der Struktur I zuordnen, für die zwei Q-Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 (4 $\underline{\text{QM}}_2$ mit $\delta = -108,0$ ppm und 2 $\underline{\text{QM}}$ mit $\delta = -108,4$ ppm) und zwei M-Signale im Intensitätsverhältnis 4:1 (8 $\underline{\text{QM}}_2$ mit $\delta = 10,3/10,0$ ppm und 2 $\underline{\text{QM}}$ mit $\delta = 11,2$ ppm) zu erwarten sind. Die für das $\underline{\text{QM}}_2$ -Signal beobachtete Aufspaltung ist u. U. auf stereoisomere Formen bzw. Nichtäquivalenz der M-Gruppen zurückzuführen.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Isomeren B steht in Übereinstimmung mit Struktur II. Die 3 im Q-Bereich beobachteten Signale entsprechen den zwei unterschiedlichen Arten von jeweils zwei $\underline{\text{QM}}_2$ -Gruppen und den beiden äquivalenten $\underline{\text{QM}}$ -Gruppen.

In Analogie zum Doppelfünfring $\text{M}_{10}\text{Q}_{10}$ sollte das Signal bei $-110,3$ ppm den beiden $\underline{\text{QM}}$ -Gruppen entsprechen, eine exakte Zuordnung der beiden $\underline{\text{QM}}_2$ -Signale ist problematisch und muß vorläufig offenbleiben. Zur Deutung der Signale für die M-Gruppen muß angenommen werden, daß die beiden am Vierring beteiligten $\underline{\text{QM}}_2$ -Einheiten sterisch nichtäquivalente M-Gruppen aufweisen und damit vier verschiedene M-Signale im Intensitätsverhältnis 1:1:1:2 auftreten. Bestätigt wird diese Annahme durch das ^1H -NMR-Spektrum von B, das drei Methylsignale im Intensitätsverhältnis 1:3:1 zeigt, was sich nur durch die zufällige Überlagerung eines Signals der Intensität 1 und eines anderen der Intensität 2 erklären läßt. Für sterisch gleichwertige $\underline{\text{QM}}_2$ -Gruppen im Vierring von Struktur II wären für B dagegen drei ^1H -NMR-Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:1 zu erwarten.

Für die Hauptkomponenten des TÄAS-Silylierungsproduktes kann aus den ^{29}Si -NMR-Spektren somit gefolgert werden, daß das Isomere A die Struktur I, das Isomere B die Struktur II besitzt.

Der Versuch einer Synthese des Cyclohexakieselsäure-TMS-Esters M_{12}Q_6 durch Trimethylsilylierung des Cyclohexasilicats Dioptas, wie sie von GÖTZ und MASSON [15] durchgeführt wurde, blieb bisher erfolglos.

Die gaschromatographischen Untersuchungen des Silylierungsproduktes des Dioptas ergaben, daß sich während der Silylierungsreaktion mehrere unterschiedliche Kieselsäure-TMS-Ester bildeten. Die intensitätsstärksten Peaks im Gaschromatogramm wurden wie im Falle des TÄAS als die isomeren Bicyclohexakieselsäureester der Konstitution I und II identifiziert, was auch durch die massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewichte von 1170 bestätigt wurde.

Ein Cyclohexakieselsäureester sollte nach den bisherigen Ergebnissen eine Retentionstemperatur um etwa 330°C aufweisen und ein Molekulargewicht von 1332 besitzen. Im Massenspektrum des Dioptas-Silylierungsproduktes wurde jedoch nur ein sehr schwacher M-15-Peak des Cyclohexakieselsäureesters ($I < 0,1\%$) beobachtet.

Sehr wahrscheinlich ist der von GÖTZ und MASSON im Gaschromatogramm des Dioptas-Silylierungsproduktes nachgewiesene sehr starke Peak ($T_{\text{R}} = 289^\circ\text{C}$) auf Grund der Retentionsigenschaften der Kieselsäure-TMS-Ester nicht dem Cyclohexakieselsäureester, sondern den Isomeren des Bicyclohexakieselsäureesters zuzuordnen.

Daraus folgt, daß durch die Trimethylsilylierungsreaktion oder allein schon durch das Überführen des Cyclohexasilicats in die entsprechende Kieselsäure Nebenreaktionen ablaufen, und zwar derart, daß innerhalb des Sechsrings durch

Kondensationsreaktion eine $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ Brücke zwischen unterschiedlichen Si-Atomen des Rings gebildet wird und somit Bicyclohexakieselsäuren bzw. -ester unterschiedlicher Konstitution entstehen.

Diese innermolekularen Kondensationsreaktionen der Kieselsäuren bzw. ihrer TMS-Ester wurden zum ersten Mal beobachtet. Die Untersuchungen hierzu werden fortgesetzt.

Experimentelles

a) Herstellung der Kieselsäure-TMS-Ester

Die Kieselsäureester wurden mit Ausnahme des Tetrakieselsäureesters (Ausgangssubstanz $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$) durch Trimethylsilylierung von Silicaten mit definierter Konstitution nach der Methode von Götz [3] hergestellt. Die Zusammensetzung des Silylierungsreagens, insbesondere der Wassergehalt, wurde bei einigen Umsetzungen variiert, um entsprechend den unterschiedlichen Löslichkeiten und Kristallwassergehalten der Silicate zu maximalen Ausbeuten an Kieselsäureestern zu gelangen und um die während der Silylierungsreaktion ablaufenden Hydrolyse- bzw. Kondensationsreaktionen auf ein Mindestmaß zu beschränken [11, 14, 16, 17].

Die Trimethylsilylierung des TÄAS erfolgte durch portionsweise Zugabe von 2,5 g Silicat der Zusammensetzung $1,0 \text{ N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH} \cdot 1,0 \text{ SiO}_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ zu einer stark gerührten und auf 17°C temperierten Lösung aus 30 ml Hexamethyldisiloxan (HMDS), 15 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und 3 ml i-Propanol. Nach der Silicatzugabe wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten geschüttelt, dann die organische Phase von der wäßrigen getrennt, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und anschließend getrocknet. Zur Vervollständigung der Trimethylsilylierungsreaktion wurde das Reaktionsprodukt 2 Tage bei Zimmertemperatur mit dem Kationenaustauschharz Amberlyst 15 behandelt. Das HMDS wurde anschließend bei einer Badtemperatur von 130°C vorsichtig abdestilliert.

Trimethylsilylierung des Dioptas. 1 g feinaufgemahlener Dioptas wurde zu einer stark gerührten Lösung aus 18 ml HMDS, 4 ml Trimethylchlorsilan, 2 ml i-Propanol und 0,4 ml Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach der Silicatzugabe 50 Minuten bei 24°C geschüttelt. Die Aufarbeitung des Silylierungsprodukts erfolgte wie beim TÄAS angegeben.

b) Bedingungen der gaschromatographischen Untersuchungen

Für die Messungen wurde ein Perkin-Elmer Model 900 Gaschromatograph mit FID verwendet. Trennsäulen:

1. Stahlrohr $1,5 \text{ m} \cdot 2,7 \text{ mm}$, Trägermaterial (TM): Chromosorb G, 80/100 mesh, säuregewaschen und mit Dimethyldichlorsilan deaktiviert. Stationäre Phase: 1 g OV-1/100 g TM.
2. Stahlrohr und TM wie 1. Stationäre Phase 3 g OV-17/100 g TM.
3. Glaskapillare $20 \text{ m} \cdot 0,2 \text{ mm}$ mit APL benetzt. Die Herstellung ist in [10] beschrieben.

Trägergas: Stickstoff (20 ml/min) für gefüllte Säulen, Wasserstoff (2 ml/min) für die Kapillarsäule.

Substanzmenge: 10^{-5} g/Komponente bei gefüllten Säulen, 10^{-7} g/Komponente bei der Kapillarsäule.

Bedingungen der temperaturprogrammierten Chromatographie: Anfangstemperatur: 70°C ; Endtemperatur: 300°C ; Geschwindigkeit: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Maximaler Fehler der bestimmten Retentionstemperaturen: $\pm 1^\circ\text{C}$.

Die Retentionsindizes wurden durch simultane Einspritzung der Testsubstanz, zweier geeigneter oligomerer Polydimethylsiloxanketten und Methan gemessen [8]. Die Reproduzierbarkeit der berechneten Daten betrug $\pm 2 \text{ DN}$.

c) Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren

Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer vom Typ PS-100/PFT-100 der Firma Jeol/Tokio, gekoppelt mit einem Computer NICOLET 1085 nach der Fourier-Transform-Technik

nik bei einer Resonanzfrequenz von 19,86 MHz aufgenommen. Zur Feldstabilisierung wurde auf das ^{19}F -Signal von in einer Kapillare zugegebenem C_6F_6 intern gelockt. Vielfach wurde zur Vereinfachung der Spektren die Protonenrauschentkopplung eingesetzt, zur Vermeidung von Intensitätsverlusten durch den für den ^{29}Si -Kern negativen Kern-Overhauser-Effekt meist unter Anwendung der „Gated decoupling“-Technik. In einigen Fällen wurde den in Benzol gelösten Proben zur Verkürzung der besonders für die Q-Si-Atome meist langen Relaxationszeit T_1 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ als „shiftless relaxation reagent“ zugesetzt. Dabei auftretende geringe Signalverschiebungen (0,3–0,6 ppm) wurden korrigiert. Als Standard diente Tetramethoxysilan, das in einer getrennten Probe vermessen wurde, die angegebenen δ -Werte wurden auf Tetramethylsilan als Standard nach $\delta(\text{TMS}) = \delta(\text{Si}(\text{OMe})_4) - 79,14$ umgerechnet. Die Sweepweite betrug i. a. 3000 Hz, der Speicherumfang für das Fourierspektrum 8 K Datenpunkte. Der Meßfehler liegt damit absolut bei 0,04 ppm, wird aber auf Grund der externen Standardisierung sowie von Lösungsmittel- und Konzentrationseffekten auf etwa $\pm 0,1$ ppm geschätzt.

Herrn Dipl.-Chem. R. WITTEWIR danken wir für die Durchführung einiger Experimente.

Literatur

- [1] C. W. LENTZ, *Inorg. Chem.* **3**, 574 (1964).
- [2] F. F. H. WU, J. GÖTZ, W. D. JAMESON u. C. R. MASSON, *J. Chromatogr.* **48**, 515 (1970).
- [3] J. GÖTZ u. C. R. MASSON, *J. Chem. Soc.* **1970**, 2683; **1971**, 686.
- [4] P. C. LAUTERBUR in F. C. NACHOD u. W. S. PHILLIPS, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Bd. 2, Kap. 7, Academic Press, New York 1962.
- [5] G. ENGELHARDT, H. JANCKE, M. MÄGI, T. PEHK u. E. LIPPMAA, *J. Organomet. Chem.* **28**, 293 (1971).
- [6] G. ENGELHARDT, M. MÄGI u. E. LIPPMAA, *J. Organomet. Chem.* **54**, 115 (1973).
- [7] H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. MÄGI u. E. LIPPMAA, *Z. Chem.* **13**, 392 (1973).
- [8] G. GARZÓ u. G. ALEXANDER, *Chromatographia* **4**, 554 (1971).
- [9] E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1915 (1958).
- [10] G. ALEXANDER, G. GARZÓ u. G. PÁLYI, *J. Chromatogr.* **91**, 25 (1974).
- [11] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **405**, 267 (1974).
- [12] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **366**, 139 (1969).
- [13] E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, *Z. anorg. allg. Chem.* **340**, 261 (1965).
- [14] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **405**, 163 (1974).
- [15] J. GÖTZ u. C. R. MASSON, IX. Congr. du Verre, Versailles 1971, S. 261 ff.
- [16] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **384**, 43 (1971).
- [17] D. HOEBBEL, W. WIEKER, P. FRANKE u. A. OTTO, *Z. anorg. allg. Chem.* **418**, 35 (1975).

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1975.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL u. Prof. Dr. W. WIEKER, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5
Dr. G. GARZÓ, Laborat. f. Anorg. Chemie d. Ungar. Akademie d. Wiss., 1112 Budapest (VR Ungarn), Budaörsi ut 45
Dr. habil. G. ENGELHARDT u. Dr. H. JANCKE, Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5
Dr. P. FRANKE, Zentralinst. f. Molekularbiologie d. AdW der DDR, DDR-1115 Berlin-Buch, Lindener Weg 70