

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{14}\text{Si}_7\text{O}_{21}$ – ein neuer cyclischer Kieselsäuretrimethylsilylester

D. HOEBBEL*, K. UJSZÁSZY, T. REIHER, G. ENGELHARDT und A. WINKLER

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

Budapest (Ungarische VR), Zentralinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften

Inhaltsübersicht. Durch Trimethylsilylierung des Bariumchloridsilicats $2\text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ wurde ein bisher unbekannter Kieselsäuretrimethylsilylester hergestellt, der mit Hilfe der Kapillargaschromatographie, Massenspektroskopie, ^{29}Si -NMR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie charakterisiert wurde. Aus den Untersuchungen folgt für den Ester die Konstitution eines Cycloheptakieselsäuretrimethylsilylesters (Tetradecakistrimethylsiloxicycloheptasiloxan) der Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{14}\text{Si}_7\text{O}_{21}$. Die Verwendung des Esters als Standardsubstanz wird diskutiert.

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{14}\text{Si}_7\text{O}_{21}$ — A New Cyclic Silicic Acid Trimethylsilyl Ester

Abstract. A new silicic acid trimethylsilyl ester was obtained by trimethylsilylation of barium chloride silicate $2\text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$. The ester was investigated by capillary gas chromatography, mass spectrometry, ^{29}Si n.m.r. spectroscopy, and thinlayer chromatography and was found to be a cycloheptasilicic acid trimethylsilyl ester (tetradecakis-trimethylsiloxicycloheptasiloxane) of the formula $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{14}\text{Si}_7\text{O}_{21}$. The application of the new compound as a standard substance is discussed.

Kürzlich wurde über ein bisher unbekanntes Cycloheptasilicatanion $\text{Si}_7\text{O}_{21}^{14-}$ berichtet, das in einem Bariumchloridsilicat der Zusammensetzung $2\text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ nachgewiesen wurde [1]. Als wesentliche Hilfsmittel der Konstitutionsanalyse erwiesen sich die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie und die Trimethylsilylierung des Silicats mit anschließender gaschromatographischer sowie massenspektroskopischer Untersuchung des erhaltenen Kieselsäuretrimethylsilylesters. Im folgenden wird auf die Herstellung, die Eigenschaften und die Konstitutionsermittlung des neuen Kieselsäureesters näher eingegangen, dem eine besondere Bedeutung hinsichtlich der Erweiterung der Aussagemöglichkeiten der Untersuchungsmethoden für Kieselsäuretrimethylsilylester zukommt. Die Herstellung des Kieselsäuretrimethylsilylesters, im folgenden nur als Ester bezeichnet, erfolgte durch Trimethylsilylierung des $\text{Ba}_7\text{Si}_7\text{O}_{21} \cdot 10\text{BaCl}_2$ nach einem modifizierten Verfahren von TAMÁS, SARKAR und ROY [2]. Einzelheiten der Silylierung werden

im experimentellen Teil angegeben. Das Silylierungsprodukt wurde bei 60°C in einem Methanol-Ethanol-Gemisch gelöst und anschließend auf 4°C abgekühlt. Die aus dieser Lösung erhaltenen Kristalle wurden in Aceton umkristallisiert. Der Ester bildet nadelförmige Kristalle, die zur Sublimation neigen und sich oberhalb 325°C zersetzen.

Untersuchungen zur Konstitution des Esters

1. Gaschromatographie

Im Kapillargaschromatogramm des rohen Silylierungsprodukts des Bariumchloridsilicats (Abb. 1 A) sind mehrere Peaks nachzuweisen, von denen der intensivitätsstärkste Peak 5 mit etwa 50 Flächenprozent in einem bisher nicht näher charakterisierten Retentionsbereich auftritt. Die übrigen Peaks wurden mit Hilfe von Testsubstanzen als Pentakisessigsäureester $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{12}\text{Si}_5\text{O}_{16}$ (Peak 4), Cyclo-tetrakisessigsäureester $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$ (3), Dikieselsäureester $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (2)

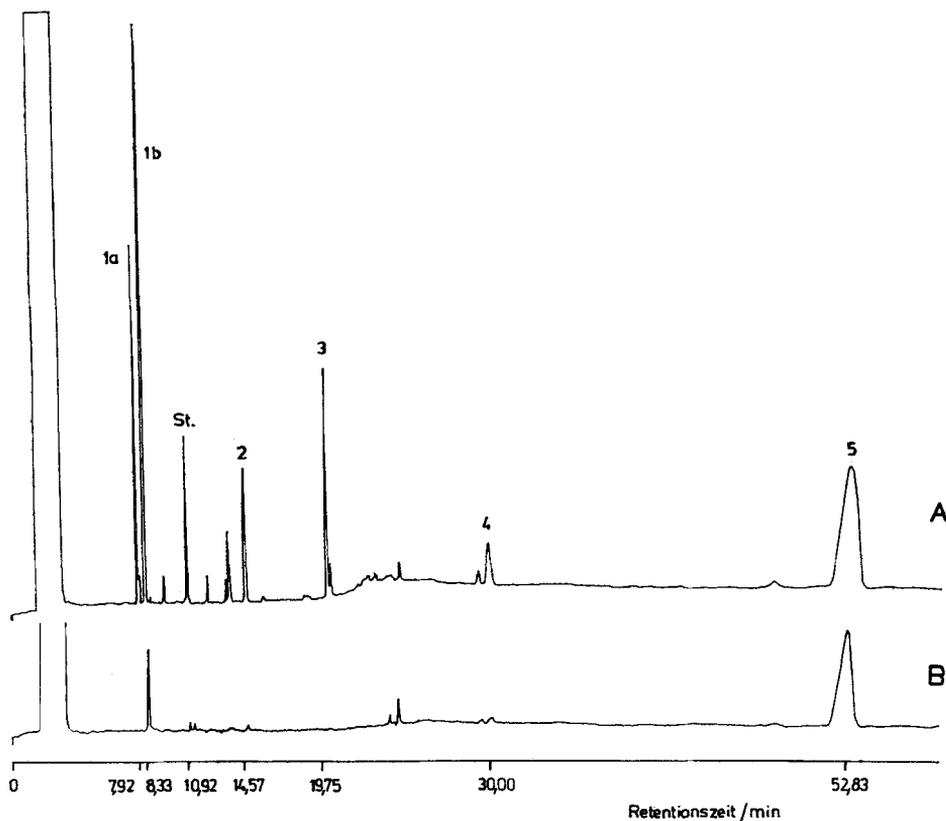


Abb. 1 Kapillargaschromatogramme des rohen Silylierungsprodukts des $\text{Ba}_7\text{Si}_7\text{O}_{21} \cdot 10 \text{BaCl}_2$ (A) und des durch Umkristallisieren gereinigten Kieselsäuretrimethylsilylestere (B) (1a: R_3HSiO_4 ; 1b: R_4SiO_4 ; 2: $\text{R}_6\text{Si}_2\text{O}_7$; 3: $\text{R}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$; 4: $\text{R}_{12}\text{Si}_5\text{O}_{16}$; 5: $\text{R}_{14}\text{Si}_7\text{O}_{21}$; St.: Tetradecan als Standard. $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}-$)

und Monokieselsäureester $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{SiO}_4$ (1b) bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{HSiO}_4$ (1a) identifiziert. Der in [1] beschriebene Peak einer unvollständig silylierten Cycloheptakieselsäure wurde bei mehreren Wiederholungsansätzen nicht mehr bzw. nur in untergeordnetem Maße nachgewiesen.

Nach dem Umkristallisieren des rohen Silylierungsprodukts ist im Chromatogramm praktisch nur noch (>90 Flächenprozent) der Peak 5 mit der höchsten Retentionszeit nachweisbar (Abb. 1B). Entsprechend einer in [3] beschriebenen Regel, nach der die Retentionszeit der Kieselsäuretrimethylsilylester mit steigender Anzahl der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen pro Molekel zunimmt und Estern mit gleicher Anzahl Silylgruppen jeweils ein bestimmter Retentionsbereich zuzuordnen ist, ergibt sich aus der Retentionszeit des neuen Esters (Peak 5), daß mehr als 12 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen pro Molekel vorhanden sein müssen. Eine genauere Bestimmung der Anzahl der Silylgruppen war mit Hilfe der Gaschromatographie aufgrund fehlender Testsubstanzen nicht möglich.

2. ^{29}Si -NMR-Spektroskopie

Der reine Kieselsäureester wurde in Heptan-Lösung und auch als Festkörper mit der hochauflösenden ^{29}Si -NMR untersucht. In beiden Fällen wurden im NMR-Spektrum zwei scharfe Signale beobachtet, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung zweifelsfrei den Si-Atomen in $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ (M-)Gruppen ($\delta = 9,0$ ppm in Lösung, $\delta = 8,5$ ppm im Festkörper) und $\text{Si}(\text{O}_{0,5})_4$ (Q-) Gruppen ($\delta = -110,8$ ppm in Lösung, $\delta = -111,5$ ppm im Festkörper) zugeordnet werden können. Da im M- und Q-Bereich der Spektren nur jeweils ein scharfes Signal auftritt, kann geschlossen werden, daß der untersuchte Ester aus einheitlichen Baugruppen besteht, d. h. entweder eine cyclische Struktur $(\text{M}_2\text{Q})_n$ mit $n > 5$ oder eine Doppelringstruktur $(\text{MQ})_n$ mit $n > 8$ besitzen sollte [3]. Das aus den Spektren bestimmte M/Q-Verhältnis ist mit 3 (Lösung) bzw. 2,5 (Festkörper) für beide Fälle zu groß, deutet jedoch mehr auf eine cyclische $(\text{M}_2\text{Q})_n$ -Struktur hin. Erfahrungsgemäß werden bei Anwendung langer Pulsabstände (100 sec) und Verwendung der „inverse gated ^1H -decoupling“-Technik aufgrund von unterschiedlichen Relaxationszeiten und Kern-Overhauser-Faktoren (bzw. unterschiedlicher Kreuzpolarisation im Festkörper) für M-Gruppen höhere relative Signalintensitäten gemessen als für Q-Gruppen.

3. Massenspektroskopie

In Abb. 2 ist der für den Ester charakteristische Teil des Massenspektrums im Bereich von $m/z = 1150$ bis 1550 wiedergegeben. Der Peak mit der größten Masse tritt bei $m/z = 1539$ auf. Aus früheren MS-Untersuchungen an Kieselsäuretrimethylsilylestern ist bekannt [4, 5], daß die Molekülonen unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen nicht oder nur sehr schwach nachweisbar sind, während die durch Abspaltung einer Methylgruppe gebildeten $(\text{M}-15)^+$ Ionen einen Peak hoher Intensität bilden. Daraus folgt, daß der Peak mit der Massenzahl 1539 und der relativen Intensität von 66,2% dem $(\text{M}-15)^+$ Ion des

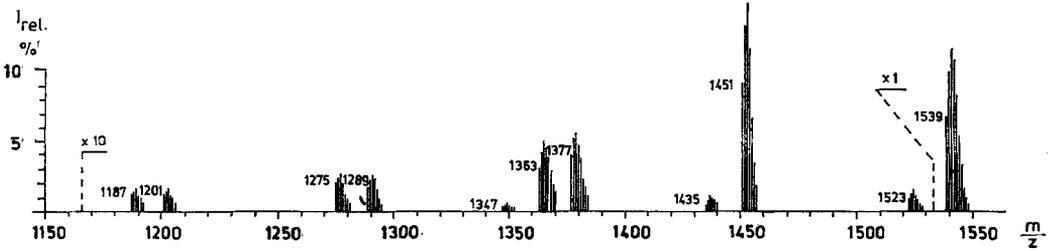
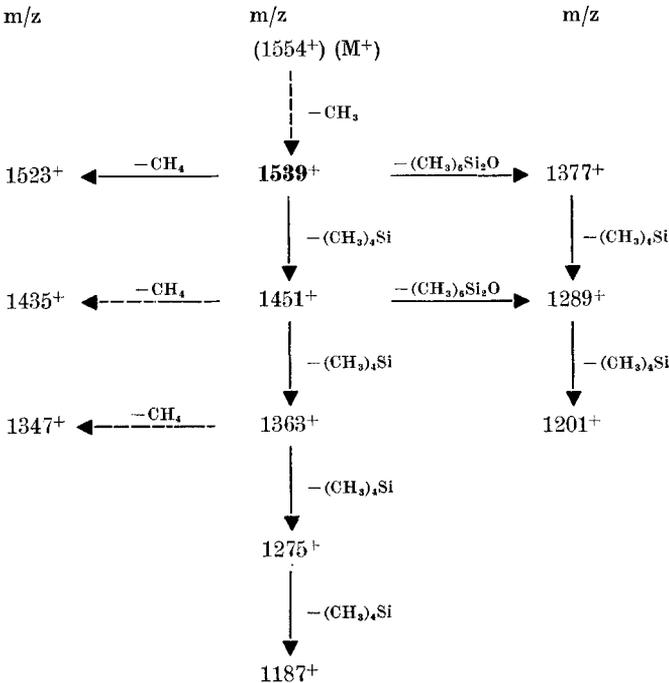


Abb. 2 Massenspektrum des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{14}\text{Si}_7\text{O}_{21}$ (hochmolekularer Bereich)

Esters zuzuordnen ist. Damit ergibt sich die Molmasse des Esters zu 1554. Der wahrscheinlichste Ablauf der Fragmentierungsreaktionen im Massenbereich von 1550 bis 1150 (s. Abb. 2), wird im folgenden Schema wiedergegeben.



Die durch ausgezogene Pfeile gekennzeichneten Übergänge sind durch den Nachweis metastabiler Ionen belegt, die gestrichelten Pfeile weisen auf vermutete Fragmentierungen hin.

Die Bildung der neutralen Fragmente $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ist möglicherweise das Ergebnis von Cyclisierungsreaktionen der Estermolekel [6, 7]. Weitere in Abb. 2 nicht wiedergegebene intensitätsstarke Peaks treten erst im niedermolekularen Bereich bei $m/z = 221$ (relative Intensität 100%), 207 (24,4%), 147 (78,7%) und 73 (96,5%) auf. Diese Fragmente sind jedoch für den neuen Ester nicht charakteristisch und treten allgemein bei Kieselsäuretrimethylsilyl-estern und auch Methylsiloxanen auf.

4. Dünnschichtchromatographie

Für orientierende Untersuchungen sind Kieselsäuretrimethylsilylester auf gemischten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Schichten mit Heptan als Elutionsmittel dünn-schichtchromatographisch zu trennen und mit Hilfe von Testsubstanzen zu identifizieren [8]. Aus den Dünnschichtchromatogrammen in Abb. 3 ist zu entnehmen, daß der neue Ester (Chromatogramm II) trotz seiner großen Masse eine hohe Elutionsgeschwindigkeit besitzt, die etwa mit der des Tetrakis Kieselsäureesters $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ vergleichbar ist. Auf daraus sich ableitende Schlußfolgerungen wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

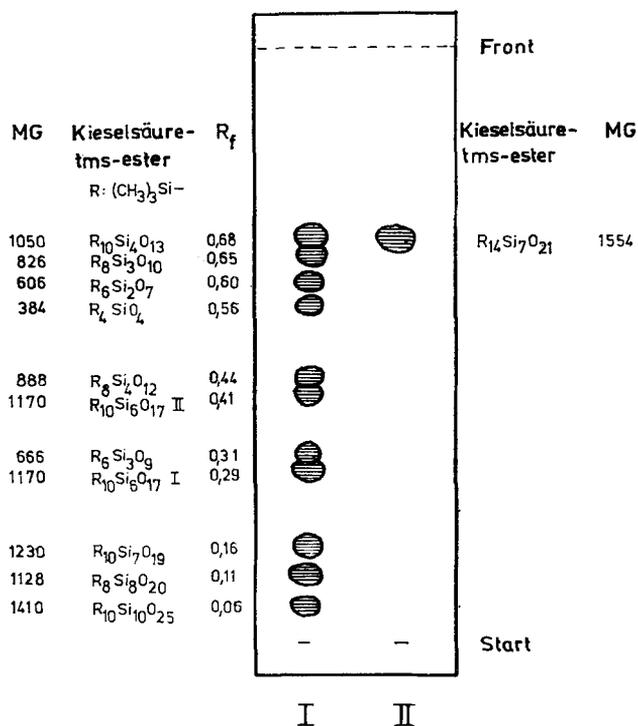


Abb. 3 Dünnschichtchromatogramme bekannter Kieselsäuretrimethylsilylester (I) und des Cycloheptakis Kieselsäureesters (II)

Diskussion

Aus den vorangegangenen Untersuchungen ergeben sich für die Konstitution des Kieselsäuretrimethylsilylesters folgende Hinweise:

— Die gaschromatographischen bzw. ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Resultate sprechen für einen molekulareinheitlichen Ester mit mehr als 12 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen pro Molekel und gleichartig gebundenen SiO_4 -Tetraedern im Kieselsäurerüst. Daraus folgt, daß für die Konstitution nur höhermolekulare Ringe oder Doppelringe in Betracht zu ziehen sind.

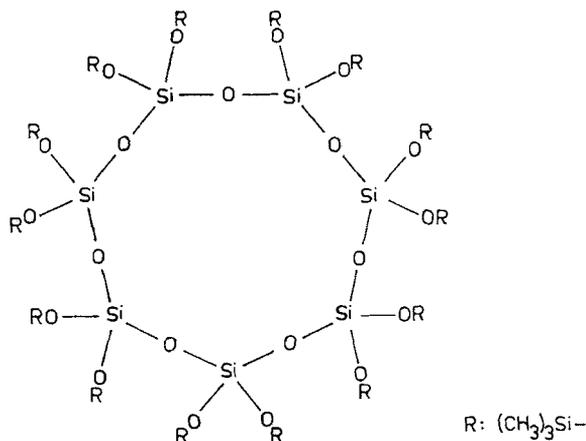


Abb. 4 Konstitutionsschema des Cycloheptakieselsäuretrimethylsilylesters

— Die massenspektroskopisch bestimmte Molmasse von 1554 entspricht genau der eines Kieselsäuretrimethylsilylesters der Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{14}\text{Si}_7\text{O}_{21}$. Gestützt wird dieser Befund durch die gute Übereinstimmung der genauen Molmasse des M-15 Fragments (1539, 3711) mit der für $\text{C}_{41}\text{H}_{123}\text{O}_{21}\text{Si}_{21}$ berechneten Masse von 1539, 3709. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist dem neuen Ester mit der Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{14}\text{Si}_7\text{O}_{21}$ nur die Konstitution eines Cycloheptakieselsäuretrimethylsilylesters (Tetradecakistrimethylsiloxicycloheptasiloxan) zuzuordnen, die in Abb. 4 schematisch wiedergegeben ist. Mit dem Cycloheptakieselsäureester steht ein neuer Strukturtyp mit relativ hoher Molmasse und hoher Anzahl von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen pro Molekel zur Verfügung, der als Bezugssubstanz für massenspektroskopische Untersuchungen und als Testsubstanz für die Charakterisierung des gaschromatographischen Retentionsbereichs von Kieselsäureestern mit 14 Trimethylsilyl-Gruppen geeignet ist.

Der Vergleich des Dünnschichtchromatogrammes des Cycloheptakieselsäureesters mit denen des Cyclotetrakieselsäureesters $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$ und Cyclotrikieselsäureesters $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6\text{Si}_3\text{O}_9$ bestätigt die bisherige Vermutung, daß die Elutionsgeschwindigkeit der Cyclokieselsäureester mit zunehmender Ringgröße ansteigt (Abb. 4). Ein ähnliches Elutionsverhalten wird bei den niedermolekularen kettenförmigen Estern beobachtet, deren Elutionsgeschwindigkeit ebenfalls mit steigender Molmasse bzw. Kettenlänge zunimmt. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigen jedoch die beiden Doppelringkieselsäureester $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{25}$, deren Elutionsgeschwindigkeit mit zunehmender Molmasse abnimmt. Da für das dünnschichtchromatographische Verhalten der verschiedenen Kieselsäureestergruppen eine Anzahl sich überlagernder Einflußfaktoren, wie z. B. Konformation der Molekeln in Lösungen, Molmasse und Zahl der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen pro Molekel verantwortlich sind, ist eine eindeutige Erklärung für das unterschiedliche dünnschichtchromatographische Verhalten bisher nicht möglich.

Das ^{29}Si -NMR-Signal der Si-Atome des Cycloheptakieselsäuregerüsts weist mit $-110,8$ ppm erwartungsgemäß eine stärkere Hochfeldverschiebung auf, als die entsprechenden Signale kleinerer Ringe: $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6\text{Si}_3\text{O}_9 = -99,7$ ppm
 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_4\text{O}_{12} = -107,8$ ppm (korrigierte Werte aus [3]). Die Verschiebungsdifferenz zwischen dem Cyclotetra- und Cycloheptakieselsäureester ist mit 3 ppm von nahezu gleicher Größe wie für die entsprechenden cyclischen Dimethylsiloxane ($\Delta\delta = 3,3$ ppm) [9].

Das Fehlen von Aufspaltungen und die geringe Linienbreite der Signale im ^{29}Si -NMR-Festkörperspektrum weisen darauf hin, daß der kristalline Cycloheptakieselsäureester eine hochsymmetrische Struktur aus äquivalenten $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{O}_{0,5})_2$ Baueinheiten besitzt oder aber im Festkörper eine hohe konformative Beweglichkeit der Estermolekeln vorliegt, die zur Ausmittlung von strukturell unterschiedlichen Umgebungen führt.

Zur weiteren Aufklärung der Struktur des Esters werden gegenwärtig röntgenographische Untersuchungen durchgeführt.

Experimentelles

Die Trimethylsilylierung erfolgte im wesentlichen nach dem von TAMÁS u. Mitarb. beschriebenen Verfahren, jedoch ohne Nachbehandlung des Silylierungsprodukts mit Amberlyst 15. Zu dem 30 min gerührten Silylierungsgemisch aus Trimethylchlorosilan, Hexamethyldisiloxan und Dimethylformamid wurde das fein gemörserte Bariumchloridsilicat in kleinen Portionen unter starkem Rühren hinzugegeben. Nach halbstündigem Rühren bei 20°C wurde die Lösung auf 2°C abgekühlt, mit Eiswasser hydrolysiert und die organische Phase bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgeschüttelt. Bei einer Badtemperatur von 70°C wurde das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die weitere Behandlung des viskosen Rückstands erfolgte wie im Text beschrieben.

Für die gaschromatographische Analyse wurde das Gerät GCHF 18.3 der Firma VEB Chromatron verwendet, das für den Kapillarsäulenbetrieb umgebaut wurde. Als Trennsäule wurde eine 30-m-Weichglaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm verwendet, die nach [10] geätzt und silyliert und statisch mit OV-101 belegt wurde. Die Anfangstemperatur der Säule betrug 50°C , die Endtemperatur 300°C und die Aufheizgeschwindigkeit 12 K/min. Von der zu untersuchenden Lösung wurden $2\ \mu\text{l}$ im „on column“-Verfahren injiziert.

Das Massenspektrum wurde an einem MS 902 der Firma AEI, Manchester, unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Ionisierungsenergie 70 eV, Beschleunigungsspannung 6 kV, Temperatur der Ionisierungskammer 180°C .

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Lösung wurde mit einem NMR-Spektrometer vom Typ JEOL PS-100/PFT-100 bei 19,87 MHz mit „inverse gated ^1H decoupling“-Technik aufgenommen, das Festkörperspektrum wurde an einem Bruker CXP-200 Spektrometer bei 39,74 MHz unter Anwendung der CP/MAS-Technik erhalten. Bei der Untersuchung der Esterlösung wurde als sekundärer Standard externes $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ($\delta = -78,3$ ppm) und beim Festkörper $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Q}_8\text{M}_8)$ [11] eingesetzt.

Frau Dipl.-Chem. I. PITSCH und Frau G. MEILING danken wir für die sorgfältige Durchführung experimenteller Arbeiten. Herrn Prof. E. LIPPMAN sind wir für die Möglichkeit der Aufnahme des ^{29}Si -NMR-Festkörperspektrums zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] WINKLER, A.; HOEBBEL, D.; GRIMMER, A.-R.; WIEKER, W.; ÚJSZÁSZY, K.; MÁGI, M.: *Rev. Chim. Miner.* **20** (1983) 801.
- [2] TAMÁS, F. D.; SARKAR, A. K.; ROY, D. M.: *Hung. J. Ind. Chem. (Veszprem)* **5** (1977) 115.
- [3] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ENGELHARDT, G.; JANCKE, H.; FRANKE, P.; WIEKER, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **424** (1976) 115.
- [4] WU, F. F. H.; GÖTZ, J.; JAMIESON, W. D.; MASSON, C. R.: *J. Chromatogr.* **48** (1970) 515.
- [5] HOEBBEL, D.; WIEKER, W.; FRANKE, P.; OTTO, A.: *Z. anorg. allg. Chem.* **418** (1975) 35.
- [6] GARZÓ, G.; TAMÁS, J.; SZÉKELY, T.; ÚJSZÁSZY, K.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **69** (1971) 273.
- [7] TAMÁS, J.; CZIRA, G.; ÚJSZÁSZY, K.: XVIII Coll. Spectr. Int., Grenoble, France (1975), Abstr. Vol. I, p. 201.
- [8] HOEBBEL, D.; WIEKER, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **405** (1974) 163; HOEBBEL, D.: Dissertation (B), Akad. d. Wiss. d. DDR, Berlin 1983.
- [9] BURTON, D. J.; HARRIS, R. K.; DODGSON, K.; PELLOW, C. J.; SEMLYEN, J. A.: *Polym. Commun.* **24** (1983) 278.
- [10] GROB, K.: *J. High Res. Chromatog.* **3** (1980) 493.
- [11] ENGELHARDT, G.; HOEBBEL, D.: *Z. Chem.* **22** (1982) 314.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1984.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL u. Dr. A. WINKLER, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR

Dipl.-Chem. T. REIHER, Zentralinst. f. Organische Chemie d. AdW der DDR;

Dr. G. ENGELHARDT, Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR,
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

Dipl.-Chem. K. ÚJSZÁSZY, Zentrales Forschungsinst. f. Chemie d. Ungar. AdW,
H-1025 Budapest (Ungar. VR), Pusztaszeri ut.