

^{29}Si -NMR-Spektroskopie an Silicatlösungen. V [1]

Über die ^{29}Si -NMR-Spektren niedermolekularer Kieselsäuren

Von G. ENGELHARDT, W. ALTENBURG, D. HOEBBEL und W. WIEKER

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

Inhaltsübersicht. ^{29}Si -NMR-Untersuchungen an 0,5 m Di- und Trikieselsäurelösungen zeigen, daß die Resonanzsignale für die Endgruppen-Si-Atome der beiden Kieselsäuren sehr eng benachbart sind ($\Delta\delta = 0,03$ ppm). In konzentrierten 1,5 m Lösungen nähern bzw. überlagern sich die Endgruppensignale derart, daß eine eindeutige Zuordnung der Resonanzsignale und die Identifizierung niedermolekularer Kondensationsprodukte der Monokieselsäure bisher nicht möglich ist.

^{29}Si -N.M.R. Spectroscopy of Silicate Solutions. V. On the ^{29}Si -N.M.R. Spectra of Low-molecular Silicic Acids

Abstract. The ^{29}Si -n.m.r. signals of the end groups of di- and trisilicic acid (each in 0,5 M aqueous solution) are lying in a very close neighbourhood ($\Delta\delta = 0,03$ ppm). In more concentrated solutions (1,5M) the end group signals approach to one another and overlap respectively in such a strong manner, that their unambiguous assignment and, hence, the identification of the low-molecular condensation products of monosilicic acid are up to now not possible.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen [1] der Kondensationsreaktionen niedermolekularer Kieselsäuren (KS) haben wir die ^{29}Si -NMR-Spektren der Di- und Tri-Kieselsäure aufgenommen, um die in [1] diskutierte Bildung von Cyclo-trikieselsäure als erstes über längere Zeit stabile Kondensationsprodukt der Monokieselsäure zu überprüfen. Die Di- bzw. Tri-KS-Lösungen wurden nach dem in [1] beschriebenen Verfahren durch Hydrolyse von Hexamethoxydisiloxan bzw. Oktamethoxytrisiloxan in 0,01 n HCl bei 0°C hergestellt. Die erhaltenen Lösungen wurden auf Temperaturen kurz oberhalb des Gefrierpunktes abgekühlt (etwa -10°C für $c_{\text{SiO}_2} = 1,5$ m, etwa -3°C für $c_{\text{SiO}_2} = 0,5$ m) und anschließend sofort bei dieser Temperatur ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Auf diese Weise wurde die Kondensation der Di- und Tri-KS zu höheren KS weitgehend eingeschränkt, so daß die jeweils intensivsten Signale in den Spektren den bei der Hydrolyse primär entstandenen KS-Typen entsprechen. Da Vorversuche ergeben hatten, daß es erforderlich ist, sehr eng benachbarte Signale aufzutrennen, wurde besonderer Wert auf eine maximale spektrale Auflösung in den ^{29}Si -NMR-Spektren gelegt. Durch Verringerung der Sweepweite auf 750 Hz und Erhöhung des Speicherumfangs zur Aufnahme der Fourierspektren auf 16 K wurde eine Auflösung erreicht, die es gestattet, zwei in einem Spektrum im Abstand von $\Delta\delta = 0,015$ ppm (= 0,3 Hz) auftretende Signale einwandfrei zu trennen (s. Abb. 1). Weitere experimentelle Angaben zur Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren s. [1].

Tabelle 1 ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen von Kieselsäurelösungen. **1–6**: $c_{\text{SiO}_2} = 1,3\text{–}1,5\text{ m}$; **7–9**: $c_{\text{SiO}_2} = 0,5\text{ m}$ (δ in ppm gegen TMS, negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld)

	A ^{a)}	B	B'	D
1 Di		–81,50		
2 Tri		–81,51		–90,96
3 Di und Tri		–81,54	–81,56	–91,03
4 Mono ^{b)}	–72,21	–81,56		–91,07
5 Mono und Di	–72,13	–81,48		
6 Mono und Tri	–72,21	–81,57		–91,08
7 Tri		–81,32		–90,75
8 Di und Tri		–81,29	–81,32	–90,76
9 Mono ^{c)}	–71,99	–81,32	–81,35	–90,80

a) Mono-KS; b) nach 50 min; c) nach 135 min

In Tab. 1 sind die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der jeweils stärksten Signale für einige KS-Lösungen zusammengestellt. In einigen Fällen wurden weitere intensitätsschwache Signale beobachtet, die von Kondensationsprodukten herühren und in einer folgenden Mitteilung im Rahmen einer systematischen Untersuchung des Kondensationsverhaltens der Di- und Tri-KS diskutiert werden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen an linearen Organosiloxanen [2, 3], Kieselsäuretrimethylsilylestern [4] und Alkalisilicatlösungen [5], bei denen für die Endgruppen-Si-Atome (Q^1) in Abhängigkeit von der Kettenlänge unterschiedliche Signalverschiebungen beobachtet wurden, zeigen die Q^1 -Gruppen¹⁾ der Di- und Tri-KS (Probe **1** und **2**) überraschenderweise praktisch gleiche δ -Werte (Signal B). Für die Tri-KS tritt zusätzlich ein weiteres Signal D bei höherem Feld auf, das den Q^2 -Mittelgruppen zugeordnet wird. Dieses Signal zeigt in allen untersuchten Tri-KS-haltigen Lösungen stets eine um etwa 30% zu geringe Intensität I im Vergleich zu dem zu erwartenden Wert von $I(Q^2) = 1/2 I(Q^1)$. Da unter den Aufnahmebedingungen die Intensitäten weitgehend als relatives Konzentrationsmaß verwendet werden können [1], deutet dies darauf hin, daß möglicherweise ein Teil der Tri-KS bereits zur Cyclotri-KS kondensiert ist, deren Signal sich mit dem der Q^1 -Gruppen überlagert²⁾. Nicht auszuschließen ist aber auch eine partielle Spaltung der Tri-KS in Di- und Mono-KS, was sich ebenfalls in einem verstärkten Q^2 -Signal äußern würde.

In den Spektren der 1,5 m und 0,5 m Gemische **3** und **8** treten die Q^1 -Signale der Di- und Tri-KS (B und B') mit sehr wenig unterschiedlichen δ -Werten, aber deutlich getrennt voneinander auf (s. Abb. 1). Auch in einer 0,5 m Mono-KS-Lösung (**9**), die 135 min nach der Herstellung untersucht wurde und damit zu

¹⁾ Die SiO_4 -Baugruppen der Silicate werden nach [5] mit Q bezeichnet, der hochgestellte Index gibt die Zahl der vom betrachteten Si-Atom ausgehenden SiOSi-Verknüpfungen an.

²⁾ In Übereinstimmung damit steht, daß bei den KS-Trimethylsilylestern beim Übergang von der Tri- zur Cyclo-tri-Struktur für die Q^2 -Gruppen ein Verschiebungseffekt von 9,4 ppm auftritt [4] und damit das Cyclotri-KS-Signal genau im Bereich des Endgruppensignals B zu erwarten ist.

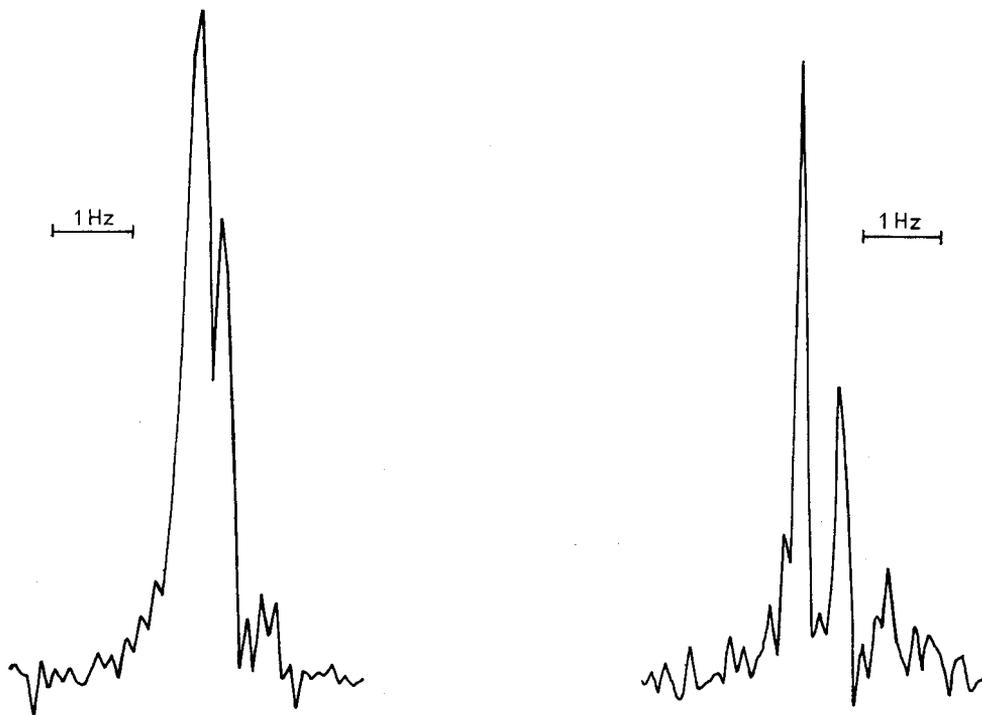


Abb. 1 ^{29}Si -NMR-Spektrum (Ausschnitt Signalbereich B) eines Gemisches aus Di- und Tri-KS ($c_{\text{SiO}_2} = 1,5 \text{ m}$)

Abb. 2 ^{29}Si -NMR-Spektrum (Ausschnitt Signalbereich B) einer Mono-KS-Lösung nach 135 min Kondensationszeit ($c_{\text{SiO}_2} = 0,5 \text{ m}$)

wesentlichen Teilen bereits kondensiert ist [1], werden die Q^1 -Signale der Di- und Tri-KS scharf getrennt nebeneinander beobachtet (Abb. 2). Dagegen wird in Lösung 4, einer etwa 1,5 m Mono-KS-Lösung, die nach 50 min Stehen bei -10°C untersucht wurde und ebenfalls bereits merkliche Mengen an kondensierten KS enthält [1], nur ein scharfes B-Signal gefunden. Die Anwesenheit von Tri-KS zeigt sich jedoch deutlich durch das Auftreten des Signals D. Offensichtlich überlagern sich hier die Q^1 -Gruppen von Di- und Tri-KS exakt in einem Signal. Das Gleiche wird in Lösung 6 beobachtet, die Mono-, Di- (als Kondensationsprodukt) und Tri-KS enthält und ebenfalls nur ein scharfes B-Signal zeigt.

Eine Erklärung für diese zunächst widersprüchlichen Ergebnisse ist, daß die Lage der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum der untersuchten KS empfindlich von der SiO_2 -Gesamtkonzentration und möglicherweise auch von den Konzentrationsverhältnissen der Einzelspezies beeinflußt wird. Dies wird durch die deutlichen Unterschiede der δ -Werte von etwa 0,2 ppm für die etwa 1,5 m (1–6) und 0,5 m KS-Lösungen (7–9) bestätigt. Die in den konzentrierteren Lösungen 1–6 beobachteten δ -Differenzen dürften ebenfalls auf geringfügige Konzentrationsunterschiede zurückzuführen sein. Unter der Voraussetzung, daß die δ -Werte der Di-

und Tri-KS unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeiten zeigen (Hinweise darauf wurden während der vorliegenden Untersuchungen bereits beobachtet), läßt sich leicht verstehen, daß in den verschiedenen untersuchten Systemen je nach der SiO_2 -Gesamtkonzentration und der Zusammensetzung eine Überlagerung oder Auftrennung der Q^1 -Signale für Di- und Tri-KS beobachtet wird.

Bei der Untersuchung der Kondensationsreaktionen der Mono-KS [1] war das Signal B der Cyclotri-KS zugeordnet worden³⁾. Anhand der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigt sich jedoch, daß auch Di- und Tri-KS zu Signalen mit nahezu gleichen δ -Werten führen, die nur bei höchster spektraler Auflösung und bestimmten Konzentrationsverhältnissen voneinander getrennt beobachtet werden können⁴⁾. Nach diesen Ergebnissen ist somit eine Unterscheidung zwischen Di-, Tri- und Cyclotri-KS und damit eine Entscheidung über die Art der in den ersten Kondensationsstufen der Mono-KS auftretenden KS-Typen nicht eindeutig möglich. Offensichtlich sind hier die Grenzen der Aussagemöglichkeiten der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie erreicht und detailliertere Informationen über den Kondensationsmechanismus der niedermolekularen Kieselsäuren sind nur in Kombination mit weiteren Untersuchungsmethoden, wie Papierchromatographie [6], Silylierungsmethode [4, 6] u. ä. möglich. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange und werden Gegenstand einer folgenden Mitteilung sein.

Literatur

- [1] IV. Mitteilung: G. ENGELHARDT, W. ALTENBURG, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **428**, 43 (1977).
- [2] G. C. LEVY u. J. D. CARGIOLI in "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei other than Protons" (Herausg. T. AXENROD u. G. A. WEBB), Kap. 17, Wiley-Interscience, New York 1974.
- [3] G. ENGELHARDT, H. JANCKE, M. MÄGI, T. PEHK u. E. LIPPMAN, J. Organomet. Chem. **28**, 293 (1971).
- [4] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT, H. JANCKE, P. FRANKE u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **424**, 115 (1976).
- [5] G. ENGELHARDT, D. ZEIGAN, H. JANCKE, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **418**, 17 (1975).
- [6] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **400**, 148 (1973).

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1977.

Anschr. d. Verf.: Dr. habil. G. ENGELHARDT, W. ALTENBURG, Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5
Dr. D. HOEBBEL, Prof. Dr. W. WIEKER, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

³⁾ Die Unterschiede zwischen den δ -Werten der Tab. 1 und den in [1] angeführten Werten ergeben sich durch eine exakte Neubestimmung des als Bezugspunkt verwendeten δ -Wertes von $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ($\delta = -78,30$ ppm gegen TMS bei externer Standardisierung) sowie unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse.

⁴⁾ Die in [1] an Disilikatlösungen bei etwa $-78,5$ ppm beobachteten und den Disilikatanionen zugeordneten Signale konnten bei erneuter Untersuchung nicht reproduziert werden und wurden offensichtlich durch eine Störfrequenz hervorgerufen.