

# **CHLORSILOXANE:**

## **HYDROLYTISCHE BILDUNG, CHROMATOGRAPHISCHE TRENnung UND MASSENSPEKTROMETRISCHE CHARAKTERISIERUNG**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Heike Quellhorst**

geboren am 16. März 1969

in Rahden

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. H. Willner

Tag der Promotion: 02.02.1998

## **Inhaltsübersicht**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hydrolytische und sonochemische Wege zur Darstellung von Chlorsiloxanen untersucht. Chlorsiloxane der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{O}_m\text{Cl}_{4n-2m}$  werden als Beispielsubstanzen der Beschreibung des Übergangs eines isolierten Moleküls zu komplexen Festkörpern ausgewählt.

Die Analytik der komplexen hydrolyseempfindlichen Produktgemische erfolgt mittels gaschromatographischer Methoden mit massenspektrometrischer und Elektroneneinfang-Detektion. Die Trennung und Identifizierung der homologen Reihen  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ ,  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  und  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  gelingt mit unpolaren, inerten stationären Phasen. Eine Trennung erfolgt zum Teil bis hin zu den Siloxanisomeren. Untersuchungen des Fragmentierungsverhaltens der homologen Chlorsiloxanreihen unter EI-MS-Bedingungen zeigen, daß mit zunehmendem Sauerstoffgehalt die Stabilität des  $(\text{M}^+-\text{Cl})$ -Ions zunimmt. Innerhalb einer homologen Reihe fällt die Stabilität mit wachsender Zahl von Siliciumatomen.

Die Chlorsiloxane können im Gegensatz zu den Methylanaloga durch den Einsatz der Sonochemie nicht modifiziert werden. Bei Methylsiloxanen  $((\text{CH}_3)\text{SiO})_n$  ( $n = 3, 4$ ) finden Ringerweiterungs- und -öffnungsreaktionen statt. Im Rahmen von Stabilitätsuntersuchungen von Lösemitteln gegenüber der Sonolyse wird die Bildung von  $\text{C}_3\text{S}_2$  aus Schwefelkohlenstoff mittels GC-MS nachgewiesen. Gebildete Stoffmengen von  $\text{C}_3\text{S}_2$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$  und  $\text{S}_8$  nehmen mit der Zeit linear zu.

Zur Vereinfachung der massenspektrometrischen Untersuchungen werden an Chlorsiloxanen Derivatisierungen mit  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ ,  $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$  und verschiedenen Methylierungsreagenzien durchgeführt. In allen Fällen wird ein Bindungsbruch der Siloxanbrücke beobachtet. Methylierungen sind mit Methyllithium- und Methyl-Grignard-Reagenzien möglich.

Die partielle Hydrolyse zur Darstellung von höhermolekularen Siloxanen wird ausgehend von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  und  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  untersucht. Mit Hilfe der ersten drei Edukte gelingt die Kondensation zu Verbindungen mit ganzzahligem Vielfachen der Siliciumatome der Edukte. Neben der einfachen Kettenverlängerung wird im Gegensatz zu früheren Arbeiten eine höhere Vernetzung der Chlorsiloxane beobachtet. Während in Diethylether als Lösemittel zusätzlich eine Vielzahl von Chlorethoxysiloxanen gebildet wird, entsteht in acetonitrilhaltigem Hexan eine weniger große Produktvielfalt.

**Schlagnworte:** Chlorsiloxane GC-MS Sonochemie

## **Abstract**

The problem this work deals with is to explore hydrolytic and sonochemical ways that allow to get chlorosiloxanes. Chlorosiloxanes of the general type of  $\text{Si}_n\text{O}_m\text{Cl}_{4n-2}$  are chosen in order to describe transitions from isolated molecules to complex solid bodies.

The mixture of products, complex and sensitive to hydrolysis, is analyzed by gaschromatographically methods including massspectrometric and electron capture detection.

The homologous lines of  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ ,  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  and  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  can be successfully separated and identified with using non-polar, inert stationary phases. In some cases this method even leads to isomeres of siloxanes.

The more oxygen is contained the more stable are the  $(\text{M}^+-\text{Cl})$ -ions. Considering a homologous line, the stability decreases with increasing number of silicon atoms. Efforts to fragment homologous lines of chlorosiloxanes show these connections.

In contrast to methyl analogues chlorosiloxanes cannot be modified by sonochemical techniques. However, it is possible to reach ring-opening or ring-expanding reactions if methylsiloxanes  $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n$  ( $n = 3,4$ ) are used. By exploring the stability of solvents while sonolysis the formation of  $\text{C}_3\text{S}_2$  could be proved by GC-MS, if  $\text{CS}_2$  as solvent is used. The amounts of  $\text{C}_3\text{S}_2$  such as further products ( $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$  and  $\text{S}_8$ ) increase with time linearly.

In order to simplify massspectrometically methods chlorosiloxanes are derivated with  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ ,  $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$  and different further agents that transfer methyl groups. The links of the siloxane bridges are fractured each time. Methylithium and methyl Grignard agents allow to transfer methyl groups.

It was intended to synthesize higher molecular kinds of siloxanes due to partially hydrolysis of  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  and  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ . The use of the first three educts leads to molecules that contain whole-numbered multiples of silicon atoms occuring in educt molecules. In opposite to elder publications a higher grade of network of chlorosiloxanes in addition to simple lengthening of chains could be observed.

While using diethylether as solvent a multiple number of chloroethoxysiloxanes can be identified, but hexan diluted with acetonitril delivers a less large multiplicity of products.

**Keywords:** Chlorosiloxanes  
GC-MS  
Sonochemie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1994 bis Dezember 1997 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die freundliche Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. K. Jug, Herrn Dr. D. Wichmann und Herrn A. Wilkening für die gemeinsamen Diskussionen bezüglich des DFG-Schwerpunktprojektes „Spezifische Phänomene in der Siliciumchemie“.

Frau Dr. M. Jerzembeck und Herrn A. Wilkening danke ich für die Überlassung von Chlorsiloxanen. Desweiteren danke ich Herrn Prof. G. Fritz und Frau Dr. I. Hemme (Universität Karlsruhe) für die freundliche Aufnahme und Unterstützung bei der Durchführung der Hydrierungsreaktionen. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. G. Balzer für die Aufnahme der NMR-Spektren, bei Frau S. Locmelis für die Durchführung der EDX-Analysen und Frau S. Grünke für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. M. Binnewies und Prof. H. Willner möchte ich sehr herzlich für die gute Atmosphäre - auch nach dem offiziellen Arbeitstag - danken. Ausdrücklich erwähnen möchte ich hier die gute Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen Bastelstunden mit Songül Altunay, Andreas Kornick und Andreas Wilkening. Letzteren sowie Jörg Deichsel, Sonja Locmelis, Rodion Kopitzky, Thorsten Plaggenborg und Ralf Neddermann gilt mein Dank für die hilfreichen Diskussionen.

# Inhaltsverzeichnis

## TEIL I: GRUNDLAGEN

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CHLORSILOXANEN	5
2.1	Struktureller Aufbau und Eigenschaften	5
2.2	Darstellungsverfahren	9
3	SONOCHEMIE	15
3.1	Grundlagen	15
3.2	Sonochemie in nicht-wäßrigen Medien	17
3.3	Silicium-Chemie mit Hilfe von Ultraschall	18
3.4	Apparative Möglichkeiten und verwendeter Aufbau	18

## TEIL II: ASPEKTE DER ANALYTIK

4	DIE ANALYTIK DER SILOXANE	23
4.1	Analytische Möglichkeiten zur Bestimmung von Chlorsiloxanen	23
4.2	Massenspektrometrie an Perchlorsiloxanen	30
4.3	Zusammenfassung und Diskussion	35

## TEIL III: EXPERIMENTELLE ASPEKTE UND AUSWERTUNG

5	DIE SONOCHEMIE IN APROTISCHEN MEDIEN	37
5.1	Sonochemie ausgewählter Lösemittel	37
5.2	Schwefelkohlenstoff unter dem Einfluß von Ultraschall	38
5.3	Zusammenfassung und Diskussion	44

6 DIE SONOCHEMIE VON SILOXANEN	47
6.1 Organosubstituierte Siloxane als Modellsubstanzen für Perchlorsiloxane	47
6.2 Das Verhalten von Perchlorsiloxanen unter dem Einfluß von Ultraschall	50
6.3 Ergebnisse	51
6.4 Zusammenfassung und Diskussion	54
7 DIE PARTIELLE HYDROLYSE ZUR DARSTELLUNG VON PERCHLORSILOXANEN	57
7.1 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan	57
7.2 Hydrolysen von Octachlortrisiloxan	60
7.3 Molekularsieb zur Übertragung von Wasser	62
7.4 Die Wirkung von Ultraschall bei der partiellen Hydrolyse	63
7.5 Hydrolysen der cyclischen Verbindung $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	65
7.6 Hydrolysen der cyclischen Verbindung $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	66
7.7 Kinetische Untersuchungen am Beispiel von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$	68
7.8 Ergebnisse	69
7.9 Diskussion	93
8 DIE DERIVATISIERUNG VON PERCHLORSILOXANEN	99
8.1 Die Methylierung	99
8.2 Die Fluorierung	104
8.3 Die Hydrierung	107
8.4 Zusammenfassung und Diskussion	110
9 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
<hr/> TEIL IV: LITERATURVERZEICHNIS	115
<hr/> TEIL V: ANHANG	121
Anhang A: Abkürzungsverzeichnis	121
Anhang B: Benutzte Geräte	122
GC-Geräte	123
Verwendete Chemikalien	125
Anhang C: Datenanhang	126

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Bisher bekannte Röntgen-Strukturen von Chlorsiloxanen	7
Abb. 3.1	Reaktionsgefäß und Ultraschallgeber (Immersionshorn) mit Generator	19
Abb. 3.2	Ultraschallgeber und Reaktionsgefäß mit umgebendem Kühlmantel und Probenahmestutzen	20
Abb. 4.1	Chromatogramm von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ , $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ und $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ in n-Hexan (GC-ECD)	25
Abb. 4.2	Kalibrierfunktion des ECD für niedermolekulare Chlorsiloxane	26
Abb. 4.3	Chromatogramm eines Perchlorsiloxangemisches am GC-MS (Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ , vgl. Kap. 7.2.2, Versuch iv)	28
Abb. 4.4	Retentionszeiten von Perchlorsiloxanen für ein lineares Temperatur-Profil; chromatographische Parameter sind im Anhang B nachzulesen (V 1)	29
Abb. 4.5	Isotopenmuster überlagerter Siloxan-Fragmente oder auch verschiedener ( $\text{M}^+$ -Cl)-Peaks am Beispiel von $\text{Si}_7\text{O}_7\text{Cl}_{13}^+$ und $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{11}^+$	31
Abb. 4.6 a)	Fragmentierung der Verbindungen $\text{Si}_9\text{O}_{10}\text{Cl}_{16}$ unter EI-MS-Bedingungen (70 eV)	32
Abb. 4.6 b)	Fragmentierung der Verbindungen $\text{Si}_9\text{O}_9\text{Cl}_{18}$ unter EI-MS-Bedingungen (70 eV)	32
Abb. 4.6 c)	Fragmentierung der Verbindungen $\text{Si}_9\text{O}_8\text{Cl}_{20}$ unter EI-MS-Bedingungen (70 eV)	33
Abb. 4.7	Relative Intensitäten der ( $\text{M}^+$ -Cl)-Peaks für die homologen Reihen $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ , $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$ und $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$ (berücksichtigt sind Signale mit $m/z > 200$ )	34
Abb. 5.1	Chromatogramm der Zerfallsprodukte $\text{S}_8$ , $\text{S}_7$ , $\text{S}_6$ und $\text{C}_3\text{S}_2$	39
Abb. 5.2 a)	Einfluß der Pulsdauer auf die Bildung der Zerfallsprodukte $\text{S}_8$ , $\text{S}_6$ und $\text{C}_3\text{S}_2$ ; nach 3 h	41
Abb. 5.2 b)	Einfluß der Pulsdauer auf die Bildung der Zerfallsprodukte $\text{S}_8$ , $\text{S}_6$ und $\text{C}_3\text{S}_2$ ; nach 6 h	41
Abb. 5.3	Zeitlicher Verlauf der Bildung von $\text{S}_8$ , $\text{S}_7$ , $\text{S}_6$ und $\text{C}_3\text{S}_2$ (angegeben sind relative Peakflächen)	42
Abb. 6.1	Sonochemische Behandlung von $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$ mit $\text{AlCl}_3$ ; Ausschnitt aus einem GC-MS-Lauf	52
Abb. 6.2	Sonochemische Behandlung von $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$ mit $\text{AlCl}_3$	53
Abb. 7.1	Isomere bei der Hydrolyse von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ der ersten drei Kondensationsschritte	70
Abb. 7.2	Hydrolyse von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ in $\text{Et}_2\text{O}$ bei verschiedenen Konzentrationen	72
Abb. 7.3	Chromatogrammausschnitt aus der Hydrolyse von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ (Versuch i aus Tab. 7.4)	73
Abb. 7.4	Erniedrigung der Reaktionstemperatur bei der $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ -Hydrolyse in $\text{Et}_2\text{O}$	74
Abb. 7.5	Verteilung der niederen Siloxanfraktionen in Äquivalenten von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$	75
Abb. 7.6	Acetonitril als Lösemittel bei der Hydrolyse von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$	76
Abb. 7.7	Wasserzufuhr über $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei der Hydrolyse von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$	77
Abb. 7.8	Produkte des ersten Hydrolyseschrittes von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	79
Abb. 7.9	Produkte der Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ in Diethylether	79
Abb. 7.10	Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ in Acetonitril	81
Abb. 7.11	Isomere von $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$ bei der Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ; in Diethylether und in Acetonitril	82
Abb. 7.12	Temperaturerniedrigung bei der Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ in Acetonitril; Chromatogramm	82
Abb. 7.13	Wasserzufuhr durch Soda zu $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ in ACN/n-Hexan	83



Abb. 7.14	Molekularsieb-unterstützte Hydrolysen von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ und $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	84
Abb. 7.15	Bildung von $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ aus $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ in acetonitrilhaltigem n-Hexan ( $\sigma = 20\%$ ); Ausschnitt aus einem Chromatogramm	85
Abb. 7.16	Kondensation von $(\text{SiOCl}_2)_n$ mit $n = 3, 4$	86
Abb. 7.17	Reaktionsprodukte von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ unter Hydrolysebedingungen	87
Abb. 7.18	IR-Spektrum des Feststoffes der Hydrolyse von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ in acetonitrilhaltigem Hexan	88
Abb. 7.19	IR-Spektren von an Ge-Oberflächen adsorbiertem $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ [114]	88
Abb. 7.20	IR-Spektrum des Feststoffes der Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ in acetonitrilhaltigem Hexan	90
Abb. 7.21	Zeitlicher Verlauf der Komponenten $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ , $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ unter Hydrolysebedingungen	91
Abb. 7.22	Kettenverlängerung und Cyclisierung für $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9\text{OH}$	95
Abb. 7.23	Veresterung von Perchlorsiloxanen nach Etherspaltung am Beispiel von Disiloxan	95
Abb. 7.24	Hydrolyse von $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$ zu Silsesquioxanen (schematische Darstellung)	96
Abb. 7.25	Mögliche Folgeschritte des Aufbaus hochkondensierter Siloxane	96

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Physikalische Größen einiger isolierter Chlorsiloxane	6
Tab. 5.1	Verhalten einiger aprotischer Lösemittel unter sonochemischen Bedingungen	37
Tab. 5.2	Massenspektren der bestimmten Spezies	39
Tab. 6.1	Sonochemische Behandlung einiger Modellsiloxane in n-Hexan	48
Tab. 6.2	Sonochemische Behandlung gemischter Siloxane	49
Tab. 6.3	Sonochemische Behandlung einiger Organosiloxane mit $\text{AlCl}_3$ als Lewis-Säure	49
Tab. 6.4	Beschallung einfacher Perchlorsiloxane	50
Tab. 6.5	Sonochemie einfacher Perchlorsiloxan-Mischungen mit Lewis-Säure $\text{AlCl}_3$	51
Tab. 6.6	Bindungsenergien von Si- und C-Verbindungen im Vergleich [100]	54
Tab. 7.1	Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit feuchtem Diethylether ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )	58
Tab. 7.2	ECD-Untersuchungen der Hydrolyseprodukte von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ mit $\text{Et}_2\text{O}$ ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )	58
Tab. 7.3	Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit feuchtem Acetonitril ( $2,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )	59
Tab. 7.4	Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit Soda	60
Tab. 7.5	GC-ECD-Ergebnisse der Hydrolyse von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ mit Soda in Diethylether und Hexan	60
Tab. 7.6	Hydrolysen von Octachlortrisiloxan mit feuchtem Diethylether ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )	61
Tab. 7.7	Hydrolysen von Octachlortrisiloxan mit feuchtem Acetonitril ( $2,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )	61
Tab. 7.8	Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit befeuchtetem Molekularsieb	62
Tab. 7.9	Hydrolysen von Octachlortrisiloxan mit befeuchtetem Molekularsieb	62
Tab. 7.10	Hydrolysen von Siloxanen mit feuchtem Molekularsieb in acetonitrilhaltigem Hexan ( $\sigma = 20\%$ )	63
Tab. 7.11	Beschallung während der Hydrolyse mit n-Hexan/feuchtem Acetonitril	64
Tab. 7.12	Beschallung während der Hydrolyse mit Soda in n-Hexan	65
Tab. 7.13	Schwingungsspektren von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ und dessen Hydrolyseprodukte	87
Tab. 7.14	Schwingungsspektren von $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ und dessen Hydrolyseprodukte	90
Tab. 8.1	Versuche zur Fluorierung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ mit $\text{NEt}_3$ , 2,8 HF	105

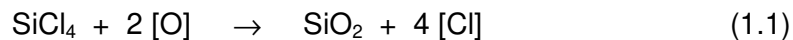
# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die technischen Verfahren zur Darstellung von pyrogenen und gefällten Kieselsäuren ausgehend von Siliciumtetrachlorid sind vielgenutzte Prozesse in der chemischen Industrie. Allein in der westlichen Hemisphäre wurden 1990 ca.  $10^6$  Tonnen synthetische Kieselsäuren hergestellt. Durch die Flammenhydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  mit Sauer- und Wasserstoff erhält man die pyrogenen Kieselsäuren, die - z. B. unter dem Namen Aerosil® bekannt - als Füll- und feinste Schleifkörper dienen. Die gefällten Kieselsäuren oder auch Kieselgele entstehen über organische Kieselsäureester aus Siliciumtetrachlorid durch Hydrolyse in alkoholischer Lösung. Sie sind als Rieselhilfen, Lack-Zusätze und Trägermaterialien nutzbar [1, 2]. In beiden Prozessen entsteht aus der Molekülverbindung  $\text{SiCl}_4$  der dreidimensional verknüpfte Verband des Festkörpers  $\text{SiO}_2$ .

Die Umwandlung von isolierten Molekülen über niedrig aggregierte Substanzen bis hin zu Gitterstrukturen in Festkörpern ist eine weit verbreitete Reaktionsfolge. So, wie die Kristallisation einer Molekülverbindung ein komplexer Prozeß ist, ist die Ausbildung einer dreidimensionalen Gitterstruktur auf dem chemischen Weg ein schrittweise verlaufender Vorgang. In vielen Bereichen der anorganischen und metallorganischen Chemie findet man Beispiele für derartige Abläufe. Man kennt eine große Vielfalt von Verbindungen, die in ihren Eigenschaften zwischen denen eines Moleküls und denen einer komplexen Festkörperstruktur anzusiedeln sind. Bei geeigneter Reaktionsführung kann es gelingen, aus dem Festkörper gezielt Bereiche herauszuschneiden oder Moleküle zu solchen Verbänden zusammenzuführen.

Wie die Synthese von Kieselsäuren fällt auch die Darstellung von Lichtwellenleitern über die Abscheidung von Oxiden der 13. bis 16. Gruppe aus ihren Chloriden bei hohen Temperaturen in diesen Bereich [3, 4]. Der Hauptbestandteil dieser Lichtwellenleiter, das  $\text{SiO}_2$ , läßt sich in seinen kristallinen Normaldruck-Phasen Quarz, Christobalit und Tridymit mit dreidimensionalen Gitterstrukturen, in denen Silicium von Sauerstoff tetraedrisch umgeben ist, beschreiben.  $\text{SiCl}_4$ , mit tetraedrischer Chlor-Umgebung des Siliciums, liegt

molekular vor. Die Bildung von  $\text{SiO}_2$  aus  $\text{SiCl}_4$  ist folglich ein weiteres Beispiel einer Reaktion vom Molekül zum Festkörper (1.1).



Bei diesen Reaktionen lassen sich Chlorsiloxane, deren Existenz seit Jahren prinzipiell bekannt ist, als Zwischenstufen isolieren.

Ein zur Sauerstoffübertragung geeignetes Medium ist molekularer Sauerstoff, der bei der Plasmalyse oder der Hochtemperaturverbrennung von  $\text{SiCl}_4$  bzw. Silicium mit Chlor zum Einsatz kommt [5 - 13]. Alternativ finden weitere Sauerstoffüberträger wie Metall- und Nichtmetalloxide Anwendung [14]. Die partielle Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  kann als ein spezieller Fall der Sauerstoffzufuhr angesehen werden. Hier sind im Gegensatz zu den obigen Verfahren niedrige Temperaturen - Raumtemperatur und darunter - hinreichend [8, 9, 15 - 17].

Bei allen Darstellungsmethoden von Chlorsiloxanen entsteht eine Vielzahl von Verbindungen, die mit wachsender Zahl der Siliciumatome eine steigende Zahl von Isomeren aufweisen. Man kennt homologe Reihen, die acyclischen, cyclischen oder polycyclischen Klassen zuzuordnen sind. Aufgrund der schwierigen Reindarstellung - es entstehen zu meist komplexe Produktgemische hydrolyseempfindlicher Substanzen - konnten bisher erst wenige Verbindungen isoliert und charakterisiert werden.

In dieser Arbeit soll die Synthese von Perchlorsiloxanen fortentwickelt und deren Charakterisierung erweitert werden. Dabei ist es wünschenswert, die Breite der Produktgemische einzugrenzen, um eine anschließende Trennung zu erleichtern. Die bevorzugte Synthesemethode ist die partielle Hydrolyse, da gegenüber den Hochtemperatur-Verfahren eine geringere Substanzbreite zu erwarten ist. Des weiteren zeichnet sie sich durch einen geringen apparativen Aufwand aus. Die Siloxan-Darstellung mit Hilfe der partiellen Hydrolyse soll hinsichtlich der eingesetzten Edukte modifiziert und genauer untersucht werden. Zur Identifizierung der entstehenden Produktgemische muß zunächst ein leistungsfähiges Analyseverfahren entwickelt bzw. modifiziert werden.

JERZEMBECK konnte einige der oben genannten Darstellungsmethoden von Perchlorsiloxanen nachvollziehen und die Produkte massenspektrometrisch untersuchen. Probleme bei der Charakterisierung durch die massenspektrometrische Untersuchung solcher Substanzgemische treten durch die insbesondere von Chlor-Isotopen hervorgerufenen verbreiterten Signalgruppen auf, die zu Überlagerungen führen [8]. Neue Aussichten für die Strukturaufklärung und die Identifizierung möglicher Reaktionswege verspricht die Chromatographie der Substanzgemische.

Durch die Anwendung der Sonochemie werden in der vorliegenden Arbeit neue Wege zu Perchlorsiloxanen gesucht. Sonochemische Methoden zur Aktivierung und Beschleunigung von Reaktionen eröffneten in den vergangenen Jahren für zahlreiche Systeme der metallorganischen Chemie interessante Möglichkeiten. Auch Silane lassen sich durch den Einsatz von Sonochemie modifizieren [18, 19]. In bezug auf Chlorsiloxane liegen bisher keine Untersuchungen des Einflusses intensiven Ultraschalls vor, so daß sich ein breites Feld möglicherweise interessanter Wege eröffnen könnte. Korrespondierend dazu werden in dieser Arbeit die methylanalogen Verbindungen untersucht. Zuvor wird die Reaktivität einiger ausgewählter Lösemittel betrachtet, weil sie unter sonochemischen Bedingungen zumeist Reaktionen eingehen und sie nicht als inert betrachtet werden können.

Darüber hinaus sollen Substitutionsreaktionen an Chlorsiloxanen durchgeführt werden. Damit könnte folgendes möglich werden: Hochmolekulare Chlorsiloxangemische können in Substanzen überführt werden, deren Isotopenmuster weniger stark überlagern und deren Dampfdrücke bei hohen Molekulargewichten genügend hoch für die massenspektrometrischen Untersuchungen oder gaschromatographischen Trennungen sind. Die Substituenten Wasserstoff, Fluor und Methyl erfüllen diese Forderungen weitgehend. Zu diesen Synthesen ist bisher allerdings nur wenig bekannt. Es ist dabei zu fordern, daß die Derivatisierungsreagenzien das Siloxangerüst weitestgehend unbeschädigt lassen.

## **2 DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CHLORSILOXANEN** **5**

---

### **2.1 Struktureller Aufbau und Eigenschaften** **5**

### **2.2 Darstellungsverfahren** **9**

2.2.1 Thermische Verfahren 9

2.2.2 Plasmachemische Methoden und Funkenentladungen 10

2.2.3 Partielle Hydrolyse von Silicium-Chlor-Verbindungen 11

2.2.4 Gezielte Synthesewege 13

## 2 Darstellung und Eigenschaften von Chlorsiloxanen

Die Verbindungsklasse der Perchlorsiloxane ist Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit. Im folgenden wird daher eine kurze Einführung in die Eigenschaften und Strukturen der Chlorsiloxane gegeben. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden bekannte Darstellungsverfahren beschrieben und diskutiert.

### 2.1 Struktureller Aufbau und Eigenschaften

Man bezeichnet Verbindungen des vierwertigen Siliciums im ternären System Si/O/Cl als Chlorsiloxane. Der kleinste Vertreter, das Phosgenanalogon  $\text{SiOCl}_2$ , ist sehr instabil und in seiner Existenz als matrixisoliertes Molekül durch SCHNÖCKEL bekannt [20]. Ansonsten ist es nicht faßbar, allerdings wird intermediäres Auftreten vermutet [21 - 23].

Formal kann man die Chlorsiloxane als Chlorderivate von Kieselsäuren betrachten, was sich unter anderem in der strukturellen Vielfalt und dem chemischen Verhalten widerspiegelt. Es handelt sich um hydrolyseempfindliche molekulare Verbindungen, die im Vergleich zu den bekannten Bromsiloxanen eine höhere Temperaturstabilität aufweisen [13, 24]. Die Reaktivität gegenüber Wasser und anderen Koordinationspartnern (Lewis-Basen) kann mit der Modellvorstellung freier 3d-Orbitale des Siliciums erklärt werden.

Chlorsiloxane besitzen die allgemeine Formel  $\text{Si}_n\text{O}_m\text{Cl}_{4n-2m}$ . Sie bilden mehrere homologe Reihen aus und lassen sich anhand charakteristischer Strukturmerkmale unterscheiden:

$m < n-1$	$\text{Si}_n\text{O}_{n-1-x}\text{Cl}_{2n+2}$	Chlorsiloxane mit Si-Si-Bindungen
$m = n-1$	$\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$	kettenförmige lineare und verzweigte Siloxane
$m = n$	$\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$	monocyclische Verbindungen, ggf. mit Siloxanseitenketten
$m \geq n+1$	$\text{Si}_n\text{O}_{n+x}\text{Cl}_{2n-2x}$	oligocyclische Systeme, wobei die Zahl der Cyclen durch $(1+x)$ gegeben ist

Grenzzusammensetzungen bilden die Systeme mit  $m = 0$  und  $m = 2n$ , also das molekulare  $\text{SiCl}_4$  und der Festkörper  $\text{SiO}_2$ . Die Siloxane können daher als Bindeglieder des einzelnen Moleküls zum Aufbau eines komplexen, dreidimensional verknüpften Festkörpers interpretiert werden, die mit zunehmender Komplexität Ausschnitte aus dem Festkörper präsentieren können. Verbindungen mit Si-Si-Kontakten sind durch Arbeiten von KORNICK aus plasmachemischen Gasentladungen [25, 26] und durch SCHUMB aus der hydrolytischen Umsetzung von Hexachlordisilan [27] bekannt.

Strukturchemisch ist die Vielfalt der Siloxane mit denen der Kohlenwasserstoffe, der Silikate, der Borsauerstoffsäuren oder auch vieler Phosphate vergleichbar. Es ist nur ein kleiner Teil der Verbindungsklasse der Chlorsiloxane befriedigend charakterisiert, was auf die große physikalische und chemische Ähnlichkeit und die Schwierigkeiten bei der Reindarstellung einzelner Verbindungen (s. Kap. 2.2) zurückzuführen ist. Tabelle 2.1 enthält eine Zusammenfassung einiger bekannter Daten. Die bekannten Röntgenstrukturen sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

**Tab. 2.1** Physikalische Größen einiger isolierter Chlorsiloxane

	mp / °C	bp / °C	Struktur #
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	-33 [16] -28 [15]	135 [16] 50 /15 Torr [15] <sup>+</sup>	$\text{C}_1$ [28] $\text{C}_2$ [29] <sup>§</sup>
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	-70 [12]	184 [16] 135 /1,5 Torr [15]	$\text{C}_s$ [30]
$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	44 [10]	53-58 (30 Torr) [10, 21]	$\text{D}_{3h}$ [10]
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	76-77 [9, 10, 15]	135 (100 mbar) [9, 10]	$\text{D}_{4h}$ [8, 10]
$\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$	*	*	$\text{C}_s$ [31]
$\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$	*	*	$\text{S}_6$ [32]

# Strukturbestimmung aus der Röntgenanalyse, wenn nicht anders vermerkt

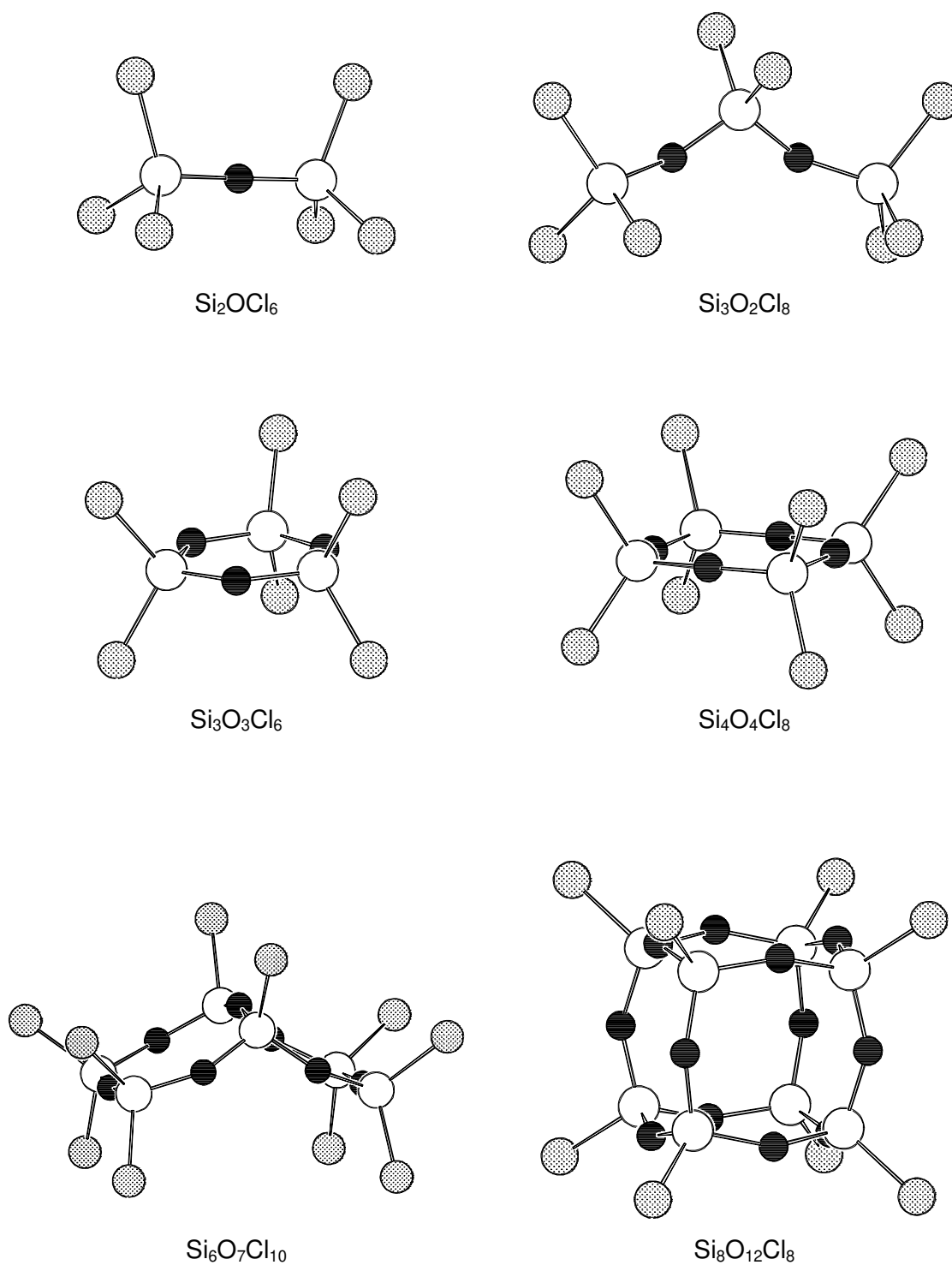
+ Dampfdruckbestimmung durch STOCK et al. (1917)

§ Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung

\* keine physikalischen Daten bekannt

Die Si-O-Si-Bindungswinkel sind in vielen Silikaten und verwandten Verbindungen bestimmt worden. Ein Grund dafür ist in der Frage nach der d-Orbital-Beteiligung schwerer Elemente und der Ausbildung von Mehrfachbindungsanteilen zu sehen. Während in Dimethylether der X-O-X-Winkel bei  $111^\circ$  liegt [33], beträgt er in der äquivalenten Silicium-Verbindung  $144^\circ$  [34]. Eine derartige Aufweitung läßt sich mit einem gestiegenen s-Charakter am Sauerstoffatom erklären und deutet auf eine d-Orbital-Beteiligung des Siliciums hin. Der resultierende Doppelbindungsanteil der Bindung manifestiert sich

auch in der kurzen Bindungslänge von etwa 160 pm, die damit deutlich unterhalb der Summe der Kovalenzradien von 176 pm liegt (korrigiert nach SHOMAKER-STEVENSON [35]). Dieses Verhalten ist auch in einer Reihe von Silikaten zu beobachten.



**Abb. 2.1** Bisher bekannte Röntgen-Strukturen von Chlorsiloxanen; schwarz: Sauerstoff, weiß: Silicium, grau: Chlor



Einige Chlorsiloxane zeichnen sich durch aufgeweitete Si-O-Si-Winkel aus. In cyclischen Systemen variieren sie von 132,6 bis 132,8° im gespannten (SiOCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [10] bis hin zu alternierend 167,5° und 151,2° im weniger gespannten (SiOCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [8, 10]. Im unverzweigten Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> konnten anhand der Kristallstrukturdaten gewinkelte Siloxanbrücken manifestiert werden ( $\angle_{\text{SiOSi}}$  151,5° [30]). Zahlreiche Untersuchungen des kleinsten Chlorsiloxans Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub> hingegen liefern zum Teil konträre Ergebnisse. AIREY et al. belegen mittels Elektronenbeugung in der Gasphase einen Winkel von (146±4)° und ermitteln eine C<sub>2</sub>-Symmetrie, die durch eine Verdrillung der SiCl<sub>3</sub>-Gruppen um 29° gegeneinander zustandekommt [29]. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub> (fest, flüssig, gasförmig, in Lösung und in Matrix) weisen dem Molekül zumeist C<sub>2v</sub>-Symmetrie zu. Neue Daten einer Röntgenstrukturanalyse durch BINNEWIES et al. bei tiefen Temperaturen liefern für Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub> Kristalldaten, in denen der Si-O-Si-Winkel nahezu linear ist und mit den ekliptisch angeordneten Chloratomen nur wenig von der D<sub>3h</sub>-Symmetrie abweicht ( $\angle_{\text{SiOSi}}$  178,7° [28]). Damit werden frühe Arbeiten von DURIG et al. belegt [36, 37].

Eine weitere, besonders interessante Gruppe - die Klasse der Silsesquioxane oder auch Spherosilikate - wird im folgenden kurz beschrieben. Sie besitzen analog zu den Metallsesquioxanen ein (XSi)/O-Verhältnis von zwei zu drei und damit die allgemeine Formel (XSiO<sub>1,5</sub>)<sub>n</sub>. Aufgrund ihrer Eigenschaften, wie z. B. komplexer räumlicher Aufbau, Fixierung von organischen Spacer-Gruppen, hohe Dampfdrücke trotz des hohen Molekulargewichtes, erhofft man sich eine Vielzahl interessanter Anwendungen. Sie entsprechen der Summenformel (RSiO<sub>1,5</sub>)<sub>n</sub> und sind für einige geradzahlige Größen von n bekannt (n = 8, ... 18 für R = H [38 - 40]). Die Strukturen sind durch geschlossene Siloxan-Käfige hoher Symmetrie charakterisiert und besitzen mit wachsender Zahl der Siliciumatome immer mehr Isomere. Vor allem sind Verbindungen mit H-, Alkyl-, Phenyl-Gruppen bekannt, aber auch Verbindungen mit hydrolyseempfindlichen Resten (R = Cl, Alkoxy) lassen sich über Umwege synthetisieren. Letztere eröffnen durch die aktiven Substituenten die Möglichkeit der Verknüpfung mehrerer Silsesquioxane und deren Funktionalisierung. Die in der Gruppe der Spherosilikate am besten untersuchten Verbindungen sind Octasilsesquioxane, die z. T. auch mit Kristallstrukturuntersuchung bekannt sind (R = H [41], CH<sub>3</sub> [42, 43], OCH<sub>3</sub> [44], Cl [32]).

JUG und WICHMANN befassen sich aus der Sichtweise der theoretischen Chemie mit dem Aufbau und der Stabilität von Chlorsiloxanen [45, 46].

## 2.2 Darstellungsverfahren

FRIEDEL und LADENBURG stellten als erste das  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , von ihnen „Siliciumoxychlorür“ genannt, auf dem Weg der Verbrennung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff über Koks dar [5]. Sie legten damit den Grundstein weiterer Verfahren, von denen einige zur technischen Anwendung gelangten (z. B. Aerosil<sup>®</sup>), so daß ein breites Interesse an solchen Chlorsiloxanen geweckt wurde. Im folgenden wird ein Überblick über einige bekannte Verfahren gegeben.

### 2.2.1 Thermische Verfahren

Die auf FRIEDEL und LADENBURG zurückgehenden thermischen Verfahren [5] gliedern sich in folgende Bereiche:

- Verbrennung von  $\text{SiCl}_4$  bei hohen Temperaturen mit  $\text{O}_2$
- Reaktion der Elemente Si,  $\text{O}_2$  und  $\text{Cl}_2$
- Pyrolysen niederer Siloxane
- Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Schwefel- und Metalloxiden

Die wohl größte präparative Bedeutung hat neben der partiellen Hydrolyse (vgl. Kap. 2.2.3) die Hochtemperatur-Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Sauerstoff [5 - 11]. Dabei wird  $\text{SiCl}_4$  verdampft und im Gemisch mit Sauerstoff durch ein auf ca. 950 °C geheiztes Quarzrohr, das mit Pythagoras-Scherben (Mullit und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gefüllt ist, geleitet. BINNEWIES et al. entwickelten eine Umlaufapparatur, die durch Rückführung des Eduktes  $\text{SiCl}_4$  die Ausbeuten an höheren Perchlorsiloxanen erhöht [8, 11, 23, 47]. Die auf diesem Wege gebildete Substanzpalette spiegelt die gesamte Breite der bekannten Chlorsiloxane wider, ausgenommen Verbindungen mit Si-Si-Bindungen. Insbesondere cyclische Chlorsiloxane werden bevorzugt auf diesem Weg gewonnen, indem die komplexen Produktgemische mühsam fraktioniert werden.

Die ablaufenden Reaktionsschritte sind mit Hinblick auf den Mechanismus sowohl aus theoretischer als auch aus experimenteller Sicht im Interesse der Forschung [23, 46, 48 - 51]. POWERS formulierte für den Temperaturbereich zwischen 1100 und 1300 °C einen radikalischen Mechanismus, nach welchem je nach Sauerstoffkonzentration verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Schritte vorherrschen. Bei hohem Sauerstoffgehalt spaltet  $\text{SiCl}_4$  Chloratome ab und reagiert anschließend mit molekularem Sauerstoff weiter

(1. Ordnung bzgl.  $\text{SiCl}_4$  bei 20fachem Überschuß an  $\text{O}_2$  [49]). Bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen wird  $\text{SiO}_2\text{Cl}_3$  aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{O}_2$  gebildet. Theoretisch-chemische Analysen des Systems sind in jüngster Zeit durch WICHMANN erfolgt [46], wonach die Reaktion über das radikalische Zwischenprodukt  $\text{OSiCl}_3$  verläuft. Bei geringerem Sauerstoffüberschuß erweist sich in der ab initio-Rechnung auch Wachstum unter Mitwirkung von  $\text{SiOCl}_2$  als energetisch günstig. Dieses ist im Rahmen von mechanistischen Untersuchungen und Wachstumsprozessen großer Chlorsiloxanstrukturen von aktuellem Interesse (s. u.).

SCHUMB und HOLLOWAY gelangen zu Perchlorsiloxanen, indem sie  $\text{Cl}_2$  und  $\text{O}_2$  über erhitztes Silicium leiten [12]. Sie vermeiden dadurch das Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen und synthetisieren so Perchlorsiloxane der Reihe  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 2, \dots, 7$ ) sowie  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ .

Ein weiteres Hochtemperatur-Verfahren stellt die pyrolytische Spaltung niederer Perchlorsiloxane wie  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  oder  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  dar, die  $\text{SiCl}_4$  und höher kondensierte Chlorsiloxane liefert [8, 25, 52]. Es entsteht ein breites Produktspektrum und ist im Rahmen des besseren Verständnis der Hochtemperatur-Oxidation von  $\text{SiCl}_4$  mit Sauerstoff Gegenstand aktueller Forschung [8, 23]. Berechnungen WICHMANNs zufolge ist die Bildung von  $\text{SiOCl}_2$  bei der Pyrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  energetisch begünstigt [46, 51]. Primäre Reaktionsprodukte konnten erst jüngst von BINNEWIES, SCHNÖCKEL und Mitarbeitern mit Hilfe der Tieftemperatur-Matrix-Technik schwingungsspektroskopisch untersucht werden. Diese Experimente belegen die intermediäre Bildung von  $\text{SiOCl}_2$  [23, 53].

SURESH und PADMA gelingt unter anderem die Darstellung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  durch einen Sauerstoff-Chlor-Austausch an  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{SO}_3$  bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [14]. Durch Verwendung von  $\text{SiBr}_4$  entstehen auf die gleiche Weise unter schonenden Bedingungen (Raumtemperatur) Bromsiloxane. Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Metalloxiden bei Temperaturen von  $250$  bis  $300\text{ }^\circ\text{C}$  im Bombenrohr wurde bereits durch RAUTER beschrieben und führt zu einem weißen Feststoff [54]. JERZEMBECK senkte in Erwartung der Bildung von Chlorsiloxanen die Temperatur auf  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , was jedoch nicht zu Perchlorsiloxanen führte [8].

### **2.2.2 Plasmachemische Methoden und Funkenentladungen**

Die Abscheidung dünner Schichten verschiedener Materialien wird häufig plasmachemisch aktiviert (vgl. Kap. 1). Durch KORNICK, JERZEMBECK und LIEKE wurden in unse-

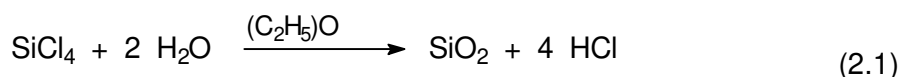
rem Arbeitskreis solche Abscheidungsvorgänge für einige Hauptgruppenhalogenide untersucht [8, 13, 25, 26, 55, 56].

In Niederdruck-Plasmen konnte die Reaktion zwischen  $\text{SiCl}_4$  und Sauerstoff zu Perchlorsiloxanen durch direkte Kopplung mit einem Massenspektrometer bestätigt werden [13, 55]. Auch die Zersetzung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  durch den Einfluß des Plasmas wurde untersucht. Hier konnte die Bildung von Siloxachlorsilanen nachgewiesen werden [25]. JERZEMBECK verwendete für präparative Zwecke eine Funkenentladung in flüssigem Perchlordisiloxan mit Silberelektroden. Sie konnte so  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  darstellen [8].

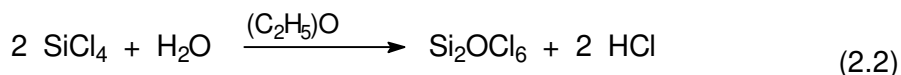
### 2.2.3 Partielle Hydrolyse von Silicium-Chlor-Verbindungen

Zum Aufbau kondensierter Si-O-Gerüste mit wenig hydrolyseempfindlichen Resten, wie z. B. Wasserstoff-, Aryl- und Alkyl-Substituenten, können Verbindungen des Typs  $\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$  ( $x = 1 - 3$ ) erschöpfend hydrolysiert werden. Einige Silsesquioxane sind auf diesem Wege dargestellt worden (s. Kap. 2.1). Sollen jedoch Substanzen mit Chlor- oder auch Alkoxy-Substituenten synthetisiert werden, muß Wasser als Unterschluß-Komponente vorgelegt werden. Diese Methode bezeichnet man als partielle Hydrolyse.

Mit der partiellen Hydrolyse von Siliciumchloriden steht neben den oben erwähnten Hochtemperatur-Reaktionen eine weitere Möglichkeit der Darstellung von Chlorsiloxanen zur Verfügung. Die Einfachheit der Vorgehensweise machte Forschergruppen früh auf die Hydrolyse aufmerksam. Eine vollständige Hydrolyse führt zu Siliciumdioxid und Hydrogenchlorid:



Wird jedoch Wasser in geringen Mengen kontrolliert zugesetzt, kann eine Vielfalt an Chlorsiloxanen entstehen, z. B.:



SCHUMB und STEVENS veröffentlichten 1947 erste Untersuchungen zur partiellen Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$ . Sie arbeiteten in etherischer Lösung und gaben definierte Mengen Wasser im Verhältnis  $\text{SiCl}_4:\text{H}_2\text{O}$  2:1 in trockenem Ether hinzu.  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  können abdestilliert und mittels Siedepunktbestimmung und Elementaranalyse identifiziert werden. Bei niedrigen Temperaturen entstehen größere Mengen höherer Siloxane, die allerdings nicht näher charakterisiert wurden [15].

Einige Variationen dieser Reaktionsführung finden sich ebenfalls bei SCHUMB [57]. Effekte werden nur bei einer Veränderung des Wasser/ $\text{SiCl}_4$ -Verhältnisses festgestellt.

Die Menge des Lösungsmittels Diethylether beeinflusst nach SCHUMB die Reaktion nicht. Die erhaltenen Mischungen wurden destillativ getrennt und die Chlor- und Siliciumgehalte bestimmt. Auf diese Weise werden Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  nachgewiesen. Andere Lösemittel wie Benzol, Toluol, Petrolether, Trichlormethan, 1-Penten scheiden aufgrund ihrer geringen Affinität zu Wasser aus. Dioxan bildet mit  $\text{SiCl}_4$  Ether-Komplexe [16, 58, 59].

Auch die Arbeitsgruppe um GOUBEAU befaßte sich mit der Darstellung von Halogensiloxanen [16]. Hydrolytisch wurde  $\text{SiCl}_4$  in Diethylether mit wassergesättigtem Ether oder Metallsalzhydraten umgesetzt, wobei man in Übereinstimmung mit den von SCHUMB et al. publizierten Ergebnissen Perchlorsiloxane erhält.

JERZEMBECK verifizierte Hydrolyseversuche mit feuchtem Ether und mit verschiedenen Salzhydraten an  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  [8]. Sie testete eine Vielzahl von Metallsalzhydraten, erzielte jedoch mit einer Mischung aus Soda und wasserfreiem Natriumcarbonat die besten Ergebnisse. Neben den Perchlorsiloxanen der Formel  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  werden keine Verbindungen mit höherem Sauerstoff-Gehalt isoliert. Bestätigt wurde dies von SCHERVAN, der über  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  zu cyclischen Verbindungen zu gelangen versuchte [60].

In der Hydrolyse nach Gleichung (2.2) vermutet man das Auftreten von Silanolen als Intermediate. Diese Spezies sind im Gegensatz zu Alkoholen recht reaktiv und sollten mit überschüssigen Silicium-Chlor-Verbindungen zu Siloxanen kondensieren. GOUBEAU und WARNCKE vermuten die Isolierung solcher Silanole ( $\text{HOSiCl}_3$ : Siedebereich 100 bis 130 °C;  $\text{HOSi}_2\text{OCl}_5$ : Siedebereich 175 bis 176 °C; Elementaranalyse). Beide Substanzen sind aber gegen  $\text{HCl}$ -Abspaltung und Polymerisation nicht beständig. In neueren Arbeiten finden sich keine Hinweise auf Chlorsiloxane.

MARSMANN et al. bezogen sich in ihren Arbeiten auf die von SCHUMB verwendeten Methoden [9, 17]. Die hydrolytische Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  liefert höherkondensierte Perchlorsiloxane - im Falle der cyclischen Verbindung den Bicyclus  $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$  - die durch Umsetzung mit Alkylnitriten zu den entsprechenden Estern alkoxyliert werden. Auf diesem Wege entstehen aus  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  Siloxan-Isomerenmischungen der Summenformel  $\text{Si}_6\text{O}_5(\text{OCH}_3)_{14}$  und  $\text{Si}_8\text{O}_7(\text{OCH}_3)_{18}$ , die mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR charakterisiert werden.

Allen Untersuchungen der Hydrolyse von Silicium-Chlor-Verbindungen zufolge werden bei dieser Reaktion Siloxane der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ , jedoch keine Cyclen und Oligocyclen gebildet. Demgegenüber sollte mit zunehmender Verdünnung im Ver-

gleich zur intermolekularen Reaktion die intramolekulare verstärkt ablaufen. Letztere entspricht der Erhöhung des O/Si-Verhältnisses. Ein der partiellen Hydrolyse von Perchlorsiloxanen verwandtes Verfahren ist die base- und säurekatalysierte Ester-spaltung in Alkoxysilicaten, die im Bereich der Sol-Gel-Verfahren von Interesse ist [61 - 63]. In Arbeiten von KLEMPERER und RAMAMURTHI werden neben acyclischen vor allem cyclische Reaktionsprodukte aus Tetramethylorthosilicat erhalten (GC-FID und GC-MS, gestützt durch NMR-Spektroskopie) [64, 65].

### **2.2.4 Gezielte Synthesewege**

Die bisher beschriebenen Verfahren führen meist zur Bildung eines breiten Produktspektrums. Mit der großen Produktvielfalt ist eine geringe Ausbeute für einzelne Verbindungen verbunden, dieses macht es notwendig, gezielte Synthesen zur Darstellung des gewünschten Siloxans zu entwickeln.

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Chlorsiloxane sind die Möglichkeiten der Reaktionsführung z. B. in bezug auf die Wahl des Lösemittels stark eingeschränkt. Am besten eignen sich für Chlorsiloxane aprotische unpolare Lösemittel wie niedere Alkane (vgl. Kap. 4). Lösemittel wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Dioxan und Acetonitril sind nur bedingt geeignet und müssen für jedes Experiment sorgfältig ausgewählt werden.

Eine von MÜLLER et al. und DAY et al. beschriebene Photochlorierung von wasserstoff-substituierten Siloxanen führt in Tetrachlorkohlenstoff zu dem bereits oben erwähnten Silsesquioxan  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  [44, 66]. Diese Reaktion gelingt in hoher Ausbeute; das darzustellende Edukt an sich ist allerdings nicht einfach herzustellen.

Gemischte Chlor-Ethoxy-Methylsilane bilden mit Methyl-Chlorsilanen nach Zugabe von Wasser oder  $\text{FeCl}_3$  Siloxanbrücken. Das Kondensieren verschiedener Eduktsiloxane gelingt jedoch nach JERZEMBECK nicht [8].

<b>3 SONOCHEMIE</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Grundlagen</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Sonochemie in nicht-wäßrigen Medien</b>	<b>17</b>
<b>3.3 Silicium-Chemie mit Hilfe von Ultraschall</b>	<b>18</b>
<b>3.4 Apparative Möglichkeiten und verwendeter Aufbau</b>	<b>18</b>

## 3 Sonochemie

Erste Untersuchungen zur Sonochemie wurden 1927 von RICHARDS und LOOMIS durchgeführt. Sie entdeckten sowohl die Beschleunigung bestimmter Reaktionen durch Ultraschall als auch Redoxprozesse in wäßrigen Medien. Ersteres ist auch heute ein wesentlicher Teil der Sonochemie: Reaktionen können unter mildereren Bedingungen als sonst üblich, häufig auch mit verbessertem Produkt/Nebenprodukt-Verhältnis und hohen Ausbeuten durchgeführt werden. Übersichtsartikel finden sich bei SUSLICK und HENGLEIN, weiterführende Literatur bei SUSLICK, MASON, PRICE und LEY [67 - 72].

### 3.1 Grundlagen

In der Sonochemie unterscheidet man drei grundlegende Richtungen: die Sonolumineszenz, die Sonochemie in homogenen und in heterogenen Systemen. Die Sonolumineszenz ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und wird zumeist auf Reaktionen angeregter Teilchen miteinander zurückgeführt. Sie soll hier nicht weiter beschrieben werden (s. jedoch z. B. [67, 73]). Im folgenden wird kurz auf einige Aspekte heterogener und homogener sonochemischer Systeme eingegangen.

Sonochemische Reaktionen werden in Schallfeldern mit einem Frequenzbereich von 15 bis  $10 \cdot 10^3$  kHz durchgeführt. Um in Reaktionen direkt einzugreifen, wie es z. B. mit Hilfe der Laser-induzierten Chemie möglich ist, ist die Wellenlänge des anregenden Schallfeldes mit ca. 10 bis 0,01 cm zu groß. Die beobachtbaren Phänomene werden zumeist dem Geschehen im sogenannten „hot spot“ zugeschrieben, der seinen Namen aufgrund der im Inneren vorherrschenden hohen Temperaturen bekommen hat.

Die hohen Temperaturen innerhalb kleiner Gasbläschen in Lösungen werden durch das angelegte Schallfeld bewirkt. Periodisch werden initiale, bereits vorhandene Blasen (sogenannte Nuclei) komprimiert und expandiert, wodurch sich zum einen eine stabile und zum anderen eine instabile Kavitation ausbilden kann. Die stabile Kavitation bezeichnet



den Gleichgewichtszustand zwischen den einströmenden Gas- und Lösemittelpartikeln in die Gasblase während der expandierenden Phase und dem Ausströmen derselben in der Phase der Komprimierung. Solche Blasen besitzen hohe Lebensdauern innerhalb eines Schallfeldes, ihr Auftreten ist von der Blasengröße abhängig. Als instabile Kavitation bezeichnet man das Blasenwachstum innerhalb einiger durchlaufener Cyclen des Schallfeldes bis zu einer kritischen Größe. Die Menge des einströmenden Gases (bzw. der Lösemittelmoleküle) in der Expansionsphase ist größer als die während der Kompressionsphase in die benachbarte Lösung diffundierende (bzw. kondensierende). Die anwachsende Blase ist abhängig vom angelegten Schallfeld ab einer bestimmten kritischen Größe (für 20 kHz etwa 170  $\mu\text{m}$ ) nicht mehr stabil, weitet sich jäh auf und implodiert in dessen Folge adiabatisch unter dem Druck des umgebenden Lösemittels. Die Folge ist ein sehr großer Temperatursprung innerhalb kürzester Zeit. Die Temperaturen innerhalb der Gasbläschen wurden zu etwa 5000 K berechnet, innerhalb der direkt umgebenden Schicht auf 1900 K. Die Drücke werden zu ca. 1000 atm berechnet [69].

Sonochemischen Reaktionen legt man zumeist radikalische Mechanismen zugrunde. Aufgrund der hohen Temperatur innerhalb des „hot spots“ nimmt man einen homolytischen Bindungsbruch an, in dessen Folge gemäß der von RICE formulierten Radikalkettenmechanismen Ketten- und Abfangreaktionen stattfinden. Auch Carbene sind durch HENGLEIN und FISCHER als Zwischenstufen bei der Sonolyse von Chloroform postuliert worden [74]. Ein in der Literatur häufig gefundener Vergleich ist das Produktspektrum sonochemischer mit demjenigen durch  $\gamma$ -Strahlen initiiertener Reaktionen. Auch bei dieser Anregungsmethode werden radikalische Mechanismen zugrunde gelegt [75, 76].

Die Sonochemie heterogener Systeme berücksichtigt neben den oben für homogene Systeme beschriebenen Phänomenen wie der Ausbildung von „hot spots“ weitere, so z. B. das Verhalten von Festkörpern in der Energie eines Schallfeldes und den Kavitationsphänomene in der Nähe von festen Oberflächen. Ein gut untersuchtes Gebiet ist die Veränderung von Oberflächen unter dem Einfluß eines Schallfeldes. Beobachtet werden Oberflächenveränderungen wie Oberflächenvergrößerung und Ausbildung größerer Agglomerate aufgrund von Schmelzvorgängen, die durch lokal hohe Temperaturen initiiert werden [67]. Viele Anwendungen der Sonochemie beziehen sich auf solche Oberflächen aktivierenden Vorgänge und sind z. T. aus der metallorganischen Chemie nicht mehr wegzudenken [70, 77, 78].

## 3.2 Sonochemie in nicht-wäßrigen Medien

Die Sonochemie in wäßrigen Medien liefert in der Regel oxidierte Produkte, deren Bildung als Folge der homolytischen Bindungsspaltung von Wasser zu Wasserstoffatomen und Hydroxylradikalen interpretiert werden kann. In inerteren organischen Medien sind andere Reaktionswege zu erwarten.

Die Sonochemie beruht, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, auf der Ausbildung von „hot spots“. Naturgemäß beeinflusst die Bildung der reaktiven Zentren auch die Reaktivität der beschallten Systeme. Wichtigster Punkt sonochemischer Prozesse sind also die hohen Temperaturen, welche aus dem adiabatischen Kollaps resultieren. Folgende Parameter nehmen Einfluß auf die Intensität des adiabatischen Kollaps [69, 79, 80]:

- Art des Lösemittels      Mit sinkendem Dampfdruck des Lösemittels steigt die erreichbare Temperatur im „hot spot“.
- Umgebungstemperatur    Sie beeinflusst den Dampfdruck eines Lösemittels, d. h. je niedriger die Umgebungstemperatur desto höher ist die erreichbare Temperatur.
- Außendruck                Je höher der Außendruck desto höher ist die erreichbare Temperatur.
- Umgebungsgas             Eine abnehmende Wärmeleitfähigkeit bewirkt langsamere Abgabe der freiwerdenden Wärme an die Umgebung und damit hohe Spitzentemperaturen (z. B. schwere Edelgase).

Hohe  $\gamma$ -Werte des Gases erzeugen hohe Kollapstemperaturen (z. B. He, Ar;  $\gamma$  = Verhältnis der spezifischen Wärmen  $c_p/c_v$ ).

Neben den hier betrachteten Parametern muß berücksichtigt werden, daß nur wenige Substanzen unter dem Einfluß eines hochintensiven Ultraschallfeldes sich als wirklich inert erweisen. Bevorzugt sollten Edelgase als Schutzgase eingesetzt werden. Zudem geht eine Vielzahl der üblichen Lösemittel unter sonochemischen Bedingungen Reaktionen ein [69]. Selbst die unreaktiven Alkane liefern Pyrolyse-analoge Produktspektren [81, 82].

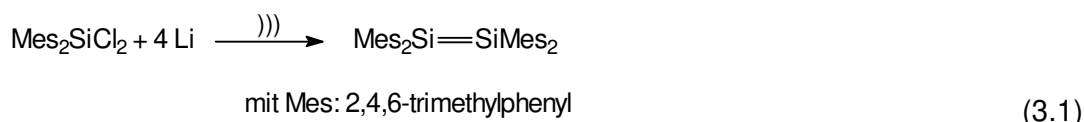
SUSLICK et al. haben eine Vielzahl homogener und heterogener sonochemischer Systeme mit Metallcarbonylen untersucht und dabei neben grundlegenden Zusammenhängen wie den oben erwähnten Parametern zahlreiche Reaktionswege herausgearbeitet. Das wohl bekannteste Beispiel ist die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl zu Trieisendodecacarbonyl und Kohlenstoffmonoxid, andere Bereiche sind die Ligandenaustausch-

Reaktionen sowohl durch Halogene als auch durch Donoren wie Triphenylphosphan, Isomerisierung von Alkenen mit Hilfe von Metallcarbonylen und die Darstellung von Metallcarbonylchloriden und Metallcarbonylanionen [83 - 86].

### 3.3 Silicium-Chemie mit Hilfe von Ultraschall

Siliciumhaltige Verbindungen sind unter dem Aspekt der reduktiven Knüpfung von Si-Si-Bindungen mit sonochemischer Aktivierung untersucht worden. Sowohl niedermolekulare Einheiten als auch die Polymerisation von Silanen sind Gegenstand des Interesses.

BOUDJOUK und Mitarbeiter bearbeiteten als erste die reduktive Kopplung von Si-Si-Kontakten mit dieser Art der Aktivierung ([19] (Review) und [87]). Mit Hilfe von Ultraschall verbessern sie die Ausbeute und die Reinheit der Reduktionsreaktion von Trialkylchlorosilanen zu Hexaalkyldisilanen mit Lithium. Ausgangsverbindungen vom Typ  $R_2SiX_2$  liefern cyclische Produkte, bei anspruchsvollen großen Substituenten können sie Einschubreaktionen durch intermediär gebildete Silene zeigen. Schließlich gelang BOUDJOUK die Synthese von Tetramesityldisilen, der ersten durch WEST (1981) bekannten Verbindung mit stabiler Si-Si-Doppelbindung, in einem Schritt:



Der Einfluß von Ultraschall auf die Polymerisation ist durch KRUUS bekannt geworden [88, 89]. Die Polymerisation von Dihalogensilanen  $RR'SiCl_2$  nach WURTZ mit Natrium bearbeiten PRICE und Mitarbeiter (R: Methyl, R': Phenyl) [18, 90, 91]. Sie erreichen durch den Einsatz der Sonochemie eine gewisse Strukturkontrolle bezüglich der Größe der Polymere in Folge der Abhängigkeit von der Intensität des Schalls und damit ein weniger breites Produktspektrum als sonst bei Polymerisationen üblich. Ein Überblick findet sich auch bei MATYJASZEWSKI et al. [92].

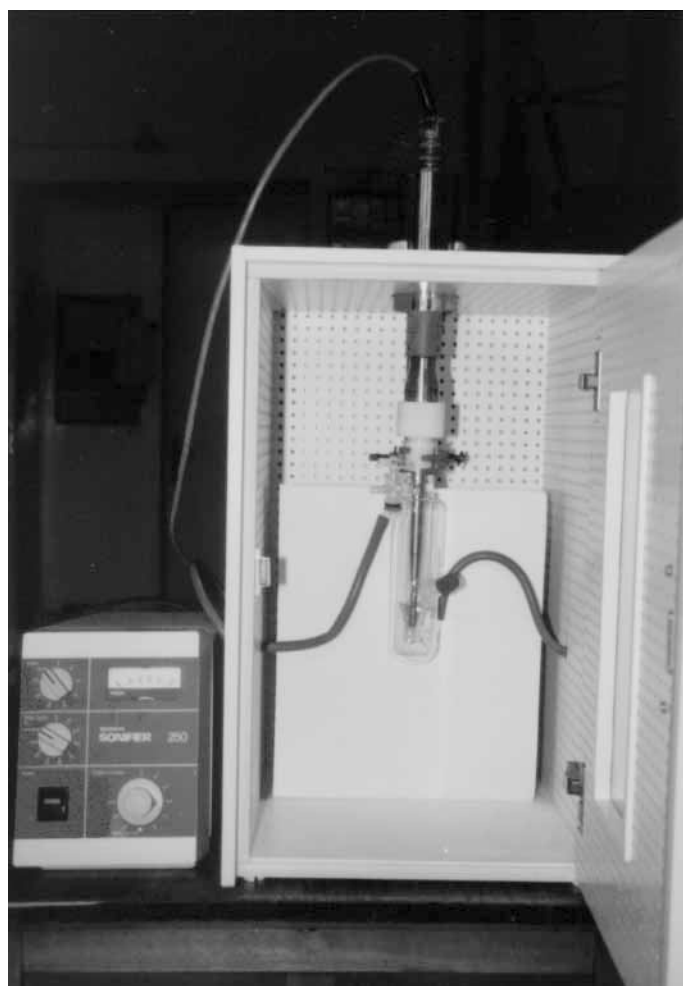
### 3.4 Apparative Möglichkeiten und verwendeter Aufbau

Die Applikation des Ultraschalls kann durch verschiedene Generatoren erfolgen, die sich vornehmlich in der durch sie übertragenen Intensität des Schalls unterscheiden, z. B. [69, 71]. Im einfachsten Fall kann ein handelsübliches Ultraschallbad verwendet werden, welches in der Regel Reinigungszwecken dient. Die hier übertragenen Energien sind

jedoch gering und auch von einer Vielzahl geometrischer Faktoren abhängig (Füllstand, Position, Tauchtiefe etc.).

Die zweite Möglichkeit, die in der vorliegenden Arbeit Einsatz findet, besteht in der Verwendung eines Immersions-Hornes. Die über einen Generator erzeugte hochfrequente Wechselspannung wird über einen Transformator (Schwingquarz) auf einen Stab aus einer Ti/Zr-Legierung übertragen, der direkt in die Lösung eintaucht. Die Schwächung des Schalls durch absorbierende Medien entfällt, dieses erlaubt Intensitäten von einigen  $100 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (bzgl. der Hornfläche). Die Frequenz ist in der Regel durch den Hersteller vorgegeben. Außerdem gestattet die Steuerung durch den Generator einen gepulsten Betrieb [73, 93]. Durch einen Teflon-Adapter mit Normschliff ist eine Reaktionsführung unter Inertgasbedingungen möglich. Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau.

**Abb. 3.1** Reaktionsgefäß und Ultraschallgeber (Immersionshorn) in einer Schall-isolierenden Box mit Generator



Gearbeitet wird mit einem Gerät der Firma Branson, Model Sonifier 250, mit einer Frequenz von 20 kHz. Es ist mit einem Wahlschalter für die eingesetzte Leistung ausgestattet. Neben dem kontinuierlich beschallendem Betrieb ist das gepulste Beschallen einer Probe im Bereich von 10 bis 90 % einer Sekunde möglich. Dadurch wird der Wärmeübergang von der Probe auf das Kühlmedium verbessert. Als Reaktionsgefäß wird ein Glasfinger mit einem Durchmesser von 32 mm genutzt (28 mm i.d.), der im unteren Bereich auf 18 mm verjüngt ist (14 mm i.d.). Er ist mit einem Gaseinlaß und einem Probenahmestutzen mit Schraubkappe und Septum versehen (Abb. 3.2). Über einen Kühlmantel erfolgt die Temperierung des Gefäßes.

**Abb. 3.2** *Ultraschallgeber und Reaktionsgefäß mit umgebendem Kühlmantel und Probenahmestutzen*



Nachteilig an dieser Konstruktion ist der Eintrag von Titan und Zirkonium in die Lösung im Fall der Verwendung aggressiver Medien und aufgrund des Abriebes durch den Schall.

Die Cup-Horn-Konfiguration verbindet einige Vorteile wie relativ hohe Intensitäten, geringe Kontaminationsgefahr und eine gute Möglichkeit der Temperierung. Auf ein Ultraschall-Horn aufgesetzt befindet sich ein Kühlmantel und oberhalb des Hornes ein festpositioniertes Reaktionsgefäß. So werden große absorbierende Strecken vermieden und geometrische Faktoren normiert (vgl. Ultraschall-Bad).

<b>4 DIE ANALYTIK DER SILOXANE</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Analytische Möglichkeiten zur Bestimmung von Chlorsiloxanen</b>	<b>23</b>
4.1.1 GC-ECD	25
4.1.2 GC-MS	27
<b>4.2 Massenspektrometrie an Perchlorsiloxanen</b>	<b>30</b>
<b>4.3 Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>35</b>

## **4 Die Analytik der Siloxane**

Für die durchgeführten Arbeiten ist eine analytische Methode notwendig, die neben einer Information über die Summenformel Aussagen über die Zahl der Isomere oder der möglichen Struktur-Parameter erlaubt. Im folgenden werden Wege der Analyse vorgestellt und diskutiert, die hydrolyseempfindlichen Chlorsiloxane mit diesen Anforderungen zu untersuchen. Die Analytik der anderen untersuchten Substanzgemische kann analog erfolgen. Weiterhin wird in diesem Kapitel auf die Massenspektrometrie hochmolekularer Chlorsiloxane eingegangen.

### **4.1 Analytische Möglichkeiten zur Bestimmung von Chlorsiloxanen**

Die Mehrzahl der in der Literatur zitierten Untersuchungen zu Chlorsiloxanen basiert auf analytischen Methoden wie der Elementaranalyse, der Kernresonanz- und der Schwingungsspektroskopie. Die analytische Untersuchung mit Hilfe dieser Methoden erfordert reine Substanzen oder läßt nur begrenzte Aussagemöglichkeiten beim Vorliegen von Stoffgemischen zu. Selbst nach fraktionierender Destillation und Kristallisation erhält man wegen der chemischen und physikalischen Ähnlichkeit jedoch nur bedingt saubere Chlorsiloxan-Fractionen. Dieses ist auch der Grund dafür, daß bisher sehr wenige Strukturen mittels Röntgenstrukturanalyse oder Elektronenbeugung charakterisiert werden konnten (vgl. Kap. 2).

Gelingt es, die hydrolyseempfindlichen Verbindungen zu chromatographieren und anschließend mit einem geeigneten Detektor zu analysieren, so können detailliertere Aussagen über das Reaktionsverhalten der Chlorsiloxane getroffen werden. Da die Substanzen selbst bis zu einem hohen Molekulargewicht von etwa 1500 u genügend hohe Dampfdrücke besitzen, stellt die Kapillarsäulen-Gaschromatographie ein geeignetes

Verfahren zur Probenseparierung dar. Erste Versuche zur Gaschromatographie von Perchlorsiloxanen wurden von JERZEMBECK vorgenommen [8].

Geeignete Detektoren müssen einige der folgenden Eigenschaften auf sich vereinigen. Sie sollten

- eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Cl, O oder Si aufweisen,
- eine eindeutige Zuordnung der eluierten Substanzen zulassen,
- einen hinreichenden Linearitätsbereich für die Analyten besitzen
- und einfach zu bedienen und zu pflegen sein.

Die üblichen Detektoren wie FID (Flammenionisations-Detektor), WLD (Wärmeleitfähigkeits-Detektor) oder ECD (Elektroneneinfang-Detektor) generieren ein unspezifisches bzw. bedingt spezifisches Signal, welches einen Intensität/Zeitverlauf als Analysenergebnis liefert. Die erstgenannten Detektoren, der FID und der WLD, erfüllen die oben aufgestellten Forderungen nicht befriedigend. Der WLD arbeitet nach dem Wärmeleitfähigkeitsprinzip und sollte daher auf Siloxane ansprechen, er besitzt jedoch eine geringe Empfindlichkeit und eine hohe Störanfälligkeit [94]. Der FID liefert nach eigenen Untersuchungen keine reproduzierbaren Ergebnisse für die Analytik von Perchlorsiloxanen und ist somit ungeeignet. In dieser Arbeit wurde mit dem GC-ECD gearbeitet, die Ergebnisse sind daher kurz in Abschnitt 4.1.1 beschrieben.

Neben der Information, daß z. B. ein Siloxan in der Lösung vorhanden ist, ist für die angestrebten Untersuchungen eine Aussage über die Art der nachgewiesenen Verbindung wünschenswert. Eine derartige Information liefern die oben erwähnten Detektoren nicht. Zusätzliche Informationen über die eluierten Substanzen sind jedoch über Kopplungstechniken wie die GC-MS oder die GC-IR möglich.

Die Infrarotspektren von Siloxanen sind bereits seit einiger Zeit zumindest für die einfachen Vertreter der Klasse bekannt. Problematisch ist jedoch, daß die erhaltenen Spektren aufgrund der sich gleichenden Strukturelemente einander sehr ähnlich sind. Die Spektren heben sich durch folgende Frequenzbereiche hervor:

- einen stark absorbierenden Bereich um  $1000\text{ cm}^{-1}$ , dieser ist Si-O-Streckschwingungen zuzuordnen,
- einem mittelstark absorbierenden Bereich um 600 bis  $700\text{ cm}^{-1}$ , hier liegen die Si-Cl-Streckschwingungen.

Außerdem sind entsprechend Deformationsschwingungen geringerer Intensität und geringerer Wellenzahl zu erwarten. Die Methode eignet sich erstens aus diesen Gründen nicht für die Analytik von Perchlorsiloxanen. Zweitens ist das Prinzip der GC-IR sehr

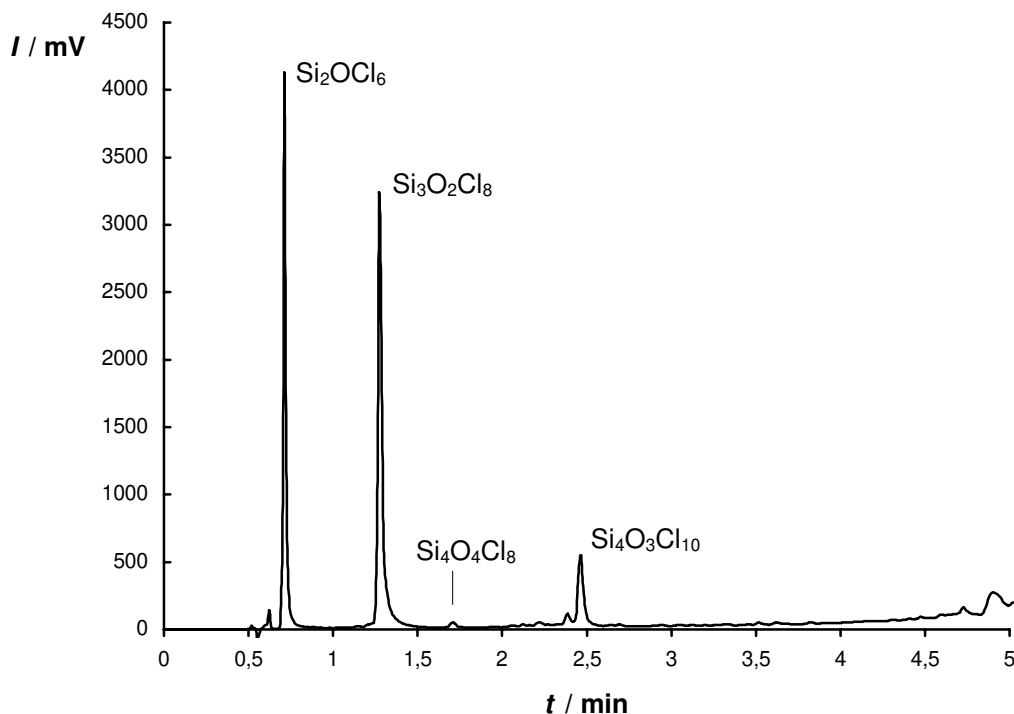


stör anfällig, da kleinste Quellen eindringenden Lichts in den Detektorraum die Analytik stark beeinflussen. Weiterhin sind aufgrund der geringen Empfindlichkeit große Schichtdicken für die Absorptionsmessungen notwendig [94, 95].

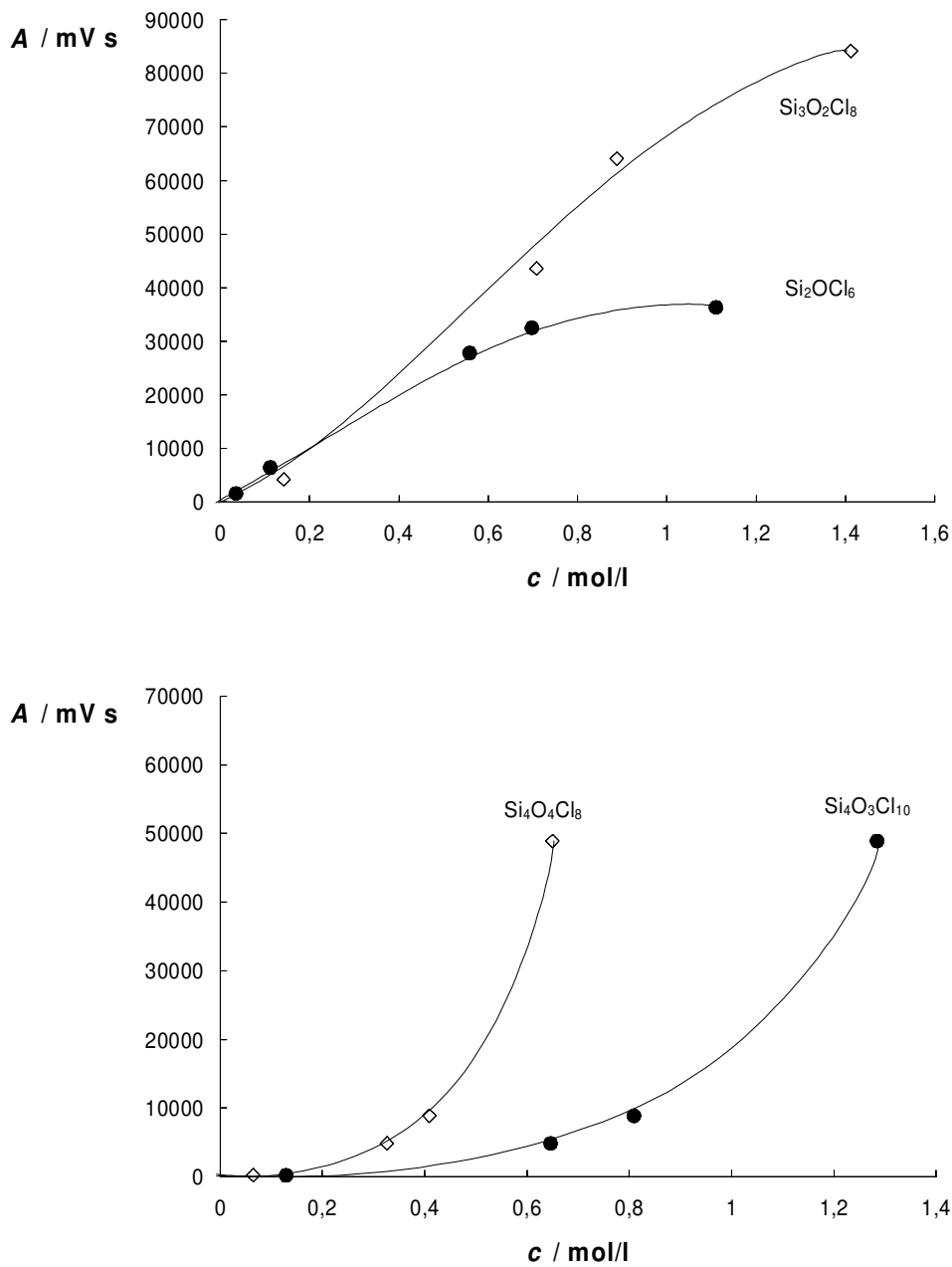
Für die GC-MS-Kopplung kann man eine hohe Aussagekraft erwarten, da Informationen sowohl bezüglich der Retentionszeit als auch über die Molmasse erhältlich sind. Diese Methode wird in Kapitel 4.1.2 vorgestellt.

### 4.1.1 GC-ECD

Der Elektroneneinfang-Detektor („Electron capture detector“) ist ein auf elektronenaffine Substanzen ansprechender Detektor. Dieser arbeitet nach dem folgenden Prinzip: Das Carriergas wird kontinuierlich durch den  $\beta$ -Strahler  $^{63}\text{Ni}$  ionisiert und erzeugt so einen Grundstrom, der als Leerwert registriert wird. Wird mit dem Trägergas eine elektronenaffine Substanz eluiert, so kommt es zum Elektroneneinfang durch den Analyten und somit zu einer Absenkung des Grundstroms. Neben den oben genannten Reaktionen treten Störreaktionen auf, die jedoch in das Fließgleichgewicht des Grundstroms eingehen. Die Kalibrierfunktion des Detektors hängt von den Betriebsbedingungen, dem Charakter des Analyten und der Detektorgeometrie ab und ist daher nicht immer linear.



**Abb. 4.1** Chromatogramm von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  in *n*-Hexan (GC-ECD)



**Abb. 4.2** Kalibrierfunktion des ECD für niedermolekulare Chlorsiloxane; oben:  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ , unten:  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$

Die Abbildung 4.1 zeigt ein typisches GC-ECD-Chromatogramm eines Vierstoffgemisches. Die Kalibrierungen werden mit definierten Standardlösungen von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  in n-Hexan durchgeführt. Diese Lösungen sind beim Verwenden gut getrockneter Lösemittel auch beim Stehen über einige Stunden hydrolysestabil (n-Hexan über Na/K-Legierung stets frisch destilliert). Die Analysebedingungen

können im Anhang nachgelesen werden (Anhang B, V 0). Die Fehler für die Messung einer Probe liegen für die vier Siloxane bei etwa 8 %.<sup>1)</sup>

Die Injektortemperatur und -geometrie haben einen wesentlichen Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Messungen. Bei zu niedriger Temperatur ist die Verdampfung der Chlorsiloxane nicht gut, sie werden verbreitert von der GC-Säule eluiert. Eine gute Reproduzierbarkeit konnte mit vollständig silylierten Glas-Linern im Injektorblock erzielt werden.

Zur Vergrößerung der Oberfläche sind diese mit silylierter Glaswolle gefüllt und ermöglichen so einen guten Wärmeübergang beim Injizieren der Probe. Der Detektor zeigte nach längerem Stehen während der ersten Messungen stetig ansteigende Intensitätswerte, stabilisierte sich jedoch nach ca. drei Messungen. Die Kalibrierung des ECD zeigt für Perchlorsiloxane einen geringen Linearitätsbereich (Abb. 4.2). Sie mußte während der Messungen immer wieder kontrolliert werden.

### 4.1.2 GC-MS

Die Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion hat in den vergangenen Jahren große Fortschritte erzielt. Sie hebt sich von anderen Detektorsystemen durch die zusätzliche Information des Massenspektrums einer jeden eluierten Substanz gegenüber anderen Detektoren hervor. Nachteilig ist der im Vergleich zu anderen Detektorsystemen große Kosten- und Pflegeaufwand, der die Einsatzmöglichkeiten schmälert.

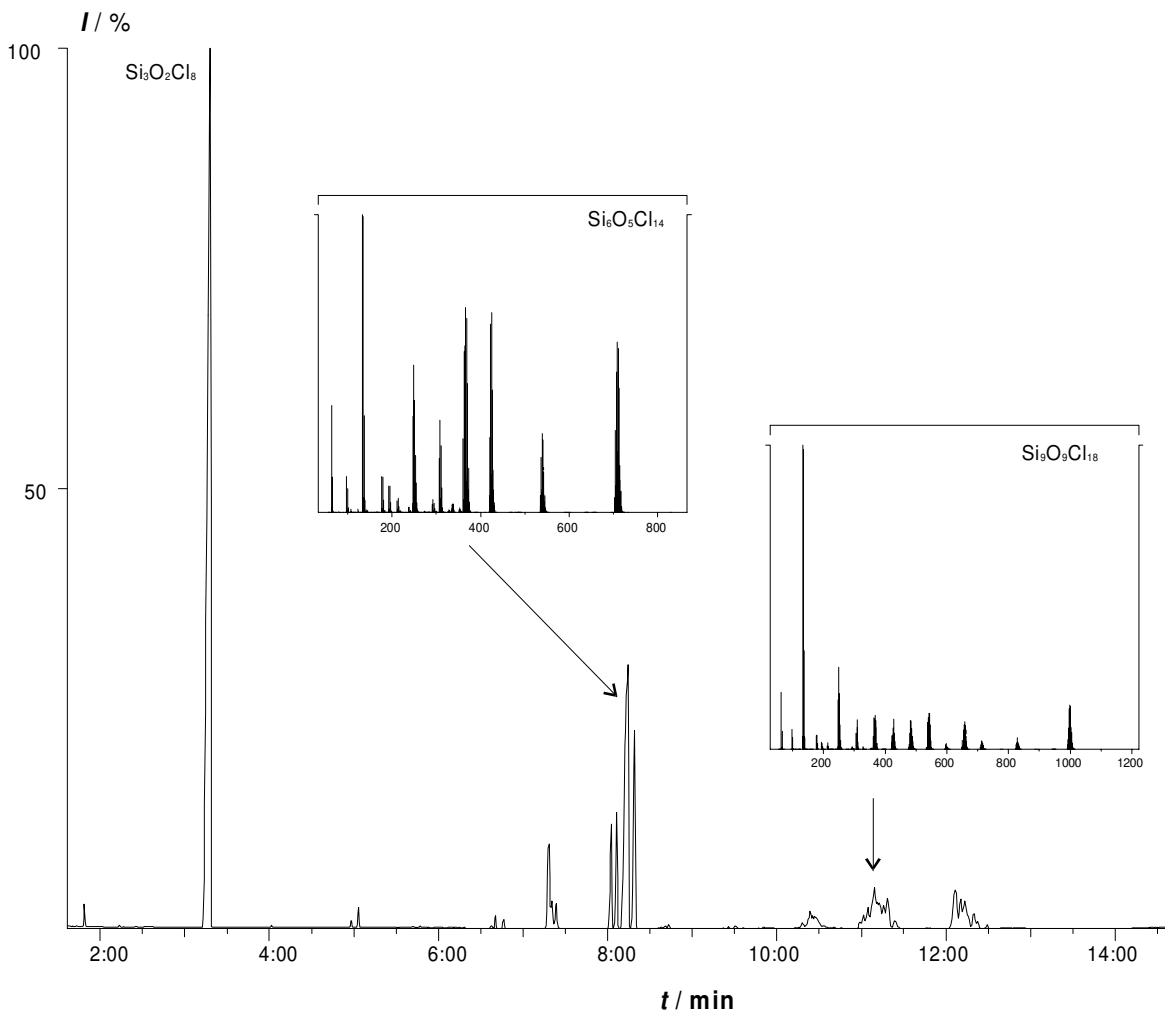
Die GC-MS-Analyse von Perchlorsiloxanen gelingt mit den in Kapitel 4.1.1 erläuterten Modifikationen (vgl. auch Anhang B). Die Proben enthalten ca.  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Si}_2\text{OCl}_6$  (oder bei Testmessungen 20 bis 40  $\mu\text{L}$  Siloxan je 2 mL n-Hexan). Die Peakflächen einer Probe von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  streuen mit 7 % relativer Standardabweichung und liegen damit im oberen Bereich der typischen Schwankungen in der Gaschromatographie. Dieses ist auf die Hydrolyseempfindlichkeit der Proben zurückzuführen, da sich viele Randbedingungen wie z. B. auch das sorgfältige Säubern und Spülen der benutzten Mikroliterspritzen auswirkten.

Mit einer Abschätzung kann man verdeutlichen, wie essentiell wasserfreies Arbeiten bei der Chromatographie der Chlorsiloxane ist. Werden 40  $\mu\text{L}$  Siloxan in 2 mL Lösemittel verdünnt, so entspricht dieses einer Siloxan-Konzentration von  $0,04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (ange-

---

<sup>1)</sup>  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ : 7,4 %,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ : 6,9 %,  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ : 10,5 %,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ : 8,0 %; Stichprobenumfang: fünf

nommene Dichte  $\rho = 2 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Bei einer angenommenen Zusammensetzung  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  entspricht dies  $0,025 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Chlor. Bei einem Einspritzvolumen von  $1 \mu\text{L}$  mit einem Splitverhältnis von 1:30 wandern insgesamt ca.  $2\cdot 10^{-11} \text{ mol}$  Chlor über die GC-Säule. Um dieses an Silicium gebundene Chlor vollständig zu hydrolysieren, werden äquimolare Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  benötigt (entsprechend  $4\cdot 10^{-10} \text{ g H}_2\text{O}$ ). Weitgehender Wasserausschluß ist also zwingend erforderlich. Da damit zu rechnen ist, daß schon die Hydrolyse eines einzelnen Chloratoms zu Folgereaktionen führen kann, liegt die tolerierbare Wassermenge bei weniger als  $10^{-11} \text{ g}$ .



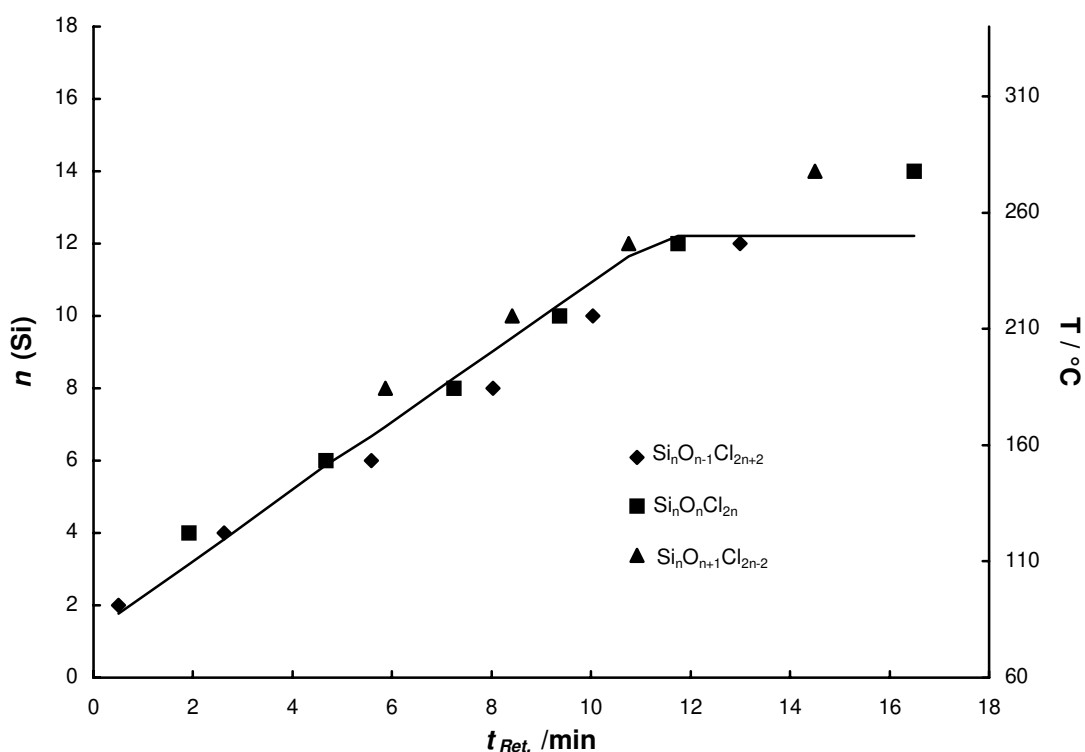
**Abb. 4.3** Chromatogramm eines Perchlorsiloxanmischtes am GC-MS (Hydrolyse von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ , vgl. Kap. 7.2.2, Versuch iv)

In dieser Arbeit wurde die Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion zum Bestimmen von Siloxan-Proben zu qualitativen Zwecken genutzt, außerdem wurden gebildete Produkte auf verbleibende Teile Edukt bezogen (vgl. Kap. 7). Abbildung 4.3

zeigt ein typisches Chromatogramm einer Mischung von Perchlorsiloxanen sowie zwei Beispiel-Massenspektren (siehe auch Abb. 7.8.3).

In der Mischung enthalten sind Siloxane der Reihen  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 3, 6, 9$ ),  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  ( $n = 6, 9$ ) und  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  ( $n = 6, 9$ ). Zur Analytik der teilweise recht hochsiedenden Siloxane wird der Säulenofen mit einem linearen Temperaturprogramm geheizt. Mit dieser Methode können je nach Beschaffenheit der Trennsäule Chlorsiloxane mit bis zu 14 Siliciumatomen nachgewiesen werden (vgl. Anhang B, V 1).

Eine Auftragung der gemessenen Retentionszeiten gegen die Zahl der Siliciumatome bestätigt das von KOVATS für eine homologe Reihe von Alkanen gefundene lineare Verhalten (Abb. 4.4). Abweichungen vom linearen Verlauf sind auf das Temperaturprogramm zurückzuführen, es ist in der Graphik als durchgezogene Linie verzeichnet.



**Abb. 4.4** Retentionszeiten von Perchlorsiloxanen für ein lineares Temperatur-Profil; chromatographische Parameter sind im Anhang B nachzulesen (V 1)

Die linearen Regressionen für die Verbindungen einer Siloxanklasse ergeben über die für Isomere gemittelte Retentionszeit gute Korrelationskoeffizienten mit nahezu gleichen Steigungen.

Betrachtet man eine Gruppe von Isomeren, so wird z. B. bei der Chromatographie von  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  deutlich, daß der Dampfdruck bei der höher verzweigten Substanz höher ist als

bei der linearen Komponente. Dieses steht im Einklang mit dem Verhalten der Siedepunkte von Alkanen.

## 4.2 Massenspektrometrie an Perchlorsiloxanen

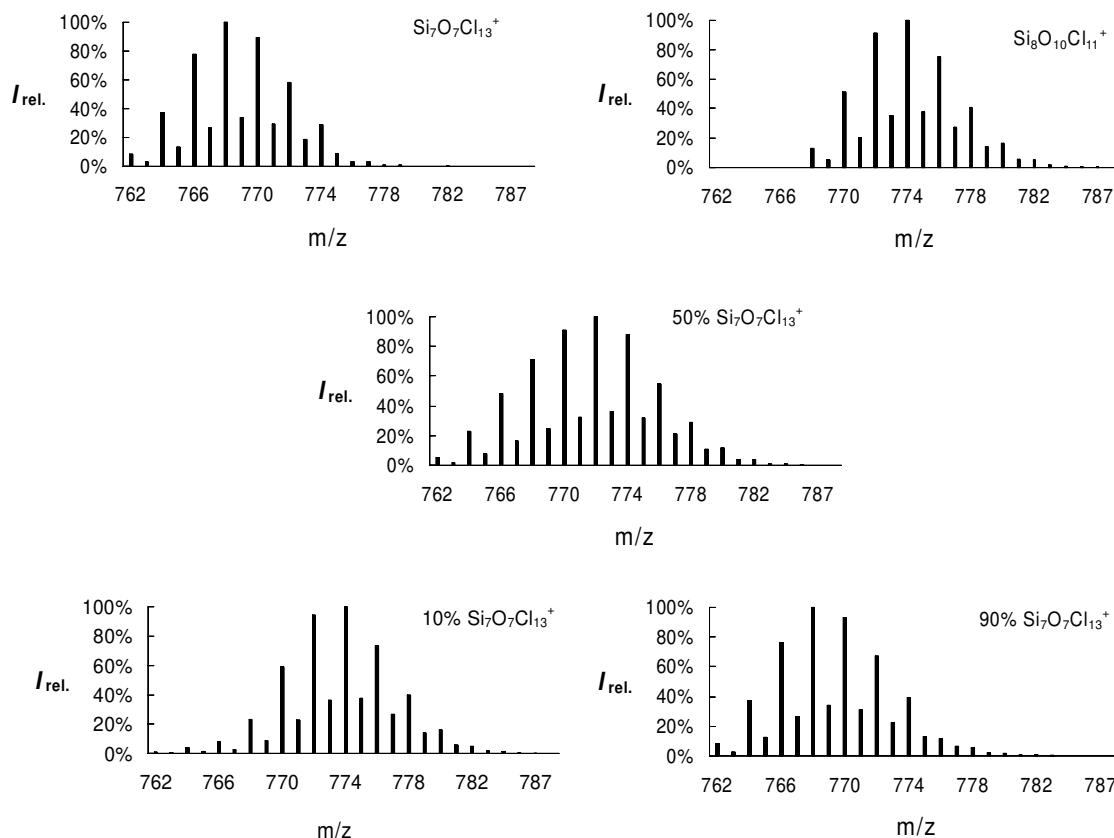
Massenspektren reiner Verbindungen lassen häufig gut auf das Molekulargewicht und die Summenformel schließen. Unter den Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation beobachtet man bei anorganischen Chlor-Verbindungen in der Regel nicht den ( $M^+$ )-Peak sondern den um die Masse eines Chloratoms verminderten ( $M^+-Cl$ )-Peak. Des Weiteren fragmentieren die Moleküle zu stabilisierten (Radikal-)Kationen und neutralen Abgangsgruppen.

Charakteristisch für das Auftreten stark chlorhaltiger Spezies in Massenspektren sind außerdem breite Peakgruppen mit alternierend intensiven und weniger-intensiven  $m/z$ -Signalen. Es handelt sich hier um Isotopenpeaks verursacht durch  $^{35}Cl$  und  $^{37}Cl$ . Bedingt durch die Summenformeln stabilisierter Siloxan-Bruchstücke und die in ihrer Masse nahe beieinanderliegenden Elemente<sup>2)</sup> Silicium und Chlor (bzw. zwei Sauerstoffatome) überlagern die möglichen  $m/z$ -Signale verschiedener Bruchstücke mitunter zu komplexen Peakgruppen. Für die Auswertung komplizierter Chlorsiloxan-Mischspektren findet man bei KORNICK ein Programm zur Isotopenauswertung, welches die Simulation solcher Signale erlaubt [96].

Bezüglich der Problematik der Auswertung von Massenspektren untrennbarer, hochmolekularer Siloxangemische finden sich bei BINNEWIES und Mitarbeitern einige Untersuchungen [8, 11]. Abbildung 4.5 zeigt ein Beispiel einer solchen Überlagerung, wie sie bei Siloxangemischen oder auch bei Fragmentierung eines Siloxans zum Tragen kommt. Die obigen Massenspektren zeigen die Signale der reinen Kationen. Im mittleren Abschnitt ist eine Signalgruppe bestehend aus jeweils 50 %  $Si_7O_7Cl_{13}^+$  und  $Si_8O_{10}Cl_{11}^+$  dargestellt, deutlich zu erkennen ist hier die Verbreiterung der Signalgruppe. Schließlich zeigen die unteren Peakgruppen eine Überlagerung von 10 %  $Si_7O_7Cl_{13}^+$  mit 90 %  $Si_8O_{10}Cl_{11}^+$  bzw. umgekehrt.

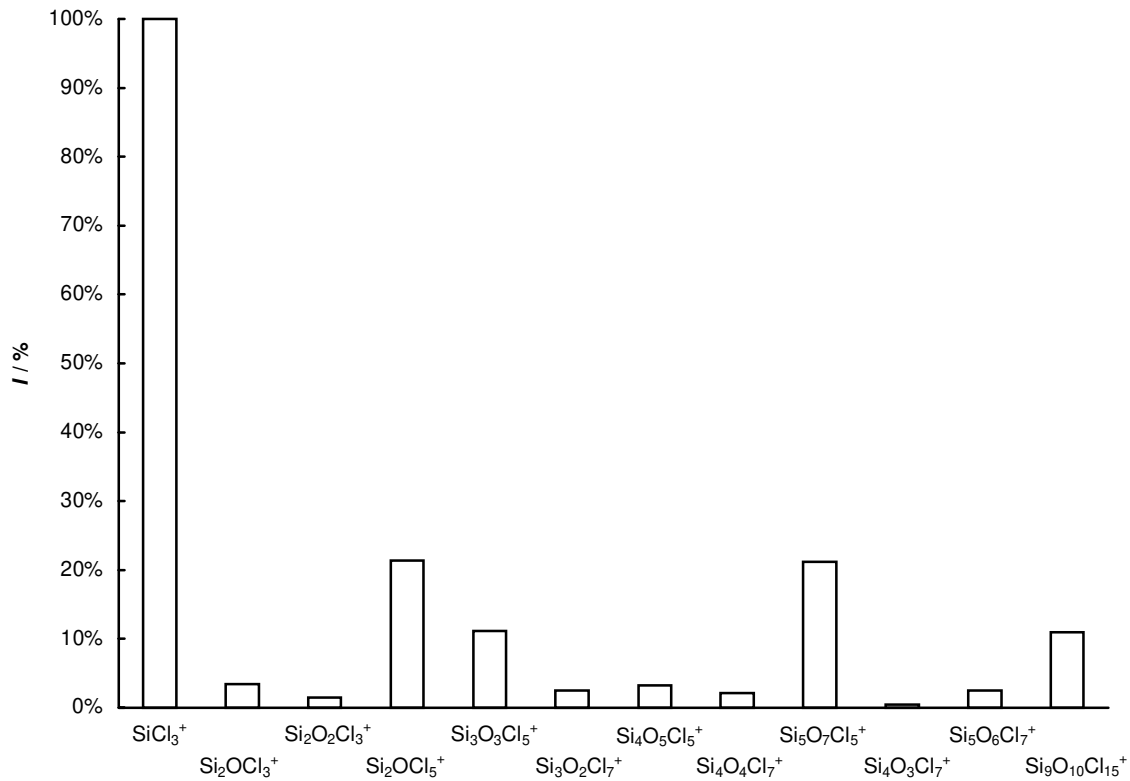
---

<sup>2)</sup>  $^{28/29/30}Si$  (99,21:4,70:3,09),  $^{16/17/18}O$  (99,96:0,037:0,204),  $^{35/37}Cl$  (75,53:24,47)

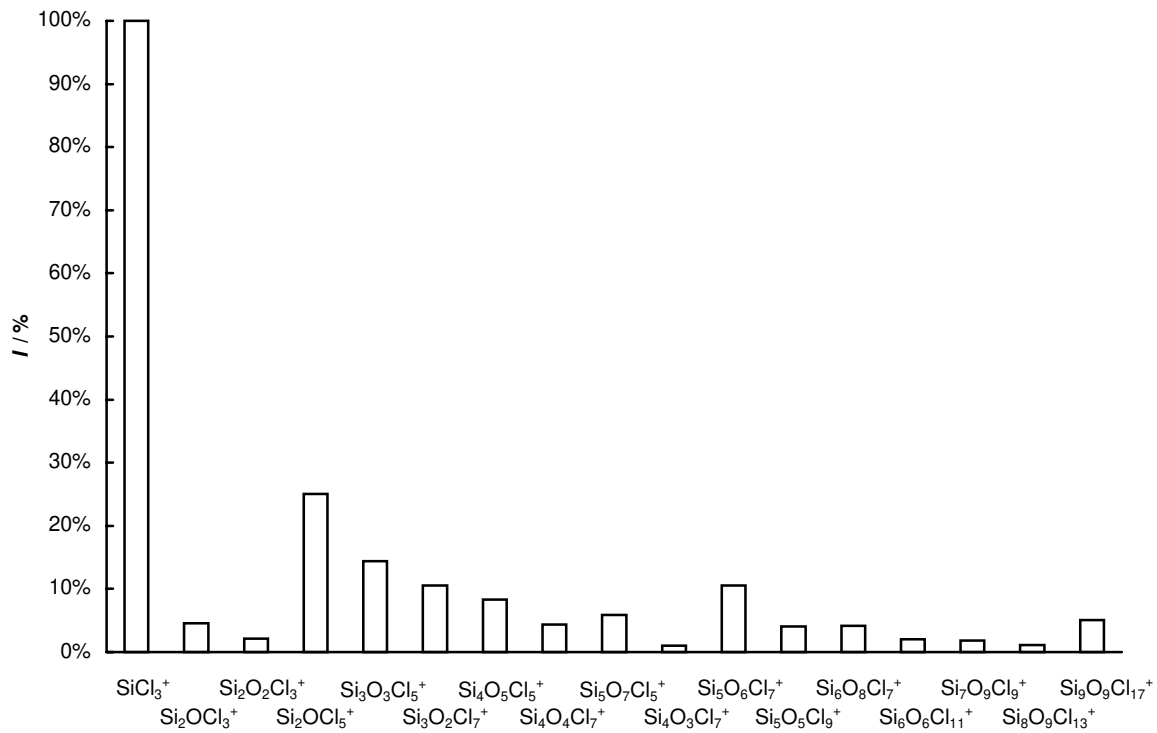


**Abb. 4.5** Isotopenmuster überlagerter Siloxan-Fragmente oder auch verschiedener ( $M^+$ -Cl)-Peaks am Beispiel von  $Si_7O_7Cl_{13}^+$  und  $Si_8O_{10}Cl_{11}^+$

Im Rahmen der GC-MS-Untersuchungen konnten in dieser Arbeit nach chromatographischer Trennung eine Vielzahl von Massenspektren reiner Chlorsiloxane erhalten werden. Zur Beschreibung des Fragmentierungsverhaltens von Perchlorsiloxanen wurden Massenspektren der verschiedenen Siloxane aus den GC-MS-Spektren ausgewählt und detailliert ausgewertet. Die Spektren sind unter den Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation erhalten worden (70 eV Elektronenenergie). Die Gesamtintensität für ein Ion ist gleich der Summe der Intensitäten aller Isotopenpeaks, als Masse wird der höchste Peak angegeben. Schließlich bezieht man auf die absolute Intensität des Basis-Peaks im Massenspektrum. Abbildung 4.6 (a bis c) zeigt exemplarisch das Fragmentierungsverhalten der Verbindungen  $Si_9O_{10}Cl_{16}$ ,  $Si_9O_9Cl_{18}$ , und  $Si_9O_8Cl_{20}$ . Weitere Chlorsiloxan-Massenspektren sind tabellarisch im Anhang C oder auch bei BINNEWIES et al. nachzulesen [97].

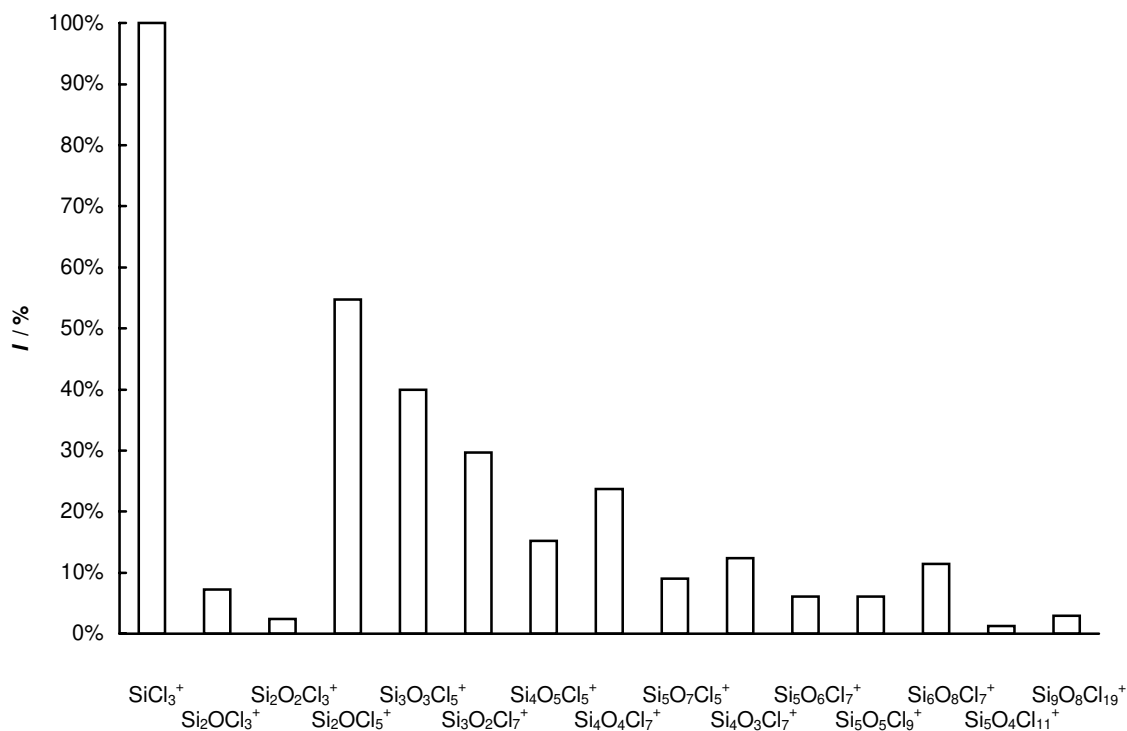


**Abb. 4.6 a)** Fragmentierung der Verbindung  $\text{Si}_9\text{O}_{10}\text{Cl}_{16}$  unter EI-MS-Bedingungen (70 eV)



**Abb. 4.6 b)** Fragmentierung der Verbindung  $\text{Si}_9\text{O}_9\text{Cl}_{18}$  unter EI-MS-Bedingungen (70 eV)





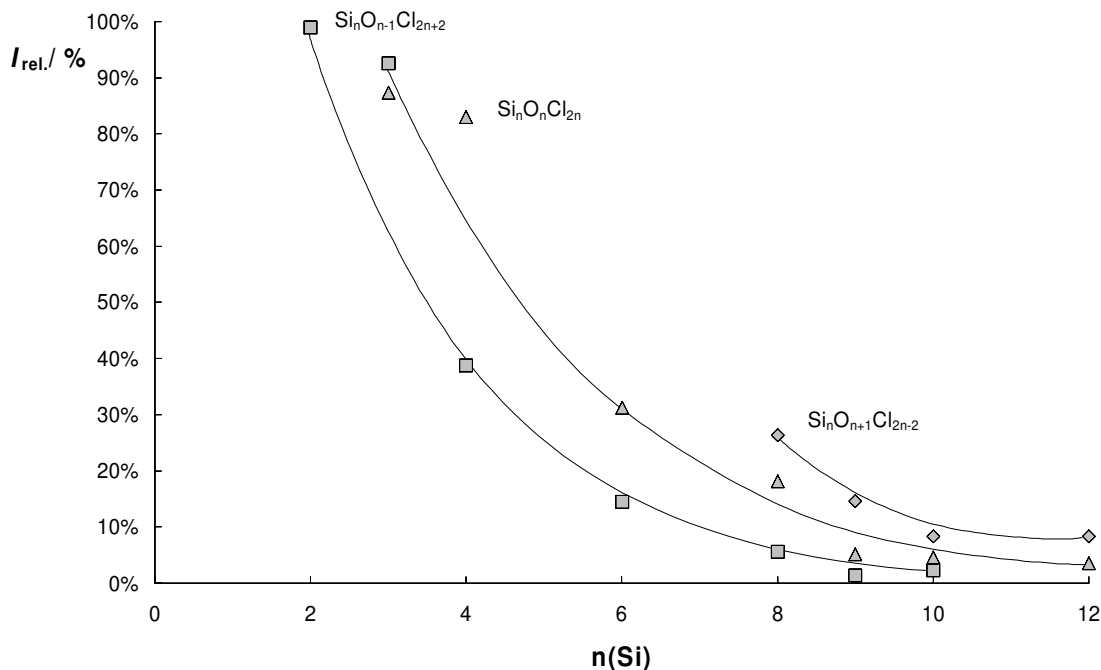
**Abb. 4.6 c)** Fragmentierung der Verbindung  $\text{Si}_9\text{O}_8\text{Cl}_{20}$  unter EI-MS-Bedingungen (70 eV)

Folgende Prinzipien kann man aus dem Fragmentierungsverhalten ableiten:

- Ionen der kettenförmigen Siloxane und einfachen Ringe dominieren das Spektrum der Verbindungsreihe  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ . Bicyclische Systeme sind nur in geringem Maß vertreten.  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  spalten offensichtlich bevorzugt  $\text{SiCl}_4$ , kettenförmige  $\text{Si}_m\text{O}_{m-1}\text{Cl}_{2m+2}$  (mit  $m < n$ ) und einfache Ringsiloxane ( $\text{Si}_m\text{O}_m\text{Cl}_{2m}$  (mit  $m < n$ )) ab.
- $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  fragmentieren vor allem in cyclische und bicyclische Siloxan-Ionen. Die Bildung von sauerstoffarmen Siloxanen ist, abgesehen von  $\text{Si}_2\text{OCl}_5^+$ , stark zurückgedrängt. Die stabilen Fluchtgruppen gleichen denen der kettenförmigen Siloxane.
- $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  besitzen auch bei hohem Molekulargewicht noch ein recht stabiles ( $\text{M}^+\text{-Cl}$ )-Signal. Die Spektren werden von cyclischen und bicyclischen Chlorsiloxan-Ionen dominiert. Die Fragmentationen könnten analog durch Eliminierung von  $\text{SiCl}_4$  sowie der einfachen Ketten-Siloxane, Ringe und Bicyclen aus dem Muttermolekülion entstehen.

Eine eindeutige Zuordnung der Massenspektren zu den verschiedenen Isomeren kann anhand der verwendeten Methode nicht getroffen werden.

Interessant ist neben der Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens des gesamten Siloxans auch die Frage, inwieweit die Intensität des charakteristischen ( $M^+$ -Cl)-Peaks von der Struktur und der Größe des Chlorsiloxans abhängt. Zu diesem Zweck wurde die Intensität des ( $M^+$ -Cl)-Signals auf die Gesamt-Intensität im Massenbereich von  $m/z > 200$  bezogen. Abbildung 4.7 stellt graphisch die relative Intensität des ( $M^+$ -Cl)-Peaks in Abhängigkeit der Zahl der Siliciumatome für die Reihen  $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$ ,  $Si_nO_nCl_{2n}$  und  $Si_nO_{n+1}Cl_{2n-2}$  dar.



**Abb. 4.7** Relative Intensitäten der ( $M^+$ -Cl)-Peaks für die homologen Reihen  $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$ ,  $Si_nO_nCl_{2n}$  und  $Si_nO_{n+1}Cl_{2n-2}$  (berücksichtigt sind Signale mit  $m/z > 200$ )

Folgende Punkte werden aus dem Kurvenverlauf deutlich:

- die Intensität des ( $M^+$ -Cl)-Signals nimmt mit zunehmender Molmasse ab,
- den Siloxan-Reihen können charakteristische Kurvenverläufe zugeordnet werden,
- und die Intensität des ( $M^+$ -Cl)-Signals nimmt für ein  $n(Si)$  mit steigendem Sauerstoffgehalt zu.

Diese Beobachtungen kann man darauf zurückführen, daß mit steigendem Molgewicht des Siloxans die Zahl der brechbaren Bindungen steigt. In sauerstoffarmen Siloxanen der Reihe  $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$  kann die Energie, die beim Elektronenstoß zugeführt wird, nicht gut abgefangen werden, so daß die Bildung stabiler Bruchstücke leicht möglich ist. Mit steigender Zahl der Vernetzungen und damit der Ringe im System ist das Abfangen der

überschüssigen Energie durch Valenzschwingungen offensichtlich besser möglich. Wie weitergehende Untersuchungen zeigen, ist dieses Verhalten in der Reihe  $\text{Si}_n\text{O}_{n+2}\text{Cl}_{2n-4}$  noch ausgeprägter. Hier ist bei Werten von  $n = 9$  ein relatives ( $\text{M}^+\text{-Cl}$ )-Signal von 40 % gefunden worden [97].

### 4.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden zwei Möglichkeiten zur gaschromatographischen Charakterisierung der Perchlorsiloxane vorgestellt. Mit der GC-ECD und der GC-MS-Kopplung sind je nach Bedarf gute Möglichkeiten der Analytik der Siloxane gegeben.

Mit dem ECD liegt ein Detektor vor, der empfindlich auf chlorhaltige Spezies reagiert. Wie auch für andere Substanzen zeigt er für die Chlorsiloxane nicht-lineares Verhalten, was den dynamischen Bereich des Detektors eingrenzt. Das Arbeiten erfordert sorgfältiges Kalibrieren und gegebenenfalls ein Nachverdünnen der Proben. Durch zusätzliche oder große Verdünnung steigt jedoch der Fehler bei der Probenvorbereitung der hydrolyseempfindlichen Chlorsiloxane. Die Probenvorbereitung beinhaltet hier eine eventuelle Filtration, Probenahme und Verdünnung. Mit jedem dieser Schritte wird zusätzliches Wasser in das System geschleppt, das sowohl die qualitative als auch vor allem die quantitative Bestimmung erschwert. Der Einsatz des Detektors muß deshalb auf das zu untersuchende Problem (Konzentrationsbereich) abgestimmt werden.

Die Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion erweist sich als durchaus geeignet zur Bestimmung von Chlorsiloxanen aus Lösungen. Die bestimmbar Siloxane hängen von den äußeren Rahmenbedingungen ab.

Die besten Ergebnisse wurden in dieser Arbeit mit Fused-Silica-Säulen mit unpolaren, chemisch gebundenen Polymethyl-Phasen erreicht (95 % Methyl-, 5 % Phenyl-Anteil). Isomere lassen sich vor allem im unteren Massenbereich (bis zu acht Siliciumatomen) voneinander trennen. Mit einer kurzen HT-Säule (15 m, s. Anhang B, V 1) konnten Chlorsiloxane mit bis zu 12 Siliciumatomen getrennt werden, auf Verbindungen mit 14 Siliciumatomen findet man eindeutige Hinweise. Der Einsatz einer 25 m langen BPX-Säule führt zu einer verbesserten Trennung der niederen Siloxane, läßt Chlorsiloxane mit mehr als zehn Siliciumatomen jedoch verbreitert eluieren und ist daher unter diesen Rahmenbedingungen für die höhermolekularen Verbindungen weniger geeignet. In dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf Siloxane mit bis zu 12 Siliciumatomen gelegt, dieser Bereich wird auch mit der zweiten Säule gut abgedeckt. Eine Hochtemperatur-Säule mit

Carbaboran-Phase erweist sich als völlig ungeeignet für die Analytik von Perchlorsiloxanen (HT5, 0,22 mm i.d., 0,1 µm Filmdicke, 25 m Länge, Fa. SGE).

Mit Hilfe der GC-MS konnten Massenspektren reiner Chlorsiloxane erhalten werden. Dabei zeigen sich eindeutige Trends in der Fragmentierung. Je größer der Sauerstoffanteil des Siloxans und die Zahl der cyclischen Strukturelemente ist, desto größer ist das ( $M^+$ -Cl)-Signal. Mit Hilfe dieser Ergebnisse können Massenspektren hochmolekularer Chlorsiloxane eingehend untersucht und interpretiert werden [11, 97].

Vor allem mit der Methode der GC-MS steht nunmehr eine sinnvolle Ergänzung zu bisherigen Untersuchungsmöglichkeiten von Perchlorsiloxanen zur Verfügung, die eine schnelle unkomplizierte Untersuchung z. T. auch der isomeren Verbindungen erlaubt.

<b>5 DIE SONOCHEMIE IN APROTISCHEN MEDIEN</b>	<b>37</b>
<b>5.1 Sonochemie ausgewählter Lösemittel</b>	<b>37</b>
<b>5.2 Schwefelkohlenstoff unter dem Einfluß von Ultraschall</b>	<b>38</b>
5.2.1 Die Bildung von $C_3S_2$	38
5.2.1.1 Der Einfluß der Pulsdauer	40
5.2.1.2 Der Einfluß der Beschallungsdauer	42
5.2.2 Versuche zur Fixierung potentieller Zwischenstufen	43
5.2.2.1 Umsetzung mit $HgCl_2$	43
5.2.2.2 Umsetzung mit Übergangsmetallcarbonylen	43
5.2.2.3 Umsetzung mit Triphenylphosphan	44
<b>5.3 Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>44</b>

## 5 Die Sonochemie in aprotischen Medien

In Kapitel 3 ist dargelegt worden, daß die Sonochemie eine Vielzahl von Reaktionen auf besonderem Wege initiieren oder beschleunigen kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll in aprotischen Lösemitteln gearbeitet werden, so daß vorweg das Verhalten einiger ausgewählter Lösemittel unter dem Einfluß von Ultraschall untersucht wurde. Im folgenden wird auf die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs besonders eingegangen.

### 5.1 Sonochemie ausgewählter Lösemittel

Die Lösemittel werden unter Schutzgas ( $N_2$ ) absolutiert und dann unverdünnt eingesetzt. Die Beschallung von 40 mL Lösemittel erfolgt in einem Schlenk-Finger in  $N_2$ -Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur von 0 °C (Eisbad). In das Lösemittel taucht die Mikrospitze des Branson Sonifier 250 ca. 2 cm tief ein. Nach einer Beschallungsdauer von zwei Stunden werden unverdünnte Proben mittels GC-MS-Technik untersucht (50 °C isotherm, J&W Scientific DB5, 30 m, 0,25 mm i.d., 0,25  $\mu$ m Filmdicke). Tabelle 5.1 faßt die beschallten Lösemittel und die Ergebnisse kurz zusammen.

**Tab. 5.1** Verhalten einiger aprotischer Lösemittel unter sonochemischen Bedingungen

Versuch	Lösemittel	Beschallung	Ergebnis
i	$CH_3CN$	St. 4: 100 %	farblos, keine Reaktion nachweisbar <sup>#</sup>
ii	$CCl_4$	St. 4: 100 %	grünliche Färbung, Freisetzen von $Cl_2$ , $C_2Cl_4$ <sup>#</sup>
iii	$CS_2$	St. 4: 50 %	rot-braune Färbung, Abbau zu $C_3S_2$ und $S_x$
iv	$(C_2H_5)_2O$	St. 4: 50 %	farblos, keine Reaktion nachweisbar
v	n- $C_6H_{14}$	St. 4: 50 %	farblos, keine Reaktion nachweisbar <sup>#</sup>
vi	$C_6H_5(CH_3)$	St. 4: 50 %	farblos, keine Reaktion nachweisbar <sup>#</sup>
vii	$C_4H_8O$ (THF)	St. 4: 50 %	farblos, keine Reaktion nachweisbar

<sup>#</sup> siehe jedoch [69]

Die gewählten Lösemittel Tetrahydrofuran, Acetonitril, Toluol, n-Hexan und Diethylether zeigen unter den hier gewählten Rahmenbedingungen keine Reaktionen wie den Abbau etc.. Sie eignen sich daher für die in den Kapiteln 6 und 7 beschriebenen Versuche. Tetrachlorkohlenstoff zeigt eine Verfärbung und wird deshalb nicht weiter eingesetzt.

Die Dehalogenierung von Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von  $C_2Cl_4$  ist ein aus der Beschallung von wäßrigen Emulsionen und Reinsubstanz bekanntes Phänomen [69]. Durch Vorlegen einer  $CBr_4/CCl_4$ -Mischung konnte in Vorversuchen innerhalb dieser Arbeit ein Halogenaustausch zu  $CBr_2Cl_2$  gefunden werden. Da keine Verbindungen des Typs  $CXX'_3$  ( $X = \text{Halogen}$ ) nachgewiesen werden, scheint die Reaktion hauptsächlich über intermediär auftretende Carbene abzulaufen (vgl. auch [69]).

Näher untersucht werden soll im folgenden die Reaktion des Schwefelkohlenstoffs zu dem sonst schwer zugänglichen Kohlensubsulfid.

## 5.2 Schwefelkohlenstoff unter dem Einfluß von Ultraschall

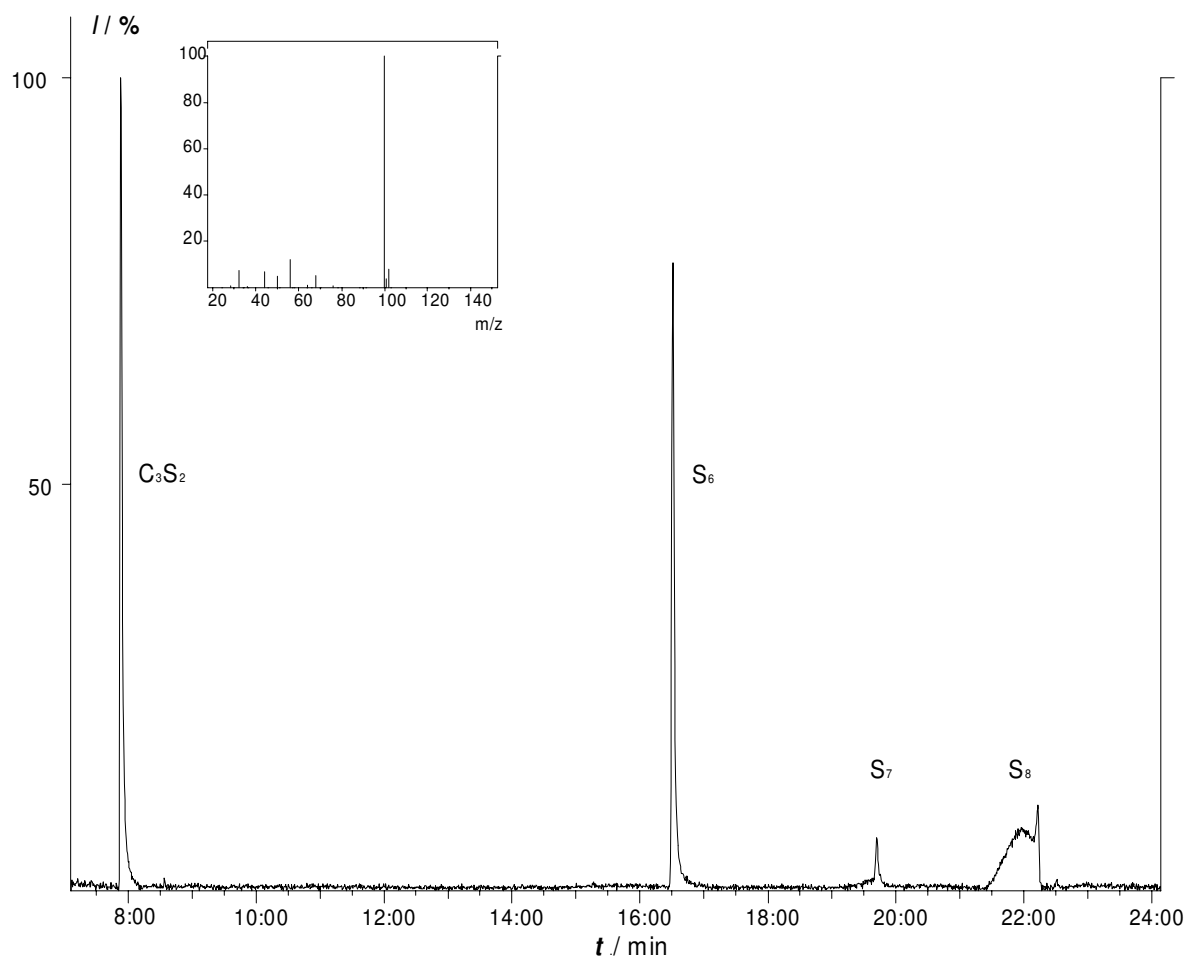
Schwefelkohlenstoff ist eine gegen Oxidation empfindliche, tief siedende, brennbare Flüssigkeit. Zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffs setzt man Quecksilber hinzu, rührt einige Zeit, um Schwefel als Quecksilbersulfid zu binden, und destilliert schließlich von  $P_4O_{10}$  ab. Der so aufbereitete Schwefelkohlenstoff wird in den Versuchen eingesetzt. Im folgenden werden Versuche in einem speziell gefertigten Finger durchgeführt (Kap. 3.4). Flüssige Proben können, ohne das Gefäß zu öffnen, durch den Seitenstutzen über ein Septum mittels einer Spritze entnommen werden.

### 5.2.1 Die Bildung von $C_3S_2$

Das reine Lösemittel  $CS_2$  wird bei 0 °C mit der Mikrospritze des Branson Sonifiers 250 beschallt. Die  $CS_2$ -Lösungen zeigen bereits nach kurzer Zeit eine rot-braune Färbung der überstehenden Lösung und nach etwas längerer Zeit die Bildung eines schwarz-braunen Niederschlages. Die überstehende Lösung wird mittels GC-MS untersucht (Bedingungen vgl. Anhang B, V 3).

Ein solches Chromatogramm zeigt Abbildung 5.1. Die Massenspektren sind in Tabelle 5.2 nachzulesen. Sie stimmen in ihrer Isotopenverteilung mit den berechneten überein, die Fragmentierung entspricht der in der Literatur beschriebenen [98]. Aus einem CI-MS-

Spektrum ergibt sich für das Hauptisotop des  $M^+$ -Signals  $^{12}C_2^{32}S_3$  87,95 % ( $m/z = 100$ , ber. 87,34 %), für die anderen Isotope 3,88 % ( $m/z = 101$ , ber. 4,29 %) und 8,09 % ( $m/z = 102$ , ber. 7,82 %)



**Abb. 5.1** Chromatogramm der Zerfallsprodukte  $S_8$ ,  $S_7$ ,  $S_6$  und  $C_3S_2$

**Tab. 5.2** Massenspektren der bestimmten Spezies

		$(M^+)$	$(M^+-C)$	$(M^+-S)$	$(M^+-3C)$	$(M^+-CS)$	$(M^{++})$
$C_3S_2$	$m/z$ (%) <sup>#</sup>	100 (100)	88 (0,13)	68 (6,4)	64 (1,6)	56 (13,4)	50 (6,3)
		$(M^+)$	$(M^+-S_2)$	$(M^+-S_3)$	$(M^+-S_4)$	$(M^+-S_5)$	$(M^+-S_6)$
$S_6$	$m/z$ (%) <sup>#</sup>	192 (69,6)	128 (29,5)	96 (10,9)	64 (100)	n. d.	n. d.
$S_7$	$m/z$ (%) <sup>#</sup>	224 (12,3)	160 (42,7)	n. d.	96 (10,0)	64 (74,8)	n. d.
$S_8$	$m/z$ (%) <sup>#</sup>	256 (24,3)	192 (14,6)	160 (21,9)	128 (26,8)	96 (7,6)	64 (100)

# EI, 70 eV,  $m/z > 50$ , Isotopenpeaks unberücksichtigt

Aus der erhaltenen rotgefärbten Lösung - die intensive Farbe deutet auf die Verbindungen  $S_6$  und  $C_3S_2$  hin - kann das Kohlensubdisulfid zwar aufkonzentriert, aufgrund der geringen Konzentration jedoch nicht abgetrennt werden. IR-Aufnahmen solcher

Lösungen weisen lediglich die starken Absorptionen im Bereich der  $\text{CS}_2$ -Valenz- und -Deformationsschwingungen auf, darüberhinaus werden keine Banden detektiert.

Aus dem schwarzen Feststoff läßt sich bei Temperaturen von etwa  $400\text{ }^\circ\text{C}$  gelber Schwefel heraus sublimieren. Des weiteren wird der Feststoff massenspektrometrisch und schwingungsspektroskopisch untersucht. Anhand massenspektrometrischer Untersuchungen läßt sich die Sublimation von Schwefel aus dem Feststoff bestätigen. IR-Spektren belegen durch Banden bei  $1504\text{ cm}^{-1}$  die Anwesenheit adsorbierten Schwefelkohlenstoffs. Da eine Vielzahl schwacher Banden im Bereich oberhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  vorliegt, kann auf Strukturelemente wie z. B.  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{S}$  geschlossen werden [99]. Weil Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen zumeist nur schwache Absorptionen zeigen, ist eine weitergehende Charakterisierung allerdings schwierig.

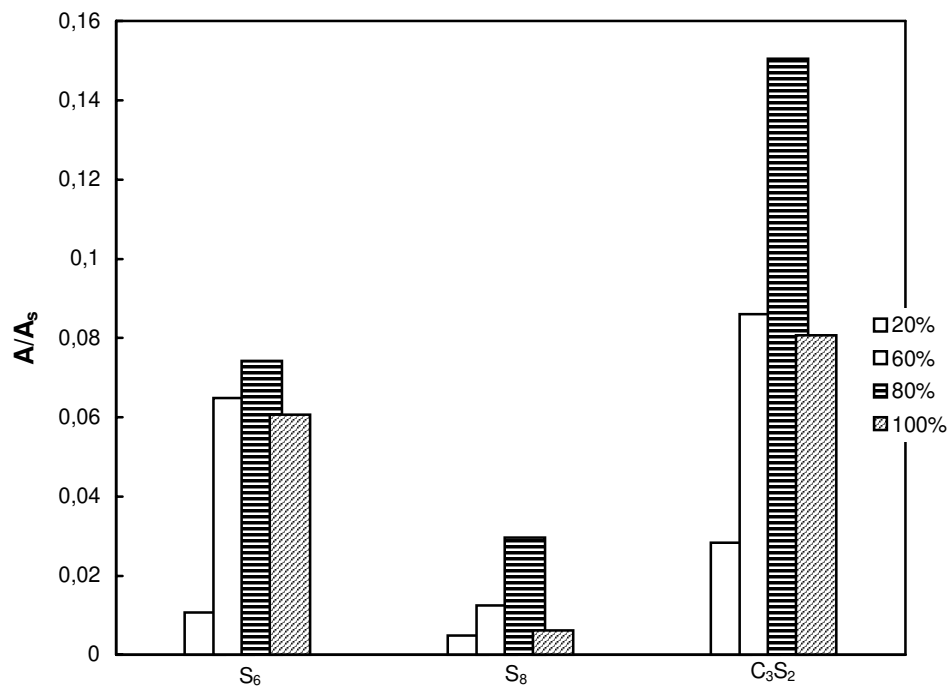
### 5.2.1.1 Der Einfluß der Pulsdauer

Der Branson Sonifier 250 bietet die Möglichkeit, neben dem kontinuierlichen Beschallen die Reaktionsmedien gepulst zu behandeln und so die Abkühlphase zu verlängern (vgl. Kap. 3.4). Die beobachtete Bildung von  $\text{C}_3\text{S}_2$  soll im folgenden näher betrachtet werden. Das Lösemittel  $\text{CS}_2$  wird bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  beschallt und nach drei und sechs Stunden 1 mL Probe gezogen. Diese wird mit  $1\text{ }\mu\text{L}$  internem Standard (Chlorbenzol,  $c = 9,86 \cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in Toluol) versetzt und anschließend mit Hilfe des GC-MS gemessen (Bedingungen vgl. Anhang B). In der folgenden Graphik (Abb. 5.2) sind die Ergebnisse kurz dargestellt. Aufgetragen ist auf der Ordinate die auf den zugesetzten internen Standard bezogene Peakfläche der jeweiligen Substanzen.

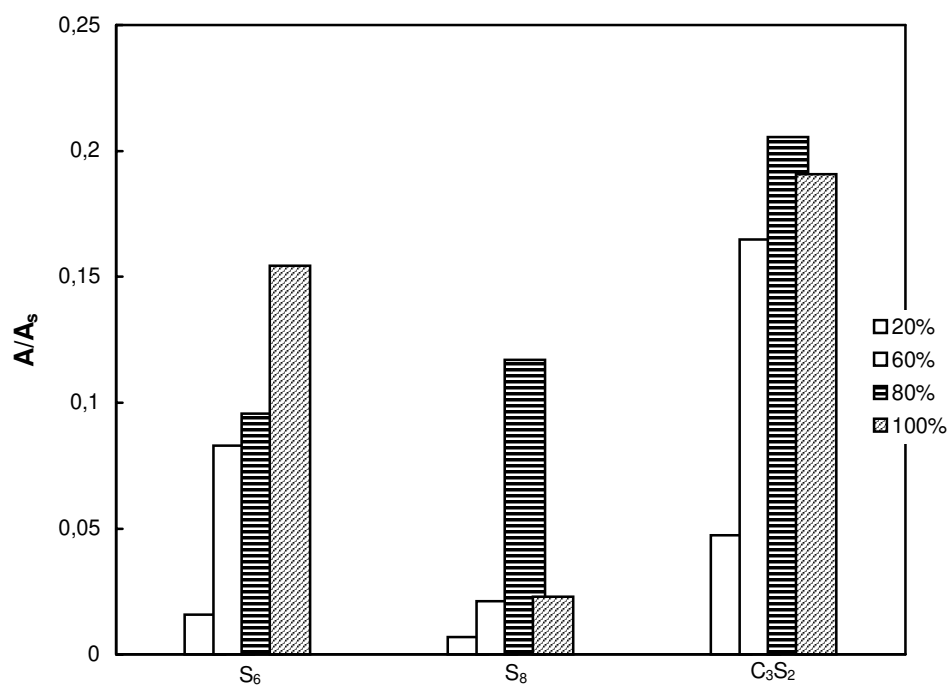
Folgende Punkte sind anhand der Untersuchungen festzuhalten:

- Die Konzentrationen von  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_6$  und  $\text{C}_3\text{S}_2$  nehmen mit der Dauer der Beschallung zu, diese Verbindungen werden also in ihrer Folge gebildet.
- Bei 20 % Pulsdauer werden die niedrigsten Konzentrationen bestimmt.
- Die stärkste Zunahme der Konzentrationen werden für  $\text{S}_8$  bei einer Pulsdauer von 80 %, für  $\text{S}_6$  und  $\text{C}_3\text{S}_2$  hingegen bei kontinuierlicher Beschallung erreicht.
- Die Bildung von  $\text{C}_3\text{S}_2$  erfährt ein Maximum bei 80 % gepulster Beschallung. Starke Zunahmen sind außerdem bei 60 % zu beobachten.
- Die Schwefelabscheidung - hier in Form von  $\text{S}_6$  und  $\text{S}_8$  detektiert - nimmt bei hohen Pulsdichten zu (100 und 80 %).





**Abb. 5.2 a)** Einfluß der Pulsdauer auf die Bildung der Zerfallsprodukte  $S_8$ ,  $S_6$  und  $C_3S_2$ ; nach 3 h



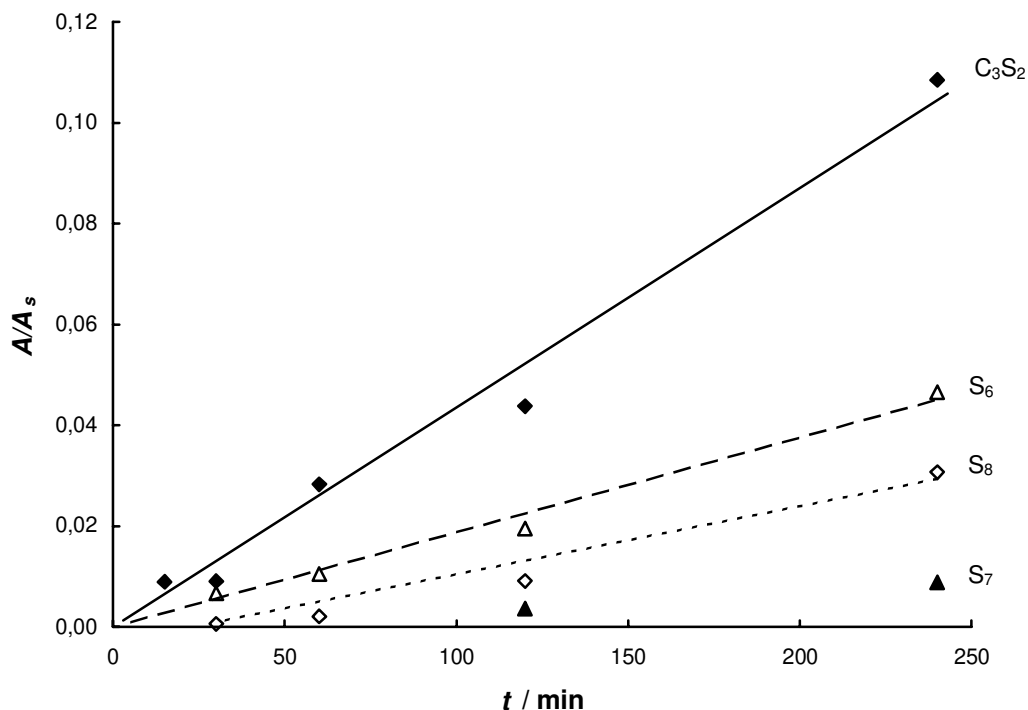
**Abb. 5.2 b)** Einfluß der Pulsdauer auf die Bildung der Zerfallsprodukte  $S_8$ ,  $S_6$  und  $C_3S_2$ ; nach 6 h

Die hohe Bildungsrate von Schwefel in seinen Modifikationen bei hoher Pulsdauer kann auf die mangelnde Abkühlung während der kürzeren nicht-beschallten Phasen zurückgeführt werden. In der Hitze und unter den hier gewählten Bedingungen zerfällt Schwefelkohlenstoff in Schwefelfragmente und schwefelhaltigen polymeren Kohlenstoff. In abbauenden Schritten wird der molekulare Schwefel unter dem Einfluß von Ultraschall in Bruchstücke zerlegt und reagiert mit weiteren Schwefelmolekülen zu höherkondensierten Schwefelaggregaten.

Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen wird für die weiteren Untersuchungen eine niedrigere Pulszahl gekoppelt mit langer Beschallungsdauer gewählt, um die Generierung von  $C_3S_2$  zu optimieren. So kann die Abscheidung von Schwefel zurückgedrängt werden.

### 5.2.1.2 Der Einfluß der Beschallungsdauer

Die sonochemische Zersetzung von Schwefelkohlenstoff wird unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen zeitlich über 4 h verfolgt.



**Abb. 5.3** Zeitlicher Verlauf der Bildung von  $S_8$ ,  $S_7$ ,  $S_6$  und  $C_3S_2$  (angegeben sind relative Peakflächen)

Die Beschallung wird bei Stufe 2 (40 % gepulst) bei 0 °C durchgeführt. Dann werden 0,5 mL Probe entnommen und mit 1 µL eines Chlorbenzol-Standards versetzt ( $c =$

$9,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in Toluol). Abbildung 5.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der relativen Konzentrationen.

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Produktkonzentration und Reaktionszeit. Es handelt sich demnach um eine Reaktion nullter Ordnung. Die Konzentration des gebildeten  $\text{C}_3\text{S}_2$  wurde nach 6 h Beschallungsdauer zu etwa  $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  bestimmt.

## 5.2.2 Versuche zur Fixierung potentieller Zwischenstufen

Die Bildung von Kohlensulfid aus  $\text{CS}_2$  unter dem Einfluß eines Ultraschallfeldes muß über Zwischenstufen verlaufen. Für alternative Bildungswege des  $\text{C}_3\text{S}_2$  werden häufig Intermediate wie CS formuliert (vgl. Kap. 5.3). Da das Kohlenstoffmonosulfid aber im Gegensatz zu seinem niederen Homologen, dem Kohlenstoffmonoxid, eine große Tendenz zur Disproportionierung und Polymerisation zeigt, läßt es sich nicht direkt in den hier vorliegenden Lösungen nachweisen.

Es soll daher versucht werden, diese Zwischenstufe durch chemische Reaktionen abzufangen und so zu charakterisieren.

### 5.2.2.1 Umsetzung mit $\text{HgCl}_2$

$\text{HgCl}_2$  wird als Fänger für Kohlenstoffmonosulfid eingesetzt. Die Hg-Cl-Bindungen sind in  $\text{HgCl}_2$  eher schwach ( $D_0(\text{Hg-Cl}) = 224,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D_0(\text{C-Cl}) = 327,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [100]), während  $\text{HgS}$  ein recht stabiles Sulfid ist. Die Chloratome sollen auf intermediär gebildetes CS übertragen werden.

7 mL Schwefelkohlenstoff werden mit 0,55 g  $\text{HgCl}_2$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  temperiert und 45 min bei Stufe 2 kontinuierlich beschallt. Die Lösung färbt sich dunkel, nach Abfiltrieren eines dunklen Rückstandes werden  $\text{C}_3\text{S}_2$  und molekularer Schwefel nachgewiesen (GC-MS).  $\text{SCCl}_2$  hat sich nicht gebildet.

### 5.2.2.2 Umsetzung mit Übergangsmetallcarbonylen

Übergangsmetallcarbonyl-Verbindungen gehen mit CS Substitutionsreaktionen ein, die allerdings scharfer Bedingungen bedürfen. So können z. B. nach BROADHURST et al. Eisencarbonyl-thiocarbonyl-Komplexe durch Erhitzen in Hexan ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) unter einem Druck von 10 atm CO/Ar (1:1) dargestellt werden [101].

i)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Zunächst wurden 0,5 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ( $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) in 8 mL  $\text{CS}_2$  suspendiert und unter Eiskühlung eine Stunde bei Stufe 2 (40 % gepulst) beschallt. Es bildet sich ein schwarzer

Niederschlag, der als Filtrat massenspektrometrisch untersucht wird. Es werden Schwefelmoleküle und Cobaltcarbonyl-Bruchstücke höherer Carbonyle nachgewiesen, die jedoch nicht näher charakterisiert werden.

i)  $\text{CpCo(CO)}_2$

$\text{CpCo(CO)}_2$  ist für seinen thermisch induzierten Ligandenaustausch von CO gegen CS durch RAJAN bekannt [102]. 0,3 g  $\text{CpCo(CO)}_2$  ( $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in 6 mL  $\text{CS}_2$  suspendiert und bei 0 °C 30 min beschallt (Stufe 4, 50 % gepulst). Dabei wechselt die Farbe von schwarz nach dunkelgrün. Alle Versuche, die Substanz durch Aufkonzentrieren oder aus der Lösung zu identifizieren, scheiterten. Die Grünfärbung änderte sich nach schwarz. Aus den festen Rückständen konnten höhermolekulare Cobaltcarbonyl-Komplexe nachgewiesen werden (MS).

### 5.2.2.3 Umsetzung mit Triphenylphosphan

Um den Einfluß einer schwefelaffinen Substanz auf das zu beschallende  $\text{CS}_2$  zu untersuchen, wird der Lösung  $\text{PPh}_3$  zugesetzt. Eine Rückreaktion oder Polymerisation, die durch Schwefel forciert wird, könnte so zurückgedrängt werden.

7 mL  $\text{CS}_2$  werden mit 0,05 g  $\text{PPh}_3$  versetzt und unter Eiskühlung bei Stufe 3 zwei Stunden beschallt (100 %). Nach der Beschallung fehlt die sonst deutliche Rotfärbung. Gegen eine Referenzprobe wird bei 200 °C Injektortemperatur der relative Gehalt an Triphenyl-phosphansulfid zu einem Faktor von 90 bestimmt. Weder Schwefelmoleküle noch Kohlensubdisulfid werden in der Lösung nachgewiesen.

## 5.3 Zusammenfassung und Diskussion

Für einige der geeigneten Lösemittel für Chlorsiloxane konnte gezeigt werden, daß unter dem Einfluß von Ultraschall unter den gegebenen Rahmenbedingungen keine nennenswerten Reaktionen des Lösemittels initiiert werden. n-Hexan, Diethylether, Acetonitril und THF werden im folgenden als Lösemittel bei sonochemischen Reaktionen eingesetzt (vgl. Kap. 7.8).

Schwefelkohlenstoff stellt aufgrund der festgestellten Bildung von  $\text{C}_3\text{S}_2$  und Schwefelmolekülen wie  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$  und  $\text{S}_8$  einen interessanten Aspekt der Sonochemie dar und wird weitergehend untersucht. Kohlenstoffsubdisulfid ist seit LENGYEL 1893 bekannt und läßt sich auf vielfältige Weise zumeist durch Pyrolysen oder Lichtbogentechnik aus  $\text{CS}_2$  darstellen [103 - 107]. Es handelt sich um eine bei -0,5 °C erstarrende tiefrote Flüssigkeit.

Wegen der zu Kohlenstoffsuboxid  $C_3O_2$  analogen Struktur ( $D_{\infty h}$ ) ist es auch in jüngerer Zeit Gegenstand zahlreicher schwingungsspektroskopischer Untersuchungen gewesen [98, 106 - 109]. Die Haltbarkeit wird nach GMELIN bei Raumtemperatur auf einige Wochen, bei Temperaturen von 60 bis 70 °C jedoch nur auf kurze Zeit angegeben, wobei eine Polymerisation zu einer schwarzen Substanz eintritt [110].

Das Verfahren eignet sich aufgrund des geringen Umsatzes nicht zur Darstellung von  $C_3S_2$  im präparativen Maßstab, kann jedoch als weiteres Beispiel für die interessanten Möglichkeiten der Sonochemie angeführt werden. In Analogie zu den oben genannten Verfahren wird hier die Bildung eines dunklen Polymerisats beobachtet.

Da die Versuche, intermediär auftretende Substanzen wie CS abzufangen, nicht zum Erfolg führten, können im folgenden nur Parallelen zur Entstehung von  $C_3S_2$  aus der Literatur verfolgt werden. Interessante Hinweise finden sich bei STEUDEL, der durch Plasmalyse von  $CS_2$  CS dargestellt und in einer  $CS_2$ -Matrix abgefangen hat [111, 112]. Im Gegensatz zum stabileren niedrigeren Homologen CO ist Kohlenstoffmonosulfid jedoch nicht gegen Disproportionierung und Polymerisation beständig. Oberhalb von -165 °C zersetzt es sich in einer exothermen Reaktion zu  $C_3S_2$  und  $C_x$ .

Ein solcher Bildungsmechanismus ist auch für das hier betrachtete System denkbar. Aus Schwefelkohlenstoff wird innerhalb der „hot spots“ ein Schwefelatom abstrahiert (Gl. (5.1)).



Das so gebildete Schwefelatom greift weitere Schwefelatome oder schwefelhaltige Verbindungen wie  $CS_2$  an und kondensiert allmählich zu Schwefelmolekülen. Kohlenstoffmonosulfid hat unter diesen Bedingungen keine hohe Halbwertszeit und reagiert z. B. mit  $CS_2$  zu dem detektierten  $C_3S_2$  (Gl. (5.2)).

Bei hohen Temperaturen, die zum einen im „hot spot“ und zum anderen durch hohe Pulsdauern entstehen, wird Kohlenstoffsuboxid ab- und Schwefel-Moleküle verstärkt aufgebaut (vgl. Abb. 5.3). Je größer die  $S_x$ -Moleküle sind, desto geringer ist jedoch auch deren Haltbarkeit während der Beschallung, so daß bei hohen Pulsdauern  $S_8$  z. B. weniger stark gebildet wird. Die linear zunehmende Konzentration von  $C_3S_2$  im zeitlichen Verlauf ist mit diesem Mechanismus vereinbar: CS wird nach einem Zeitgesetz nullter Ordnung gebildet und reagiert mit der Überschuss-Komponente  $CS_2$ .

HENGLEIN et al. beschreiben die Radiolyse von Schwefelkohlenstoff, die zu polymerem  $C_xS_y$  und molekularem Schwefel führt [76]. Sie vermuten ebenfalls CS als Intermediat, können jedoch weder dieses noch die Bildung von  $C_3S_2$  nachweisen. Hiermit liegt ein weiteres Beispiel der Analogie sonochemischer und radiochemischer Reaktionen vor (vgl. Kap. 3 und [75]).

<b>6 DIE SONOCHEMIE VON SILOXANEN</b>	<b>47</b>
<b>6.1 Organosubstituierte Siloxane als Modellsubstanzen für Perchlorsiloxane</b>	<b>47</b>
6.1.1 Die Beschallung von Alkylsiloxanen in einem inerten Lösemittel	47
6.1.2 Die Sonochemie von Alkylsiloxanen in Gegenwart von $AlCl_3$	49
<b>6.2 Das Verhalten von Perchlorsiloxanen unter dem Einfluß von Ultraschall</b>	<b>50</b>
6.2.1 Perchlorsiloxane in einem intensiven hochfrequenten Schallfeld	50
6.2.2 Die Beschallung von Chlorsiloxanen in Gegenwart von $AlCl_3$	51
<b>6.3 Ergebnisse</b>	<b>51</b>
6.3.1 Organosubstituierte Siloxane	51
6.3.2 Perchlorsiloxane	53
<b>6.4 Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>54</b>

## 6 Die Sonochemie von Siloxanen

Der Einsatz der Sonochemie zur Synthese und Modifikation zahlreicher Verbindungen gewinnt ein immer größeres Gewicht in der Chemie. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wird der Einfluß von Ultraschall bei der Polymerisierung von Dialkyldichlorsilanen von einigen Wissenschaftlern untersucht.

Über den Einfluß von Ultraschall auf Silicium-Sauerstoff-Verbindungen existieren keine Untersuchungen. Denkbar ist es bei Siloxanen, die in einer wenig stabilen Form wie der eines gespannten Ringsystems vorliegen, daß eine Ringöffnungsreaktion gefolgt von einem Einschub der Siloxanfragmente auftritt.

### 6.1 Organosubstituierte Siloxane als Modellsubstanzen für Perchlorsiloxane

Zunächst soll an den weniger hydrolyseempfindlichen Siloxanen das chemische Verhalten unter dem Einfluß von Ultraschall untersucht werden. Als Modellsubstanzen wurden in dieser Arbeit die käuflich erwerblichen Siloxane Octamethylcyclotetrasiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan und Hexaphenylcyclotrisiloxan eingesetzt. Die Substanzen zeigen den gleichen strukturellen Aufbau wie die chloranalogen Verbindungen, jedoch ist die Polarität der Silicium-Substituent-Bindung bei den chlorhaltigen Verbindungen wesentlich höher. Dieses bewirkt eine erhöhte Basizität der Sauerstoff-Funktion in den alkyl- bzw. arylsubstituierten Siloxanen.

#### 6.1.1 Die Beschallung von Alkylsiloxanen in einem inerten Lösemittel

Die Modellsubstanzen werden in dem inerten Lösemittel n-Hexan, in dem sich auch die Perchlorsiloxane gut lösen lassen, unter einheitlichen Bedingungen mit der in Kapitel 3.4

beschriebenen Apparatur beschallt. Zu Fragen des Einflusses des Lösemitteldampfdrucks bei der Anwendung sonochemischer Verfahren gibt Kapitel 3.2 Auskunft.

Das verwendete Hexan wird unter Schutzgas mit Na/K-Legierung getrocknet und frisch abdestilliert. Die Beschallungen werden mit einem Füllvolumen von 10 mL, bei einer Umgebungstemperatur von 0 °C und unter Argon-Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Substanzen lassen sich problemlos mittels GC-MS untersuchen, für feuchteunempfindliche Verbindungen genügend hohen Dampfdrucks stellt dieses ein einfaches und zuverlässiges Verfahren dar. Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, werden jeweils vor und nach dem Beschallen Proben auf die gleiche Weise verdünnt und analysiert. Tabelle 6.1 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

**Tab. 6.1** Sonochemische Behandlung einiger Modellsiloxane in *n*-Hexan

	Substanz	Konzentration	Beschallung		Reaktion
		<i>c</i> / mol·L <sup>-1</sup>	<i>t</i> / h	<i>I</i> <sup>#</sup>	
i	(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,048	2	4: 50 %	keine Reaktion
ii	(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,148	2	4: 100 %	keine Reaktion
iii	(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,161	2	4: 50 %	keine Reaktion
iv	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,018	2	4: 100 %	keine Reaktion

# *I* gibt die gewählte Intensität am Ultraschall-Generator (Stufenwahl 1 bis 7) und die Pulsdichte der Beschallung an.

Bei keiner der untersuchten Verbindungen können Veränderungen der Zusammensetzung durch den Einsatz von Ultraschall nachgewiesen werden. Lediglich die Löslichkeit von Hexaphenylcyclotrisiloxan wird durch die Behandlung mit Ultraschall gesteigert, auch diese Lösung enthält keine neuen Reaktionsprodukte.

Des weiteren werden einige Mischungen organosubstituierter Siloxane untersucht. Die schlechte Löslichkeit von Hexaphenylcyclotrisiloxan kann zur Folge haben, daß zwar ein Teil des Substrates Reaktionen zeigt, jedoch aufgrund der geringen Konzentration an Reaktionspartnern keine nachweisbare Produktbildung erfolgt. Auch haben die höheren Homologen, wie Octaphenyltetrasiloxan, noch geringere Dampfdrücke, so daß die gewählte Untersuchungsmethode hier bald an ihre Grenzen stößt.

Der Einbau einer (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi-Einheit bewirkt eine größere Flüchtigkeit als der Einbau einer (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OSi-Einheit. Die Bedingungen werden wie oben beschrieben gewählt. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.



**Tab. 6.2** Sonochemische Behandlung gemischter Siloxane

	Substanz- Gemische	Konzentration		Beschallung		Reaktion
		$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$t / \text{h}$	$I$	
i	(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,187				
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,188		2	4: 100 %	keine Reaktion
ii	(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,072				
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,024		2	4: 100 %	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>

### 6.1.2 Die Sonochemie von Alkylsiloxanen in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub>

Durch Zugabe einer Lewis-Säure soll die Stärke der Siloxanbrücke geschwächt werden, um einen Angriff zu unterstützen. Die Folge kann neben einer Polymerisation der Alkylsiloxane auch eine Ringerweiterungsreaktion sein. Die Versuche werden hiervon abgesehen wie unter 6.1.1 beschrieben durchgeführt.

**Tab. 6.3** Sonochemische Behandlung einiger Organosiloxane mit AlCl<sub>3</sub> als Lewis-Säure

	Substanz	Konzentrationen Siloxan AlCl <sub>3</sub>		Beschallung		Reaktion
		$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$t / \text{h}$	$I$	
i	(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,048	0,048	2	4: 50 %	Bildung höherer Homologer
ii	(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,106	0,093	2	4: 100 %	höhere Homologe, halogenhaltige Produkte
iii	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0,018	0,031	2	4: 100 %	Abbau des Eduktes, keine Produkte nachweisbar

Die Zugabe der Lewis-Säure AlCl<sub>3</sub> bewirkt wie erwartet die Lockerung der Si-O-Bindung. Folge ist erleichterter Si-O-Bindungsbruch und damit Fragmentierung. Visuell zeigt die Lösung nach dem Beschallen eine leichte Eintrübung.

Die Ringöffnungsreaktion unter Addition von Chlorid ist eine bekannte Reaktion in der Chemie der Organocyclosiloxane. Sie findet jedoch unter den oben gewählten Bedingungen ohne die Sonolyse nicht nachweisbar statt.

## 6.2 Das Verhalten von Perchlorsiloxanen unter dem Einfluß von Ultraschall

Die mit Methylsiloxanen erhaltenen Ergebnisse sollen auf ihre Übertragbarkeit auf Chlorsiloxane hin untersucht werden. Für die folgenden Versuche wird das Lösemittel n-Hexan über Na/K-Legierung unter Rückfluß gekocht und vor der Verwendung frisch abdestilliert (N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Sämtliche der folgenden Operationen werden unter Argon-Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Beschallung erfolgt bei 0 °C Kühlbadflüssigkeit.

### 6.2.1 Perchlorsiloxane in einem intensiven hochfrequenten Schallfeld

Die Durchführung erfolgt in Anlehnung an die mit Alkylsiloxanen durchgeführten Versuche. Es werden 10 mL Lösung der angegebenen Konzentrationen in dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Beschallungsgefäß vorgelegt. Für die Probenanalyse werden 3 mL n-Hexan mit 0,1 mL der Probelösung verdünnt und am GC-MS untersucht (Verfahren s. Anhang B, V 2). Tabelle 6.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

**Tab. 6.4** Beschallung einfacher Perchlorsiloxane

	Substanz	Konzentration	Beschallung		Reaktion
		c / mol·L <sup>-1</sup>	t / h	I	
i	Si <sub>2</sub> OCl <sub>6</sub>	0,574	1,5	4: 50 %	keine Reaktion
ii	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	0,455	2	4: 100 %	keine Reaktion
iii	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub>	0,077	2	4: 100 %	keine Reaktion

Die Perchlorsiloxane erweisen sich als stabil gegenüber der Sonolyse, so daß es ohne weiteres möglich ist, Experimente mit sonochemischer Aktivierung durchzuführen. Denkbar ist der Einsatz von Ultraschall bei der Derivatisierung der Perchlorsiloxane oder bei deren Synthese mittels Hydrolyse.

## 6.2.2 Die Beschallung von Chlorsiloxanen in Gegenwart von $\text{AlCl}_3$

Methylsiloxane reagieren mit  $\text{AlCl}_3$  in Hexan sonochemisch zu höhermolekularen Ringhomologen und in geringerem Umfang unter Addition zu linearen Siloxanen der Formel  $(\text{CH}_3)_{2n}\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_2$ .

Setzt man Perchlorsiloxane unter diesen Bedingungen mit  $\text{AlCl}_3$  um, so könnte es zu der Bildung von Perchlorsiloxanen mit einem hohen Anteil von ringförmigen Verbindungen der Summenformel  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  kommen. Niedere Ringsysteme könnten in die weniger gut charakterisierten Ringe mit  $n > 4$  überführt werden. Die durchgeführten Versuche und Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt.

**Tab. 6.5** Sonochemie einfacher Perchlorsiloxane in Gegenwart der Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$

	Substanz	Konzentrationen		Beschallung		Reaktion
		Siloxan $c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{AlCl}_3$ $c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$t / \text{h}$	$I$	
i	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	0,455	0,060	4	4: 50 %	keine Reaktion
ii	$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	0,077	0,088	2	4: 100 %	keine Reaktion
iii	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	0,033	0,090	2	4: 100 %	keine Reaktion

## 6.3 Ergebnisse

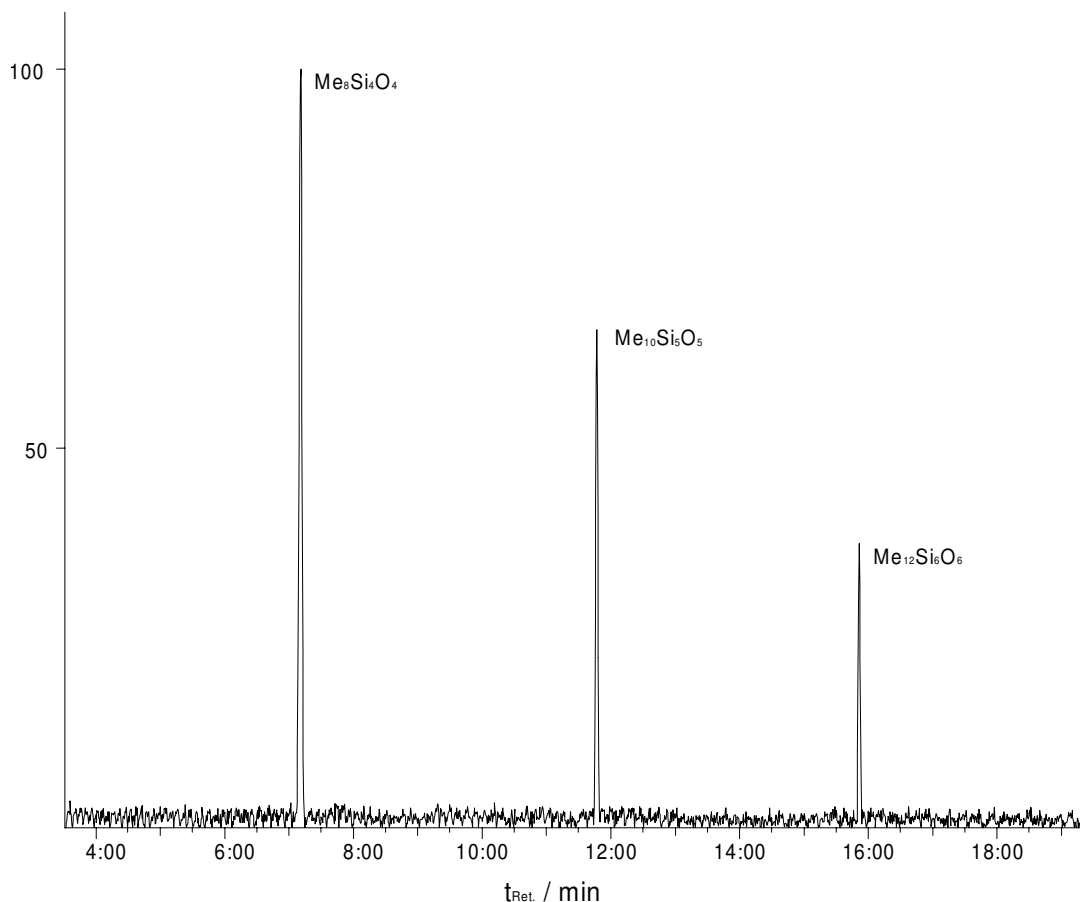
### 6.3.1 Organosubstituierte Siloxane

Lösungen von Alkyl-substituierten Siloxanen  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$  und  $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$  und dem Phenylderivat  $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Si}_3\text{O}_3$  werden auf ihr Verhalten im Ultraschallfeld sowohl in reinem n-Hexan als auch nach Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  hin untersucht.

Die in Hexan gelösten Methyl-Verbindungen zeigen sich dem intensiven 20 kHz-Feld gegenüber stabil. Das  $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Si}_3\text{O}_3$  jedoch reagiert mit einem zugesetzten Reaktionspartner  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$  zu Methylphenylsiloxanen. Eine Sonolyse des reinen Siloxans wird vermutlich aufgrund der geringen Dampfdrücke der Substanzen nicht nachgewiesen. Die Massenspektren der Substanzen sind im Anhang C in Tabelle 6.1.4 zusammengefaßt.

In dem Ringsystem  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$  führt die Beschallung in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  zu einer Fragmentierung, gefolgt von einem Einschub von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -Einheiten in weitere Moleküle  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$ . Die höheren Ringhomologen  $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_5\text{O}_5$  und

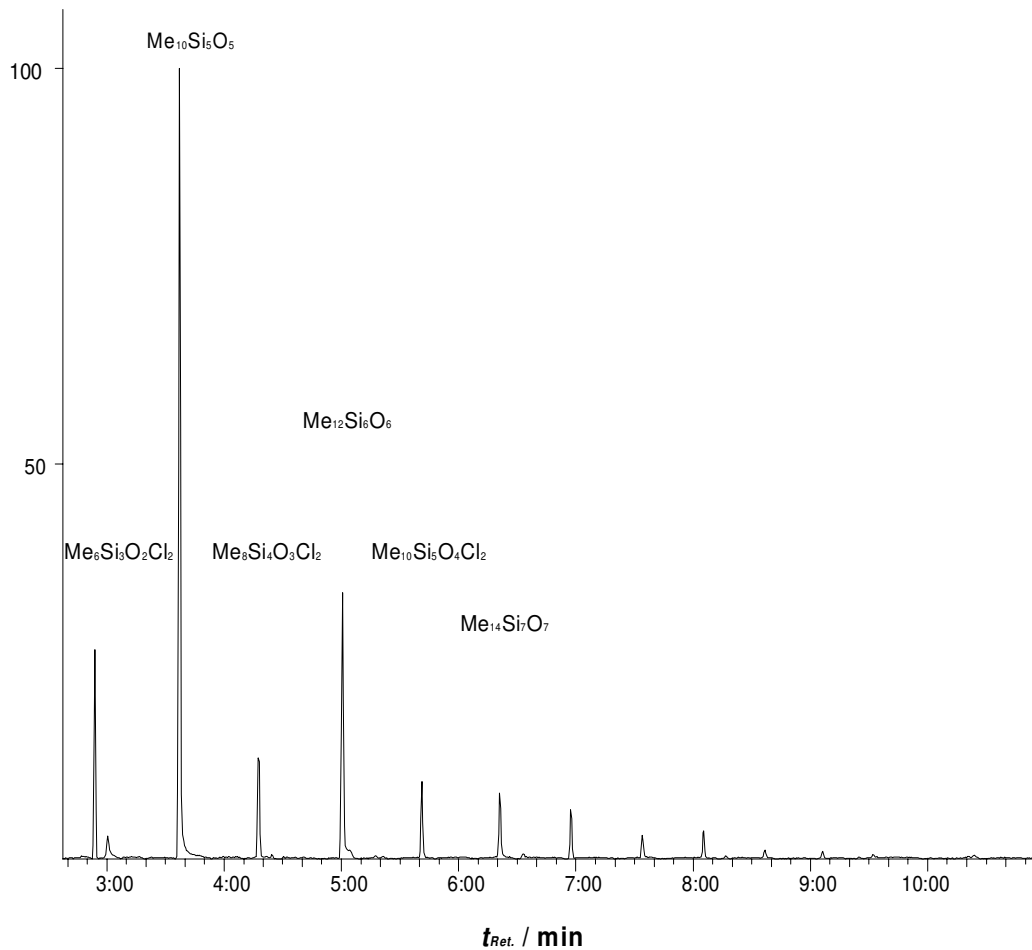
$(\text{CH}_3)_{12}\text{Si}_6\text{O}_6$  werden mittels GC-MS nachgewiesen, sie entstehen mit jeweils nur einem Isomer. Ein Ausschnitt des erhaltenen Chromatogramms ist in Abbildung 6.1 dargestellt.



**Abb. 6.1** Sonochemische Behandlung von  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$  mit  $\text{AlCl}_3$ ; Ausschnitt aus einem GC-MS-Lauf

Die Sonolyse einer Lösung von  $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  zeigt ebenso die Bildung höhergliedriger Ringsysteme  $(\text{CH}_3)_{2n}\text{Si}_n\text{O}_n$  (mit  $n = 5, 6, 7$ ) wie auch niedermolekulare Verbindungen  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$ . Auch diese Ringsysteme werden nur mit einem Isomer gebildet. Weitere Methylsiloxane wurden detektiert, lieferten jedoch aufgrund der Fragmentierung uncharakteristische Massenspektren, so daß eine Zuordnung allein durch MS und Retentionszeit nicht möglich war. Des weiteren können Verbindungen detektiert werden, deren Massenspektren charakteristische Isotopenpeaks von Fragmenten mit zwei Chloratomen enthalten, so z. B.  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{OCl}_2$ .

Die Massenspektren der mittels GC-MS nachgewiesenen Verbindungen sind in Tabelle 6.1.2 und 6.1.3 in Anhang C aufgeführt. Ein erhaltenes Chromatogramm ist in Abbildung 6.2 dargestellt.



**Abb. 6.2** Sonochemische Behandlung von  $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$  mit  $\text{AlCl}_3$ ; Ausschnitt aus einem GC-MS-Lauf

### 6.3.2 Perchlorsiloxane

Perchlorsiloxane, namentlich  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ , wurden als Lösungen in n-Hexan einem intensiven 20 kHz-Schallfeld ausgesetzt. Die Umgebungstemperatur betrug 0 °C. In allen Fällen erweisen sich die Perchlorsiloxane, auch das sonst eher als instabil einzustufende  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  (vgl. Kap. 7), im Rahmen der Nachweisgrenzen als stabil gegenüber Ultraschall. Die Lösungen zeigen im Vergleich zu unbeschallten Referenzproben keine Reaktion. Der Zusatz von  $\text{AlCl}_3$ , das die Bindungsstabilität der Si-O-Bindung schwächen soll, zeigt keine Wirkung.

Perchlorsiloxane lassen sich auf diese Weise nicht modifizieren. Es besteht jedoch die Möglichkeit, mit Hilfe von Reaktionspartnern, die für ihre Reaktivität im Ultraschall bekannt sind, Synthesen mittels sonochemischer Aktivierung zu initiieren, ohne dadurch das Siloxangerüst anzugreifen.

## 6.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde das Verhalten von einfachen Chlor- und Methylsiloxanen in einem intensiven Ultraschallfeld von 20 kHz behandelt. Sowohl Methyl- als auch Chlor-siloxane erweisen sich in trockener, luftfreier Hexan-Lösung als stabil gegenüber dem angelegten Schallfeld. Es gelingt nicht, die Verbindungen allein durch den Einfluß von Schall im Rahmen der eingesetzten Konzentrationen zu modifizieren.

Sonolyseprodukte entsprechen bei einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen [69] und auch von CS<sub>2</sub> (Kap. 5) den Produkten einer Pyrolyse. Zu erwarten wären in diesem Fall neben den eingesetzten Ausgangsverbindungen zum einen sauerstoffreichere und zum anderen sauerstoffärmere Systeme [8, 23, 52]. Ein Grund für die relative Stabilität gegenüber Schall kann in der hohen Bindungsenergie der Si-O- und der Si-Cl-Bindung gesehen werden.

In der folgenden Tabelle sind die Dissoziationsenergien denjenigen der zu vergleichenden Kohlenwasserstoff-Verbindungen gegenübergestellt.

**Tab. 6.6** Bindungsenergien von Si- und C-Verbindungen im Vergleich [100]

	C-H	C-C	C-Cl	C-Si	Si-O	Si-Cl
$D_0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	411	345	327	318	452	381

Im Vergleich zu den Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die C-C-Bindungsbruch und auch Wasserstoffabstraktion bei der Sonolyse erfahren, sind die Energien des Si-O-Gerüsts wesentlich höher. Eine Bildung von carbenanalogen Verbindungen, wie sie für die Sonolyse von Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen als Zwischenstufen angenommen werden [69], ist vor allem in Hinblick auf die chlorhaltigen Siloxane unwahrscheinlich. Ein intermediäres Silicophosgen, welches ebenso als Zwischenstufe denkbar ist, wurde bisher nur in einer Edelgas-Matrix synthetisiert und charakterisiert [20, 23].

Diese Situation scheint sich im Fall der organisch substituierten Spezies umzukehren: Während die methylsubstituierten Siloxane erst mit dem Reaktionspartner AlCl<sub>3</sub> eine Reaktion zeigen, erfährt (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub> bereits bei Beschallung einer Lösung in Hexan in Gegenwart eines Reaktionspartners (hier (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) sonolytische Zersetzung. Reaktionsprodukte des reinen Phenylsiloxans werden aufgrund des geringen Dampfdruckes der höheren Homologen nicht nachgewiesen (Kap. 6.1.1). Die Reaktion ist also auf Bindungsbruch innerhalb des Phenylsiloxans zurückzuführen. Die gebildeten Radikale

oder Intermediate mit geringer Koordinationszahl werden durch die sterisch anspruchsvolleren Bindungspartner  $-C_6H_5$  mit starkem +I-Effekt besser stabilisiert.

Durch den Zusatz von  $AlCl_3$  als Lewis-Säure kann ein Abbau der Methylsiloxane forciert werden. Das Phenylsiloxan wird sogar vollständig abgebaut, entstehende Produkte können nicht näher charakterisiert werden.  $AlCl_3$  greift an der Sauerstoff-Brücke des Siloxans an und schwächt damit die Si-O-Bindung. Die Folge ist eine Fragmentierung zu offenkettigen Bruchstücken  $((CH_3)_2SiO)_n$ . Diese Zwischenstufen werden durch weitere Eduktmoleküle  $((CH_3)_2SiO)_3$  oder durch Chlor aus der Lewis-Säure  $AlCl_3$  abgefangen. Im letzteren Fall müssen  $AlCl_x$ -Bruchstücke z. B. mit Sauerstoff abgesättigt werden. Diese Annahme wird durch die Beobachtung, daß nur offenkettige chlorhaltige Siloxane der Formel  $(CH_3)_{2n}Si_nO_{n-1}Cl_2$  gefunden werden, bestätigt.

Die Nucleophilie ist des Sauerstoffs in der Chlorsiloxanbrücke geringer als in der Alkylsiloxanbrücke, so daß möglicherweise innerhalb der Chlorsiloxane die Chloratome als Koordinationspartner agieren. Folglich ist die Si-O-Bindung nicht gelockert und zeigt keine Reaktivität gegenüber hochintensivem Ultraschall.

## **7 DIE PARTIELLE HYDROLYSE ZUR DARSTELLUNG VON PERCHLORSILOXANEN 57**

<b>7.1 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan</b>	<b>57</b>
7.1.1 Partielle Hydrolyse in etherischer Lösung	57
7.1.2 Partielle Hydrolyse in Acetonitril	58
7.1.3 Partielle Hydrolyse mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	59
<b>7.2 Hydrolysen von Octachlortrisiloxan</b>	<b>60</b>
7.2.1 Partielle Hydrolyse in etherischer Lösung	60
7.2.2 Partielle Hydrolyse in Acetonitril	61
7.2.3 Partielle Hydrolyse mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	61
<b>7.3 Molekularsieb zur Übertragung von Wasser</b>	<b>62</b>
<b>7.4 Die Wirkung von Ultraschall bei der partiellen Hydrolyse</b>	<b>63</b>
7.4.1 Beschallung während der Hydrolyse mit feuchten Lösemitteln	63
7.4.1.1 In etherischer Lösung	63
7.4.1.2 In n-Hexan-Acetonitril-Mischungen	64
7.4.2 Sonochemisch aktivierte Hydrolysen mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	64
<b>7.5 Hydrolysen cyclischen Tetrasiloxans</b>	<b>65</b>
7.5.1 Hydrolyse von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ in etherischer Lösung	65
7.5.2 Partielle Hydrolyse in Acetonitril	66
<b>7.6 Hydrolysen cyclischen Trisiloxans</b>	<b>66</b>
7.6.1 Partielle Hydrolyse in etherischer Lösung	67
7.6.2 Umsetzung von Hexachlorcyclotrisiloxan mit wäßrigem Acetonitril	67
<b>7.7 Kinetische Untersuchungen am Beispiel <math>\text{Si}_2\text{OCl}_6</math></b>	<b>68</b>
<b>7.8 Ergebnisse</b>	<b>69</b>
7.8.1 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan	69
7.8.1.1 Hydrolyse in Diethylether	71
7.8.1.2 Hydrolyse in acetonitrilhaltigen Lösungen	75
7.8.1.3 Hydrolyse mit Soda in verschiedenen Lösemitteln	77
7.8.2 Hydrolysen von Octachlortrisiloxan	78
7.8.2.1 Hydrolyse in Diethylether	79
7.8.2.2 Hydrolyse in Acetonitril	81
7.8.2.3 Hydrolysen in acetonitrilhaltigem Hexan mit Soda	82
7.8.3 Die Anwendung von Molekularsieb als Wasser-Reservoir	84
7.8.4 Hydrolysen cyclischer Perchlorsiloxane	86
7.8.4.1 Hydrolysen mit $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	86
7.8.4.2 Hydrolysen mit $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	89
7.8.5 Kinetische Untersuchungen	91
<b>7.9 Diskussion</b>	<b>93</b>



## **7 Die partielle Hydrolyse zur Darstellung von Perchlorsiloxanen**

Im Kapitel 2 ist die partielle Hydrolyse als ein Weg zu Perchlorsiloxanen dargestellt worden. Bisherige Untersuchungen konnten zumeist nicht direkt das Geschehen bei solchen Reaktionen verfolgen. Im folgenden Kapitel wird die hydrolytische Umsetzung von Chlorsiloxanen zu höher kondensierten Systemen beschrieben. Im zweiten Teil folgt die Darstellung der erhaltenen Ergebnisse und die Diskussion. Weiterhin sind kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse von Disiloxan durchgeführt worden.

### **7.1 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan**

Die partielle Hydrolyse von Chlor-Silicium-Verbindungen kann zur Darstellung von Siloxanen genutzt werden (vgl. Kap. 2). Geht man von niederen Chlorsiloxanen aus, die bereits ein Silicium-Sauerstoff-Gerüst besitzen, so gelangt man mit größerer Selektivität zu höheren Perchlorsiloxanen. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Bildung ringförmiger Verbindungen durch intramolekulare Kondensation aus kettenförmigen Perchlorsiloxanen. Mit diesen Zielsetzungen wird die Untersuchung der partiellen Hydrolyse von Hexachlordisiloxan im folgenden erörtert.

Alle beschriebenen Reaktionen werden unter Schutzgas ( $N_2$ ) in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Die Lösemittel werden, sofern nichts Anderes vermerkt ist, mit  $NaK_{2,8}$ -Legierung getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. Die in den Tabellen angegebenen Eduktkonzentrationen entsprechen den nach der Zugabe aller Substanzen erreichten Konzentrationen.

#### ***7.1.1 Partielle Hydrolyse in etherischer Lösung***

Die Hydrolysen werden mit einem Siloxan/Wasser-Verhältnis von zwei zu eins durchgeführt. In einem Dreihalskolben wird Diethylether vorgelegt und mit Hexachlordisiloxan

auf die angegebene Reaktionstemperatur gebracht. Befeuchteter Diethylether ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ,  $w = 1,3 \%$ ) wird über einen Zeitraum von zwei Stunden unter kräftigem Rühren zu der Siloxan-Lösung getropft.

**Tab. 7.1** Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit feuchtem Diethylether ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )

	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Et}_2\text{O}_{\text{trocken}}$	$\text{Et}_2\text{O}_{\text{feucht}}$	$T_{\text{Reaktion}}$	$t_{\text{Reaktion}}$
	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$V / \text{mL}$	$V / \text{mL}$	K	h
i	0,379	0,211	17	12,5	293	16
ii	0,554	0,308	7	12,5	293	16
iii	0,695	0,401	2	12,5	293	24
iv	0,554	0,308	7	12,5	243	24

Die Reaktionsmischungen sind nach dieser Zeit leicht getrübt. Nach der angegebenen Reaktionszeit werden Proben am GC-MS ( $0,1 \mu\text{L}$  Lösung mit  $3 \text{ mL}$  Diethylether) und GC-ECD gemessen. Die Proben für die quantitative Bestimmung werden mit Diethylether verdünnt, um im akzeptablen Meßbereich des ECD zu arbeiten. Für die durchgeführten Quantifizierungen werden zwei parallele Ansätze bearbeitet, ihre Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 aufgeführt.

**Tab. 7.2** ECD-Untersuchungen der Hydrolyseprodukte von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )

	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$
	$c_0 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
i	0,379	0,158	0,023	0,061
ii	0,554	0,110	0,019	0,052
iii	0,695	0,112	0,032	0,026
iv	0,554	0,117	0,032	0,021

Die Ergebnisse der qualitativen GC-MS-Untersuchungen sind in Tabelle 7.1.1 im Anhang dargestellt. Die erhaltenen Peakflächen sind auf die Fläche des verbliebenen  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  bezogen.

### 7.1.2 Partielle Hydrolyse in Acetonitril

Acetonitril wird mit Tetraphosphordecaoxid unter Rückfluß erhitzt, anschließend von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auf Molekularsieb destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Das vorgelegte Hexachlordisiloxan wird in Acetonitril gelöst und auf die angegebene Temperatur gebracht. Ein Wasser-Acetonitril-Gemisch ( $2,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ,  $w = 5,0 \%$ ) wird

unter kräftigem Rühren über einen Zeitraum von zwei bis drei Stunden zu der Reaktionsmischung getropft.

**Tab. 7.3** Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit feuchtem Acetonitril ( $2,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )

	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{ACN}_{\text{trocken}}$	$\text{ACN}_{\text{feucht}}$	$T_{\text{Reaktion}}$	$t_{\text{Reaktion}}$
	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$V / \text{mL}$	$V / \text{mL}$	$K$	$h$
i	0,159	0,166	15	1,3	298	16
ii	0,202	0,204	15	1,6	243	24

Perchlorsiloxane sind nur schlecht in Acetonitril löslich. Bei einer Konzentration von  $0,608 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Si}_2\text{OCl}_6$  liegt schon eine Emulsion vor. 0,1 mL der Reaktionsmischungen werden nach Verdünnen mit 3 mL n-Hexan jeweils vor der und nach der Hydrolyse mittels GC-MS analysiert. Eine Bestimmung der Proben nach dem Verdünnen mit Acetonitril ist nicht möglich, da in Folge der Schnelligkeit der Hydrolyse durch den Einfluß der Luftfeuchte und der hohen Wasser-Kapazität des Acetonitrils die GC-Spritzen verstopfen. Da die Probenahme eine nur schlechte Reproduzierbarkeit zeigt und damit die erzielbare Genauigkeit nicht ausreichend ist, muß auf eine Quantifizierung verzichtet werden.

Um einen Anteil an eventuell nicht-umgesetzten Silanolen in Chlorsiloxane zu überführen, werden die Lösungen vereinigt und 72 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Vor (0 h) und nach der Umsetzung (72 h) werden Untersuchungen auf die Inhaltsstoffe durchgeführt (Tab. 7.1.2, Anhang C).

### 7.1.3 Partielle Hydrolyse mit $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

Für die Reaktionen in Diethylether und n-Hexan wird das Lösemittel mit Hexachlordisiloxan vorgelegt und temperiert (s. Tab. 7.4). Die gemörserten Natriumcarbonate werden über einen Feststoffdosierer langsam in die Lösung gegeben. Die Lösungen haben ein Gesamt-Volumen von 11,7 mL. Wenn das Carbonat vollständig verbraucht wird, beträgt das Verhältnis von Wasser zu Siloxan formal zwei zu eins.

Zur Hydrolyse in Acetonitril wird nach Aufschlännen der Carbonate Hexachlordisiloxan verdünnt mit 5 mL n-Hexan über einen Zeitraum von einer Stunde zu der Suspension getropft. Das formale Wasser-Siloxan-Verhältnis beträgt eins zu eins.

**Tab. 7.4** Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit Soda

	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Lösemittel		$T_{\text{Reaktion}}$	$t_{\text{Reaktion}}$
	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$V / \text{mL}$		K	h
i	1,685	0,168	1,685	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	8	293	16
ii	1,685	0,168	1,685	n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	8	293	16
iii	0,267	0,015	0,104	$\text{CH}_3\text{CN}$	10	293	16
				n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	5		

Nach der angegebenen Reaktionszeit werden nicht-umgesetzte Salze und ausgefallenes NaCl abgetrennt. Die Analysen für die Versuche mit Diethylether und n-Hexan erfolgen wie unter 7.1.1 angegeben. Wiederum bilden zwei voneinander unabhängige Durchgänge die Grundlage für die quantitativen Angaben.

**Tab. 7.5** GC-ECD-Ergebnisse der Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  mit Soda in Diethylether und Hexan

		$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$
		$c_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
i	$\text{Et}_2\text{O}$	1,685	1,6 <sup>+</sup>	#	0,026
ii	n-Hexan	1,685	0,078	0,087	0,037

<sup>+</sup> ungenauer Wert, Peakfläche außerhalb der Kalibrierung

# detektiert, jedoch zu gering zur Konzentrationsbestimmung

Zur Analyse der acetonitrilhaltigen Ansätze werden sie mit weiterem Hexan geschüttelt, um so die Perchlorsiloxane möglichst quantitativ in die unpolare Phase zu überführen. Die Bestimmungen erfolgen in Anlehnung an Kapitel 7.1.2 qualitativ am GC-MS.

## 7.2 Hydrolysen von Octachlortrisiloxan

Alle beschriebenen Reaktionen werden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Die Lösemittel werden, sofern nichts Anderes vermerkt ist, mit  $\text{NaK}_{2,8}$ -Legierung getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt.

### 7.2.1 Partielle Hydrolyse in etherischer Lösung

Zu einer Vorlage von 0,5 mL Octachlortrisiloxan in Diethylether werden nach Temperieren unter kräftigem Rühren 2 mL befeuchteter Diethylether ( $0,536 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ,  $w = 1,3 \%$ ) getropft. Das Verhältnis von Siloxan zu Wasser beträgt eins zu eins.

**Tab. 7.6** Hydrolysen von Octachlortrisiloxan mit feuchtem Diethylether ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )

	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Et}_2\text{O}_{\text{trocken}}$	$\text{Et}_2\text{O}_{\text{feucht}}$	$T_{\text{Reaktion}}$	$t_{\text{Reaktion}}$
	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$V / \text{mL}$	$V / \text{mL}$	K	h
i	0,089	0,086	10	2,0	293	16
ii	0,089	0,086	10	2,0	243	20

Nach Ablauf der Reaktionszeit ist kaum eine Trübung zu beobachten. Die Untersuchung der Reaktionen erfolgt qualitativ, wozu 0,1 mL Probe mit 3 mL Hexan verdünnt und am GC-MS vermessen werden. Die Versuchsergebnisse sind gemeinsam mit denen aus Kapitel 7.2.2 in Tabelle 7.2.1 (Anhang C) dargestellt.

### 7.2.2 Partielle Hydrolyse in Acetonitril

Die Reaktionen und die Untersuchungen werden wie unter 7.1.2 beschrieben durchgeführt. Das Wasser-Siloxan-Verhältnis beträgt auch hier eins zu eins.

**Tab. 7.7** Hydrolysen von Octachlortrisiloxan mit feuchtem Acetonitril ( $2,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )

	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{ACN}_{\text{trocken}}$	$\text{ACN}_{\text{feucht}}$	$T_{\text{Reaktion}}$	$t_{\text{Reaktion}}$
	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$V / \text{mL}$	$V / \text{mL}$	K	h
iii	0,227	0,230	15	1,9	298	16
iv	0,362	0,333	50	10,0	243	16

Octachlortrisiloxan ist in Acetonitril im Vergleich zu Disiloxan schlechter löslich, so daß hier keine Lösungen sondern Emulsionen vorliegen. Der Wasseraustausch ist daher gegenüber einer homogenen Lösung erwartungsgemäß verlangsamt.

Für das weitere Vorgehen - auch für die GC-MS-Analyse - hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die erhaltenen Lösungen mit n-Hexan zu extrahieren. Perchlorsiloxane können auf diese Weise aus Acetonitril angereichert werden und sind weniger empfindlich gegenüber einer weiteren Kondensation. Tabelle 7.2.1 faßt die Ergebnisse zusammen (Anhang C).

### 7.2.3 Partielle Hydrolyse mit $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

Kapitel 7.2.1 zeigt, daß die Hydrolyseprodukte von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  in Diethylether einen hohen Anteil an Ethoxyderivaten besitzen. Daher wird im folgenden die Umsetzung in acetonitrilhaltigem Hexan mit Hilfe von Soda untersucht.

Die gemörserten Salze (60 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , entspr.  $2,1\cdot 10^{-4}$  mol; 163 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , entspr.  $1,53\cdot 10^{-3}$  mol) werden mit 10 mL trockenem Acetonitril übergossen. 2,31 g

$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  ( $5,8 \cdot 10^{-3}$  mol) werden gelöst in 5 mL n-Hexan über zwei Stunden zugetropft. Das Siloxan zu Wasser-Verhältnis beträgt bei vollständig umgesetzter Soda 1 zu 0,9.

Nach dem Beenden der Reaktion (16 h bei Raumtemperatur), werden die Salze abfiltriert, der Feststoff mit zusätzlichen 5 mL n-Hexan extrahiert und von der Acetonitril-Phase getrennt. Die Hexan-Lösung wird nach Verdünnen mittels GC-MS untersucht (0,1 mL Probe mit 3 mL n-Hexan). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2.2 im Anhang C dargestellt.

### 7.3 Molekularsieb zur Übertragung von Wasser

Um gebildeten Chlorwasserstoff aus der Reaktion zu entfernen und Wasser auch in Lösemittel zu applizieren, die wenig Wasser aufnehmen, wurden Hydrolyseversuche mit befeuchtetem Molekularsieb durchgeführt.

Auf etwa 3 g getrocknetes, mit Stickstoff belüftetes Molekularsieb ( $\text{MS4}\text{\AA}$ ) werden jeweils 0,1 mL Wasser aufgezogen und mit 20 mL der Lösemittelmenge über einige Zeit gerührt. Dann gibt man das ausgewogene Siloxan in 5 mL eines inerten Lösemittels (n-Hexan oder Diethylether) über einen Zeitraum von einigen Stunden vorsichtig zu dem wasserhaltigen Lösemittel.

**Tab. 7.8** Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit befeuchtetem Molekularsieb

	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	Lösemittel		$\text{ACN}_{\text{trocken}}$	$t_{\text{Reakt.}}$
	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		$V / \text{mL}$	$V / \text{mL}$	$d$
i	0,513	0,222	n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	25	-	20
ii	0,496	0,222	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	25	-	1
iii	0,515	0,222	n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	20	5	5

**Tab. 7.9** Hydrolysen von Octachlortrisiloxan mit befeuchtetem Molekularsieb

	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{H}_2\text{O}$	Lösemittel		$\text{ACN}_{\text{trocken}}$	$t_{\text{Reakt.}}$
	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		$V / \text{mL}$	$V / \text{mL}$	$d$
iv	0,399	0,222	n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	25	-	20
v	0,413	0,222	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	25	-	1
vi	0,378	0,222	n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	20	5	5

Nach der Reaktionszeit wird das Molekularsieb von der Lösung abfiltriert und die Proben mittels GC-MS analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.3.1 zusammenfassend aufgeführt (Anhang C). Die Versuche in Diethylether (ii und v) wurden bereits nach einem

Tag abgebrochen, da sehr viel Ethoxychlorosiloxan entstand. Der Gehalt von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  sowie  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  wird in den Versuchen iii und vi gaschromatographisch bestimmt (ECD).

**Tab. 7.10** Hydrolysen von Siloxanen mit feuchtem Molsieb in acetonitrilhaltigem Hexan ( $\sigma = 20\%$ )

	Edukt	$c_0 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$
			$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
iii	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	0,515	0,226	-	0,051	0,128
vi	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	0,378	-	0,192	-	-

Die Summe des nicht umgesetzten Eduktes aus Versuch iii und der gebildeten Tetrasiloxane liegen mit 113 % über derjenigen der Ausgangskonzentration. Dieses ist auf einen Kalibrierfehler zurückzuführen, unterstreicht aber, daß wenig höhermolekulare Siloxane mit mehr als vier Siliciumatomen gebildet worden sind.

## 7.4 Die Wirkung von Ultraschall bei der partiellen Hydrolyse

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse ist zum einen durch mangelnde Durchmischung der Lösungen und zum anderen durch eine gehemmte Reaktionskinetik z. B. der Silanolbildung aus der korrespondierenden Chlorverbindung verringert. Eine Möglichkeit hohe Temperaturen zu umgehen, dennoch sowohl die Durchmischung als auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, stellt bei vielen Reaktionen der Einsatz von Ultraschall dar.

Wird ein Metallsalzhydrat als Wasserreservoir genutzt, so kann der Stoffübergang aus der festen (hier  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) in die flüssige Phase durch den Einsatz von Ultraschall forciert werden, da die Korngröße klein gehalten wird.

### 7.4.1 Beschallung während der Hydrolyse mit feuchten Lösemitteln

#### 7.4.1.1 Sonochemisch aktivierte Hydrolyse in etherischer Lösung

In einem etwa 30 mL fassenden, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Reaktionsgefäß für den Ultraschallgeber werden 13 mL trockener Diethylether mit 2,2 mL  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  (3,96 g, 0,014 mol) vorgelegt und zu dieser Lösung unter Eiskühlung langsam 12,5 mL befeuch-

teter Ether ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ,  $w = 1,3 \%$ ) getropft. Die Lösung wird 30 min bei Stufe 4 kontinuierlich beschallt. Als Reaktionsgefäß wird hier ein nicht-verjüngter Glasfinger mit Probenahmestutzen benutzt (vgl. Kap. 3.4). Sowohl nach der Zugabe des feuchten Ethers als auch nach der Beschallungszeit werden 0,1 mL mit 3 mL n-Hexan verdünnt und mittels GC-MS analysiert.

Die Untersuchung der Lösungen zeigt, daß durch die Beschallung wesentlich mehr Tetrachlordiethoxydisiloxan gebildet wird als bei der unter Kapitel 7.1.1 beschriebenen Reaktionsführung.

#### 7.4.1.2 Sonochemisch aktivierte Hydrolyse in n-Hexan-Acetonitril-Mischungen

In einem ausgeheizten, mit Argon belüfteten Reaktionsgefäß, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, legt man 10 mL n-Hexan vor, dosiert das Siloxan mit einer Spritze zu und temperiert auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Über Septum und Spritze wird langsam das wasserhaltige Acetonitril zugegeben. Die Proben werden für die angegebene Dauer beschallt.

**Tab. 7.11** Beschallung während der Hydrolyse mit n-Hexan/feuchtem Acetonitril

	Substanz	Konzentration	H <sub>2</sub> O	ACN <sub>w=5%H<sub>2</sub>O</sub>	Beschallung	
		<i>c</i> / mol·L <sup>-1</sup>	<i>c</i> / mol·L <sup>-1</sup>	<i>V</i> / mL	<i>t</i> / h	<i>I</i>
i	Si <sub>2</sub> OCl <sub>6</sub>	0,486	0,513	3	0,25	4: 50 %
ii	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	0,350	0,350	2	0,25	4: 50 %

Die Proben nehmen beim Beschallen eine gelbe Farbe an. Die Farbe ähnelt der während des Trocknens von Acetonitril beobachtbaren Gelbfärbung und ist vermutlich auf polymerisiertes Lösemittel zurückzuführen.

#### 7.4.2 Sonochemisch aktivierte Hydrolysen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O

Es wurde in dem inerten Lösemittel Hexan, in welchem Hydrolysen mit Soda in sehr geringem Ausmaß erfolgten, gearbeitet. Die Bildung von Esterderivaten kann in diesem Lösemittel nicht stattfinden.

In das Reaktionsgefäß (Kap. 3.4) werden die ausgewogenen, gemörserten Mengen Natriumcarbonat und Soda vorgelegt und mit 10 mL n-Hexan unter Argonatmosphäre aufgeschlämmt. Die Mischungen werden auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und Hexachlordisiloxan bzw. Octachlortrisiloxan mittels Spritze zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 2 h bei Stufe 4 kontinuierlich beschallt. Referenzproben werden 10 min nach Siloxan-Zugabe gezogen, in üblicher Weise verdünnt (0,1 mL Probe und



3 mL n-Hexan); die beschallten Proben werden auf die gleiche Weise verdünnt und am GC-MS analysiert.

**Tab. 7.12** Beschallung während der Hydrolyse mit Soda in n-Hexan

	Substanz	Konzentration	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Beschallung	
		c / mol·L <sup>-1</sup>	c / mol·L <sup>-1</sup>	c / mol·L <sup>-1</sup>	t / h	I
i	Si <sub>2</sub> OCl <sub>6</sub>	0,629	0,552	0,065	2	4: 100 %
ii	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	0,390	0,044	0,418	2	4: 100 %

In Hexan läßt sich keine im Vergleich zur Hydrolyse bei Raumtemperatur verstärkte Produktbildung nachweisen. Nach einer Beschallungszeit von 2 h ist kaum Si<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub> nachweisbar, auch eine Verlängerung der Exposition um weitere 2 h erhöht die Ausbeuten kaum. Die Hydrolyse kann durch den Einsatz von Ultraschall im Bereich von 20 kHz nicht wie erwünscht forciert werden.

## 7.5 Hydrolysen der cyclischen Verbindung Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>

Der Weg über lineare Siloxane zu höher kondensierten Systemen - auch zu Ring-systemen - eröffnet möglicherweise für die cyclische Verbindung Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> die Darstellung von Si<sub>8</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>14</sub> und eventuell auch Si<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>12</sub>. Die Synthese dieser Verbindungen auf dem Wege der Hochtemperatur-Reaktionen und Isolierung ist aufgrund der entstehenden Substanzvielfalt problematisch.

Die beschriebenen Reaktionen werden unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen durchgeführt.

### 7.5.1 Hydrolyse von Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> in etherischer Lösung

0,36 g Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> ( $7,83 \cdot 10^{-4}$  mol; Endkonzentration 0,115 mol·L<sup>-1</sup>) werden in 5 mL trockenem Diethylether gelöst und unter Rühren bei -30 °C über einen Zeitraum von 1 h mit 1,8 mL feuchtem Diethylether versetzt. Das Verhältnis von Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> zu Wasser beträgt eins zu eins.

Die Untersuchung der Proben erfolgt mittels GC-MS und GC-ECD. Für die GC-MS-Analyse wird aufgrund des geringen Dampfdruckes der erwarteten Produkte ein anderes Temperaturprogramm benutzt (Anhang B, V 4). Nach 24 h ist mit Hilfe des ECD in der zur Referenzprobe entsprechenden Verdünnung kein Edukt mehr nachweisbar, die

Lösung ist klar mit einem leichten weißen Rand, bei dem es sich vermutlich um höher kondensierte Siloxane handelt.

Tabelle 7.5.1 faßt die Ergebnisse gemeinsam mit denen aus der Umsetzung in Acetonitril zusammen (Anhang C).

### 7.5.2 Partielle Hydrolyse in Acetonitril

2,82 g  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  ( $6,1 \cdot 10^{-3}$  mol; Endkonzentration  $1,64 \cdot 10^{-1}$  mol·L<sup>-1</sup>) werden in einem Schlenk-Gefäß in 30 mL n-Hexan gelöst, auf -30 °C gekühlt und unter Rühren 7,3 mL befeuchtetes Acetonitril (enthält  $w = 0,86\%$  H<sub>2</sub>O) zugetropft. Das Siloxan/Wasser-Verhältnis beträgt 2:1. Die Lösung -  $\sigma = 20\%$  von Acetonitril in Hexan ( $3,76$  mol·L<sup>-1</sup>) - wird weitere vier Stunden gerührt. Nach der Zugabe zeigt sie eine weiße Trübung, die auf Emulsionsbildung der Acetonitril-Hexan-Mischung zurückzuführen ist.

Für die Proben - Referenzmessung und Probelösung - werden 0,2 mL der Lösung zu 0,6 mL n-Hexan gegeben und mittels GC-MS und GC-ECD untersucht.

Nach dem Abkondensieren des Lösemittels werden etwa 0,08 g eines weißen Feststoffes erhalten, der mittels schwingungsspektroskopischer Methoden (Raman- und IR-Messungen als KBr-Pressling), und Feststoff-MS untersucht wird.

Mit Graphit bedampfte Proben werden der **EDX-Analyse** unterworfen: Chlorgehalt 0 %, 3 %; Siliciumgehalt 100 %, 97 %, jeweils an zwei Stellen gemessen (die Ergebnisse sind mit 6 % relativem Fehler behaftet, Elemente mit Ordnungszahl <11 sind nicht nachweisbar).

Festkörper-NMR-MAS-Spektren der Kerne <sup>29</sup>Si und <sup>1</sup>H werden aufgenommen. **<sup>29</sup>Si-NMR:** Banden im Bereich von -100 und -69 ppm relativ zu TMS, nicht vollständig aufgelöst. **<sup>1</sup>H-NMR:** verbreitertes Signal bei 1,46 (TMS).

**IR-Spektren** als KBr-Pressling: 3387 cm<sup>-1</sup> (m), 1636 cm<sup>-1</sup> (w), 1111 cm<sup>-1</sup> (s), 1076 cm<sup>-1</sup> (ss), 938 cm<sup>-1</sup> (m), 795 cm<sup>-1</sup> (w), 453 cm<sup>-1</sup> (m).

## 7.6 Hydrolysen der cyclischen Verbindung Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>

Analog zur Hydrolyse von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  könnte bei entsprechenden Umsetzungen von  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  das sonst schwer zugängliche  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$  oder auch möglicherweise  $\text{Si}_6\text{O}_8\text{Cl}_8$  entstehen.  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$  sollte dabei als dasjenige Isomer entstehen, bei dem zwei  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_5$ -Ringe über ein Sauerstoffatom verbunden sind. Die mit  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  durchgeführten Versuche werden daher auf  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  übertragen.

### 7.6.1 Partielle Hydrolyse in etherischer Lösung

Zur Hydrolyse von Hexachlorcyclotrisiloxan werden 0,13 g  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  in 10 mL trockenem Diethylether gelöst und auf  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. 0,5 mL befeuchteter Diethylether ( $w = 1,3\text{ }\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ) werden über einen Zeitraum von 1,5 h unter kräftigem Rühren zu der Lösung getropft. Die Konzentration an  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  beträgt somit  $3,3 \cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , das Siloxan-zu-Wasser-Verhältnis zwei zu eins. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht.

Schon die Referenzprobe zeigt bei einer Verdünnung von 1 mL Ether mit 0,1 mL Probe keine nachweisbare Menge an  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  im GC-MS. Daher werden im folgenden die unverdünnten Proben gemessen, auch sie zeigen nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur keine Bildung von z. B.  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$  und nur geringe Mengen Edukt, jedoch setzt sich an der Kolbenwand ein weißer Belag ab. Der Ether wird von der Lösung abkondensiert und der Feststoff weiter untersucht.

Die **EDX-Analyse** der mit Graphit bedampften Proben zeigt zu nahezu 100 % Si in der Probe an. Der Chlorgehalt fällt unter die Nachweisgrenze.

Aus dem Feststoff lassen sich keine Siloxane oder deren Fragmente bis  $500\text{ }^\circ\text{C}$  herausdampfen (**Feststoff-Messung am MS**, 0,013 Torr).

**IR-Spektren** als KBr-Pressling:  $3467\text{ cm}^{-1}$  (m),  $1639\text{ cm}^{-1}$  (w),  $1180\text{ cm}^{-1}$  (s),  $1081\text{ cm}^{-1}$  (ss),  $945\text{ cm}^{-1}$  (m),  $792\text{ cm}^{-1}$  (w),  $568\text{ cm}^{-1}$  (w),  $460\text{ cm}^{-1}$  (m).

### 7.6.2 Umsetzung von Hexachlorcyclotrisiloxan mit wäßrigem Acetonitril

In Analogie zu der partiellen Hydrolyse von Siloxanen der Formel  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  soll Hexachlorcyclotrisiloxan in Hexan mit wenig feuchtem Acetonitril umgesetzt und zu Siloxanen des Typs  $\text{Si}_n\text{O}_{n+x}\text{Cl}_{2n-x+1}$  (mit  $n =$  Vielfache von 3) kondensiert werden.

Dazu werden in einem Schlenk-Gefäß 0,35 g  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  ( $1,02 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$  entsprechend einer Endkonzentration von  $8,9 \cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in 10 mL n-Hexan gelöst, auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  temperiert und unter Rühren 2,5 mL befeuchtetes Acetonitril ( $w = 1,0\text{ }\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ) zugetropft. Die Lösung wird weitere vier Stunden gerührt. Bereits nach dem Zutropfen scheidet die Reaktionsmischung einen weißen Feststoff ab.

Für die Proben - Referenzmessung und Probelösung - werden 0,1 mL der Lösung zu 1 mL n-Hexan gegeben und mittels GC-MS und GC-ECD untersucht. Die Referenzprobe (GC-MS) zeigt das Edukt neben wenig  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  als Verunreinigung. Nach der angegebenen Reaktionszeit ist weder mittels GC-MS noch mittels GC-ECD die ringförmige

Ausgangsverbindung nachweisbar. Lediglich die aus dem Edukt stammende Verunreinigung  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  ist noch mit  $0,0326 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  bestimmbar.

Das Lösemittel wird von der getrübbten Reaktionsmischung abkondensiert und ca. 0,12 g eines feinen weißen Feststoffes gewonnen, der geringe Löslichkeit in Wasser zeigt (pH ca. 2). Der Feststoff wird mittels schwingungsspektroskopischer Methoden (Raman- und IR-Messungen als KBr-Pressling), Kernresonanzspektroskopie, Feststoff-MS und EDX untersucht.

Mit Graphit bedampfte Proben werden der **EDX**-Analyse unterworfen: Cl 13 %; Si 87 %, übereinstimmend an jeweils zwei Stellen gemessen.

Es werden Festkörper-NMR-MAS-Spektren der Kerne  $^{29}\text{Si}$  und  $^1\text{H}$  aufgenommen.  **$^{29}\text{Si}$ -NMR**: Zwei Haupt-Banden im Bereich von -98 und -83 ppm (TMS), nicht vollständig aufgelöst.  **$^1\text{H}$ -NMR**: verbreiterte Banden im Bereich von 3,27 ppm und 6,80 ppm.

**IR-Spektren** als KBr-Pressling:  $3394 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $1636 \text{ cm}^{-1}$  (w),  $1111 \text{ cm}^{-1}$  (s),  $1081 \text{ cm}^{-1}$  (ss),  $947 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $798 \text{ cm}^{-1}$  (w),  $460 \text{ cm}^{-1}$  (m).

## 7.7 Kinetische Untersuchungen am Beispiel $\text{Si}_2\text{OCl}_6$

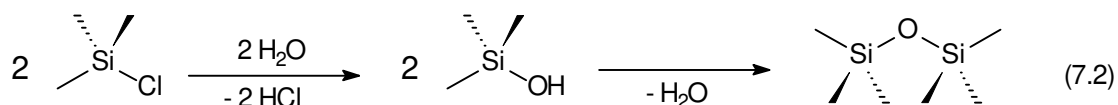
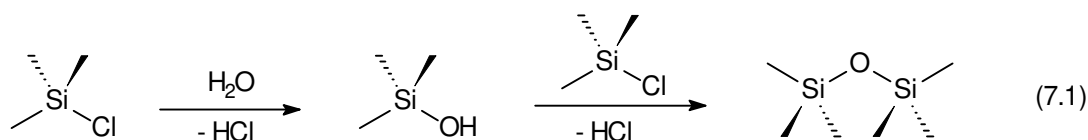
Die Hydrolyse von Silicium-Chlor-Verbindungen ist ein Weg zur Darstellung von Chlor-siloxanen. Der Mechanismus der Reaktionen kann über unterschiedliche Zwischenstufen stattfinden (vgl. Kap. 7.8). In den Hydrolysevorschriften wird meist eine Reaktionsdauer von mindestens einem Tag gesetzt [8].

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus wird die Hydrolysereaktion über einen Zeitraum von einigen Tagen verfolgt. Mit der entwickelten Meßmethode lassen sich Konzentrationsänderungen von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  gut verfolgen. Hier soll die Zeitabhängigkeit der Hydrolyse von Hexachlordisiloxan exemplarisch untersucht werden.

Die Hydrolyse wird, wie unter Kapitel 7.1.1 beschrieben, durchgeführt. In einem Dreihalskolben werden 7 mL trockenen Diethylethers und 3,33 g Hexachlordisiloxan ( $1,17\cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ) vorgelegt. Über einen Tropftrichter mit Teflonspindel tropft man unter kräftigem Rühren 10 mL feuchten Diethylether ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ , entspr.  $w = 1,3 \%$ ) über einen Zeitraum von 2 h hinzu. Die Konzentration an Hexachlordisiloxan beträgt dann  $0,615 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die Meßreihe beginnt, abgesehen von einer Null-Messung vor dem Zutropfen, nach Zugabe des befeuchteten Diethylethers. Es werden jeweils 10  $\mu\text{L}$  Probe genommen und passend für den dynamischen Bereich des ECD verdünnt. Der Probenahmemodus und die erhaltenen Daten sind im Anhang zu finden (Tab. 7.7.1).

## 7.8 Ergebnisse

Für die Hydrolyseschritte bei Siloxanen sind prinzipiell folgende Mechanismen denkbar:



Während Weg (7.1) die Bildung eines Äquivalents Silanol erfordert, das anschließend mit einem Molekül mit Silicium-Chlor-Bindung reagiert, so erfordert Weg (7.2) die Bildung zweier Moleküle Siloxanol. Im folgenden Reaktionsschritt müssen sich die Silanolmoleküle treffen und reagieren unter Eliminierung von Wasser zu einem Siloxan.

Ein Teil des Wassers fungiert in diesem Modell als Katalysator: Es wird zur Hälfte nach der Umsetzung zurückgewonnen. Dieser Reaktionsweg wird, wenn überhaupt, so sicherlich bevorzugt bei hohen Wasserkonzentrationen beschritten. Durch große Siloxanüberschüsse ist ein Mechanismus nach Gleichung (7.1) zu erwarten.

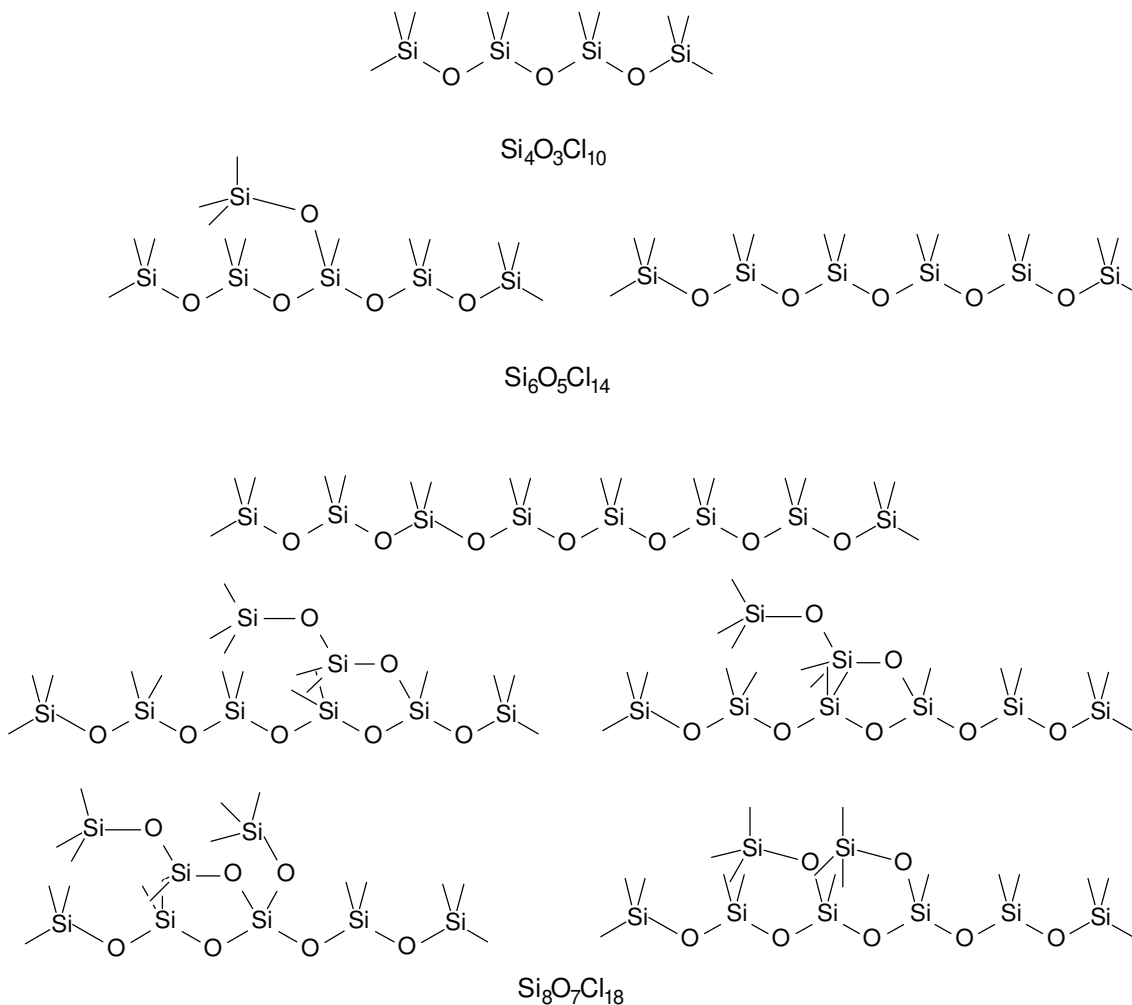
Eine Differenzierung der Reaktionsmechanismen ist hier nicht möglich, da sich das kurzlebige Zwischenprodukt Pentachlordisiloxanol mit den gewählten Methoden nicht nachweisen läßt. Im folgenden werden die Hydrolysen für die Ausgangsverbindungen  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  sowie für die cyclischen Siloxane  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  untersucht.

### 7.8.1 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan

In Anlehnung an die Untersuchungen von GOUBEAU und SCHUMB [15, 16, 57] ist die partielle Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  in Diethylether zur Darstellung von Perchlorsiloxanen genutzt worden [8, 60, 113]. Diese Verfahren werden in der vorliegenden Arbeit mit den neu zur Verfügung stehenden Methoden der GC-MS und GC-ECD näher untersucht und optimiert.

Geht man von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  aus, so entsteht also aus einem Molekül  $\text{Si}_2\text{OCl}_5\text{OH}$  durch Reaktion mit einem weiteren Molekül Disiloxan oder dessen Siloxanol als Produkt  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ . Dieses entsteht in Form des unverzweigten Isomers. Das Isomer  $\text{ClSi}(\text{OSiCl}_3)_3$  mit der Symmetrie  $C_{3v}$  bildet sich auf diesem Weg nicht. Die Entstehung höher kondensierter

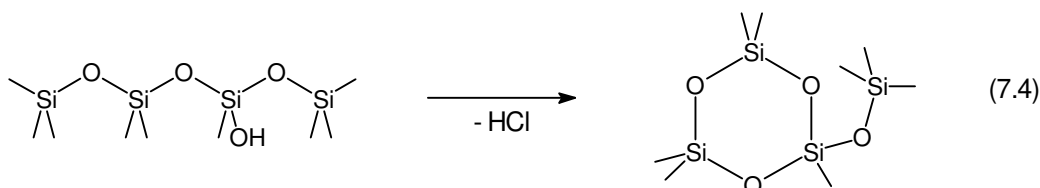
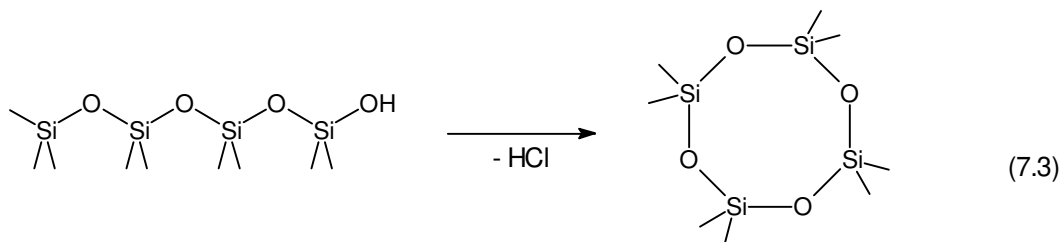
Systeme mit mehr als vier Siliciumatomen geschieht entweder aus der jeweils niederen Siloxanstufe der Reihe mit einem Molekül Disiloxanol oder durch Reaktion von  $\text{Si}_2\text{OCl}_4(\text{OH})_2$  mit entsprechend zwei Molekülen Disiloxan (bzw. dessen Siloxanol). Vor diesem Hintergrund wird deutlich, daß bei der partiellen Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  eine geringere Zahl von Isomeren der kondensierten Produkte entstehen kann als prinzipiell mit Hilfe alternativer Darstellungsverfahren möglich ist. Abbildung 7.1 zeigt die Isomere der Verbindungen  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  sowie  $\text{Si}_8\text{O}_7\text{Cl}_{18}$ , die auf diesem Wege zugänglich sind. Schon bei  $\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{Cl}_{22}$  sind 11, bei  $\text{Si}_{12}\text{O}_{11}\text{Cl}_{26}$  25 Isomere denkbar.



**Abb. 7.1** Isomere bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  der ersten drei Kondensationschritte; Chloratome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mitgezeichnet

Betrachtet man die postulierten Mechanismen der Reaktion (7.1) oder (7.2), so ist nicht verständlich, warum eine Cyclisierung z. B. eines entstandenen Nonachlorsiloxan-1-ols verschiedenen Untersuchungen zufolge nicht stattfinden soll [8, 10, 60]. Durch intramolekulare Wasserabspaltung kann die cyclische Verbindung  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  entstehen, die

sich bei der thermischen Darstellung von Perchlorsiloxanen aufgrund ihrer Ringstabilität bevorzugt gegenüber anderen Ringgrößen bildet [8, 46]:



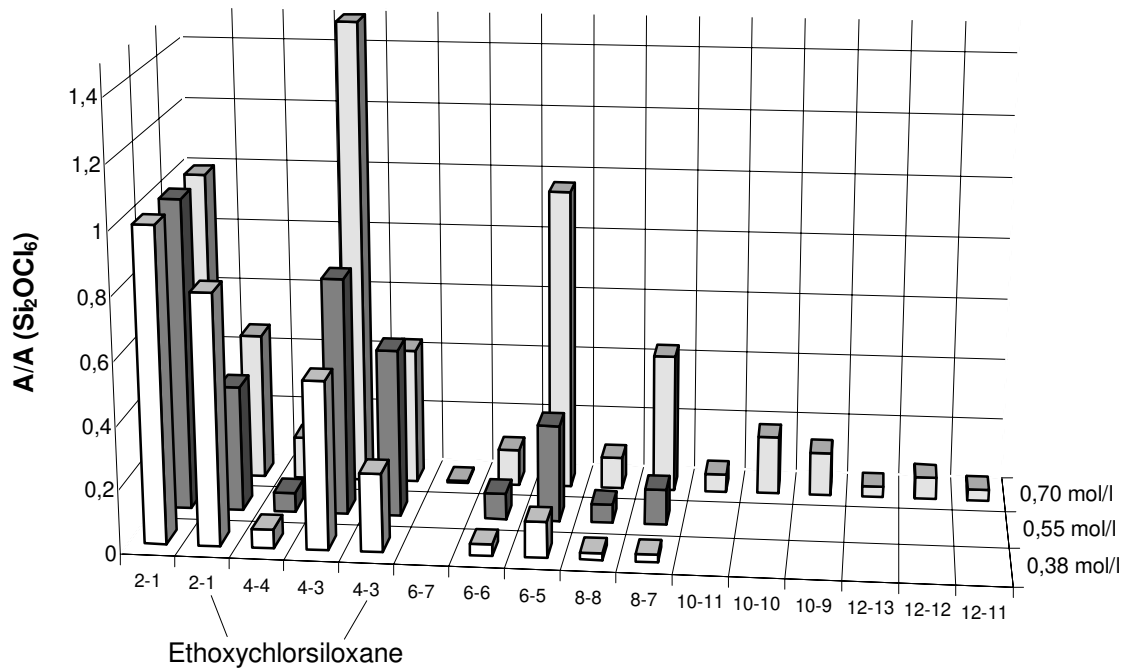
Eine solche Reaktion sollte, auch wenn sie das Produktspektrum nicht dominiert, zumindest mit geringen Umsätzen erfolgen. Zudem ist mit abnehmender Edukt-Konzentration eine Bevorzugung der intramolekularen Reaktion zu erwarten. Mit der angewandten Methode sind kleine Mengen verschiedener Siloxane nebeneinander nachweisbar, was bisher mittels destillativer Trennverfahren mit anschließender spektroskopischer Charakterisierung nur begrenzt möglich war.

### 7.8.1.1 Hydrolyse in Diethylether

Einer der untersuchten Wege der Wasserzufuhr ist die Umsetzung des Siloxans in Diethylether, der festgelegte Anteile an Wasser enthält. Wassergesättigter Diethylether enthält  $0,54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  ( $w = 1,3 \%$ ). Es wurden Hydrolysen dreier verschiedener Konzentrationen  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  bei Raumtemperatur durchgeführt (Kap. 7.1.1).

Die Ergebnisse der Untersuchungen am GC-MS (Abb. 7.2, Peakfläche bezogen auf  $A(\text{Si}_2\text{OCl}_6)$ ) zeigen, daß eine Vielzahl von Verbindungen entsteht, die sich in folgende Kategorien gliedern läßt:

- ⇒ kettenförmige Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ ),
- ⇒ ringförmige Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$ ),
- ⇒ bicyclische Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  ( $n = 6, 8, 10, 12$ ),
- ⇒ Verbindungen mit Alkoxy-Substituenten  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n-x}(\text{OC}_2\text{H}_5)_x$  ( $n=2, 4, 6; x = 1, 2$ ).

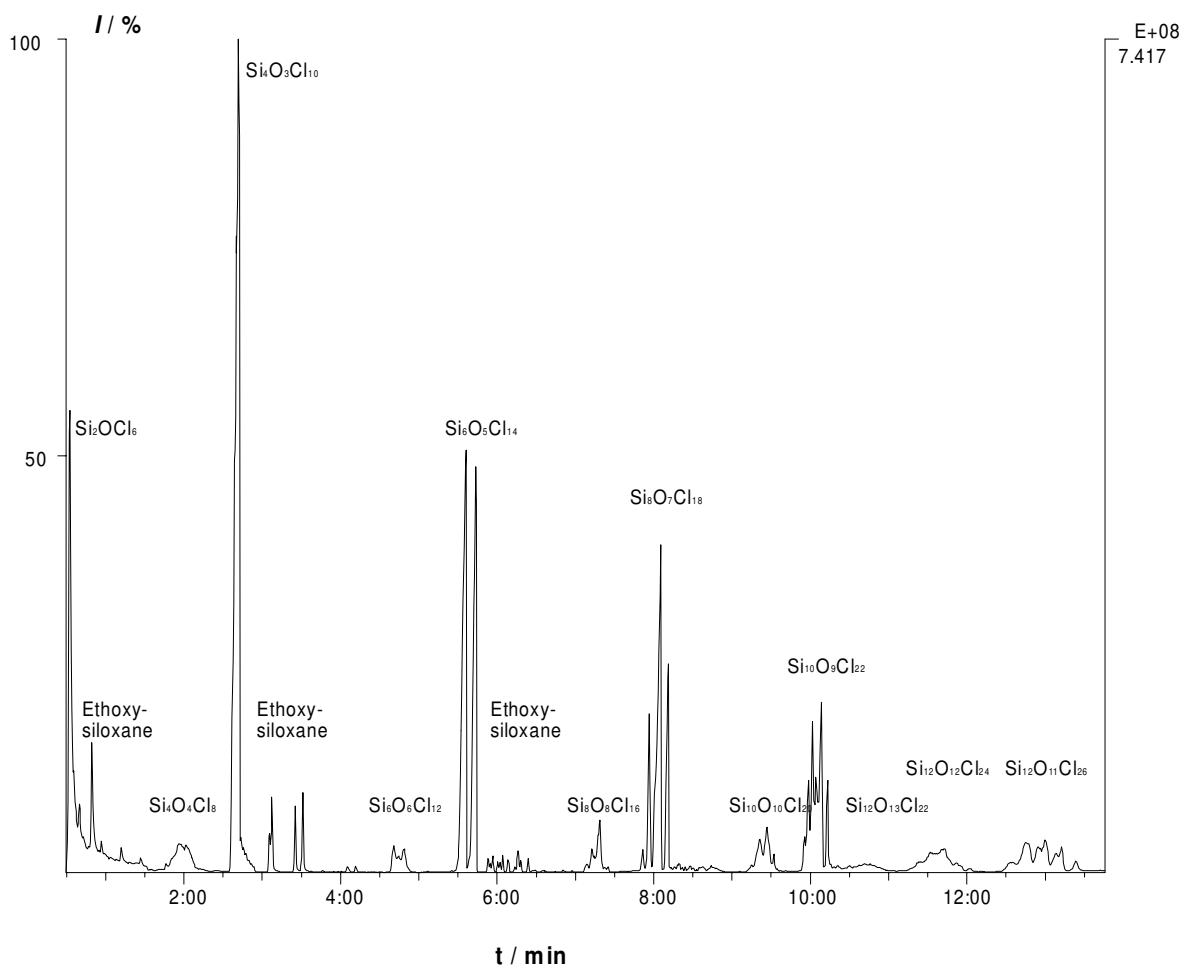


**Abb. 7.2** Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei verschiedenen Konzentrationen<sup>3)</sup>

Niedere Siloxane  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  entstehen mit der oben angeführten Zahl der möglichen Isomere (vgl. Tab. 7.1.1, Abb. 7.3). Das Chromatogramm zeigt für  $\text{Si}_8\text{O}_7\text{Cl}_{18}$  vier Peakgruppen, wobei jedoch eine Gruppe leicht verbreitert erscheint. Unter Berücksichtigung der geringen Siedepunktdifferenzen bei Isomeren ist eine mangelnde Trennung bei mehr als fünf Isomeren nicht verwunderlich. Auch in diesem Fall stimmt also die Zahl der gebildeten Isomere mit der Zahl der theoretisch möglichen überein.

<sup>3)</sup> Die Bezeichnung der Chlorsiloxane erfolgt aus technischen Gründen mit Hilfe eines Codes; erste Zahl =  $n(\text{Si})$ ; zweite Zahl =  $m(\text{O}) = n(\text{Si}) + x$ , daraus ergibt sich für das Siloxan die Summenformel  $\text{Si}_n\text{O}_{n+x}\text{Cl}_{2n-2x}$





**Abb. 7.3** Chromatogrammausschnitt aus der Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  (Versuch i aus Tab. 7.4)

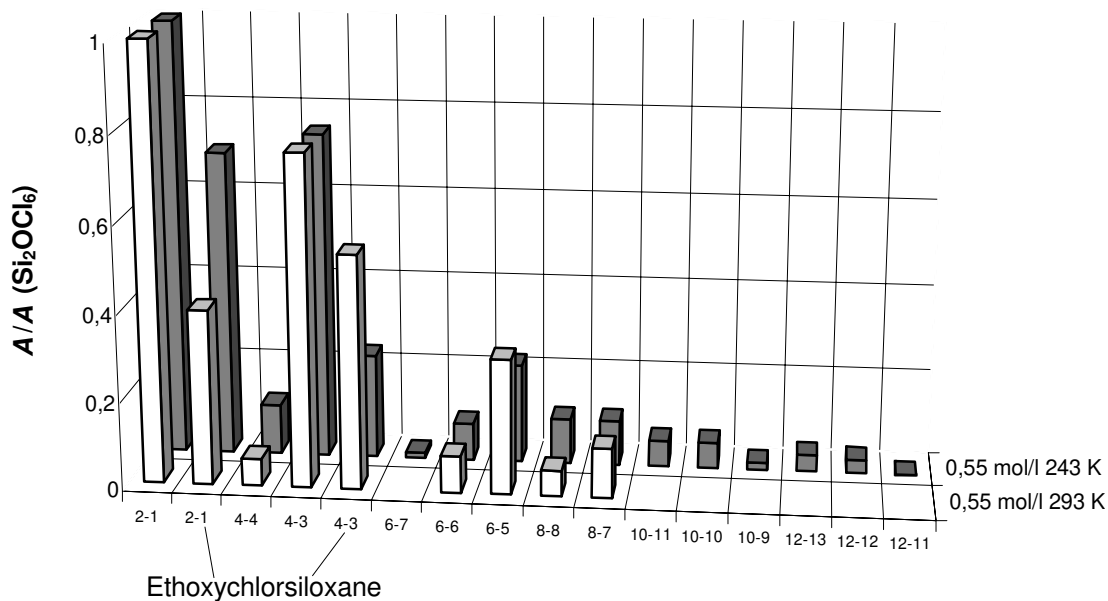
Mit zunehmender Kettenlänge sinkt die Konzentration der gebildeten Siloxane. Die Reaktion mit der höchsten Siloxankonzentration (7.1.1 (iii);  $0,70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Edukt) zeigt den höchsten Umsatz: Es ist mehr  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  entstanden als noch Disiloxan in der Reaktionsmischung vorhanden ist.

Die Bildung von monocyclischen Verbindungen der Summenformel  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  ist umso größer, je höher die Zahl der Siliciumatome ist. Das Verhältnis der Peakflächen Ring/Kette steigert sich von etwa 0,1 für vier Siliciumatome über 0,2 (sechs Siliciumatome) zu  $> 0,2$  bei acht Siliciumatomen. Vergleicht man die Wertepaare der einzelnen Versuchsreihen miteinander, so wird deutlich, daß bei der höchsten Konzentration die kleinsten Verhältnisse Ring/Kette resultieren.

Entsprechend treten die Verbindungen mit mehr als  $n$  Sauerstoffatomen mit zunehmender Zahl der Siliciumatome verstärkt auf, da sie zwar schnell mit Wasser reagieren, jedoch mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf ein Molekül Disiloxan treffen.

Neben reinen Chlorsiloxanen werden die Chromatogramme von einer Vielzahl von Ethoxychlorsiloxanen dominiert. Nachgewiesen wurden neben einfach alkoxylierten Derivaten von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  auch mehrere Isomere der zweifach  $(\text{OC}_2\text{H}_5)$ -

substituierten Verbindungen. Von  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  entstehen ebenso Ethoxy-Derivate, die jedoch nicht näher untersucht werden. Diese Nebenprodukte erweitern das Produktspektrum und stören die anschließende Aufreinigung der Produkte: Beim Erhitzen polymerisieren sie und schmälern die Ausbeute an Chlorsiloxanen bzw. zurückgewonnenem Edukt. Die Größenordnung der Anteile an Ethoxychlorsiloxanen liegt bei niedrigen Siloxankonzentrationen oberhalb der des gebildeten Tetrasiloxans.



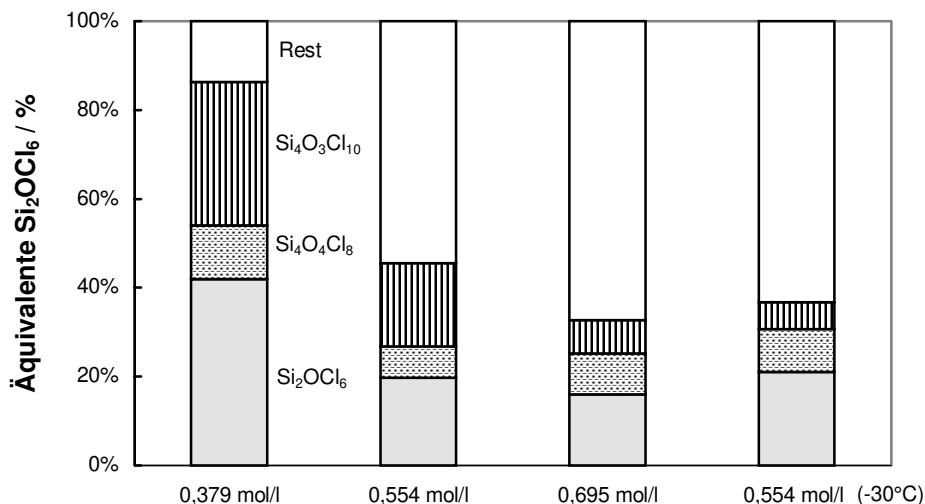
**Abb. 7.4** Erniedrigung der Reaktionstemperatur bei der  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ -Hydrolyse in  $\text{Et}_2\text{O}$

Durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  sollte untersucht werden, ob das Produktspektrum, insbesondere das der Alkoxy-Derivate, eingengt wird. Abbildung 7.4 faßt die Ergebnisse zusammen.

Es wird vergleichsweise wenig ethoxyliertes Tetrasiloxan gebildet, jedoch steigt die Menge des organosubstituierten Disiloxans. Zum Vergleich sei die Gesamtmenge Ethoxy-Derivats dem gebildeten Decachlortetrasiloxan gegenübergestellt ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ : 1,24;  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ : 1,25). Sowohl das Produktspektrum der gebildeten Chlorsiloxane als auch die Verhältnisse untereinander bleiben in etwa konstant.

Zusätzlich zu den überwiegend qualitativen Untersuchungen mittels GC-MS wurden Quantifizierungen am GC-ECD vorgenommen. Aufgrund der benötigten Standards reiner Siloxane sind die Möglichkeiten begrenzt: Untersucht werden können  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ ,

$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  sowie  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ . Graphik 7.5 zeigt die Aufteilung der Verbindungen  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  auf die Gesamtmenge eingesetzten Disiloxans.



**Abb. 7.5** Verteilung der niederen Siloxanfraktionen in Äquivalenten von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$

Die Graphik verdeutlicht, daß, bezüglich der Bildung von  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ , die Reaktion bei niedrigen Konzentrationen bevorzugt wird: Relativ zu den Nebenprodukten und nicht-umgesetztem Hexachlordisiloxan resultiert die größte Ausbeute an  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ . Dies ist gemäß des Verdünnungsprinzips einsichtig. Während die Produktpalette bei niedrigen Konzentrationen eingeengt wird, steigt mit der Konzentration die Zahl der Produkte. Gerade auch höhere Siloxane werden mit steigender Konzentration, wie Abbildung 7.2 zeigt, verstärkt gebildet.

Durch die Wahl anderer Lösemittel oder die Variation der Wasserzufuhr soll zum einen das Produktspektrum eingeengt und zum anderen die Ausbeute an Chlorsiloxanen gesteigert werden. Ergebnisse mit Tetrahydrofuran als Lösemittel in Vorversuchen zeigen, daß hier die Ringöffnungsreaktion mit HCl das Reaktionsgeschehen dominiert. Bereits nach kurzer Zeit ist in der klaren Lösung kein  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  mehr nachweisbar.

### 7.8.1.2 Hydrolyse in acetonitrilhaltigen Lösungen

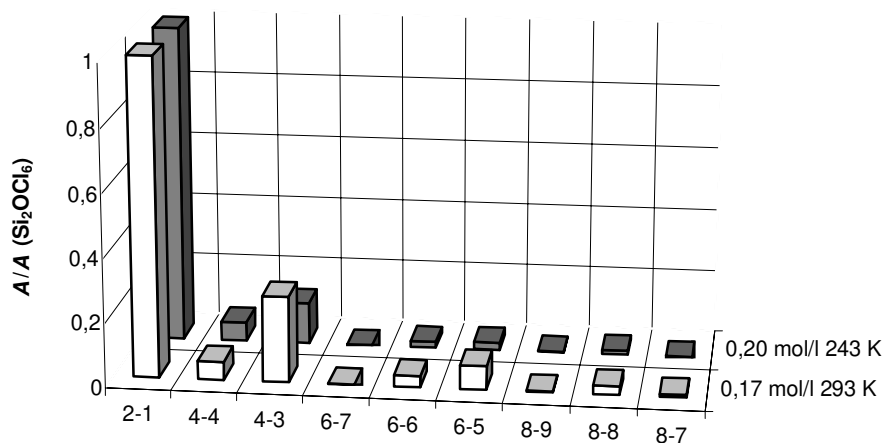
Acetonitril zeichnet sich als Lösemittel zum einen durch seine hohe Dielektrizitätskonstante und zum anderen durch seine hohe Affinität zu Wasser aus. Die Löslichkeit von Perchlorsiloxanen ist nicht so gut wie in Diethylether oder n-Hexan: Bereits mit  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  bilden sich rasch entmischende Emulsionen.

Nach Vorversuchen findet die Hydrolyse von Hexachlordisiloxan in diesem Medium so schnell statt, daß die Analytik in reinem Acetonitril schwierig ist. Im folgenden werden daher für die GC-Untersuchungen Probelösungen mit Hexan verdünnt und gut

geschüttelt; Perchlorsiloxane können auf diese Weise in der Hexan-Phase angereichert werden. Daraus resultiert allerdings eine größere Unsicherheit bei der Analyse.

Die Reaktionen werden bei zwei Reaktionstemperaturen durchgeführt (20 °C, -30 °C). Die folgenden Verbindungen werden mittels MS und Retentionszeit identifiziert:

- ⇒ lineare Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ),
- ⇒ ringförmige Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  ( $n = 4, 6, 8$ ),
- ⇒ formal bicyclische Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  ( $n = 6, 8$ ).



**Abb. 7.6** Acetonitril als Lösemittel bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$

Wie die Graphik zeigt, ähnelt das Produktspektrum bezüglich der gebildeten Perchlorsiloxane dem der Hydrolysen in Diethylether. Auffällig sind jedoch folgende Punkte: Erstens ist der Anteil umgesetzten Disiloxans geringer und zweitens werden keine Nebenprodukte mit organischen Substituenten gebildet. Wie man aus Tab. 7.2.1 (Anhang C) entnehmen kann, entspricht außerdem die Zahl der gebildeten Isomere nicht der Zahl der nach obigen Überlegungen erwarteten (Abb. 7.1).

Die ersten beiden Punkte kann man zusammenführen: Durch Einengung des Produktspektrums kann der nicht-umgesetzte Teil des Disiloxans zurückgewonnen werden und so erneut eingesetzt werden. Bei der destillativen Aufarbeitung sind durch die verringerte Produktvielfalt weniger Probleme zu erwarten als bei der Destillation etherischer Lösungen. Die Zahl der gebildeten Isomere kann durch Absenken der Reaktionstemperatur auf -30 °C verringert werden.

Zu erklären ist die Isomerisierung mit dem basischen Charakter des Acetonitrils: Zunächst gebildetes unverzweigtes  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  wird in sein Isomeres  $\text{ClSi}(\text{OSiCl}_3)_3$  überführt. Dieser Befund wird auch bei Zugabe anderer Stickstoffbasen beobachtet [60, 113].

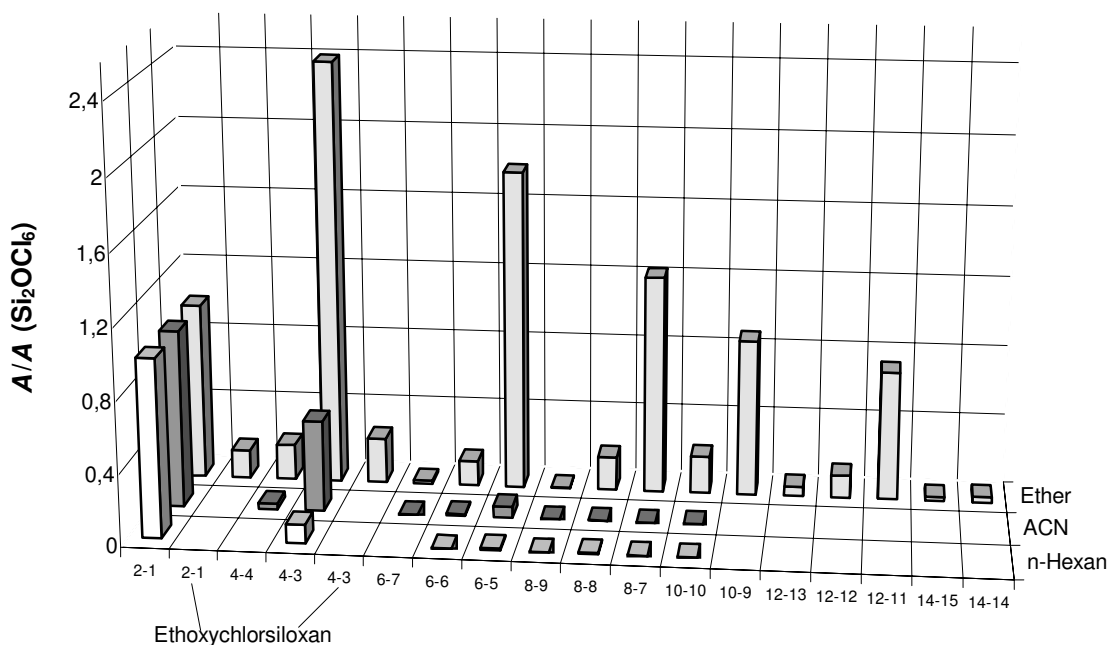
Auch in dieser Meßreihe zeigt sich, daß durch Absenken der Temperatur die Bildung ringförmiger Verbindungen gegenüber offenkettigen Systeme bevorzugt stattfindet. So entsteht  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  und  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  im Verhältnis von 0,21 (ii/ 20 °C) bzw. 0,46 (iii/ -30 °C). Der gleiche Trend spiegelt sich bei den Verbindungen  $\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$  und  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  wieder (0,47 (ii/ 20 °C) bzw. 0,86 (iii/ -30 °C)).

Gebildete Silanole sollten sich gegenüber der Siedehitze von Acetonitril als nicht stabil erweisen. Deshalb wird das Verhalten der Reaktionslösungen beim Erhitzen untersucht. Das Verhältnis von gebildetem Siloxanen mit sechs Siliciumatomen ändert sich nicht, hingegen bei der Reihe mit vier Siliciumatomen resultiert eine Änderung von 0,23 auf 0,12. Dieses deutet auf eine unvollständige Eliminierung von Chlorwasserstoff hin (Tab. 7.1.3, Anhang C).

### 7.8.1.3 Hydrolyse mit Soda in verschiedenen Lösemitteln

Gearbeitet wird nach dem bereits von GOUBEAU und WARNCKE für die Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  eingesetzten Verfahren [16]. Soda bzw. zusätzlich zugesetztes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lösen sich nicht in den verwendeten Lösemitteln.

Es liegen also heterogene Systeme vor, in denen aufgrund von Oberflächenphänomenen wie Adsorption und schlechtem Stoffübergang häufig Probleme auftreten. Der Übergang der Wassermoleküle ist dann beeinträchtigt, wenn die Oberfläche des Festkörpers z. B. durch gebildetes  $\text{NaCl}$  verkrustet und damit nicht mehr zugänglich für Lösemittel oder Reagenzien ist.



**Abb. 7.7** Wasserzufuhr über  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$

Diethylether als Lösemittel führt bezüglich der gebildeten Verbindungen und ihrer Isomere zu den bereits oben dargestellten Ergebnissen: Es finden hohe Umsätze statt, relativ zu Disiloxan lassen sich neben hohen Anteilen an  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  auch eine Vielzahl höherer Perchlorsiloxane erhalten. Es sind auch Ethoxy-Derivate der niederen Perchlorsiloxane im Chromatogramm zu finden. Diese sind im Vergleich zu den nicht-gepufferten Lösungen reinen Diethylethers in wesentlich geringerem Umfang entstanden: Das zugesetzte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bildet mit dem entstehenden HCl weiteres  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und NaCl.

Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte zeigt, daß beim Verwenden von Diethylether als Lösemittel  $0,037 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  entstehen, während Hexan-Lösungen zu  $0,026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dieses Produktes führen (ausgehend jeweils von  $1,685 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  in der Ausgangslösung). Die geringe Ausbeute in etherischer Lösung deutet auf die bereits erwähnten Adsorptionsprobleme von Siloxanen an der Festkörper-Oberfläche hin. Es ist zu beachten, daß sich beim Filtrieren der Lösungen Fehler ergeben können, so daß die quantitative Betrachtung mit einer großen Unsicherheit behaftet ist.

Die Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  in acetonitrilhaltigem Hexan führt mit großer Selektivität zu  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ , wobei beachtet werden muß, daß mit steigendem Acetonitril-Gehalt die Isomerisierung von Perchlorsiloxanen zunimmt (s. o. und Tab. 7.1.4).

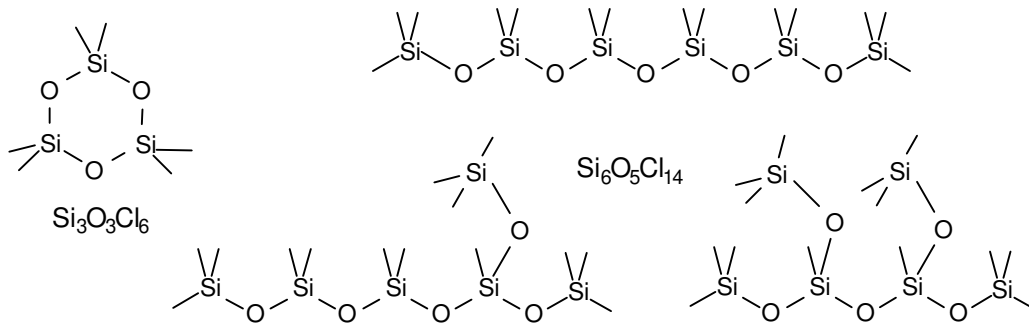
### 7.8.2 Hydrolysen von Octachlortrisiloxan

$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  kann in Analogie zu  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  als Ausgangsstoff der partiellen Hydrolyse genutzt werden. Mechanistisch bestehen die bereits in Kapitel 7.8.1 besprochenen Möglichkeiten.

Es liegen jedoch zwei wesentliche Unterschiede vor: Erstens besitzt  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  zwei Arten von Siliciumatomen - eines der Art  $\text{OSi}(\text{Cl}_2)\text{O}$  und zwei der Art  $\text{OSiCl}_3$  - und es ist zweitens eine um ein O-Si-Glied erweiterte kettenförmige Struktur ( $\text{C}_s$ ). Dem ersten Punkt zufolge kann die Hydrolyse an zwei unterschiedlich gebundenen Siliciumatomen stattfinden, wodurch andere Isomere als bei der Umsetzung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  entstehen können. Desweiteren kann man bei den endständigen Siliciumatomen eine höhere Reaktivität zugrunde legen, da sie von mehr Chlor- und weniger Sauerstoffatomen umgeben sind. Unter Berücksichtigung des zweiten Aspektes - der verlängerten Siliciumkette - ist bereits aus einem Eduktmolekül die Bildung eines cyclischen Produktes denkbar.

Die Produktmischungen sollten außerdem aufgrund der geringeren Produktvielfalt - es sind nur Siloxane der Formel  $\text{Si}_n\text{O}_m\text{Cl}_{4n-2m}$  ( $n$  ist ein Vielfaches von 3) zu erwarten - besser trennbar sein als beim Einsatz des niedermolekularen  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ . Die theoretisch über

Hydrolyse von Trisiloxan zugänglichen linearen Moleküle des ersten Hydrolyseschrittes sind in Abbildung 7.8 dargestellt.

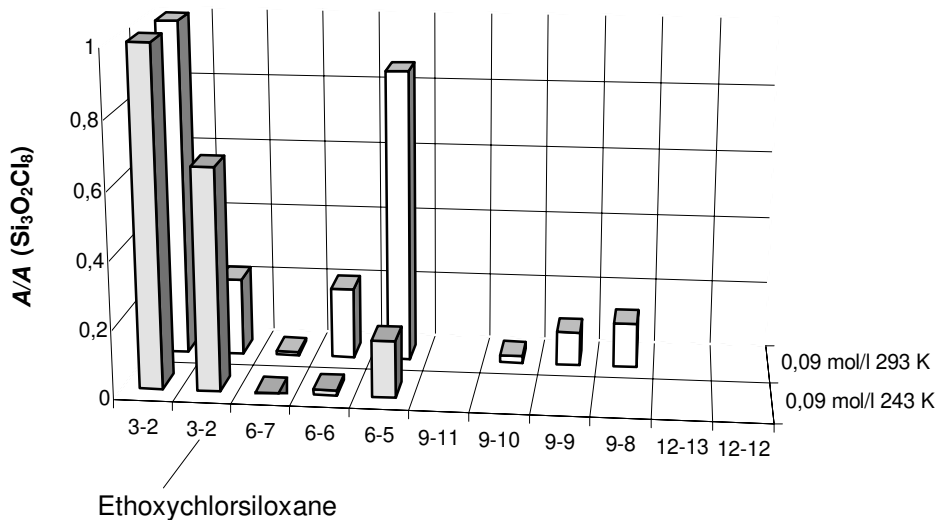


**Abb. 7.8** Produkte des ersten Hydrolyseschrittes von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$

Die weitere Reaktion von  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{13}\text{OH}$  kann unter intramolekularer Kondensation zu  $\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$  oder mit weiterem Trisiloxan zum Nonasiloxan führen. Für  $\text{Si}_9\text{O}_8\text{Cl}_{20}$ , dem Produkt des zweiten Hydrolyseschrittes, ist theoretisch die Entstehung von 10 Isomeren möglich. Im folgenden werden einige der mit  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  durchgeführten Hydrolysen auf  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  übertragen und deren Ergebnisse dargestellt.

### 7.8.2.1 Hydrolyse in Diethylether

Die im äquimolaren Verhältnis von Siloxan zu Wasser durchgeführten Reaktionen führen bei verschiedenen Temperaturen im wesentlichen zu den gleichen Verbindungen. Graphik 7.9 zeigt eine Übersicht über das erhaltene Produktspektrum.



**Abb. 7.9** Produkte der Hydrolyse von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  in Diethylether

Folgende Substanzreihen sind mittels GC-MS nachweisbar:

- ⇒ kettenförmige Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 3, 6, 9, 12$ ),
- ⇒ ringförmige Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  ( $n = 6, 9, 12$ ),
- ⇒ bicyclische Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  ( $n = 6, 9, 12$ ),
- ⇒ Verbindungen mit Alkoxy-Substituenten  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n-x}(\text{OC}_2\text{H}_5)_x$  ( $n = 3, 6$ ;  $x = 1, 2, 3$ ).

Wie Versuch 7.2.1 (iib) zeigt, ist die Produktpalette gegenüber dem Erhitzen unter Rückfluß stabil. Insgesamt hat trotz des hohen Wassergehaltes nur ein kleiner Teil des eingesetzten  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  reagiert und höherkondensierte Siloxane gebildet (Tab. 7.2.1, Anhang C).

Bezüglich des gebildeten acyclischen Hexasiloxans  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  wird das erwartete Isomerenmisch aus drei Verbindungen gebildet (vgl. Tab. 7.2.1, Anhang C). Abbildung 7.11 zeigt einen Ausschnitt aus dem Chromatogramm. Setzt man die Peakflächen der gebildeten Isomere zueinander ins Verhältnis, so erhält man 0,23:1,00:0,59, beim Erhitzen unter Rückfluß verschiebt sich das Verhältnis unwesentlich nach 0,34:1,00:0,54. Das Chromatogramm des Isomerenmisches von  $\text{Si}_9\text{O}_8\text{Cl}_{20}$  läßt sich nicht auswerten.

Ist der Anteil an Ethoxy-substituierten Siloxanen bei tieferen Temperaturen im wesentlichen gleich, so hat sich das Verhältnis von  $\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$  zu  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  zu höheren Werten hin verschoben. Dieses ist insofern verwunderlich, als daß man annehmen kann, daß  $\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$  aus  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  nach dem folgenden Hydrolyseschritt entsteht und nicht aus zwei Molekülen  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_7\text{OH}$  bzw. einem Molekül  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_6(\text{OH})_2$  mit einem Eduktmolekül. Die Folgehydrolyse sollte bei tiefen Temperaturen stärker unterdrückt werden als bei Raumtemperatur.



### 7.8.2.2 Hydrolyse in Acetonitril

Die positiven Ergebnisse der Umsetzungen von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  in Acetonitril sollen daraufhin untersucht werden, inwieweit sie sich auf das höhere Homologe  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  übertragen lassen. Durch Variation des Lösemittels konnte das Produktspektrum auf Chlorsiloxane beschränkt werden. Hydrolysen von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  in Acetonitril werden bei Raumtemperatur und  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. In Abbildung 7.10 sind die auf  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  bezogenen Peakflächen dargestellt.

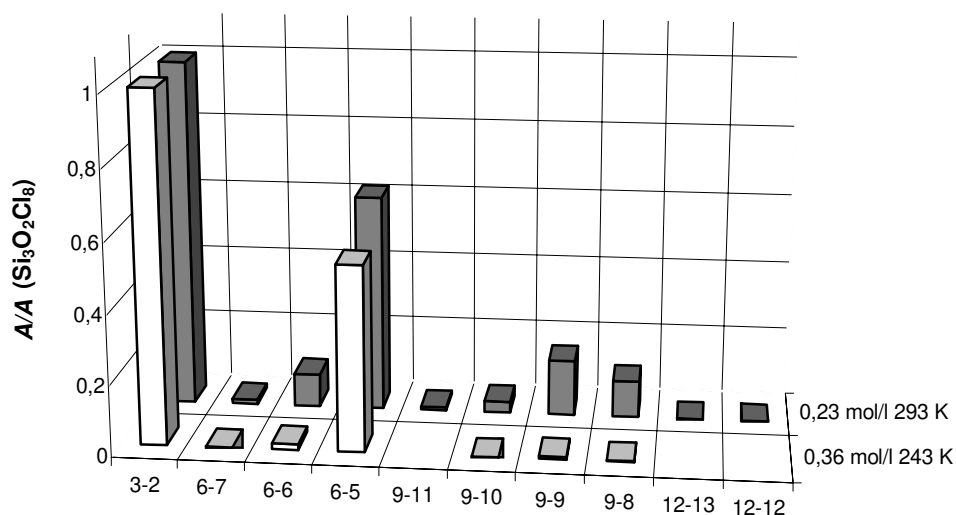
Darstellen lassen sich auf diese Weise Verbindungen der Reihen

⇒ kettenförmige Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 3, 6, 9$ ),

⇒ ringförmige Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  ( $n = 6, 9, 12$ ),

⇒ bicyclische Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  ( $n = 6, 9, 12$ ).

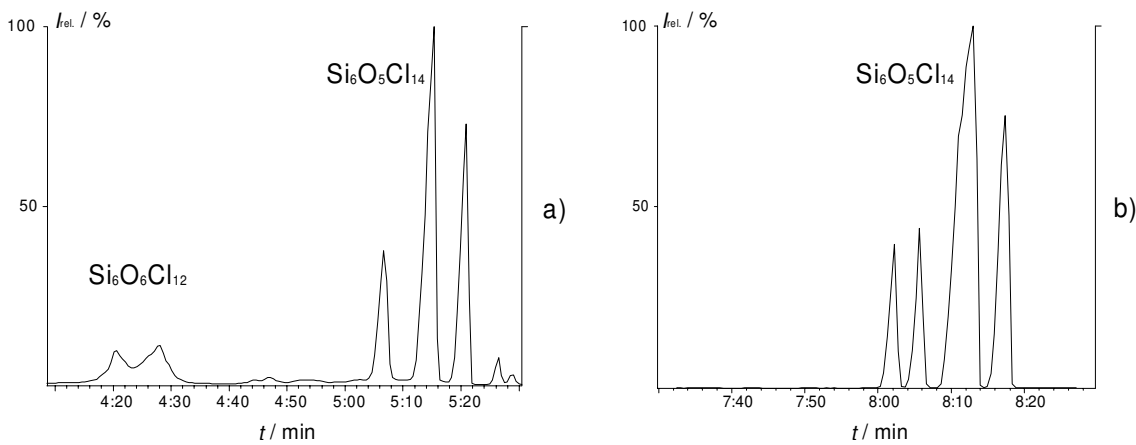
Das entstehende Produktspektrum ist gegenüber der Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und auch gegenüber der Umsetzung in Diethylether begrenzter. Es entstehen keine Ethoxy-Verbindungen. Desweiteren entstehen homologe Reihen von Chlorsiloxanen, die sich bezüglich der Anzahl der Siliciumatome um jeweils drei unterscheiden. Sie sollten sich destillativ gut voneinander trennen lassen. Die Temperaturdifferenz von 50 K hat insofern Einfluß auf die Hydrolyse, als daß bei Temperaturen von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  die Isomerisierung und die weitere Umsetzung zu  $\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$  oder  $\text{Si}_9\text{O}_8\text{Cl}_{20}$  verlangsamt stattfinden.



**Abb. 7.10** Hydrolyse von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  in acetonitrilhaltigem Hexan

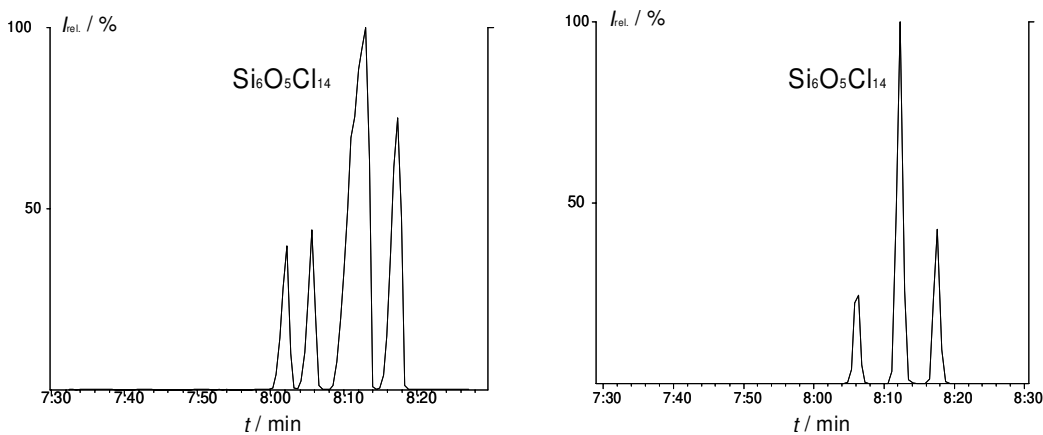
Ein wesentlicher Unterschied zu der in Diethylether durchgeführten Hydrolyse ist neben der Veresterung die Zahl der gebildeten Isomere. Von  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  bilden sich statt der erwarteten drei Isomere vier Verbindungen, die mit der Summenformel  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$

identifiziert wurden. In der folgenden Abbildung werden die Isomere bei der Hydrolyse in Diethylether mit denjenigen in Acetonitril verglichen (Abb. 7.11).



**Abb. 7.11** Isomere von  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ; in links Diethylether und rechts in Acetonitril (Ausschnitt je aus einem Chromatogramm)

Die Isomerisierung bei Raumtemperatur, die aber durch Temperaturabsenkung zurückgedrängt werden kann, ist auf die Reaktionen mit Stickstoff-Basen zurückzuführen [60]. Den Effekt der Temperaturerniedrigung zeigt Abbildung 7.12.



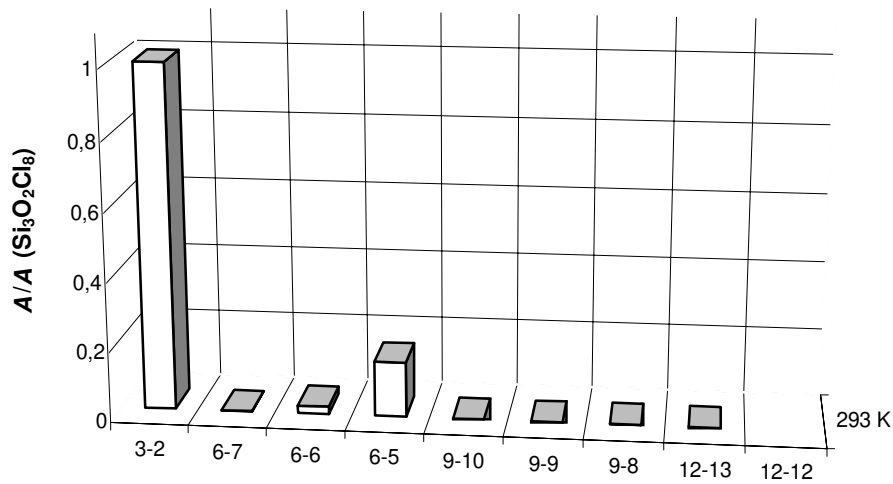
**Abb. 7.12** Temperaturerniedrigung bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  in Acetonitril; Ausschnitt je aus einem Chromatogramm (links 293 K, rechts 243 K)

### 7.8.2.3 Hydrolysen in acetonitrilhaltigem Hexan mit Soda

THF reagiert in Gegenwart von HCl unter Etherspaltung zu Alkoholen, so daß nach 24 h kein Siloxan mehr in THF nachgewiesen werden kann. Wie Versuche in Hexan mit anderer Wasserzufuhr zeigen, findet in reinem Hexan kaum Hydrolyse statt (Abb. 7.3). Daher wird die Umsetzung von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  lediglich in acetonitrilhaltigem Hexan untersucht.

Die Lösungseigenschaften von Hexan sind für Siloxane sehr gut. Um den Übergang der Wassermoleküle aus der festen Phase zu erleichtern, wird daher Acetonitril als

„Lösungsvermittler“ für Wasser zugegeben. Desweiteren stellt es einen Koordinationspartner für Siloxan-Verbindungen dar.



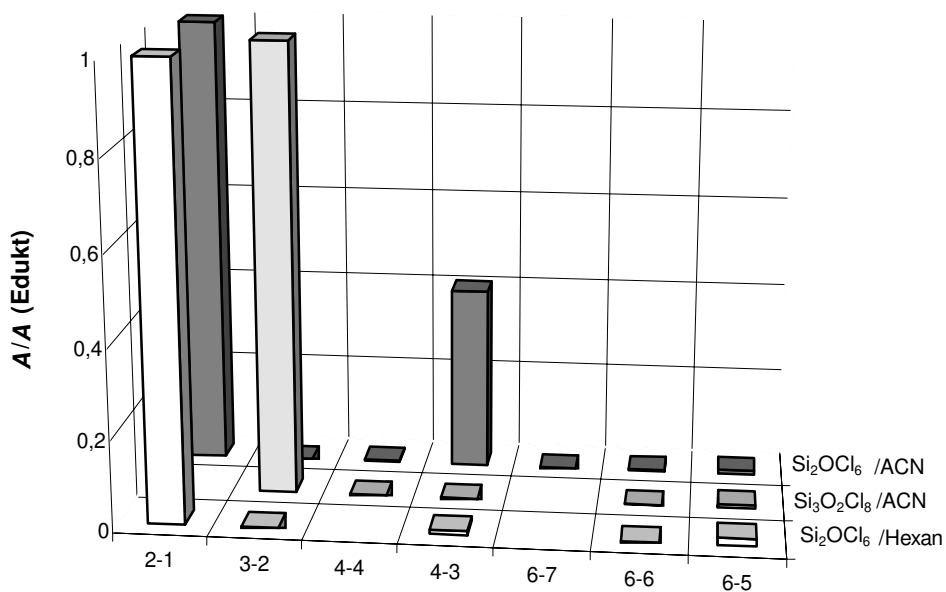
**Abb. 7.13** Wasserzufuhr durch Soda zu  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  in ACN/n-Hexan

Die Abbildung 7.13 zeigt die auf nicht-umgesetztes Edukt relativierten Peakflächen. Der Umsatz der Reaktion ist insgesamt nicht so hoch wie derjenige in feststofffreien Systemen (s. o.) und wird daher nicht weiter untersucht. Auch hier läßt sich die Isomerisierung von  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  zu vier Isomeren beobachten (Tab. 7.2.2).

### 7.8.3 Die Anwendung von Molekularsieb als Wasser-Reservoir

Mit der Anwendung von Molekularsieb als Wasserlieferant für die partielle Hydrolyse liegt eine bequeme Möglichkeit vor, das benötigte Wasser unabhängig von der Aufnahmekapazität des Lösemittels in die Reaktion einzubringen. Desweiteren wird durch die Adsorptionseigenschaften des Molekularsiefs gebildeter Chlorwasserstoff aus dem Reaktionsmedium entfernt und so die Lage des Gleichgewichts zur Seite der Produkte hin verschoben.

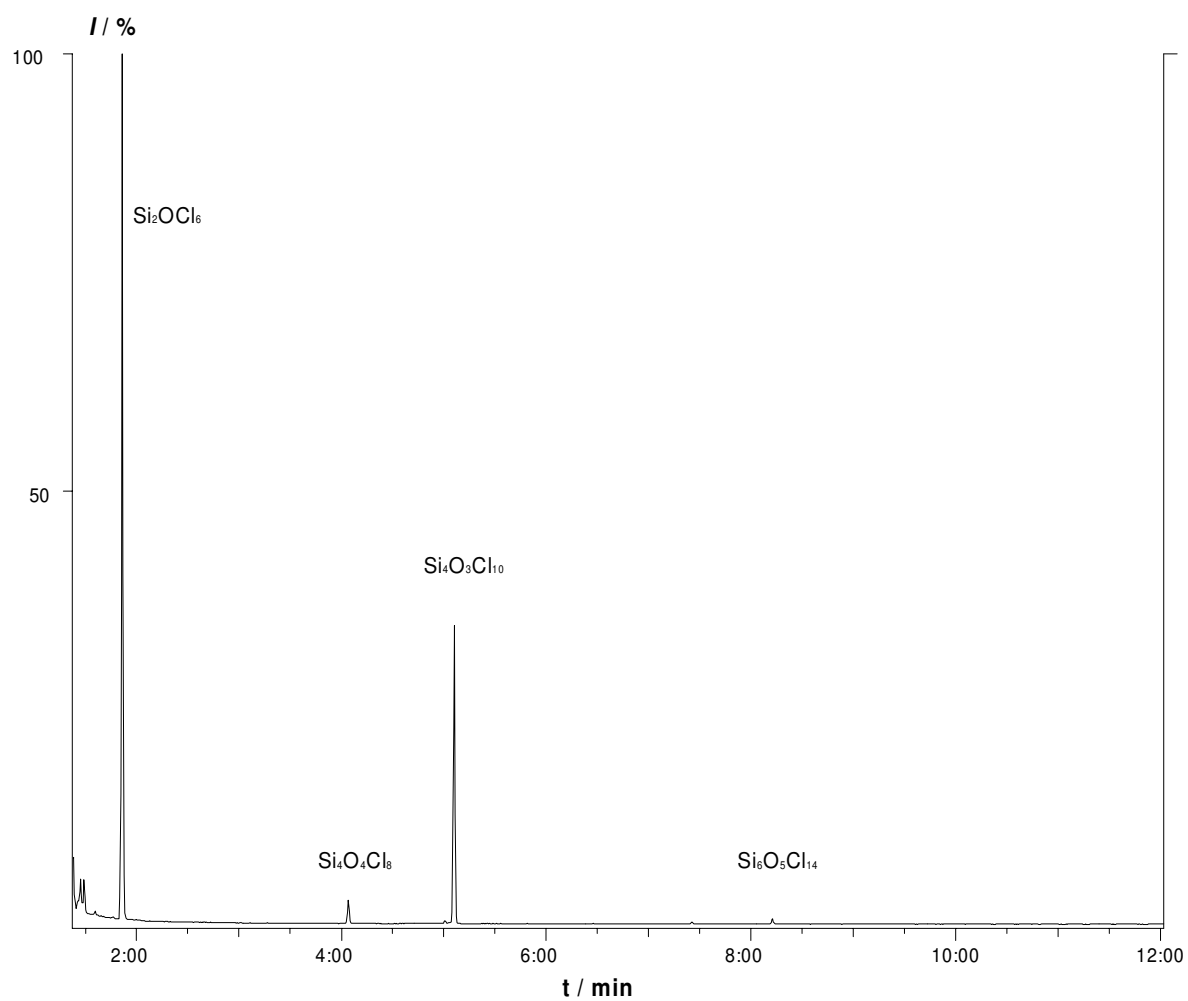
In Hexan sind kaum Hydrolyseprodukte nachweisbar; die etherischen Lösungen zeigen eine heftige Zersetzung der Edukte zu den korrespondierenden Ethoxy-Verbindungen (Abb. 7.14, Tab. 7.3.1).



**Abb. 7.14** Molekularsieb-unterstützte Hydrolysen von  $Si_2OCl_6$  und  $Si_3O_2Cl_8$

Die Hydrolyse in acetonitrilhaltigem Hexan verläuft ohne die Bildung von Nebenprodukten zu den gewünschten Produkten. Es sind hohe Ausbeuten an kettenförmigen gegenüber cyclischen Siloxanen nachweisbar, was die Trennung der Reaktionsprodukte erleichtert (Tab. 7.3.1). Die Reaktionsdauer sollte nicht höher als eine Woche gewählt werden, da das Molekularsieb durch die aggressiven Chlorsiloxane zersetzt wird.

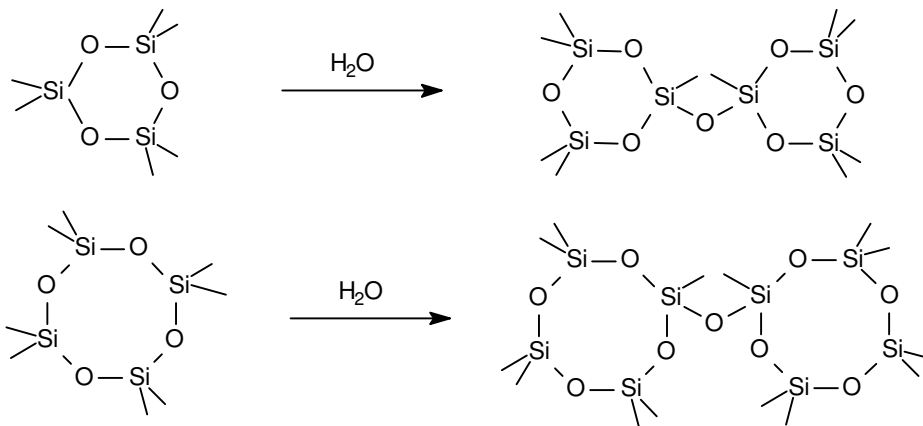
Wie das abgebildete Chromatogramm zeigt, isomerisiert das gebildete Decachlortetra-siloxan bei dem gewählten Lösemittelverhältnis von  $\sigma = 20\%$  Acetonitril in Hexan kaum (vgl. Abb. 7.2).



**Abb. 7.15** Bildung von  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  aus  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  in acetonitrilhaltigem *n*-Hexan ( $\sigma = 20\%$ ); Ausschnitt aus einem Chromatogramm

### 7.8.4 Hydrolysen cyclischer Perchlorsiloxane

Das Interesse an der Hydrolyse cyclischer Perchlorsiloxane ist begründet durch die leichte Zugänglichkeit von bicyclischen Systemen oder höher kondensierten Verbindungen. In einem Kondensationschritt ist die Bildung von Verbindungen des Typs  $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$  bzw.  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$  denkbar (Abb. 7.16).

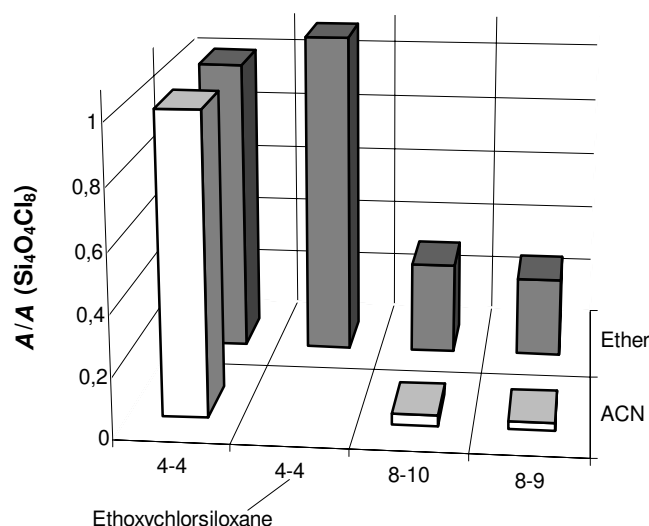


**Abb. 7.16** Kondensation von  $(\text{SiOC}_2)_n$  mit  $n = 3, 4$

Erfolgt am gleichen System die erneute Bildung einer Silanol-Gruppe, ist in Analogie zu den oben untersuchten kettenförmigen Edukten zum einen die Kondensation mit einem weiteren Eduktmolekül, z. B. zu  $\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_{20}$ , oder zum anderen eine intramolekulare Reaktion zu einem noch sauerstoffreicheren Molekül wie  $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$  denkbar. Über drei intramolekulare Hydrolyseschritte ist der Aufbau des Silsesquioxans  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  prinzipiell möglich.

#### 7.8.4.1 Hydrolysen mit $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$

Die Umsetzung kettenförmiger, sauerstoffarmer Systeme  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 2, 3$ ) hat in acetonitrilhaltigem Hexan gute Ergebnisse bezüglich der Bildung höher kondensierter Siloxane geliefert. Die Hydrolyse von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  soll unter diesen Bedingungen untersucht werden. Auch die Reaktion in Diethylether wird analog untersucht, da sie häufig Anwendung findet. Abbildung 7.17 faßt die Ergebnisse der Hydrolysen bei Temperaturen von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zusammen.



**Abb. 7.17** Reaktionsprodukte von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  unter Hydrolysebedingungen (in Diethylether und in acetonitrilhaltigem Hexan)

Verbindungen mit 12 Siliciumatomen werden über das Trennsystem des GC-MS in der bei diesen Versuchen vorliegenden Konfiguration nicht nachgewiesen (V 4 für Ether, V 2 für Hexan).

Der in acetonitrilhaltiger Lösung ausfallende Feststoff wurde mittels Schubstange in fester Form in die Ionenquelle des MS gebracht und untersucht. Hier zeigen sich anhand von Massenspuren während des Verdampfungsvorgangs eindeutig die folgenden Verbindungen:  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  (nicht-umgesetztes Edukt),  $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_{20}$  und Hinweise auf  $\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{18}$ . Letzteres kann aufgrund des vorhandenen Isotopenmusters des ( $\text{M}^+$ -Cl)-Peaks korreliert mit dem Verdampfungszeitpunkt der anderen Siloxane belegt werden (Anhang C, Abb. 7.17.1 bis Abb. 7.17.3). Verbindungen mit einem höheren Sauerstoffgehalt werden auch beim Aufheizen der Probe auf 450 °C nicht nachgewiesen. Es verbleibt ein nichtverdampfbarer Feststoff.

**Tab. 7.13** Schwingungsspektren von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  und dessen Hydrolyseprodukte

Schwingung	$\nu$	$\delta$	$\nu$	$\nu$	$\nu$	$\nu$	$\nu$	$\rho$	$\rho$
Gruppe	OH	OH		Ring <sup>§</sup>	Si-OH	Ring <sup>§</sup>	$\text{SiCl}_2$ <sup>§</sup>	Ring <sup>§</sup>	$\text{SiCl}_2$ <sup>§</sup>
7.5.2	3387	1636	1111	1077	938	796	453	+	+
$\nu / \text{cm}^{-1}$									
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ <sup>#</sup>	-	-	1135	1080	-	770	490	339	180
$\nu / \text{cm}^{-1}$									

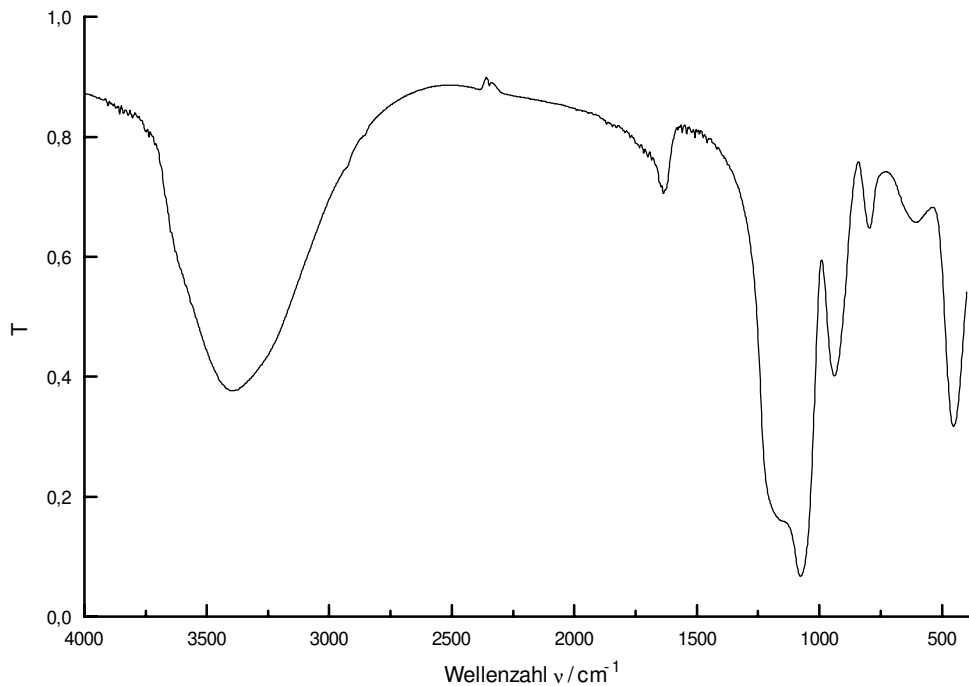
# IR-Spektrum von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  ( $\text{D}_{4h}$ ) [10]

+ Außerhalb des Meßbereichs

§ Zuordnung der Schwingungen bezieht sich auf [10]

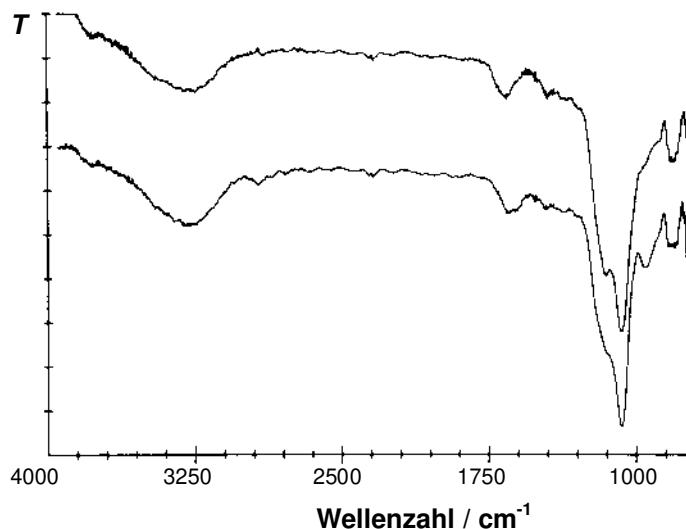
Weiterhin wurde der Feststoff schwingungsspektroskopischen Untersuchungen unterzogen. Das Raman-Spektrum zeigt bei etwa  $2980 \text{ cm}^{-1}$  eine schwache Bande, die auf C-H-Valenzschwingungen aus Acetonitril oder n-Hexan (Lösemittel) zurückgeht. Dane-

ben treten keine weiteren signifikanten Banden auf. Die Abbildungen 7.18 und 7.19 zeigen den Vergleich eines IR-Spektrums des Feststoffes und eines von  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  nach BÜRKY et al. [114].



**Abb. 7.18** IR-Spektrum des Feststoffes der Hydrolyse von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  in acetonitrilhaltigem Hexan

**Abb. 7.19** IR-Spektren von an Ge-Oberflächen adsorbiertem  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  [114]; oben: ohne Wasser, unten: nach Behandlung mit Wasser



Anhand des IR-Spektrums kann auf vorhandene Si-Cl- und Si-O-Bindungen geschlossen werden (Abb. 7.18). Die mittelstarke Bande wird nach BÜRKY et al. der Si-O-Streckschwingung freier Silanol-Gruppen zugeordnet [114]. Die von BÜRKY untersuchten Silsesquioxane  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ , die an Germanium-Oberflächen chemisorbiert sind, entsprechen



in ihren Schwingungsspektren den hier gemessenen Verbindungen weitgehend (Abb. 7.19). Vergleiche mit IR-Spektren des Eduktes  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  von WANNAGAT et al. [10] zeigen ebenfalls Si-O-Banden im Bereich von  $1080\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 7.13).

Widersprüchlich zu den IR- und MS-Spektren sind die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen: Es kann mit großer Sicherheit die Anwesenheit von Chlor ausgeschlossen werden. Möglicherweise verdampfen die chlorhaltigen Verbindungen beim Einbringen der Probesubstanz ins Hochvakuum.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen der festen Probe zeigen Signale im Bereich von -100 ppm (s. Anhang C). Diese chemischen Verschiebungen decken sich mit dem Signalbereich von  $\text{O}(\text{SiCl}_2)\text{O}$ -,  $\text{ClSiO}_3$ - und  $\text{SiO}_4$ -Gruppen [9, 17, 115]. Nach MARSMANN et al. können die chemischen Verschiebungen in Chlorsiloxanen eindeutig dem Substitutionstyp der Si-Gruppe zugeordnet werden:

$\text{OSiCl}_3$	ca. -44 bis -45 ppm
$\text{O}_2\text{SiCl}_2$	ca. -68 bis -71 ppm
$\text{O}_3\text{SiCl}$	ca. -93 bis -96 ppm
$\text{O}_4\text{Si}$	ca. -100 ppm

Das Hauptsignal ist stark tieffeldverschoben (-100 ppm), was nach MARSMANN auf einen großen Anteil drei- und vierfach sauerstoffsubstituierter Siliciums hinweist. Des weiteren zeigt ein schwächeres Signal im Bereich von -69 ppm Gruppen des Typus  $\text{O}_2\text{SiCl}_2$  an.

#### 7.8.4.2 Hydrolysen mit $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$

Die hydrolytische Kondensation zweier Siloxan-Sechsringe könnte analog zu den in Kapitel 7.8.1 beschriebenen Ergebnissen zu der bicyclischen Verbindung  $(\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_5)_2\text{O}$  führen, deren Struktur nicht bekannt ist. Ein weiterer Aufbau zu Verbindungen mit neun Siliciumatomen oder sauerstoffreicherer Systeme ist denkbar.

In den in Diethylether und n-Hexan/ Acetonitril durchgeführten Hydrolyseexperimenten ist jedoch in beiden Fällen nach kurzer Zeit (2 - 3 h) mittels GC-MS kein Chlorsiloxan mehr nachweisbar. Eine Synthese von  $(\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_5)_2\text{O}$  ist auf dem hier beschriebenen Wege nicht möglich.

Ein typisches Schwingungsspektrum ist der Abbildung 7.20 dargestellt. Tabelle 7.14 vergleicht die IR-Spektren der erhaltenen Feststoffe mit denen des gasförmigen Cyclotrisiloxans.

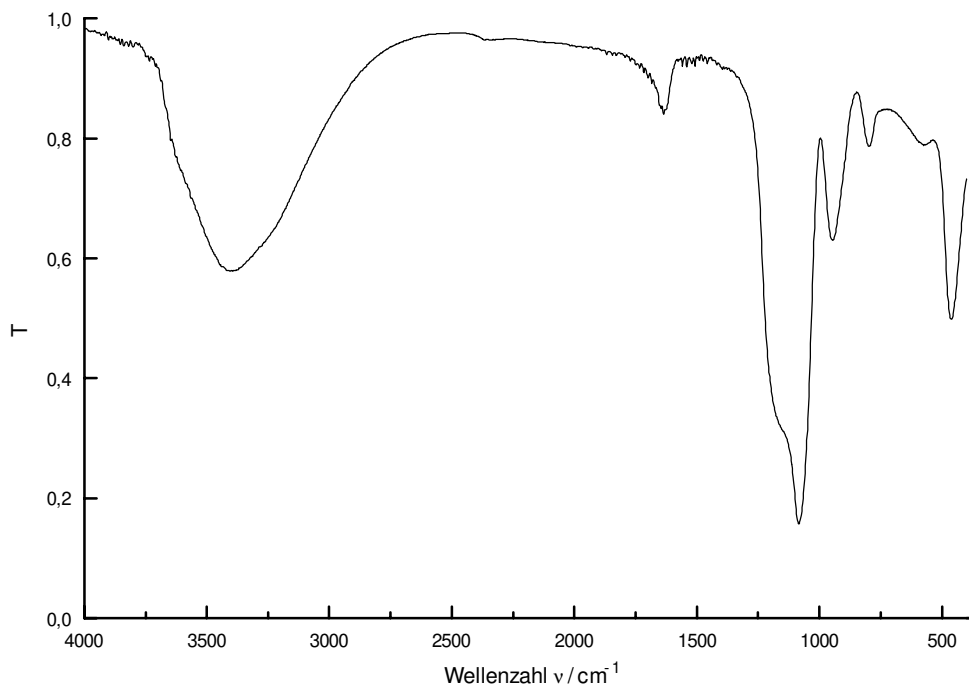
**Tab. 7.14** Schwingungsspektren von  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  und dessen Hydrolyseprodukte

Schwingung	$\nu$	$\delta$	$\nu$	$\nu$	$\nu$	$\nu$	$\nu_s$	$\nu_{as}$	$\rho_{ip}$	$\rho_{op}$
Gruppe	OH	OH		Ring <sup>+</sup>	Si-OH	Ring <sup>+</sup>	$\text{SiCl}_2^*$	$\text{SiCl}_2^*$	Ring <sup>+</sup>	Ring <sup>+</sup>
<b>7.6.1</b>	3467	1639	1180	1081	945	792	-	568	457	+
$\nu / \text{cm}^{-1}$	m	w	s	ss	m	w		w	m	
<b>7.6.2</b>	3394	1636	1111	1081	947	798	-	557	460	+
$\nu / \text{cm}^{-1}$	m	w	s	ss	m	w		w	m	
<b><math>\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6</math><sup>#</sup></b>	-	-	1075	1065	-	755	667	526	395	294
$\nu / \text{cm}^{-1}$			s	ss		w				

# IR-Spektrum von  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  ( $\text{D}_{3h}$ ) [10]

+ Außerhalb des Meßbereichs

\* Zuordnung der Schwingungen bezieht sich auf [10]

**Abb. 7.20** IR-Spektrum des Feststoffes der Hydrolyse von  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  in acetonitrilhaltigem Hexan

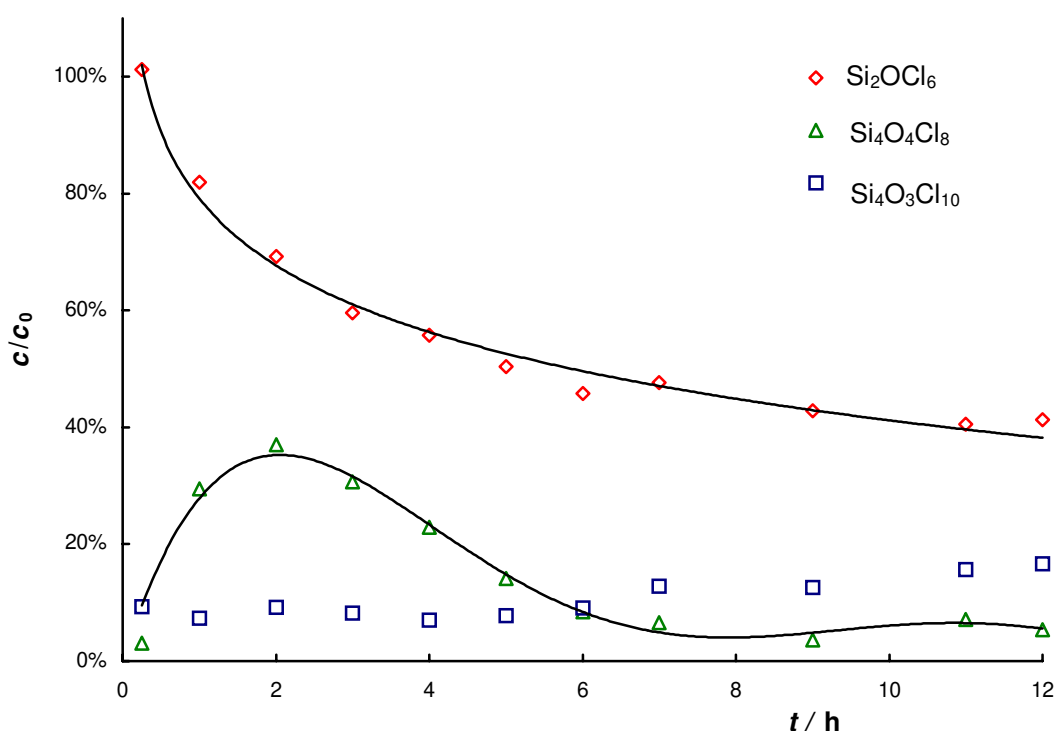
Aus den erhaltenen Feststoffen sind auch bei hohen Temperaturen keine Siloxane sublimierbar (MS-Untersuchungen). Die Schwingungsspektren sind äquivalent, unter Berücksichtigung der durchgeführten EDX-Analyse hat hier offensichtlich die Polymerisierung und Hydrolyse des Siloxanringes zu einem Siloxan hohen Sauerstoffgehaltes stattgefunden.

Die NMR-Untersuchungen des Feststoffes aus Acetonitril zeigen Banden im Bereich von -98 und -83 ppm (s. Anhang C, Abb. 7.17.5). Sie liegen somit im tieffeldverschobenen Bereich von drei- und vierfach sauerstoffsubstituiertem Silicium [9, 17, 115]. Signifikante

Unterschiede bezüglich des Feststoffes zu demjenigen aus dem hydrolysierten Tetrasiloxan können nicht ermittelt werden.

### 7.8.5 Kinetische Untersuchungen

Ziel der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Hydrolyse von Perchlorsiloxanen ist das Verständnis des Mechanismus und die Optimierung der Reaktionsführung. Eine in Diethylether durchgeführte Hydrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  wird auf den Abbau des Eduktes sowie die Bildung von  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  hin verfolgt. Das Siloxan/Wasser-Verhältnis beträgt zwei zu eins. In Abbildung 7.21 ist der zeitliche Verlauf der Anteile der drei Komponenten aufgezeigt.



**Abb. 7.21** Zeitlicher Verlauf der Komponenten  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  unter Hydrolysebedingungen

In der Abbildung werden die gebildeten Mengen der Tetrasiloxane auf Äquivalente Disiloxan bezogen, also die gemessenen Molzahlen mit zwei multipliziert. Zu Beginn des Experiments werden Werte über 100 % Ausgangskonzentration ermittelt. Sie sind auf einen systematischen Fehler zurückzuführen (z. B. fehlerhafte Kalibrierung), haben aber auf die im folgenden diskutierten Punkte keinen Einfluß. Die zwei Ausreißer aus dem Kurvenverlauf sind auf Probenahmefehler zurückzuführen und bleiben in der Betrachtung unberücksichtigt.

Deutlich zu erkennen ist der Abbau von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , der sich nach steilem Anfangsverlauf einem Grenzwert von ca. 40 % der Ursprungskonzentration annähert. Zu diesem Zeit-

punkt ist das freie Wasser abgebaut: Nach 25 h sind noch 38 % des eingesetzten Disiloxans nachweisbar. Der Abbau des Eduktes kann mit einem Abbau 1. oder 2. Ordnung korreliert werden.<sup>4)</sup>

Zur Erklärung des Kurvenverlaufs kann man die zwei unten beschriebenen Modelle heranziehen. Beiden Vorstellungen liegt die Quasistationarität des Zwischenproduktes  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  für hohe Konzentrationen von Wasser zugrunde.

- Für das erste Modell wird zugrunde gelegt, daß  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9\text{OH}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  gemeinsam als  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  detektiert werden. Das Tetrasiloxanol hat eine merkliche Halbwertszeit bei Raumtemperatur unter den gegebenen Bedingungen.  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  bildet sich zu Beginn bei hohen Konzentrationen von Wasser und  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  rasch und wird durch weiteres Wasser ebenso schnell zu den Folgeprodukten  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9\text{OH}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  abgebaut. Diese sind nun aufgrund des gestiegenen Sauerstoffgehaltes weniger empfindlich gegenüber Wasser und reagieren daher weniger schnell zu höherkondensierten Siloxanen. Die im Vergleich zu  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  verminderte Hydrolysegeschwindigkeit wurde auch bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  beobachtet (vgl. Kap. 7.8.2). Im Verlauf von vier bis sechs Stunden nach dem Reaktionsstart erfolgt der Aufbau z. B. von  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  aus  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9\text{OH}$  und  $\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$  aus  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  mit weiteren Molekülen Disiloxans, anfänglich gebildete hohe Konzentrationen von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  nähern sich der Gleichgewichtslage des gewählten Systems von etwa 5 % an.
- Gemäß Modell 2 nimmt man an, daß  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9\text{OH}$  eine sehr kurze Halbwertszeit in dem betrachteten System besitzt. Es reagiert spontan mit im Überschuß vorhandenem Disiloxan oder unter intramolekularer Kondensation zu cyclischen Siloxanen ab. Die Konzentration von  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  konnte hier nicht bestimmt werden. Aufgrund der hohen Reaktivität gegenüber Wasser kommt es erst zu einem merklichen Konzentrationsanstieg von  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ , als der Großteil des Wassers abreagiert hat. Die Konzentration des gebildeten Zwischenproduktes  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  nimmt nun langsam ab, und es unterliegt Folgereaktionen wie der Kondensation mit Disiloxan bzw. anderen Chlorsiloxanen bzw. deren Silanolen.

<sup>4)</sup> Die nach den Zeitgesetzen linearisierten Auftragungen ergeben für eine Reaktion 1. Ordnung ( $t \sim \ln[c(\text{Si}_2\text{OCl}_6)]$ ) :  $r^2 = 0,964$  und für diejenige 2. Ordnung ( $t \sim c(\text{Si}_2\text{OCl}_6)^{-1}$ ):  $r^2 = 0,991$ . Berücksichtigt wurden die Werte bis 6 h nach Reaktionsbeginn.

## 7.9 Diskussion

Die partielle Hydrolyse niedermolekularer Silicium-Chlor-Verbindungen wie  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  ist in der Literatur zur Darstellung von höherkondensierten Perchlorsiloxanen benutzt worden [8, 9, 15, 16, 60, 113].

Es wird in Diethylether gearbeitet und das Wasser mittels befeuchtetem Ether [8, 16] oder  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ -kalten Eis-Stückchen [15] zugegeben. GOUBEAU und WARNCKE sowie JERZEMBECK applizierten das benötigte Wasser z. B. auch über Metallsalzhydrate wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und setzten so gleichzeitig einen Puffer zu, der den gebildeten Chlorwasserstoff abfängt. Die zitierten Arbeiten kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß Siloxane höheren Kondensationsgrades der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  gebildet werden, jedoch kann die Bildung ringförmiger Verbindungen des Typs  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  nicht nachgewiesen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden partielle Hydrolysen der Perchlorsiloxane  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ , und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  zum einen in Diethylether und zum anderen in acetonitrilhaltigen Lösungen durchgeführt und mittels GC-MS und GC-ECD untersucht. Diese Methoden erlauben eine genauere Untersuchung der Reaktionsverläufe als bisher mit konventionellen Methoden - der destillativen Trennung mit anschließender spektroskopischer Untersuchung - möglich.

Im wesentlichen können die Untersuchungen mit linearem Disiloxan bestätigt werden [8, 9, 60, 113]. Der Anteil der kettenförmigen Perchlorsiloxane der Formel  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  bis zu  $n = 12$  wird mittels GC-MS nachgewiesen.

Das Produktspektrum hängt von der Art des Edukts ab: Wird Hexachlordisiloxan eingesetzt, so ist  $n$  ein ganzzahliges Vielfaches von zwei, Octachlortrisiloxan führt zu  $n$ -Werten mit Vielfachen von drei. Die Menge an gebildetem höherkondensiertem Siloxan nimmt dabei entsprechend der geringeren Bildungswahrscheinlichkeit mit der Kettenlänge ab. Die höchsten Umsätze finden sich bei den durchgeführten Untersuchungen bei der Soda-unterstützten Hydrolyse (vgl. Abb. 7.7 und 7.11). Produkte mit anderen Werten von  $n$  werden nicht nachgewiesen. Die gebildeten Chlorsiloxane sind so stabil, daß sie unter den Hydrolysebedingungen dem Bruch der Si-O-Bindung nicht unterliegen (oder er liegt unterhalb der Nachweisgrenze).

In Diethylether korreliert die Zahl der gebildeten Isomere mit derjenigen, die unter Annahme des Mechanismus nach Gleichung (7.1) oder (7.2) erwartet wird (vgl. Abb. 7.3). Eine Umlagerung, wie sie in acetonitrilhaltigen Lösungen beobachtetbar ist, würde hier

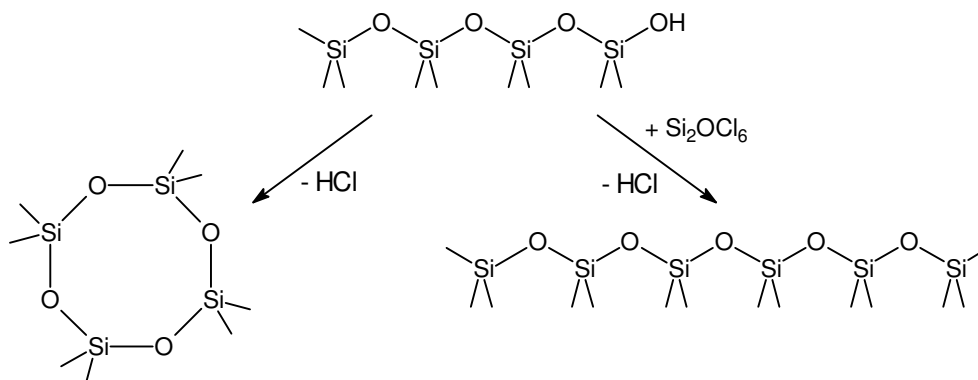
zu einer Erhöhung der Isomerenzahl führen. Exemplarisch soll  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  auf die Isomerenbildung hin betrachtet werden. Im weiteren wird angenommen, daß der Siedepunkt eines Isomers mit steigendem Verzweigungsgrad abnimmt (Kap. 4.1.2). Setzt man  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  als Edukt ein, so erhält man ein Verhältnis von 0,88 : 1,00 (Tab. 7.1.2) gegenüber einem statistischen Verhältnis von 0,66 : 1,00  $\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{11}(\text{OSiCl}_3)$  zu  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$ . Bei tieferen Temperaturen (243 K) verschiebt sich das Verhältnis zu 0,61 : 1,00. Man kann annehmen, daß die Bildung weitgehend kinetisch kontrolliert wird. Eine mögliche geringere Hydrolyseneigung der nicht-terminalen Chloratome aufgrund der höheren Sauerstoffdichte in der Umgebung des Siliciumatoms kommt bei der Produktbildung nicht zum Tragen. Bei noch tieferen Temperaturen sollte sich das Verhältnis weiter zugunsten des unverzweigten Isomeren hin verschieben. Wird die Umsetzung in Acetonitril durchgeführt, so erhöht sich die Zahl auf vier von fünf prinzipiell möglichen Isomeren (Tab. 7.1.2) und es wird verstärkt das verzweigte Isomere gebildet. Dieses kann auf den starken Koordinationspartner  $\text{CH}_3\text{CN}$  zurückgeführt werden, der einen zur Umlagerung neigenden Übergangszustand durch Wechselwirkung mit einer  $\text{O}(\text{SiCl}_2)\text{O}$ -Gruppe stabilisiert.<sup>5)</sup> Bei Raumtemperatur und darüber bildet sich ein Flächenverhältnis von 0,14 : 0,05 : 1,00 : 0,29, bei 243 K von 0 : 0 : 1,00 : 0,11 heraus; bei Temperaturabsenkung dominiert die Bildung des verzweigten Isomers  $3-(\text{Cl}_3\text{SiO})\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{11}$ .

Bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  verläuft die Hydrolyse offenbar anders: In Diethylether bilden sich  $2,3-(\text{Cl}_3\text{SiO})_2\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_8$ ,  $2-(\text{Cl}_3\text{SiO})\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{11}$  und  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  im Verhältnis 0,23 : 1,00 : 0,59 (statistisch: 0,44 : 0,66 : 1,00). Das unverzweigte Isomer bildet sich mit einer geringeren als der erwarteten Menge, die verzweigte Form stellt in Übereinstimmung mit Berechnungen von WICHMANN die thermodynamisch begünstigte dar [46]. Auch mit diesem Edukt zeichnet sich die Umsetzung in Acetonitril durch Isomerisierung aus (0,16 : 0,26 : 1,00 : 0,40 bei Raumtemperatur und 0 : 0,27 : 1,00 : 0,44 bei Temperaturen von 243 K). Die Isomerisierung in Acetonitril wird bei tiefen Temperaturen unterdrückt und die Bildung gleicht sich derjenigen in Diethylether an.

Weitere nachgewiesene Reihen von Siloxanen sind die monocyclischen Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  und, wenn auch in geringem Umfang, die bicyclischen Verbindungen  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$ . Hinweise auf cyclische Verbindungen finden sich bis  $\text{Si}_{14}\text{O}_{14}\text{Cl}_{28}$ , für bicyclische bis zu  $\text{Si}_{14}\text{O}_{15}\text{Cl}_{26}$ . Dieser Befund erweitert die Ergebnisse früherer Arbeiten [8, 15, 16, 60] und läßt sich leicht nachvollziehen: Die intramolekulare Reaktion zum Ringschluß gewinnt mit fallender Temperatur und abnehmender Konzentration an

<sup>5)</sup> Die Dielektrizitätskonstanten der gewählten Lösemittel sind für Ether  $\text{DK} = 4,34$ , für n-Hexan  $\text{DK} = 1,88$  und für Acetonitril  $\text{DK} = 38,8$  (jeweils bei 20 °C)

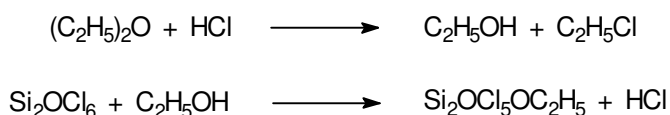
Bedeutung. Abbildung 7.21 zeigt die möglichen Reaktionswege für Nonachlortetrasiloxan-1-ol.



**Abb. 7.22** Kettenverlängerung und Cyclisierung für  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9\text{OH}$

Bicyclische Verbindungen bilden sich nach dem gleichem Mechanismus, jedoch aufgrund der kleineren Edukt-Konzentration an  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  in geringerem Maße. Daß in bisher vorliegenden Arbeiten keine cyclischen Verbindungen nachgewiesen wurden, liegt also zum einen an der geringen Konzentration neben den Hauptprodukten  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  und zum anderen am Diethylether als Lösemittel: Solange Alkohol aus der Etherspaltung vorhanden ist, kann dieser als Reaktionspartner dienen und kettenförmige Ethoxysiloxane bilden.

Sämtliche Arbeiten in der Literatur beziehen sich auf Diethylether als Lösemittel. Gemäß Untersuchungen zur Variation des Lösemittels durch SCHUMB et al. eignet sich Diethylether bevorzugt zur partiellen Hydrolyse von Chlorsiloxanen [57]. Die Darstellung auf diesem Wege ist insofern problematisch, als daß durch freigesetzten Chlorwasserstoff der Ether zu Alkohol gespalten wird und dann als Veresterungsreagenz mit dem Edukt oder bereits gebildetem Perchlorsiloxan reagiert (Abb. 7.23):

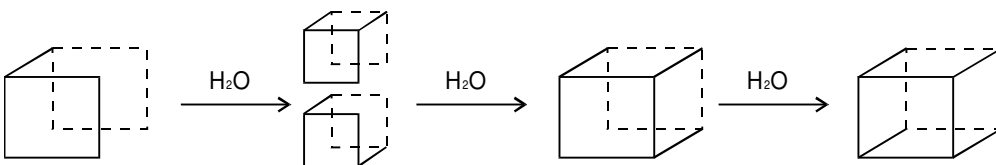


**Abb. 7.23** Veresterung von Perchlorsiloxanen nach Etherspaltung am Beispiel von Disiloxan

Diese Veresterung kann anhand der erhaltenen Chromatogramme für Siloxane mit zwei, vier und sechs Siliciumatome gezeigt werden. Bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  hat sie einen sehr hohen Anteil. Durch Einsetzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  läßt sich der Anteil veresterter Siloxane zurückdrängen, durch Änderung des Lösemittels, wie hier Acetonitril oder Acetonitril/n-Hexan-Mischungen, völlig vermeiden. Andererseits steht mit Acetonitril auch eine koordinierende Gruppe zur Verfügung, die die Silanolisierung beschleunigt.

Die Fähigkeit zur Komplexbildung und zur Wasseraufnahme scheinen wesentlich die Eignung eines Lösemittels zu beeinflussen: Hexan besitzt weder die eine noch die andere Eigenschaft und erzielt folglich keine guten Ergebnisse (Abb. 7.7).

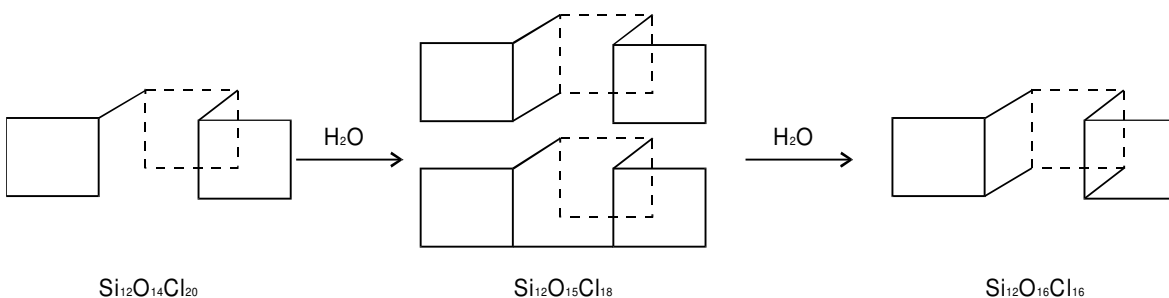
In der Literatur sind Hydrolyseversuche von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ , dem am besten bekanntesten Cyclohexan der Reihe  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$ , in Diethylether sind beschrieben, jedoch meist nur am Rande erwähnt [8, 9, 113]. JERZEMBECK weist die Bildung der Verbindung  $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$  neben nichtumgesetztem Edukt mittels MS nach. Dabei ist von Interesse, inwiefern analog zu den oben diskutierten Möglichkeiten (Abb. 7.22) die intramolekulare Reaktion z. B. von  $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{13}\text{OH}$  stattfindet. Auch in diesem System werden in der vorliegenden Arbeit Verbindungen nachgewiesen, die den Summenformeln  $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$  und  $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$  entsprechen. Durch Aneinanderreihen mehrerer Hydrolyseschritte könnte man nach vier Schritten ausgehend von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  zum Silsesquioxan  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  gelangen. Die folgende Graphik verdeutlicht den Weg:



**Abb. 7.24** Hydrolyse von  $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$  zu Silsesquioxanen; die Ecken sind von Silicium besetzt, Sauerstoff befindet sich auf den Kantenmitten, Chloratome sättigen die Ecken ab

Die ersten beiden Glieder aus Graphik 7.23 sind in Analogie zum Reaktionsgeschehen bei den sauerstoffärmeren Siloxanen nachgewiesen worden (Abb. 7.17), Verbindungen höheren Sauerstoff-Gehalts sind jedoch nicht nachweisbar.

Auch für die nächst höhere Siloxanstufe mit 12 Siliciumatomen lassen sich Verbindungen des Typs  $\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_{20}$  und  $\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{18}$  nachweisen (Kap. 7.8.4.1; Anhang C, Abb. 7.5.1). Hier gibt es eine Reihe möglicher Strukturen, aus denen die folgende schematische Graphik einen kleinen Ausschnitt zeigt. Auf diese Weise nähert man sich im Aufbau des Feststoffes aus den molekularen Einheiten der Siloxane immer weiter Ausschnitten aus einer Festkörper-Struktur an. Diese entspricht jedoch nicht einer der stabilen Modifikationen des  $\text{SiO}_2$  wie z. B. Chritobalit, Quarz oder Tridymit.



**Abb. 7.25** Mögliche Folgeschritte des Aufbaus hochkondensierter Siloxane; Darstellung wie in Abb. 7.24



Aufgrund der Ringspannung der cyclischen Systeme ist die Koordination von Lösemittel-Molekülen stärker als bei den linearen Siloxanen. In etherischer Lösung wird mit  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  ein großer Teil des Eduktes zu den Esterderivaten umgesetzt, in acetonitrilhaltigen Lösungen bilden sich wie auch mit  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  Feststoffe, aus denen nur noch wenig niedere Siloxane heraus sublimiert werden können.

Aufgrund der Analogie der erhaltenen IR- und NMR-Spektren kann man folgern, daß  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  in beiden Lösemittelsystemen und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  zumindest in Acetonitril zu einem teilweise verzweigten hochmolekularen Chlorsiloxan polymerisiert.

Der experimentell untersuchte zeitliche Ablauf einer hydrolytischen Umsetzung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  zeigt für das Edukt eine strenge Abnahme innerhalb eines Zeitraumes von etwa sechs Stunden. Anhand zweier Ansätze läßt sich der Kurvenverlauf für  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  befriedigend erklären. Beide Modelle gehen vom Auftreten intermediärer Silanol-Zwischenstufen bei der Kondensation von Chlorsiloxanen aus. Einerseits kann man eine geringe Reaktivität des Silanols  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9\text{OH}$  annehmen. Bei der Analyse werden  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  und  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9\text{OH}$  als das dehydrochlorierte Siloxan detektiert, wodurch das scheinbare Maximum der Konzentration des cyclischen Tetrasiloxans verursacht wird. Das Siloxanol kondensiert unter HCl-Eliminierung mit weiteren Molekeln Chlorsiloxan und wird so im Laufe der Zeit wieder abgebaut.

Andererseits kann man eine hohe Reaktivität des Silanols zugrunde legen, der bei hohen Konzentration des Tetrasiloxans zu hoher intramolekularer HCl-Eliminierung führt. Die Verhältnisse nach mehr als zwölf Stunden sind konstant, auch in siedender Lösung bleiben cyclische Chlorsiloxane nachweisbar (Kap. 7.1.2 bzw. Anhang C, Tab. 7.1.3). Beide Wege sind plausibel, mit der hier verwendeten Methode sind jedoch keine Unterscheidungen möglich.

<b>8.1 Die Methylierung</b>	<b>99</b>
8.1.1 Umsetzung mit Methylgrignard-Verbindungen	99
8.1.1.1 Methylierung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	100
8.1.2 Umsetzungen mit Methyllithium-Verbindungen	100
8.1.2.1 Methylierung von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ mit Methyllithium	101
8.1.2.2 Methylierung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ mit Methyllithium	101
8.1.2.3 Methylierung von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ mit Methyllithium	102
8.1.3 Sonochemische Umsetzung mit Tetramethylzinn	102
8.1.3.1 Umsetzung von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ in Diethylether	102
8.1.3.2 Umsetzung von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ in n-Hexan	102
8.1.4 Vergleich der Methylierungsreagenzien	103
<b>8.2 Die Fluorierung</b>	<b>104</b>
8.2.1 Reaktion von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ mit $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$	104
8.2.1.1 Umsetzungen bei verschiedenen Temperaturen in Diethylether	105
8.2.1.2 Umsetzung in einem schwerflüchtigen Lösemittel	106
8.2.2 Ergebnisse und Perspektiven	106
<b>8.3 Die Hydrierung</b>	<b>107</b>
8.3.1 Umsetzung mit Diisobutylaluminiumhydrid ( <i>i</i> Bu <sub>2</sub> AlH)	107
8.3.1.1 Hydrierung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ mit <i>i</i> Bu <sub>2</sub> AlH	108
8.3.1.2 Hydrierung eines Gemisches von $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ und $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$ mit <i>i</i> Bu <sub>2</sub> AlH	108
8.3.1.3 Hydrierung von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ mit <i>i</i> Bu <sub>2</sub> AlH	108
8.3.2 Ergebnisse und Perspektiven	109
<b>8.4 Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>110</b>

## 8 Die Derivatisierung von Perchlorsiloxanen

Einen wesentlichen Beitrag zur Charakterisierung und Strukturaufklärung der Chlorsiloxane kann die Derivatisierung liefern. Ziel ist es, die Eigenschaften derart zu verändern, daß die Trennung und die Charakterisierung der Substanzen erleichtert wird. Wichtige Kriterien in der massenspektrometrischen Untersuchung sind dabei der Dampfdruck hochmolekularer Verbindungen und die Ausprägung von Isotopenmustern. Durch die in Kapitel 4 erläuterten Aspekte wird die Interpretation von stark chlorhaltigen homologen Reihen durch die Überlagerung durch Signalgruppen verschiedener Fragmente erschwert.

Eine Vereinfachung kann man erreichen, indem Chlor gegen isotoopenreine oder isotoopenarme Substituenten wie Fluor, Wasserstoff oder Methyl substituiert wird. Im folgenden sind einige Versuche zur Substitution von Chlor durch diese Gruppen beschrieben.

### 8.1 Die Methylierung

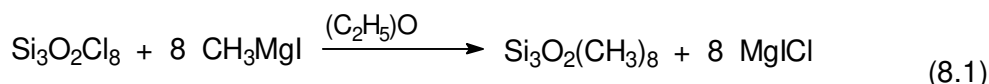
Methylsubstituierte Siloxane sind als Silicone gut bekannt. Ihre Strukturen und das chemische Verhalten wurden für eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben. Die Substanzen zeichnen sich durch hohe Dampfdrücke, einfache Isotopenmuster und gute Stabilität z. B. gegenüber protischen Lösemitteln aus. Die Fragmentierung in massenspektrometrischen Untersuchungen ist aufgrund der größeren Möglichkeiten z. B. auch der Abspaltung von kleineren Gruppen wie Wasserstoff und Methan ein wenig komplexer als diejenige der Chlor-Verbindungen (vgl. Kap. 6). Es bietet sich zur weiteren Charakterisierung der Perchlorsiloxane die Überführung in Methylsiloxane an.

#### **8.1.1 Umsetzung mit Methylgrignard-Verbindungen**

Die Alkylierung nach Grignard findet zur Synthese von Hexamethyldisiloxan nach EMELÉUS und PAYNE Anwendung [116] und wurde von BLOCK analog zur Methylierung von Hexachlordisiloxan eingesetzt [117]. Hier soll die Reaktion auf ihre Eignung zur Sub-

stitution von Chlor in höheren Chlorsiloxanen hin untersucht werden. Als Modellsubstanz wird Octachlortrisiloxan einer Methylierung mit Methylmagnesiumiodid unterworfen, welches gegenüber dem Disiloxan zwei verschiedene Siliciumatome besitzt und daher eher höhere Siloxane repräsentiert. Die folgenden Arbeiten werden unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen durchgeführt.

### 8.1.1.1 Methylierung von Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>



Äquivalente<sup>6)</sup>            1                    8,5

0,523 g Mg-Späne (2,15·10<sup>-2</sup> mol) werden mit 5 mL Diethylether (abs.) übergossen und 1,35 mL CH<sub>3</sub>I (3,08 g, 2,15·10<sup>-2</sup> mol) in 5 mL Ether verdünnt zugetropft. Die Lösung wird zunächst bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Rückfluß erhitzt, bis das Mg aufgelöst ist. Nach dem Abkühlen werden unter Eiskühlung 0,86 g Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (2,15·10<sup>-3</sup> mol) in 20 mL Diethylether zugetropft und unter langsamer Temperaturerhöhung bis Raumtemperatur über Nacht gerührt. Um das überschüssige Grignard-Reagenz zu zersetzen, wird mit NH<sub>4</sub>Cl versetzt und abfiltriert.

**MS** (jeweils M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, Intensität in %): Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 73,0 (100 %); Si<sub>2</sub>O(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>: 147,1 (100 %); Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>: 221,1 (100 %); desweiteren Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl, Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>

Es werden neben dem Hauptprodukt Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub> sowohl teilweise chlorierte Trisiloxan-Verbindungen als auch Si<sub>2</sub>O(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> mittels GC-MS nachgewiesen. Durch die Variation der Versuchsführung (tiefere Temperatur, verlangsamtes Zutropfen, höhere Verdünnung, Zutropfen des Grignard-Reagenz zum Chlorsiloxan) läßt sich die Bildung des Disiloxans nicht zurückdrängen. Die Grignard-Reaktion ist somit nicht geeignet, höhermolekulare Siloxane ohne Si-O-Bindungsbruch zu derivatisieren. Allerdings kann diese Reaktionsführung zur Darstellung eines Methylsiloxans aus dem entsprechenden Perchlorsiloxan als Hauptfraktion herangezogen werden.

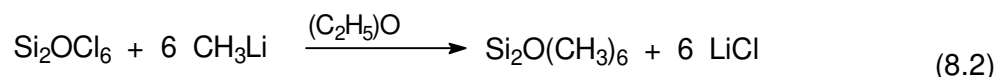
### 8.1.2 Umsetzungen mit Methyllithium-Verbindungen

Die Derivatisierungen mit Methylmagnesiumiodid haben gezeigt, daß neben einer Teilmethylierung des Eduktes Hexamethyldisiloxan als Spaltprodukt gebildet wird. Als weiteres Methylierungsreagenz wird Methyllithium eingesetzt, mit welchem BLOCK hohe Ausbeuten von Hexamethyldisiloxan aus dem Chlorderivat erzielte [117]. Die Methode geht auf GILMAN und CLARK zurück, die mit Butyllithium Siliciumtetrachlorid in Tetra-

<sup>6)</sup> Angegeben sind hier die eingesetzten Äquivalente.

butylsilan überführten [118]. Die Synthese wird an  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  unter dem Aspekt der gebildeten Nebenprodukte überprüft und auf höhere Siloxane, wie z. B. Octachlortrisiloxan und Octachlorcyclotetrasiloxan übertragen.

### 8.1.2.1 Methylierung von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ mit Methyllithium

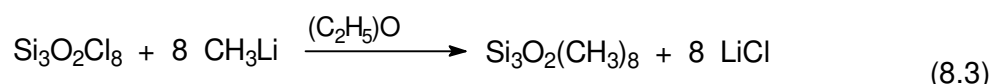


Äquivalente            1            6,3

0,87 g  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  ( $3,07 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in 30 mL Diglyme (Diethylen glykolether, bp. 161 °C, abs.) vorgelegt und auf -50 °C gekühlt. Zu der klaren Lösung werden über einen Tropftrichter 12 mL  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung ( $1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ;  $19,2 \cdot 10^{-3}$  mol) getropft. Ein feiner kristalliner Niederschlag ( $\text{LiCl}$ ) zeigt den Beginn der Reaktion an. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde auf 50 °C gehalten. Reste des Methyllithiums werden mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zerstört und die Reaktionsprodukte nach dem Abdampfen der bis 50 °C flüchtigen Substanzen (10 mbar) mittels GC-MS untersucht. Das gewünschte Produkt bildet mit einem Anteil von ca. 95 % den Hauptbestandteil, die Massenspektren der Produkte sind unten angegeben.

**MS** (jeweils  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , Intensität in %):  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ : 73,1 (100 %);  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ : 93,0 (100 %);  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ : 147,1 (100 %);  $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_8$ : 221,1 (100 %)

### 8.1.2.2 Methylierung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ mit Methyllithium



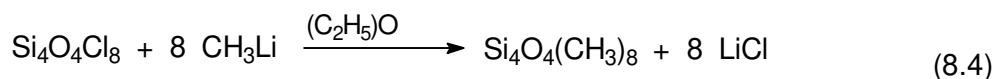
Äquivalente            1            8,5

Eine Lösung von 0,53 g  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  ( $1,31 \cdot 10^{-3}$  mol) in 20 mL Diethylether (abs.) wird auf -20 °C gekühlt (Kryostat). Über einen Tropftrichter gibt man 7,5 mL  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung ( $1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ;  $12,0 \cdot 10^{-3}$  mol) bei dieser Temperatur hinzu. Nach ca. einem Drittel des Zugabevolumens entsteht ein feinkristalliner Niederschlag ( $\text{LiCl}$ ). Reste des Methyllithiums werden mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zerstört (-20 °C) und die Reaktionsprodukte mittels GC-MS untersucht. Als Hauptbestandteil wird Octamethyltrisiloxan gebildet, desweiteren entstehen Methylsiloxane sowohl mit weniger als auch mit mehr Siliciumatomen. Die höheren Siloxane  $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_{10}$ ,  $\text{Si}_5\text{O}_4(\text{CH}_3)_{12}$  und  $\text{Si}_6\text{O}_5(\text{CH}_3)_{14}$  werden in mehreren Isomeren gebildet.

**MS** (jeweils  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , Intensität in %):  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ : 147,1 (100 %);  $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_8$ : 221,1 (100 %);  $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_{10}$ : 295,1 (30 %);  $\text{Si}_5\text{O}_4(\text{CH}_3)_{12}$ : 369,3 (35 %);  $\text{Si}_6\text{O}_5(\text{CH}_3)_{14}$ : 443,3 (10 %)

Durch einen weiteren Versuch, in dem nach jeweils der Zugabe von einem Drittel der gesamten Methyllithium-Lösung eine Probe genommen wurde, konnte gezeigt werden, daß die Ausbildung des Disiloxans bereits weit vor der vollständigen Methylierung des Trisiloxans erfolgt.

### 8.1.2.3 Methylierung von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ mit Methyllithium



Äquivalente            1                    9,2

0,21 g  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  ( $4,56 \cdot 10^{-4}$  mol) werden gelöst in 20 mL Diethylether (abs.) vorgelegt und auf  $-50$  °C abgekühlt. Zu der klaren Lösung werden über einen Tropftrichter 3,6 mL  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung ( $1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ;  $5,76 \cdot 10^{-3}$  mol) getropft. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf  $-30$  °C fällt  $\text{LiCl}$  aus. Die Lösung wird über Nacht unter steter Temperaturerhöhung gerührt und Reste des Methyllithiums mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zerstört, nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile werden die Produkte mittels GC-MS analysiert.

**MS** (jeweils  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , Intensität in %):  $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_8$ : 221,1 (100 %);  $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ : 207,1 (100 %);  $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_{10}$ : 295,1 (30 %);  $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8$ : 281,0 (100 %);  $\text{Si}_5\text{O}_4(\text{CH}_3)_{12}$ : 369,3 (35 %);  $\text{Si}_6\text{O}_5(\text{CH}_3)_{14}$ : 443,3 (10 %)

### 8.1.3 Sonochemische Umsetzung mit Tetramethylzinn

Zinnorganische Verbindungen wie  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  geben unter sonochemischen Bedingungen Methyl-Reste unter Ausbildung von dimeren Zinnverbindungen ab [19]. Ein solcher Austausch von Methyl- gegen Chlor-Substituenten wird in Diethylether und in n-Hexan untersucht. Die Reaktionen werden unter Argon-Inertgasatmosphäre durchgeführt.

#### 8.1.3.1 Umsetzung von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ in Diethylether

0,63 g  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  ( $2,2 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  (abs.) vorgelegt und auf  $0$  °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 1,3 g  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  ( $7,3 \cdot 10^{-3}$  mol) in 5 mL Diethylether zugegeben. Die Lösung erweist sich gegen Rühren bei Raumtemperatur, Beschallen in einem Ultraschallbad und Erhitzen unter Rückfluß stabil. Methylsiloxane werden nicht gebildet. Auch durch die Beschallung mit dem Immersionshorn bei hohen Schallintensitäten (Stufe 5, 100 %) über 2,5 h entstehen keine Methylsiloxane.

#### 8.1.3.2 Umsetzung von $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ in n-Hexan

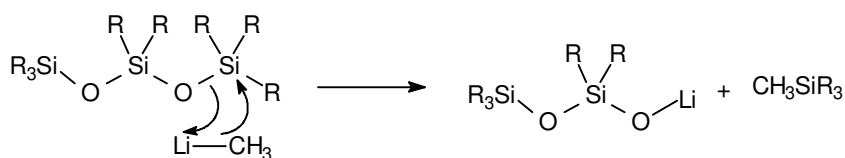
0,64 g  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  ( $2,6 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in 6 mL n-Hexan (abs.) vorgelegt und auf  $0$  °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 2,11 g  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  ( $11,9 \cdot 10^{-3}$  mol) in 5 mL n-Hexan

langsam zugegeben. Die Lösung wird wie oben beschrieben behandelt, jedoch werden auch dabei keine methylierten Siloxane gebildet. Es läßt sich die Bildung geringer Mengen Trimethylzinnchlorids nachweisen.

### 8.1.4 Vergleich der Methylierungsreagenzien

Die Darstellung von Methylsiloxanen in präparativem Maßstab erfolgt durch die Hydrolyse von Methylchlorsilanen [119]. Das eigentlich als Umweg zu betrachtende Vorgehen über die Perchlorsiloxane wird gewählt, um die Derivatisierung empfindlicher Chlor- in die Methylsiloxane zu untersuchen. Komplexe Chlorsiloxane können somit der Trennung und Strukturbestimmung zugeführt werden.

Die Substitution mittels  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  erweist sich als erfolglos. Zur Darstellung von  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$  und  $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_8$  eignet sich die Reaktion mit einem Grignard-Reagenz. Die Umsetzung erfolgt bei Octachlortrisiloxan nicht vollständig: Neben Chlormethylsiloxanen  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_x(\text{CH}_3)_{8-x}$  entsteht permethyliertes Disiloxan. Durch den Einsatz des stärkeren Nucleophils  $\text{CH}_3\text{Li}$  tritt ein vermehrter Si/O-Bindungsbruch auf. Bei der Methylierung von Chlordisiloxan und -trisiloxan wird Tetramethylsilan gebildet. Das Octachlortrisiloxan wird verstärkt in Methylidisiloxan gespalten, daneben können eine Reihe höherer Methylsiloxane nachgewiesen werden. Dieses resultiert aus der Reaktion von Methylolithium mit einem Siloxan unter Si-O-Bindungsspaltung zu einem Disiloxan und einem Li-Silanolat (vgl. Schema 8.5).



(8.5)

Das Silanolat greift als nukleophile Base ein elektrophiles Zentrum (hier z. B.  $\text{SiCl}$ ) an, woraus sich z. B. mit Trisiloxan Tetrasiloxan bildet. Die Bildung höherer Siloxane kann man sich durch eine Reaktion von  $\text{R}_5\text{Si}_2\text{O}_2\text{Li}$  mit Trisiloxan vorstellen. Die Versuche lieferten jeweils zwei Isomere von  $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_{10}$  und  $\text{Si}_5\text{O}_4(\text{CH}_3)_{12}$  und fünf von  $\text{Si}_6\text{O}_5(\text{CH}_3)_{14}$ , vermutlich werden die vierfach sauerstoffsubstituierten Si-Gruppen nicht bzw. nur untergeordnet gebildet. Zur Substitution von Chlor in cyclischen Siloxanen wie  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  eignet sich Methylolithium nicht, da die Ringöffnung durch das Reagenz dominiert.

## 8.2 Die Fluorierung

Fluorsiloxane sind weniger gut bekannt als die Chloranaloga. Sie besitzen dank des isotopenreinen  $^{19}\text{F}$  einfache Isotopenmuster und höhere Dampfdrücke als die Chlor- und Methyl-Verbindungen. Erstmals beschrieben wurde Hexafluordisiloxan durch BOOTH und OSTER, die es durch Fluorierung der Chlor-Verbindung mit Antimontrifluorid herstellten [120]. Problematisch scheint die geringe Stabilität der Verbindungen zu sein, die GOUBEAU und GROSSE-RUYKEN auf den Zerfall durch katalytische Spuren von freiem  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{HF}$  zurückführen [121].

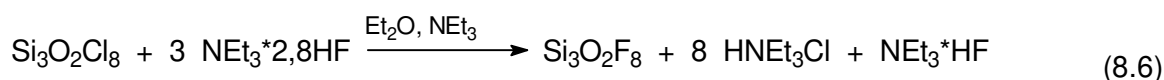
BLOCK hat in ihrer Diplomarbeit eine Vielzahl fester Fluorierungsmittel zur Derivatisierung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  eingesetzt [117]. Kritisch ist bei dieser Arbeitsweise der große lokale Überschuß an Fluorid an der Phasengrenze, der leicht zu einer Perfluorierung zu  $\text{SiF}_4$  führen kann. Im folgenden soll durch ein alternatives Fluorierungsmittel das Verfahren optimiert werden.

### 8.2.1 Reaktion von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ mit $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$

Das Addukt  $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$ , das vereinfachend als Triethylamin-tris(hydrogenfluorid) bezeichnet werden kann, ist recht stabil und läßt sich unzersetzt destillieren. Es ist durch RIESEL und FRANZ bekannt und wird zur schonenden Fluorierung z. B. von redoxempfindlichen Organylchlorphosphanen eingesetzt. Diese Substanzklasse ist bezüglich der Disproportionierung in Phosphor(V)- und niederwertige Phosphor-Verbindungen labil.

In Gegenwart eines Überschusses Triethylamin lassen sich jedoch entstandene Säuren wie Chlorwasserstoff als Triethylamin-Addukt abfangen und die Zersetzung zurückdrängen. Mit Hilfe dieses Reagenzes kann in homogener Lösung gearbeitet werden, so daß lokale Überschüsse an Fluorid vermieden werden [122 - 125].

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Die Versuche werden in ausgeheizten, mit  $\text{N}_2$ -Schutzgas belüfteten Apparaturen durchgeführt. Der Ether wird vor Gebrauch mit Na/K-Legierung getrocknet und unter  $\text{N}_2$  destilliert eingesetzt. Triethylamin wird über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und direkt vor Gebrauch destilliert.



### 8.2.1.1 Umsetzungen bei verschiedenen Temperaturen in Diethylether

Octachlortrisiloxan wird in Diethylether (abs.) gelöst vorgelegt und auf die angegebene Temperatur gebracht (Tab. 8.1). Triethylamin wird über eine Kunststoffspritze und einem Septum langsam zu der Lösung getropft. Bei Raumtemperatur findet eine heftige Reaktion statt, wobei sich ein weißer, feinverteilter Feststoff bildet. Dabei handelt es sich vermutlich um HCl- oder Siloxan-Addukte des Triethylamins. Das Fluorierungsreagenz  $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$  wird über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Die Bedingungen für einige bearbeitete Ansätze befinden sich in Tabelle 8.1.

**Tab. 8.1** Versuche zur Fluorierung von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  mit  $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$

Versuch	$T_{\text{reak.}}$ / °C	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$		$\text{NEt}_3$		$\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$		$\text{Et}_2\text{O}$ V / mL
		m / g	$n / \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	V / mL	$n / \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	m / g	$n / \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	
i	-25	0,44	1,2	3,5	25	0,50	3,1	14
	Äquivalente		1,0		21		7,3	
ii	0	0,50	1,25	3,6	25	0,57	3,7	14
	Äquivalente		1,0		20		8,3	
iii	20	0,49	1,23	1,7	12	0,55	3,1	10
	Äquivalente		1,0		10		7,1	

Nach vollständiger Zugabe wird eine weitere Stunde gerührt. In dieser Zeit bildet sich zum einen ein geringer Überdruck in den Lösungen, der auf  $\text{SiF}_4$  zurückzuführen ist (Gasphasen-MS), und zum anderen ein weißer Feststoff. Die flüchtigen Bestandteile der Lösungen werden abkondensiert und über einen Gaseinlaß massenspektrometrisch charakterisiert. Der zurückbleibende Feststoff wird ebenfalls am MS untersucht, mit dem Ergebnis, daß er keine verdampfbaren Fluorsiloxane oder andere Substanzen ( $\text{NEt}_3$ , HCl) enthält.

In den flüssigen Phasen werden Fluorsiloxane der Zusammensetzung  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{F}_7^+$ ,  $\text{Si}_2\text{OF}_5^+$  und  $\text{SiF}_3^+$  nachgewiesen. Bei Signal-Gruppen des  $\text{Si}_2\text{OF}_5^+$  und  $\text{SiF}_3^+$  muß beachtet werden, daß es sich sowohl um das  $\text{M}^+$ -Signal der Verbindung als auch um Fragmente aus den höheren Homologen handelt (vgl. Kap. 4, dieses folgt aus der Höhe des  $\text{SiF}_3^+$ -Signals). Störend treten Signale der verwendeten Lösemittel (Ether und Triethylamin), die einen großen Druckanstieg innerhalb des Massenspektrometers verursachen, in Erscheinung.

Die Temperaturerniedrigung wirkt sich vor allem bei der Zugabe von Triethylamin aus. Die Adduktbildung erfolgt weniger heftig bei niedrigen Temperaturen. Die eigentliche Fluorierungsreaktion startet bei etwa  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ , dieses macht sich durch einen ansteigenden Druck bemerkbar. Die abkondensierten etherischen Lösungen sind nicht stabil: Im

Laufe von einigen Stunden tritt Trübung ein, nach zwei Tagen lassen sich keine Fluorsiloxane mehr nachweisen.

### **8.2.1.2 Umsetzung in einem schwerflüchtigen Lösemittel**

Die Reaktion wird in Diglyme wiederholt, da es sich durch den geringen Dampfdruck besser von den Reaktionsprodukten abtrennen läßt. Dazu werden 0,737 g  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  ( $1,84 \cdot 10^{-3}$  mol) in 10 mL Diglyme (abs.) gelöst, auf 0 °C temperiert und 3,4 mL Triethylamin ( $24 \cdot 10^{-3}$  mol) zugetropft. Im Anschluß werden 0,74 g  $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$  ( $4,6 \cdot 10^{-3}$  mol) zugeführt und eine Stunde gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden aus der Lösung abkondensiert. Beim Erwärmen von -196 °C auf -10 °C tritt bereits eine rasch zunehmende Trübung auf. Die gebildeten Fluorsiloxane  $\text{Si}_2\text{OF}_6$  und  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{F}_8$  zersetzen sich während der Messungen am MS.

## **8.2.2 Ergebnisse und Perspektiven**

Triethylamin-tris(hydrogenfluorid) läßt sich zur Fluorierung von Chlorsiloxanen einsetzen. Beim Einsatz des kettenförmigen Octachlortrisiloxans entstehen jedoch neben dem eigentlichen Produkt ein großer Anteil perfluorierter Produkte wie  $\text{Si}_2\text{OF}_6$  und  $\text{SiF}_4$ , die sich bereits bei Temperaturen oberhalb von -10 °C bilden. Dieses Verfahren ist zur Derivatisierung und anschließenden Charakterisierung komplexer Chlorsiloxan-Fractionen nicht geeignet, da es recht wahrscheinlich ist, daß mit dem Vorhandensein von  $\text{OSiCl}_3$ -Gruppen diese bevorzugt angegriffen werden und das Molekül als  $\text{SiF}_4$  verlassen.

Weiterhin problematisch ist der Umstand, daß Fluorsiloxane prinzipiell empfindlicher als Chlorsiloxane sind [121, 126]. MARGRAVE et al. stellten Hexafluordisiloxan her, konnten es jedoch nicht isolieren. Stets findet Zersetzung in Siliciumtetrafluorid und ein weißes Polymer statt. Noch problematischer ist die Reinigung von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{F}_8$ , die ihnen nicht gelang [126].

### 8.3 Die Hydrierung

Die Siloxane  $\text{Si}_n\text{O}_m\text{H}_{4n-2m}$  sind aufgrund ihrer Analogie zu den niederhomologen Etherverbindungen des Kohlenstoffs seit Anfang des Jahrhunderts Gegenstand zahlreicher Arbeiten.<sup>7)</sup> Es sind bisher allerdings nur wenige Stoffe mit Erfolg dargestellt worden. STOCK et al. synthetisierten 1917 den einfachsten Vertreter dieser Klasse, das Disiloxan  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$  [127, 128]. Es wurde durch SCHUMB et al. mittels IR-Spektroskopie charakterisiert [129]. Disiloxan wird nach BRAUER durch Umsetzung von  $\text{H}_3\text{SiBr}$  mit sauerstofffreiem Wasser bei tiefen Temperaturen erhalten [130].

Die wasserstoffsubstituierten Spherosilikate werden unter anderem von KLEMPERER und CALZAFERRI untersucht (vgl. Kap. 2). Die Neigung dieser Verbindungsklasse zur weiteren Hydrolyse ist weniger stark als die der Halogenanaloga, so daß sie sich mittels Hydrolyse von Halogensilanen darstellen lassen. Siloxane besitzen hohe Dampfdrücke und einfache Isotopenmuster und erfüllen somit die gestellten Forderungen.

#### 8.3.1 Umsetzung mit Diisobutylaluminiumhydrid (*i* Bu<sub>2</sub>AlH)

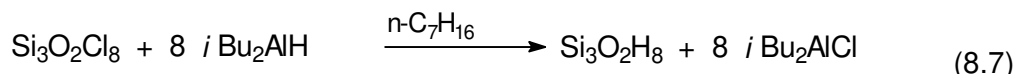
Die Hydrierung von Chlorsiloxanen ist bisher nur unzureichend bearbeitet worden. EMELÉUS et al. beschreiben die Hydrierung mit  $\text{LiAlH}_4$  in etherischer Lösung, erhalten jedoch flüchtige Bestandteile in Form von Silan und nicht-umgesetztem Edukt [131]. Hydrierungen mit  $\text{H}_2$ -Gas durch EMELÉUS et al. bei erhöhten Temperaturen waren ebenfalls erfolglos.

Zur Substitution von Chlor in C-spiroverbrückten 2,4-Disilacyclobutanen setzen FRITZ et al. erfolgreich Diisobutylaluminiumhydrid (*i* Bu<sub>2</sub>AlH) ein. Während sie mit  $\text{LiAlH}_4$  die gespannten Edukte zu offenkettigen Verbindungen perhydrierten, gelingt mit *i* Bu<sub>2</sub>AlH die gezielte Wasserstoffsubstitution [132]. Das Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit auf die offenkettigen Chlorsiloxane  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  sowie den Cyclus  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  übertragen. Die Versuche wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter  $\text{N}_2$ -Inertgasatmosphäre durchgeführt.

---

<sup>7)</sup> Streng genommen werden die Wasserstoffderivate der homologen Reihen  $\text{Si}_n\text{O}_m\text{H}_{4n-2m}$  als „Siloxane“ bezeichnet.

### 8.3.1.1 Hydrierung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ mit $i\text{Bu}_2\text{AlH}$



In einer Apparatur bestehend aus Dreihalskolben, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 1,57 g  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  ( $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol) in 25 mL n-Heptan (abs.) gelöst und auf  $-75$  °C gekühlt. Zu der Lösung werden 32 mL  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$  (mit  $w = 20$  %, Lösung in Hexan;  $32 \cdot 10^{-3}$  mol) verdünnt mit weiteren 10 mL n-Heptan unter Rühren zugetropft. Dabei läßt sich keine Gasentwicklung beobachten. 16 h wurde gerührt, wonach eine klare Lösung ohne Niederschlag verbleibt. Danach wurde der Rückflußkühler gegen einen Destillieraufsatz ausgetauscht. Dabei entwich dem Reaktionsgemisch ein an Luft selbstentzündliches Gasmisch, welches auf den Glasgeräten einen weiß-braunen Belag hinterließ. Von dem verbleibenden Ansatz konnte mit Hilfe von Schlenk-Apparaturen nur wenig Substanz abkondensiert werden.

Ein weiterer Ansatz wurde an einer Vakuumapparatur gekoppelt mit einem IR-Spektroskop aufgetrennt. Aus diesem Versuch, der ebenfalls an Luft selbstentzündliche Gase freisetzte, wurde Silan  $\text{SiH}_4$  isoliert (77 K und 147 K, etwa  $10 \cdot 10^{-3}$  mol). Neben diesen hochflüchtigen wurde eine weitere Fraktion erhalten (207 K), die mittels GC-MS untersucht wurde. Hier ließen sich neben n-Heptan ein Teil des nicht-umgesetzten Eduktes und die teilweise hydrierten Produkte  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_{8-x}\text{H}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) und  $\text{Si}_2\text{OCl}_5\text{H}$  nachweisen (Produkte höheren Dampfdruckes sind nicht erfaßbar, da sie vom Lösungsmittel überdeckt werden). Perhydriertes Trisiloxan konnte in keiner der Fraktionen nachgewiesen werden.

### 8.3.1.2 Hydrierung eines Gemisches von $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ und $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$ mit $i\text{Bu}_2\text{AlH}$

In einer wie oben beschriebenen Apparatur werden 1,67 g  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  in 25 mL n-Heptan (abs.) gelöst und auf  $-35$  °C gekühlt. Zu der Vorlage werden 32 mL  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -Lösung verdünnt mit weiteren 10 mL n-Heptan unter Rühren zugetropft und die Lösung langsam bis  $0$  °C erwärmt. Es verbleibt wiederum eine klare Lösung ohne Niederschlag, aus der ein an Luft selbstentzündliches Gasmisch entweicht. Der Ansatz konnte nicht weiter untersucht werden.

### 8.3.1.3 Hydrierung von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ mit $i\text{Bu}_2\text{AlH}$

In einer zum obigen Versuch analogen Apparatur werden 0,7 g  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  ( $1,52 \cdot 10^{-3}$  mol) in 25 mL n-Heptan (abs.) gelöst und auf  $-40$  °C gekühlt. Zu der Lösung werden 12 mL  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$  ( $12 \cdot 10^{-3}$  mol) verdünnt mit weiteren 10 mL n-Heptan unter Rühren zugetropft. Nachdem über Nacht weitergerührt wurde, konnten von dem Ansatz unter Normaldruck

bis 70 °C (Ölbad) einige Tropfen abdestilliert werden. Es handelte sich um reines Heptan (IR, MS). Bei diesem Versuch wurden keine selbstentzündlichen Gase freigesetzt.

### 8.3.2 Ergebnisse und Perspektiven

Die Hydrierung von Perchlorsiloxanen mit *i*Bu<sub>2</sub>AlH wurde in Anlehnung an die Hydrierung von spiroverbrückten Carbosilanen [132] durchgeführt. Reproduzierbar sind bei der Hydrierung acyclischer Chlorsiloxane an Luft selbstentzündliche Verbindungen freigesetzt worden. Die Vakuumkondensation von hydriertem Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> liefert SiH<sub>4</sub> (bis zu 5 % des eingesetzten Siliciums). Daneben werden teilhydrierte Chlorsiloxane nachgewiesen. Laut STOCK ist H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O an Luft nicht selbstentzündlich [128, 133]. Dieses sollte auf H<sub>8</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub> übertragbar sein, so daß es sich bei dem brennbaren Gas um SiH<sub>4</sub> handeln sollte, was durch Gasphasen-IR- und -MS-Untersuchungen bestätigt wird. Folglich eignet sich für die Charakterisierung kettenförmiger und höhermolekularer Siloxane die Derivatisierung mit *i*Bu<sub>2</sub>AlH nicht.

Die cyclischen Verbindungen der Summenformel (SiOH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n = 4, 5, 6) sind nur von wenigen Forschern bearbeitet worden. Sie zersetzen sich z. B. bei der Darstellung nach FISCHER und KRIEGSMANN durch Hydrolyse von Chlorsilanen H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> durch anwesendes Wasser in sauer- und wasserstoffreiche Verbindungen, so daß lediglich Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>8</sub> schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden konnte [134, 135]. Arbeiten von BAILEY et al. zu den größeren Ringsystemen (n = 5, 6) konnten von FISCHER nicht reproduziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine cyclischen Siloxane durch Hydrierung von Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> mit *i*Bu<sub>2</sub>AlH hergestellt werden. Es kam jedoch auch nicht zu einem bei den Siloxanen der Formel Si<sub>n</sub>O<sub>n-1</sub>Cl<sub>2n+2</sub> beobachten Si-O-Bindungsbruch unter Silan-Freisetzung durch das Hydrierungsreagenz.

Die Analytik und Weiterbehandlung der Substanzen erwies sich als schwierig. Das Lösemittel und gebildete Silane sind sehr hydrophob und lösen sich daher gut in den verwendeten Schliffetten (Lithelen, Kel-F) und Wachsen (Halocarbonwachs®). Dieses führte zu Undichtigkeiten der verwendeten Apparaturen zum Umkondensieren und des Massenspektrometer-Einlaßsystems. Ein Teil der Arbeiten konnte daher erst nach Modifikation des Einlaßsystems einige Monate nach der Durchführung der Versuche beendet werden. Spaltprodukte wie SiH<sub>4</sub> können daher z. T. aus der späten Aufarbeitung resultieren.

## 8.4 Zusammenfassung und Diskussion

Mit dem Ziel der weitergehenden Charakterisierung von Chlorsiloxanen wurden Perchlorsiloxane mit verschiedenen Reagenzien derivatisiert. Die von MARSMANN et al. angewendete Methode zur Überführung von Chlorsiloxanen in die Kieselsäure-Ester durch die Reaktion mit Methylnitrit ist dazu nicht geeignet, da die Substanzen geringere Dampfdrücke besitzen und ebenso hydrolyseempfindlich sind (z. B. bei der chromatographischen Trennung) [17]. Die Substituenten sollen komplexe Isotopenmuster (MS) vereinfachen und Dampfdrücke gegenüber den Chloranalogen erhöhen. Substitutionen durch Methyl-, Wasserstoff- und Fluor-Reste konnten nicht ohne Si-O-Bindungsbruch im Siloxan-Gerüst durchgeführt werden.

$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  wurde mit Hilfe von  $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$  in Fluorsiloxane überführt, hierbei entstehen neben  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{F}_8$  jedoch große Mengen Spaltprodukte wie  $\text{SiF}_4$  und  $\text{Si}_2\text{OF}_6$ . Die Fluorsiloxane erweisen sich als zu empfindlich, um den Forderungen besserer Handhabbarkeit genüge zu leisten. Diese Beobachtung stimmt mit den Angaben in der Literatur überein [121, 126].

Ähnliche Ergebnisse liefert die Hydrierung mit  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ : Kettenförmige Chlorsiloxane wie  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$  werden unter Si-O-Bindungsbruch angegriffen und setzen an Luft selbstentzündliches  $\text{SiH}_4$  frei. Neben Silan ist in der Lösung nicht vollständig hydriertes Edukt vorhanden. Die Silan-Bildung kann nicht auf einen Überschuß  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$  zurückgeführt werden.

Weiterhin wurden zwei Methylierungsreagenzien auf ihre Eignung hin untersucht: Methyllithium und Methylmagnesiumiodid. Mit beiden ist die Überführung acyclischer Siloxane in die Methylderivate möglich. Der prinzipielle Unterschied liegt darin, daß die Reaktion mit Methyllithium immer vollständig Methylsiloxane liefert, Methylmagnesiumiodid jedoch neben permethylierten Siloxanen teilmethyliertes Edukt zurückläßt. Beiden Reagenzien ist gemeinsam, daß niedrigere Siloxane wie  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$  gebildet werden. Auch in Unterschuß eingesetztes Methyllithium bildet bereits große Mengen Disiloxan, so daß dieses Nebenprodukt nicht zu vermeiden ist. Cyclische Chlorsiloxane werden durch das nukleophile Methyllithium unter Ringöffnung angegriffen, dieses Reagenz ist daher für gespannte Siloxan-Verbindungen ungeeignet.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Perchlorsiloxanen unter Hydrolysebedingungen, dem Einfluß hochintensiven Ultraschalls und gegenüber einigen Derivatisierungsreagenzien untersucht. Dazu wurden bestehende Analyseverfahren entsprechend erweitert bzw. auf die hydrolyseempfindlichen Chlorsiloxane abgeglichen.

Die Chlorsiloxane konnten mit Hilfe gaschromatographischer Trennverfahren z. T. bis in ihre Isomere separiert und durch massenspektrometrische und Elektroneneinfang-Verfahren detektiert werden. Je nach Zusammensetzung der zu analysierenden Mischungen lassen sich die homologen Verbindungsreihen  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ ,  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  und  $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$  nebeneinander analysieren (bei einer Größe von bis zu 12 Siliciumatomen). Quantifizierende Arbeiten sind mittels GC-ECD für den hier benötigten Bereich befriedigend möglich, bedürfen jedoch aufgrund der nicht-linearen Kalibrierfunktionen des ECD für die Chlorsiloxane besonderer Sorgfalt.

Die durch die chromatographische Trennung erhaltenen Massenspektren reiner Siloxanverbindungen wurden auf ihre Charakteristika bezüglich der Fragmentierungsmuster unter EI-MS-Bedingungen untersucht. Dabei wurden Korrelationen der Intensität des ( $\text{M}^+\text{-Cl}$ )-Signals sowohl mit der Größe des Siloxans als auch mit dem Si/O-Verhältnis gefunden. Die Intensität des ( $\text{M}^+\text{-Cl}$ )-Signals nimmt mit der Größe des Siloxans innerhalb einer homologen Reihe und auch mit abnehmendem Sauerstoffgehalt für eine feste Zahl von Siliciumatomen ab.

Mit der Untersuchung der sonochemischen Zersetzung von Lösemitteln konnten die Ergebnisse früherer Arbeiten im wesentlichen bestätigt werden. Weiterhin konnte bei der Zersetzung von Schwefelkohlenstoff die Bildung des Kohlensubulfides  $\text{C}_3\text{S}_2$  nachgewiesen werden. Die sonochemische Bildung dieser Verbindung und ihre Analytik mit Hilfe gaschromatographischer Verfahren waren bisher nicht bekannt. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Beschallungsdauer linear zunehmende Mengen sowohl von  $\text{C}_3\text{S}_2$  als auch der Schwefelmodifikationen  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$  und  $\text{S}_8$  entstehen. Zum Abfangen möglicherweise auftretender intermediärer Substanzen wie CS wurde Schwefelkohlenstoff in

Gegenwart von  $\text{HgCl}_2$  und Cobaltcarbonylkomplexen beschallt, dabei konnten Intermediate jedoch nicht isoliert werden. Die Grünfärbung nach Beschallen der Verbindung  $\text{CpCo(CO)}_2$  in Schwefelkohlenstoff deutet auf instabile CS-Komplexe hin. Zugewetztes Triphenylphosphan unterdrückt die Bildung des  $\text{C}_3\text{S}_2$  vollständig, wobei gebildeter Schwefel als Triphenylphosphansulfid fixiert wird.

Während sich die Perchlorsiloxane gegenüber der Sonolyse in allen anderen mit Ausnahme der wasserhaltigen etherischen Medien als inert erwiesen, konnten die Methyl- und Phenylsiloxane in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  sonochemisch beschleunigt zersetzt werden. Sie unterliegen unter Addition von zwei Chloratomen Ringöffnungsreaktionen und unter Einschub von  $\text{SiO(CH}_3)_2$ -Fragmenten Ringerweiterungsreaktionen. Die Sonolyse von Chlorsiloxanen in feuchtem Acetonitril führt zur Polymerisation des Acetonitrils, dieses ist auf die entstehende Säure Hydrogenchlorid zurückzuführen.

Die auf die Chlorsiloxane angewendeten Derivatisierungsreagenzien erwiesen sich als problematisch bezüglich des Si-O-Bindungsbruches. Sowohl die Methylierungen durch Methyllithium und Methylmagnesiumiodid als auch die Hydrierung durch Diisobutylaluminiumhydrid und die Fluorierung durch  $\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$  führen unter anderem zu dem tetrasubstituierten Silan. Dieses stellt bei der Fluorierung und der Hydrierung das Hauptprodukt in Form von  $\text{SiF}_4$  bzw.  $\text{SiH}_4$  dar. In Anbetracht der großen Empfindlichkeit der Siloxane und Fluorsiloxane gegenüber Wärme und Wasser bzw. Hydrogenfluorid sowie den übrigen eingesetzten Reagenzien sind keine weiteren Versuche sinnvoll. Das Ziel einer möglichen Stabilisierung der Chlorsiloxane durch die Substituenten Wasserstoff und Fluor konnte nicht umgesetzt werden.

Die Darstellung der kettenförmigen Methylsiloxane aus den entsprechenden Chlorsiloxanen als Hauptprodukt mit Hilfe von Grignard- oder Methyllithium-Lösung gelingt. Der Einsatz von Methyllithium führt zu einem verstärkten Bindungsbruch unter Ausbildung niederer und höherer Methylsiloxane.  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  wurde mit Methyllithium zur Reaktion gebracht, erlitt aber in beträchtlichem Ausmaß Bindungsbruch zu offenkettigen Methylsiloxanen. Bei Methylierungen von Perchlortrisiloxan mit Grignard-Reagenz werden neben Tetramethylsilan und Hexamethyldisiloxan teilchlorierte Trisiloxane erhalten. Höhere Methylsiloxane werden diesen Ergebnissen zufolge nicht gebildet.

Die Labilität der Chlorsiloxane gegenüber den gewählten Reagenzien ist auf deren Basenstärke zurückzuführen, die zum Bindungsbruch zwischen Sauerstoff und Silicium führt. Andere Methylüberträger-Reagenzien wurden aus ähnlichen Erwägungen nicht eingesetzt. Die Bildung offenkettiger Alkyl- oder Arylsiloxane aus den Ringhomologen mit Trimethylaluminium ist eine bekannte Reaktion. Tetramethylzinn als unpolares Methyl-



lierungsreagenz erweist sich bei der thermischen oder der sonochemischen Aktivierung gegenüber Chlorsiloxanen als inert.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit befaßte sich mit der partiellen Hydrolyse zur Darstellung von Perchlorsiloxanen. Es wurden die Chlorsiloxane  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  und  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  hydrolytisch in höhermolekulare Chlorsiloxane überführt. Die Hydrolyse der kettenförmigen Siloxane führt selektiv zu den Siloxanen, die eine zwei- bzw. dreifache Zahl an Siliciumatomen aufweisen.

Neben den kettenförmigen Siloxanen werden erweiternd zu den Kenntnissen der Literatur cyclische und bicyclische Systeme aus der Hydrolyse gebildet. Diese nehmen mit zunehmender Verdünnung und abnehmender Temperatur zu. Als Lösemittel wurden Diethylether, Acetonitril/n-Hexan-Mischungen und n-Hexan eingesetzt. Das Wasser wurde über befeuchtete Lösemittel oder über  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  zugeführt.

Ein wesentliches Problem bei der Darstellung von Chlorsiloxanen in Diethylether ist die Bildung von Ethoxy-Chlorsiloxanen. In etherischen Lösungen zeigte die Wasserzufuhr über Soda die besten Ergebnisse. Hier werden durch den zugesetzten Carbonat-Puffer weniger Ethoxy-Chlorsiloxane gebildet als bei dem Wassereintrag über befeuchtete Lösemittel. Diese Nebenprodukte lassen sich jedoch nicht ganz unterdrücken. Die Hydrolyse in n-Hexan unter Zusatz von Soda zeigte im Vergleich zu etherischen Lösungen geringe Bildungsraten von Chlorsiloxanen, wenn auch ansonsten die gleiche Produktpalette resultierte.

Um die Ausbeuten an Chlorsiloxanen zu erhöhen und gleichzeitig die Bildung von Ethoxy-Chlorsiloxanen zu unterdrücken, wurden Acetonitril/n-Hexan-Mischungen als Lösemittel eingesetzt. Diese lieferten sowohl für die Reaktion von Disiloxan als auch von Trisiloxan gute Ergebnisse. Zwar werden bei hohen Acetonitril-Gehalten vermehrt Isomerisierungen beobachtet, die auf die starken Donoreigenschaften des Lösemittels zurückgeführt werden, jedoch läßt sich diese Nebenreaktion durch die Erniedrigung der Reaktionstemperatur und des Acetonitril/n-Hexan-Verhältnisses zurückdrängen. Die besten Hydrolyse-Ergebnisse werden mit Lösungen von Acetonitril in Hexan ( $\sigma = 20 \%$ ) erhalten. Als eine besonders selektive Methode zur Darstellung von  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  kristallisierte sich die Hydrolyse in acetonitrilhaltigem Hexan ( $\sigma = 20 \%$ ) durch zugesetztes Molekularsieb heraus. Hier konnte aus  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  überwiegend das Tetrasiloxan neben sehr wenig  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  und nicht-umgesetztem Edukt erhalten werden.

Neben den linearen Ausgangsverbindungen des Typs  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  wurden die monocyclischen Siloxane  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  und  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  als Edukte eingesetzt. Während sich der gespannte Cyclus  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  als sehr empfindlich gegenüber dem Einfluß von Wasser zeigte, konnte  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  partiell hydrolysiert werden. In acetonitrilhaltigen Lösungen wurde der

Sechsring innerhalb kurzer Zeit in einen festen Rückstand überführt, aus dem sich nur wenig Siloxan heraus sublimieren ließ. Ebenso zeigte der Achtring, wenn auch nicht in so hohem Maß, in Gegenwart von Acetonitril diese Reaktion. Die IR-Spektren beider Feststoffe gleichen sich. Durch die Hydrolyse von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  lassen sich höher kondensierte Siloxane der Zusammensetzungen  $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_{20}$  und  $\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{18}$  darstellen. Diese wurden massenspektrometrisch nachgewiesen und anhand ihrer Isotopenmuster charakterisiert. Spherosilikate der Form  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  können im Rahmen der Nachweisgrenzen so nicht erhalten werden. Auch in diesem Fall zeigt sich, daß die Knüpfung von Siloxanbrücken nicht nach dem ersten Hydrolyseschritt innerhalb eines Moleküls abbricht, sondern sich weiter fortsetzt und so die Ausbildung höherkondensierter Oligocyclen möglich ist.

## Literaturverzeichnis

- [1] O.-A. Neumüller, Römpps Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1979
- [2] Degussa (Hrsg.), Schriftenreihe Pigmente: „Grundlagen von Aerosil“, Heft 11, 1993
- [3] M. Binnewies, M. Jerzembeck, A. Kornick, *Angew. Chem.* (1991) **103**: 762
- [4] P. Bachmann, *Pure Appl. Chem.* (1985) **57**: 1299
- [5] F. C. Friedel, A. Ladenburg, *J. Liebigs Annalen der Chemie* (1868) 355
- [6] L. Troost, P. Hautefeuille, *Ann. Chim. Phys.* (1876) **7** 472
- [7] H. Rheinboldt, W. Wisfeld, *J. Liebigs Annalen der Chemie* (1935) **517**: 197
- [8] M. Jerzembeck, Dissertation, Universität Hannover 1993
- [9] H. C. Marsmann, E. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1987) **548**: 193
- [10] U. Wannagat, G. Bogedain, A. Scherwan, H. C. Marsmann, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke, *Z. Naturforsch.* (1991) **46B**: 931
- [11] M. Binnewies, M. Jerzembeck, A. Wilkening, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1997) **623**: 1875
- [12] W. C. Schumb, D. F. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* (1941) **63**: 2753
- [13] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1990) **587**: 157
- [14] B. S. Suresh, D. K. Padma, *Polyhedron* (1986) **5**: 1579
- [15] W. C. Schumb, A. J. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* (1947) **69**: 726
- [16] J. Goubeau, R. Warncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1949) **259**: 109
- [17] H. C. Marsmann, M. Vongehr, *Makromol. Chem.* (1983) **184**: 1817
- [18] G. J. Price, A. M. Patel, P. J. West, *Macromol. Rep.* (1994) **A31 (6&7)**: 1037
- [19] P. Boudjouk, „Organometallic Processes promoted by Ultrasound“, in: Current Trends in Sonochemistry (Edt. G. J. Price), The Royal Society of Chemistry 1992, S. 110
- [20] H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1980) **460**: 37
- [21] E. A. Chernyshev, T. L. Krasnova, N. A. Mudrova, V. N. Bochkarev, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation)* (1992) **62**: 1502
- [22] E. A. Chernyshev, T. L. Krasnova, N. A. Mudrova, A. B. Petrunin, G. N. Turketaub, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation)* (1990) **60**: 952
- [23] A. Wilkening, Dissertation, Universität Hannover, in Arbeit
- [24] W. C. Schumb, C. H. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* (1937) **59**: 261
- [25] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1990) **587**: 167
- [26] A. Kornick, Dissertation, Universität Hannover 1993
- [27] W. C. Schumb, R. A. Lefever *J. Am. Chem. Soc.* (1954) **76**: 2091

- [28] H. Borrmann, M. Binnewies, unveröffentlichte Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  (1996)
- [29] W. Airey, C. Glidewell, D. W. Ranking, A. G. Ranking, *J. Mol. Struct.* (1971) **8**: 413
- [30] H. Borrmann, M. Binnewies, unveröffentlichte Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  (1996)
- [31] J. Magull, M. Binnewies, unveröffentlichte Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung von  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$  (1996)
- [32] K. W. Törnroos, G. Calzaferri, R. Imhof, *Acta Cryst.* (1995) **C51**: 1732
- [33] K. Kimura, M. Kubo, *J. Phys. Chem.* (1959) **30**: 151
- [34] A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* (1963) **17**: 2455
- [35] H. Bürger, *Angew. Chem.* (1973) **85**: 519
- [36] J. R. Durig, J. Flanagan, V. F. Kalinsky, *J. Mol. Struct.* (1975) **27**: 241
- [37] J. R. Durig, E. L. Varetti, W. J. Natter, A. Müller, *J. Mol. Struct.* (1978) **49**: 43
- [38] C. L. Frye, W. T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* (1970) **92**: 5586
- [39] P. A. Agaskar, W. G. Klemperer, *Inorganica Chim. Acta* (1995) **229**: 355
- [40] C. Marcolli, P. Lainé, R. Bühler, G. Calzaferri, J. Tomkinson, *J. Phys. Chem. (B)* (1997) **101**: 1171
- [41] T. P. E. Auf der Heyde, H.-B. Bürgi, H. Bürgy, K. W. Törnroos, *Chimica* (1991) **45**: 38
- [42] G. Köllner, U. Müller, *Acta Cryst.* (1989) **C45**: 1106
- [43] B. J. Hendan, H. C. Marsmann, *Organomet. Chem.* (1994) **483**: 33
- [44] V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* (1985) **107**: 8262
- [45] K. Jug, D. Wichmann, *J. Mol. Struct. (Theochem)* (1994) **313**: 155
- [46] D. Wichmann, Dissertation, Universität Hannover 1997
- [47] O. Levold, Diplomarbeit, Universität Hannover 1996
- [48] W. G. French, L. J. Pace, in: International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communications, Japan 1977, S. 379
- [49] J. Tanaka, A. Kato, *Yogyo Kyokai Shi* (1973) **81**: 179
- [50] D. R. Powers, *J. Am. Ceram. Soc.* (1978) **61**: 295
- [51] K. Jug, D. Wichmann, *J. Phys. Chem.* (1998) im Druck, sowie  
K. Jug, D. Wichmann, *J. Mol. Struct. (Theochem)* (1997) **398-399**: 365
- [52] D. W. S. Chambers, C. J. Wilkins *J. Chem. Soc.* (1960) 5088
- [53] H. Schnöckel, M. Binnewies, unveröffentlichte Ergebnisse (1997)
- [54] H. Rauter, *Liebigs Ann. Chem.* (1892) **270**: 235
- [55] S. Lieke, Dissertation, Universität Hannover 1996
- [56] S. Lieke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1997) **623**: 1705
- [57] W. C. Schumb, A. J. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* (1950) **72**: 3178
- [58] S. M. Scholastica Kennard, P. A. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* (1948) **70**: 1039
- [59] T. J. Lane, P. A. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* (1942) **64**: 2076

- [60] A. Schervan, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1988
- [61] U. Damrau, H. C. Marsmann, *J. Non-cryst. solids* (1994) **168**: 42
- [62] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, C. S. Ashley, *J. Non-cryst. solids* (1982) **48**: 47
- [63] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay, C. S. Ashley, *J. Non-cryst. solids* (1984) **63**: 45
- [64] S. D. Ramamurthi, Dissertation, University of Illinois 1989
- [65] W. G. Klemperer, S. D. Ramamurthi, in: Better ceramics through chemistry III, (Edt. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich), Mat. Res. Soc. Proc. 121, 1988, S. 1
- [66] R. Müller, R. Köhne, S. Sliwinsky, *J. Prakt. Chem.* (1959) **17**: 309
- [67] K. S. Suslick, S. J. Doktycz, E. B. Flint, *Ultrasonics* (1990) **28**: 280
- [68] A. Henglein, *Ultrasonics* (1987) **25**: 6
- [69] K. S. Suslick (Edt.), *Ultrasound - Its Chemical, Physical und Biological Effects*, VCH, Weinheim 1988
- [70] T. J. Mason, *Ultrasonics* (1986) **24**: 245
- [71] S. V. Ley, C. M. R. Low, *Ultrasound in Synthesis*, Springer Verlag, Berlin 1989
- [72] G. J. Price (Edt.), *Current trends in sonochemistry*, The Royal Society of Chemistry 1992
- [73] A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**: 1974
- [74] A. Henglein, C. H. Fischer, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* (1984) **88**: 1196
- [75] E. Fuchs, Dissertation, Technische Universität München 1994
- [76] O. Janssen, A. Henglein, D. Perner, *Z. Naturforsch.* (1964) **19B**: 1005
- [77] J. L. Luche, C. Einhorn, J. Einhorn, J. C. de Souza Barboza, C. Petrier, C. Dupuy, P. Delair, C. Allavena, T. Tuschl, *Ultrasonics* (1990) **28**: 316
- [78] P. Boudjouk, „Organometallic Processes Promoted by Ultrasound“, aus: *Current Trends in Sonochemistry* (Edt. G. J. Price), The Royal Society of Chemistry 1992, S. 110
- [79] S. Leeman, P. W. Vaughan, „Cavitation Phenomena“, in: *Current Trends in Sonochemistry* (Edt. G. J. Price), The Royal Society of Chemistry 1992, S. 26
- [80] K. S. Suslick, J. J. Gawienoski, P. F. Schubert, H. H. Wang, *Ultrasonics* (1984) **22**: 33
- [81] J. P. Lorimer, „Sonochemistry - the General Principles“, aus: *Sonochemistry: The Use of Ultrasound in Chemistry* (Edt. T. J. Mason), The Royal Society of Chemistry 1990, S. 9
- [82] K. S. Suslick, J. J. Gawienoski, P. F. Schubert, H. H. Wang, *J. Phys. Chem.* (1983) **87**: 2299
- [83] K. S. Suslick, J. W. Goodale, P. F. Schubert, H. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* (1983) **105**: 5781-5
- [84] K. S. Suslick, P. F. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* (1983) **105**: 6042
- [85] K. S. Suslick, R. E. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* (1984) **106**: 6856
- [86] K. S. Suslick, P. F. Schubert, J. W. Goodale, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **103**: 7342

- [87] P. Boudjouk, *J. Chem. Ed.* (1986) **63**: 427
- [88] P. Kruus, *Ultrasonics* (1987) **25**: 20
- [89] P. Kruus, M. O'Neill, D. Robertson, *Ultrasonics* (1990) **28**: 304
- [90] G. J. Price, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1209
- [91] G. J. Price, *Chemistry & Industry* (1993) 75
- [92] K. Matyjaszewski, J. Hrkach, H.-K. Kim, K. Ruehl, *J. Am. Chem. Soc.* (1990) 285
- [93] M. Gutierrez, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* (1990) **94**: 3625
- [94] G. Schomburg, *Gaschromatographie - Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*, 2. Auflage, VCH Stuttgart 1987
- [95] W. Gottwald, *GC für Anwender*, VCH Weinheim 1995
- [96] A. Kornick, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1989
- [97] H. Quellhorst, A. Wilkening, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1997) **623**: 1871
- [98] W. H. Smith, G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.* (1966) **45**: 1178
- [99] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London 1975, S. 394 ff.
- [100] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, W. DeGruyter, Berlin 1988
- [101] P. V. Broadhurst, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **103**: 3198
- [102] S. Rajan, *Indian J. Chem.* (1977) **15A**: 920
- [103] B. von Lengyuel, *Ber. Deu. Chem. Ges.* (1893) **26**: 2960
- [104] A. Stock, P. Praetorius, *Ber. Deu. Chem. Ges.* (1912) **45**: 3568
- [105] C. Jarman, *Dissertation*, University of Sussex 1988
- [106] F. Holland, *Dissertation*, Universität Giessen 1989
- [107] F. Holland, M. Winnewisser, C. Jarman, H. Kroto, K. M. T. Yamada, *J. Mol. Spectr.* (1988) **130**: 344
- [108] J. B. Bates, W. H. Smith, *Chem. Phys. Letters* (1972) **14**: 362
- [109] J. B. Bates, W. H. Smith, *Spectrochim. Acta* (1971) **27A**: 409
- [110] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 1977, C D4, S. 1 ff., 25 ff.
- [111] R. Steudel, *Z. Naturforsch.* (1966) **21b**: 1106
- [112] R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1968) **361**: 180
- [113] H. Bürgy, G. Calzaferri, I. Kamber, *Mikrochim. Acta* (1988) **I**: 401
- [114] U. Wannagat, D. Burgdorf, H. Bürger, G. Pawelke, *Z. Naturforsch.* (1991) **46 b**: 1039
- [115] H. C. Marsmann, E. Meyer, *Makromol. Chem.* (1987) **188**: 887
- [116] H. J. Emeleus, D. S. Payne, *J. Chem. Soc.* (1947) 1590
- [117] U. Block, *Diplomarbeit*, Universität Hannover 1995
- [118] H. Gilman, R. N. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* (1947)
- [119] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, W. deGruyter, Berlin 1985
- [120] H. S. Booth, *J. Electrochem. Soc.* (1988) **135**: 1571

- 
- [121] J. Goubeau, H. Grosse-Ruyken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1951) **264**: 230
- [122] L. Riesel, J. Haenel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1991) **603**: 145
- [123] R. Franz, *J. Fluorine Chem.* (1980) **15**: 423
- [124] L. Riesel, M. Kant, *Z. Chem.* (1984) **24**: 382
- [125] L. Riesel, M. Kant, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1985) **530**: 207
- [126] J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* (1970) **92**: 1530
- [127] A. Stock, C. Somieski, B. Wintgen, *Chem. Ber.* (1917) **50**: 1754
- [128] A. Stock, C. Somieski, *Chem. Ber.* (1923) **56**: 132
- [129] R. C. Lord, D. W. Robinson, W. C. Schumb, *J. Am. Chem. Soc.* (1956) **78**: 1327
- [130] H. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart (1978), Band II, S. 690
- [131] H. J. Emeleus, A. G. MacDiarmid, A. G. Maddock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1955) **1**: 194
- [132] G. Fritz, S. Lauble, M. Breining, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1994) **620**: 127
- [133] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 1982, Si B1, S. 231 ff.
- [134] C. Fischer, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1969) **367**: 219
- [135] C. Fischer, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1969) **367**: 233

## Anhang A: Abkürzungsverzeichnis

$\sigma$	Volumenkonzentration
$\delta$	Deformationsschwingung (Infrarotspektroskopie)
$\nu$	Valenzschwingung (Infrarotspektroskopie)
$\rho$	Rockingschwingung (Infrarotspektroskopie)
$\nu$	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$
A	(Peak-)Fläche
ACN	Acetonitril
bp	Kochpunkt ( <i>boiling point</i> )
c	Konzentration
CI	Chemical Ionisation
$c_p$	Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_v$	Wärmekapazität bei konstantem Volumen
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
EDX	Elektronendispersive Röntgenanalyse
EI	Elektronen-Stoß-Ionisation
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
GC-ECD	Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektion
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
HT	Hochtemperatur
I	Intensität
i.d.	Innendurchmesser
<i>i</i> Bu <sub>2</sub> AlH	Diisobutylaluminiumhydrid
IR	Infrarot
Kel-F	Polychlorotrifluorethylen
<i>m</i>	Masse
m	mittelstark
M <sup>+</sup>	Molekülkation
M-IR	Mittel-Infrarot (4000 bis 400 $\text{cm}^{-1}$ )
MAS	<i>magic angle spinning</i>
Me	Methyl
mp	Schmelzpunkt ( <i>melting point</i> )
MS	Massenspektrum bzw. Massenspektrometer
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NEt <sub>3</sub> ·2,8 HF	Triethylamin-tris(hydrogenfluorid)
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Ph	Phenyl
RIC	<i>reconstructed ion current</i>
s	stark
<i>t</i>	Zeit
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
<i>t</i> <sub>Ret.</sub>	Retentionszeit
V	Volumen
vs	sehr stark
vw	sehr schwach
w	Massenprozent
w	schwach



## Anhang B

### Benutzte Geräte:

#### ***IR-Spektrometer***

Bruker, IFS 66, Bereich: 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , Strahlenquelle: SiC-Globar, Strahlenteiler: KBr/Ge, Detektor: MIR-DTGS, spektrale Auflösung: 4  $\text{cm}^{-1}$ , Probenhalter: Feststoffe: KBr-Presslinge, Gase: Gaszelle aus Duranglas m. 0.5 mm starken Si-Scheiben (Wacker-Chemie)

#### ***NMR-Spektren***

Bruker MSL 200 FT

$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren

Bei den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren befand sich der Feststoff in einem Zirkoniumdioxid-Tiegel (a.d. 7 mm). Es wurde mit einem Breitbandprobenkopf MAS DLK 39-92 Mhz eingesetzt. Die Rotationsrate betrug 5,2 kHz, die Meßfrequenz betrug 39,7566 MHz. Die Pulslänge betrug 3 $\mu\text{s}$  mit einer Wiederholfrequenz von 5 s. Die chemischen Verschiebungen wurden nachträglich auf TMS umgerechnet. Die Spektrenauswertung erfolgte mit dem Programmen Winnmr und Winmas der Fa. Bruker durchgeführt.

#### ***Gasphasen-MS***

Finnigan MAT 112 S

Die Proben wurden über einen speziell konstruierten Gaseinlaß aus Duranglas und Teflon-Ventilen (Fa. Young, UK) in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingebracht. Die Datenverarbeitung erfolgte über das Programm MASPEC DATA SYSTEM (for Windows) (Version 2.03)

#### ***GC-ECD***

Varian 3400 CX (weitere Parameter s. u.)

#### ***GC-MS***

Gaschromatograph: Varian 3400 CX, (weitere Parameter s. u.)

Massenspektrometer: Finnigan, SSQ 7000

## **GC-Geräte-Parameter und Chromatographie-Bedingungen**

### **1. Analytik mit dem GC-ECD:**

#### **Verfahren V 0:**

Gerät:	Varian 3400 CX
Säule:	HT-30P (Hochtemperatursäule mit 30 % Phenyl-, 70 % Methylanteil) der Firma , Länge 15 m, Ø 0,25 mm, Schichtdicke 0,17 µm
Trägergas	N <sub>2</sub> (5.0) (Linde), 5 psi Vordruck
Plotgas (ECD)	N <sub>2</sub> (5.0) (Linde), 50 mL/min
Split	ca. 30 mL/min
Datenverarbeitung	CSW (Rechnergesteuert)
Temperaturprogramm	von 60 °C auf 250 °C mit 15 °C·min <sup>-1</sup> heizen, Endtemperatur 10 min halten
Injektor	Varian Model 1078, Temperatur 250 °C
Detektor	260 °C
Gasreinigung	Typ GF-MS 1/8“ zur Trocknung, Typ GFO zur Entfernung von O <sub>2</sub> -Resten und AT-P organischer Restspuren (alle Fa. SGE GmbH)
Liner	Silylierte, mit deaktivierter Glaswolle gefüllte Liner der Fa. SGE GmbH

### **2. Analytik mit dem GC-MS:**

#### **Verfahren V 1:**

Gerät:	Gaschromatograph    Varian 3400 CX
	Massenspektrometer    Finnigan, SSQ 7000
Säule	HTC-5P (Hochtemperatursäule, Polarität entspr. 5 % Phenyl-, 95 % Methylanteil) der Fa. Raschdorf (Weil a. Rh.), Länge 15 m, Ø 0,25 mm, Schichtdicke 0,17 µm
Trägergas	He (5.0) (Linde), 5 psi Vordruck
Split	ca. 30 mL·min <sup>-1</sup>
Datenverarbeitung	icis
Temperaturprogramm	von 80 °C auf 280 °C mit 15 °C·min <sup>-1</sup> heizen, Endtemperatur 10 min halten
Injektor	Varian Model 1078, Temperatur 250 °C
Transferline	280 °C
Ionenquelle	220 °C
Detektor	Massenspektrometer Fa. Finnigan MAT, Typ SSQ 7000
Ionisierung	Elektronenstoßionisation mit 70 eV

Gasreinigung Typ GF-MS 1/8" zur Trocknung, Typ GFO zur Entfernung von O<sub>2</sub>-Resten und AT-P organischer Restspuren (alle Fa. SGE GmbH)

Liner Silylierte, mit desaktivierter Glaswolle gefüllte Liner der Fa. SGE (Typ)

#### Verfahren **V 2:**

Säule BPX (Hochtemperatursäule mit 5 % Phenyl-, 95 % Methylanteil) der Firma SGE, Länge 25 m, Ø 0,25 mm, Schichtdicke 0,25 µm

Trägergas He (5.0) (Linde), 10 psi Vordruck

Temperaturprogramm von 80 °C auf 250 °C mit 17 °C·min<sup>-1</sup> heizen, Endtemperatur 15 min halten

Alle anderen Bedingungen wie in Verfahren **V 1**.

#### Verfahren **V 3:**

Analytik der Sonolyse von CS<sub>2</sub>

Säule DB5 (Fused-Silica-Säule mit 5 % Phenyl-, 95 % Methylanteil) J&W Scientific, Länge 30 m, Ø 0,25 mm, Schichtdicke 0,25 µm

Trägergas He (5.0) (Linde), 10 psi Vordruck

Split splitless

Injektor Varian Model 1075, Temperatur 200 °C

Temperaturprogramm von 35 °C auf 280 °C mit 11 °C·min<sup>-1</sup> heizen, Endtemperatur 5 min halten

Alle anderen Bedingungen wie in Verfahren **V 1**.

#### Verfahren **V 4:**

Säule BPX (Hochtemperatursäule mit 5 % Phenyl-, 95 % Methylanteil) der Firma SGE, Länge 25 m, Ø 0,25 mm, Schichtdicke 0,25 µm

Trägergas He (5.0) (Linde), 10 psi Vordruck

Temperaturprogramm von 170 °C auf 280 °C mit 15 °C·min<sup>-1</sup> heizen, Endtemperatur 15 min halten

Alle anderen Bedingungen wie in Verfahren **V 1**.

## Verwendete Chemikalien

$\text{AlCl}_3$	Sublimiert zur Synthese, Merck Schuchardt
$i\text{-Bu}_2\text{AlH}$	20 %-ige Lösung in Hexan zur Synthese, Merck-Schuchardt
$\text{CH}_3\text{Li}$	Als Lösung 1,6 M in Diethylether, Fluka Chemie, Buchs; oder Lösung 1,52 M in Diethylether, LiBr-stabilisiert, Strem Chemicals, USA
$(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$	CAS [512-63-0], ABCR Karlsruhe; wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt
$(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$	CAS [556-67-2], ABCR Karlsruhe; wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt
$(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Si}_3\text{O}_3$	CAS [541-05-9], ABCR Karlsruhe; wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt
Chlorsiloxane	Konnten aus dem Bestand des Arbeitskreises übernommen werden. Nötigenfalls wurden $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ und $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ vor dem Verwenden frisch destilliert.
$\text{NEt}_3 \cdot 2,8 \text{ HF}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot 2,77 \text{ HF}$ , Höchst AG, Frankfurt; wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt

## Anhang C Datenanhang

### Datenanhang zu Kapitel 4

#### Massenspektren von Perchlorsiloxanen

Die Fragmentierungsmuster sind aus Massenspektren gaschromatographisch getrennter Chlorsiloxane über Normierung auf die gesamte Signalgruppe berechnet worden. Berücksichtigt sind in den folgenden Tabellen die Signale mit  $m/z > 200$  (EI, 70 eV).

#### Kettenförmige Siloxane der Formel $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$

<b>Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub>:</b>		<b>Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>:</b>		<b>Si<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>:</b>	
Ion	I / %	Ion	I / %	Ion	I / %
Si <sub>2</sub> OCl <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	67
Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	100
Si <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	5
SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	13	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	5	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6
SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5	Si <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6
SiCl <sup>+</sup>	4	Si <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	28
		Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ?	15		
		SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	21		
		SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2		
		SiCl <sup>+</sup>	8		

<b>Si<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>12</sub>:</b>		<b>Si<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>14</sub>:</b>		<b>Si<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>16</sub>:</b>	
Ion	I / %	Ion	I / %	Ion	I / %
Si <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	69	Si <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>15</sub> <sup>+</sup>	18
Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	81	Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	61	Si <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	10
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	16	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	81	Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	27
Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	41	Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	88	Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	55
Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	28
Si <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	31	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	24
SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	33	Si <sub>2</sub> O <sub>1</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	51	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	85
SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	56
SiCl <sup>+</sup>	12	Si <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	11	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub>	51
		SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	68	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100
				SiCl <sup>+</sup>	17

<b>Si<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>18</sub>:</b>		<b>Si<sub>9</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>20</sub>:</b>		<b>Si<sub>10</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>22</sub>:</b>	
Ion	I / %	Ion	I / %	Ion	I / %
Si <sub>8</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>17</sub> <sup>+</sup>	28	Si <sub>9</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>19</sub> <sup>+</sup>	3	Si <sub>10</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>22</sub> <sup>+</sup>	10
Si <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	7	Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	12	Si <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	10
Si <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	16	Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	12	Si <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	14
Si <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	30	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	9	Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	17
Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	26	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	24	Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	16
Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	61	Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	15	Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	23
Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	83	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	30	Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	24
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	87	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	40	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	59
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	74	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	55	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	80
Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	100	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	58
				Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	100

### Monocyclische Siloxane der Formel Si<sub>n</sub>O<sub>n</sub>Cl<sub>2n</sub>

<b>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>:</b>		<b>Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>:</b>		<b>Si<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>10</sub>:</b>	
Ion	I / %	Ion	I / %	Ion	I / %
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>+</sup>	6	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> <sup>+</sup>	2	Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	100
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	2
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	14	Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	60
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	7	Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	13
Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	18	Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	13
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>2+</sup> ?	7	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5
SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3			Si <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1
SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1			SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	19
SiCl <sup>+</sup>	1			SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3
				SiCl <sup>+</sup>	9

<b>Si<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>:</b>		<b>Si<sub>7</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>14</sub>:</b>		<b>Si<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>16</sub>:</b>	
Ion	I / %	Ion	I / %	Ion	I / %
Si <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	51	Si <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>15</sub> <sup>+</sup>	88
Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	87	Si <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	38	Si <sub>7</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	26
Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	1	Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	15	Si <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	24
Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	34	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	59	Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	100
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	21	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	29	Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	27
Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	11	Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	16	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	52
Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub>	6	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub>	15	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	30
Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	29	Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	36
Si <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	26
SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	53	Si <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	65
		SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100		
		SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6		
		SiCl <sup>+</sup>	16		

<b>Si<sub>9</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>18</sub>:</b>		<b>Si<sub>10</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>20</sub>:</b>		<b>Si<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>24</sub>:</b>	
Ion	I/ %	Ion	I/ %	Ion	I/ %
Si <sub>9</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>17</sub> <sup>+</sup>	5	Si <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>19</sub> <sup>+</sup>	23	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	100
Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	4	Si <sub>7</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	48	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	42
Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	4	Si <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	13	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	56
Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	11	Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	13	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	25
Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	6	Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	15	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	13
Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	4	Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	27	Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	9
Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	8	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	30	Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	20
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	11	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	30	Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	10
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	14	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	54	Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	17
Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	25	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	44	Si <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	8
SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>7</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	14
				Si <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	7
				Si <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	37
				Si <sub>8</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	4
				Si <sub>7</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	14
				Si <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>23</sub> <sup>+</sup>	15

### ***Bicyclische Siloxane der Formel Si<sub>n</sub>O<sub>n+1</sub>Cl<sub>2n-2</sub>***

<b>Si<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>:</b>		<b>Si<sub>6</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>10</sub>:</b>		<b>Si<sub>7</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>12</sub>:</b>	
Ion	I/ %	Ion	I/ %	Ion	I/ %
Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>7</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	100
Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	7	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	42	Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	61
Si <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	5	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	25
Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	5
Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ?	27	Si <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3
SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	13	Si <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>8</sub> <sup>2+</sup> ?	4	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2
SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	8	Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6
SiCl <sup>+</sup>	8	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	3
		SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	20	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	22
		SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	SiCl <sup>+</sup>	4
		SiCl <sup>+</sup>	7		

<b>Si<sub>8</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>14</sub>:</b>		<b>Si<sub>9</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>16</sub>:</b>		<b>Si<sub>10</sub>O<sub>11</sub>Cl<sub>18</sub>:</b>	
Ion	I / %	Ion	I / %	Ion	I / %
Si <sub>8</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>9</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>15</sub> <sup>+</sup>	11	Si <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>17</sub> <sup>+</sup>	52
Si <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	32	Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	3	Si <sub>9</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>15</sub> <sup>+</sup>	26
Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	14	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	21	Si <sub>8</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	28
Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	20	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	2	Si <sub>7</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	37
Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	27	Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	3	Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	30
Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	30	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	3	Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	37
Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	14	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	11	Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	34
Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	29	Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	21	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	36
Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	29	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	69
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	15			Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	62
Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	32			Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	100

<b>Si<sub>12</sub>O<sub>13</sub>Cl<sub>22</sub>:</b>	
Ion	I / %
Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	100
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	33
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	36
Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	20
Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	21
Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	16
Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	4
Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	12
Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	7
Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	17
Si <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	2
Si <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	31
Si <sub>7</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	17
Si <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	4
Si <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	45
Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	8
Si <sub>9</sub> O <sub>13</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	16
Si <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Cl <sub>21</sub> <sup>+</sup>	35

### **Tricyclische Siloxane der Formel Si<sub>n</sub>O<sub>n+2</sub>Cl<sub>2n-4</sub>**

<b>Si<sub>6</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>:</b>		<b>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>10</sub>:</b>	
Ion	I / %	Ion	I / %
Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	100	Si <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	100
Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1	Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	8
Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	3	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	31
Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	22	Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3
Si <sub>5</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	Si <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>8</sub> <sup>2+</sup> ?	75
Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	7	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	34
Si <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10
Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ?	50	SiCl <sup>+</sup>	12
SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1		
SiCl <sup>+</sup>	1		



**Tab. 4.2.1** Fragmente der Siloxane mit neun Siliciumatomen; EI-MS-Bedingungen (70 eV) (zu Abb. 4.6 a) bis c))

Fragmentation	m/z	Si <sub>9</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>20</sub>	Si <sub>9</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>18</sub>	Si <sub>9</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>16</sub>
	Basissignal	I / %	I / %	I / %
SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	132,8	100	100	100
Si <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	176,9	7	3	5
Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	194,9	2	1	2
Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	247,7	55	21	25
Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	306,9	40	11	14
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	362,6	30	3	10
Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	370,7	15	3	8
Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	422,6	24	2	4
Si <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	430,6	9	21	6
Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	476,6	12	-	1
Si <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	488,8	6	2	11
Si <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	538,7	6	-	4
Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	546,6	11	-	4
Si <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	594,5	1	-	-
Si <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	654,5	-	-	2
Si <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	658,5	-	-	2
Si <sub>8</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	828,6	-	-	1
Si <sub>9</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>15</sub> <sup>+</sup>	944,6	-	11	-
Si <sub>9</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>17</sub> <sup>+</sup>	998,5	-	-	5
Si <sub>9</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>19</sub> <sup>+</sup>	1052,4	3	-	-

**Tab. 4.2.2** Relative Intensitäten des (M<sup>+</sup>-Cl)-Signals in bezug auf den Basispeak (zu Abb. 4.7)

M <sup>+</sup> -Cl	I <sub>rel.</sub>	M <sup>+</sup> -Cl	I <sub>rel.</sub>	M <sup>+</sup> -Cl	I <sub>rel.</sub>
	/ %		/ %		/ %
Si <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	99	Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>	87	Si <sub>8</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	26
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	93	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>+</sup>	83	Si <sub>9</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>15</sub> <sup>+</sup>	15
Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>+</sup>	39	Si <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>+</sup>	31	Si <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>17</sub> <sup>+</sup>	8
Si <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	15	Si <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>15</sub> <sup>+</sup>	18	Si <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Cl <sub>19</sub> <sup>+</sup>	8
Si <sub>8</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>17</sub> <sup>+</sup>	6	Si <sub>9</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>17</sub> <sup>+</sup>	5		
Si <sub>9</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>19</sub> <sup>+</sup>	1	Si <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>19</sub> <sup>+</sup>	5		
Si <sub>10</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>21</sub> <sup>+</sup>	2	Si <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>23</sub> <sup>+</sup>	4		

## Datenanhang zu Kapitel 6

**Tab. 6.1.1** Massenspektren der halogenfreien Produkte; angegeben ist:  $m/z$  (%)<sup>#</sup> (zu Abb. 6.1)

Substanz	$t_{\text{Ret.}}$ / min	$M^+-(\text{CH}_3)$	$M^+-(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{O}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}_2^+$	$((\text{CH}_3)_2\text{SiO})-\text{H}^+$
$(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$	1:42	207,0 (100,0)	119,0 (2,3)	147,1 (-)	133,0 (8,0)	73,2 (-)
$(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$	2:22	281,0 (100,0)	193,1 (10,6)	147,1 (1,0)	133,0 (0,3)	73,2 (6,7)
$(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_5\text{O}_5$	3:37	355,1 (34,2)	267,0 (30,6)	147,1 (-)	133,0 (-)	73,2 (100,0)
$(\text{CH}_3)_{12}\text{Si}_6\text{O}_6$	5:00	429,1 (13,5)	341,0 (33,6)	147,1 (+)	133,0 (-)	73,2 (100,0)

# El, 70 eV,  $m/z > 50$ , Isotopenpeaks unberücksichtigt

**Tab. 6.1.2** Massenspektren der chlorhaltigen Produkte; angegeben ist:  $m/z$  (%)<sup>#</sup> (zu Abb. 6.2)

Substanz	$t_{\text{Ret.}}$ / min	$M^+-(\text{CH}_3)$	$M^+-\text{Cl}$	$(\text{CH}_3\text{SiOCl})-\text{H}^+$	$((\text{CH}_3)_2\text{SiO})-\text{H}^+$
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{OCl}_2$	1:49	186,9 (100,0)	167,0 (19,8)	93,2 (7,6)	73,2 (2,3)
$(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$	2:53	261,0 (100,0)	241,0 (15,1)	93,2 (6,4)	73,2 (49,7)
$(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$	4:17	335,0 (15,0)	(+)	93,2 (6,5)	73,2 (100,0)
$(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$	5:41	409,0 (3,35)	(+)	93,2 (3,9)	73,2 (41,2)
$(\text{CH}_3)_{12}\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_2$	6:57	+	+	+	+

# El, 70 eV,  $m/z > 50$ , Isotopenpeaks unberücksichtigt

**Tab. 6.1.3** Massenspektren der halogenfreien Produkte; angegeben ist:  $m/z$  (%)<sup>#</sup> (zu Abb. 6.2)

Substanz	$t_{\text{Ret.}}$ / min	$M^+-(\text{CH}_3)$	$M^+-(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_5\text{Si}_3\text{O}_3^+$	$(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{O}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}_2^+$	$((\text{CH}_3)_2\text{SiO})-\text{H}^+$
$(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$	1:42	207,0 (100,0)	119,0 (1,5)	207,0 (100,0)	147,1 (1,3)	133,0 (5,4)	73,2 (0,6)
$(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$	2:22	281,0 (100,0)	-	207,0 (13,9)	147,1 (+)	133,0 (24,8)	73,2 (9,3)
$(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_5\text{O}_5$	3:37	355,1 (92,3)	267,0 (73,8)	207,0 (3,0)	147,1 (+)	133,0 (1,1)	73,2 (100,0)
$(\text{CH}_3)_{12}\text{Si}_6\text{O}_6$	5:00	429,1 (30,8)	341,0 (100,0)	207,0 (7,2)	147,1 (21,6)	133,0 (+)	73,2 (83,4)
$(\text{CH}_3)_{14}\text{Si}_7\text{O}_7^*$	6:21	503,2 (12,5)	415,2 (15,2)	207,0 (3,4)	147,1 (56,6)	133,0 (+)	73,2 (97,3)

\* Base-Peak bei  $m/z = 281,0$  ( $M^+-(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3 - \text{CH}_3$ )

## Datenanhang zu Kapitel 7

Im folgenden sind die relativen Peakflächen zu den verschiedenen Hydrolysen protokolliert. Sie werden jeweils auf die Fläche des Eduktes bezogen. Hier kann man auch das Verhältnis der Isomeren Verbindungen finden. In den Abbildungen in Kapitel 7 wird zwischen den verschiedenen Isomeren nicht unterschieden.

**Tab. 7.1.1** GC-MS-Untersuchungen der Hydrolysen von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  ( $0,536 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ )

	$t_{\text{Ret.}} / \text{min}$	i*	ii*	iii	iv
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	0:31	1,000	1,000	1,000	1,000
$\text{Si}_2\text{OCl}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$	0:39-0:49	0,686	0,339	0,391	0,585
$\text{Si}_2\text{OCl}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0:56-1:12	0,112	0,062	0,082	0,118
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	1:49	0,059	0,062	0,135	0,115
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	2:40	0,533	0,759	1,651	0,751
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9(\text{OC}_2\text{H}_5)$	3:06-3:29	0,248	0,536	0,439	0,239
$\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$	4:00-4:10	0	0	0,007	0,012
$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	4:40-4:50	0,037	0,084	0,116	0,086
$\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$	5:36-5:39	0,054 0,060	0,140 0,169	0,493 0,479	0,086 0,142
$\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$	5:52-6:36	+	+	0,016	0,059
$\text{Si}_8\text{O}_8\text{Cl}_{16}$	7:10-7:20	0,022	0,059	0,102	0,104
$\text{Si}_8\text{O}_7\text{Cl}_{18}$	7:58 8:00 8:06 8:11	0,007 0,016 0 0	0,020 0,070 0,024 0	0,021 0,062 0,253 0,108**	0 0 0,103 0
$\text{Si}_{10}\text{O}_{11}\text{Cl}_{18}$	8:30-8:50	0	0	0,011	0,008
$\text{Si}_{10}\text{O}_{10}\text{Cl}_{20}$	8:55-9:30	0	0	0,047	0,052
$\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{Cl}_{22}$	9:50-10:10	0	0	0,141	0,008
$\text{Si}_{12}\text{O}_{13}\text{Cl}_{22}$	10:25	0	0	+	0,008
$\text{Si}_{12}\text{O}_{12}\text{Cl}_{24}$	11:05-11:30	0	0	0,035	0,031
$\text{Si}_{12}\text{O}_{11}\text{Cl}_{26}$	12:30-13:30	0	0	0,035	+

\* aufgrund eines anderen Temperaturprogrammes können Siloxane mit  $\text{Si} > 8$  nicht sicher nachgewiesen werden

\*\* darunter liegt außerdem  $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}\text{Cl}_{16}$

0 Substanz nicht zweifelsfrei nachweisbar

+ Retentionszeiten und Massenspektren können als Hinweise auf diese Verbindungen gedeutet werden

**Tab. 7.1.2** GC-MS-Untersuchungen der Hydrolysen von  $Si_2OCl_6$  mit Acetonitril (5 %  $H_2O$ )

	$t_{Ret.} / \text{min}$	i	ii
$Si_2OCl_6$	1:49	1,000	1,000
$Si_3O_2Cl_8$	3:20	0,009	0,011
$Si_4O_4Cl_8$	3:57-4:02	0,056	0,059
$Si_4O_3Cl_{10}$	5:00	0,053	0
	5:04	0,216	0,129
$Si_6O_7Cl_{10}$	6:30-6:45	0,001	0
$Si_6O_6Cl_{12}$	7: 23	0,035	0,019
$Si_6O_5Cl_{14}$	8:02	0,006	0
	8:06	0,001	0
	8:13	0,053	0,021
	8:18	0,015	0,002
$Si_8O_9Cl_{14}$	9:07-9:17	0,003	0,002
$Si_8O_8Cl_{16}$	9:50-9:57	0,027	0,013
$Si_8O_7Cl_{18}$	10:34-10:52	0,008	+
$Si_{10}O_{11}Cl_{18}$	11:30-11:55	+	0
$Si_{10}O_{10}Cl_{20}$	12:35-13:00	+	0

0 Substanz nicht zweifelsfrei nachweisbar

+ Retentionszeiten und Massenspektren können als Hinweise auf diese Verbindungen gedeutet werden

**Tab. 7.1.3** Unter Rückfluß erhitze Hydrolysen von  $Si_2OCl_6$  mit Acetonitril (5 %  $H_2O$ )

	$t_{Ret.} / \text{min}^{**}$	i/ ii/ iii		
		$t_{\uparrow\downarrow}(0 \text{ h})$	$t_{\uparrow\downarrow}(3 \text{ h})$	$t_{\uparrow\downarrow}(72 \text{ h})$
$Si_2OCl_6$	1:49	1,000	1,000	1,000
$Si_3O_3Cl_6$	2:14	0	0	0,017
$Si_3O_2Cl_8$	3:15	0,004	0,036	0,099
$Si_3O_2Cl_8$	3:20	0,003	0,013	0,002
$Si_4O_4Cl_8$	3:57-4:02	0,035	0,023	0,038
$Si_4O_3Cl_{10}$	5:00	0,035	0,043	0,092
	5:04	0,114	0,091	0,232
$Si_5O_5Cl_{10}?$	5:48	0	$4 \cdot 10^{-5}$	0,006
$Si_6O_7Cl_{10}$	6:30-6:45	$7 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,029
$Si_6O_6Cl_{12}$	7: 23	0,008	$7 \cdot 10^{-4}$	0,016
$Si_6O_5Cl_{14}$	8:02	0,003	$6 \cdot 10^{-4}$	0,006
	8:06	$9 \cdot 10^{-4}$	+	0,003
	8:13	0,018	0,002	0,036
	8:18	0,005	$3 \cdot 10^{-4}$	0,011
$Si_8O_8Cl_{16}$	9:50-9:57	0,001	+	+
$Si_8O_7Cl_{18}$	10:34-10:52	+	+	+

**Tab. 7.1.4** GC-MS-Untersuchungen der Hydrolysen von  $Si_2OCl_6$  mit Soda

	$t_{Ret.} / \text{min}^*$	i	ii	$t_{Ret.} / \text{min}^*$	iii
$Si_2OCl_6$	0:31	1,000	1,000	1:49	1,000
$Si_2OCl_5(OC_2H_5)$	0:39-0:49	0	0,160	-	0
$Si_2OCl_5(OC_2H_5)$	0:56-1:12	0	+	-	0
$Si_3O_3Cl_6$	-	0	0	2:14	+
$Si_3O_2Cl_8$	-	0	0	3:16	+
$Si_4O_4Cl_8$	1:49	0	0,201	3:57-4:02	0,032
$Si_4O_3Cl_{10}$	- 2:40	0 0,105	0 2,398	5:00 5:04	0,055 0,456
$Si_4O_3Cl_9(OC_2H_5)$	3:06-3:29	0	0,255	-	0
$Si_6O_7Cl_{10}$	4:00-4:10	0	0,016	6:30-6:45	+
$Si_6O_6Cl_{12}$	4:40-4:50	+	0,141	7:15-7:30	0,010
$Si_6O_5Cl_{14}$	- - 5:31 5:39	0 0 0,012 0	0 0 0,968 0,837	8:00 8:02 8:13 8:18	0 $9 \cdot 10^{-4}$ 0,044 0,016
$Si_8O_9Cl_{14}$	5:52-6:36	+	0,005	9:07-9:17	+
$Si_8O_8Cl_{16}$	7:10-7:20	0,006	0,191	9:50-9:57	0,002
$Si_8O_7Cl_{18}$	7:50 7:58 8:00 8:06	0 0 + 0	0,025 0,211 0,707 0,291	10:34-10:52	+
$Si_{10}O_{11}Cl_{18}$	8:30-8:50	0	0	11:30-11:55	0
$Si_{10}O_{10}Cl_{20}$	8:55-9:30	+	0,211	12:35-13:00	+
$Si_{10}O_9Cl_{22}$	10:00-10:20	0	0,886	-	0
$Si_{12}O_{13}Cl_{22}$	10:25-10:	0	0,056	-	0
$Si_{12}O_{12}Cl_{24}$	11:05-11:30	0	0,129	-	0
$Si_{12}O_{11}Cl_{26}$	12:30-13:30	0	0,732	-	0
$Si_{14}O_{15}Cl_{26}$	14:30	0	0,024	-	0
$Si_{14}O_{14}Cl_{28}$	16:30	0	0,033	-	0
$Si_{14}O_{13}Cl_{30}$	-	0	0	-	0

\* Aufgrund der zeitlichen Divergenz der Untersuchungen wurde eine andere Trennsäule genutzt, woraus andere Trenncharakteristika und Leistungen resultieren

0 Substanz nicht zweifelsfrei nachweisbar

+ Retentionszeiten und Massenspektren können als Hinweise auf diese Verbindungen gedeutet werden

**Tab. 7.2.1** GC-MS-Untersuchungen der Hydrolysen von  $Si_3O_2Cl_8$  mit befeuchteten Lösemitteln

	$t_{Ret.}/min^*$	i	ii	iib	$t_{Ret.}/min^*$	iii	iv
$Si_3O_3Cl_6$	-	0	0	0	2:14	0	+
$Si_3O_2Cl_8$	1:06	1,000	1,000	1,000	3:14	1,000	1,000
$Si_3O_2Cl_7(OC_2H_5)$	1:50-2:20	0,228	0,654	0,654	-	0	0
$Si_6O_7Cl_{10}$	3:40-3:50	0,010	+	+	6:30-6:45	+	0,013
$Si_6O_6Cl_{12}$	4:20-4:30	0,210	0,015	0,015	7:15-7:23	0,016	0,095
$Si_6O_5Cl_{14}$	-	0	0	0	8:02	0	0,053
	5:04	0,001	0,016	0,016	8:06	0,085	0,088
	5:11	0,545	0,097	0,097	8:13	0,310	0,348
	5:17	0,320	0,053	0,053	8:18	0,135	0,135
$Si_9O_{11}Cl_{14}$	-	0	0	0	9:50-10:00	0	$9 \cdot 10^{-3}$
$Si_9O_{10}Cl_{16}$	7:20-7:30	0,021	0	0	10:15-10:40	+	0,032
$Si_9O_9Cl_{18}$	7:50-8:10	0,099	0	0	10:55-11:30	0,008	0,160
$Si_9O_8Cl_{20}$	8:30-8:50	0,132	0	0	12:05-12:35	0,003	0,106
$Si_{12}O_{13}Cl_{22}$	-	0	0	0	-	0	+
$Si_{12}O_{12}Cl_{24}$	-	0	0	0	-	0	+
$Si_{12}O_{11}Cl_{26}$	-	0	0	0	-	0	0

\* Aufgrund der zeitlichen Divergenz der Untersuchungen wurde eine andere Trennsäule genutzt, woraus andere Trenncharakteristika und Leistungen resultieren

0 Substanz nicht zweifelsfrei nachweisbar

+ Retentionszeiten und Massenspektren können als Hinweise auf diese Verbindungen gedeutet werden

# iib enthält die Daten nach Sieden unter Rückfluß

**Tab. 7.2.2** GC-MS-Untersuchungen der Hydrolysen von  $Si_3O_2Cl_8$  mit Soda

	$t_{Ret.}/min$	i
$Si_3O_3Cl_6$	2:14	0
$Si_3O_2Cl_8$	3:14	1,000
$Si_6O_7Cl_{10}$	6:30-6:45	$5 \cdot 10^{-4}$
$Si_6O_6Cl_{12}$	7:15-7:23	0,022
$Si_6O_5Cl_{14}$	8:02	0,002
	8:06	0,017
	8:13	0,085
	8:18	0,056
$Si_9O_{10}Cl_{16}$	9:50-10:00	0
$Si_9O_9Cl_{18}$	10:15-10:40	+
$Si_9O_8Cl_{20}$	10:55-11:30	0,001
$Si_{12}O_{13}Cl_{22}$	12:05-12:35	$2 \cdot 10^{-4}$
$Si_{12}O_{12}Cl_{24}$	-	0
$Si_{12}O_{11}Cl_{26}$	-	0

• Retentionszeiten und Massenspektren können als Hinweise auf diese Verbindungen gedeutet werden

**Tab. 7.3.1** GC-MS-Untersuchungen der Hydrolysen von mit feuchtem Molekularsieb

	$t_{\text{Ret.}} / \text{min}$	i	ii	iii	iv	v	vi
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	1:50	1,000	0	1,000	0	0	0
$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	2:14	*	0	*	*	0	*
$\text{Si}_2\text{OCl}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2:33	0	+	0	0	0	0
$\text{Si}_2\text{OCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	4:48	0	+	0	0	0	0
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	3:14	0	0	0	1,000	0	1,000
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	4:02	0	0	0,003	*	0	*
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	4:56 5:03	0 0,009	0 0	0,004 0,403	0 *	0 0	0 *
$\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$	6:30-:45	0	0	0	0	0	0
$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	7:15-7:23	+	0	0,003	0	0	$8 \cdot 10^{-4}$
$\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$	8:02 8:06 8:13 8:18	0 + 0,014 0,002	0 0 0 0	0 0 0,008 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0,003 0,005 0

0 Substanz nicht zweifelsfrei nachweisbar

+ Retentionszeiten und Massenspektren können als Hinweise auf diese Verbindungen gedeutet werden

\* bereits als Verunreinigung im Edukt

**Zu Kapitel 7.4 und 7.8.4.1****Tab. 7.5.1** GC-MS-Untersuchungen der Hydrolysen von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ 

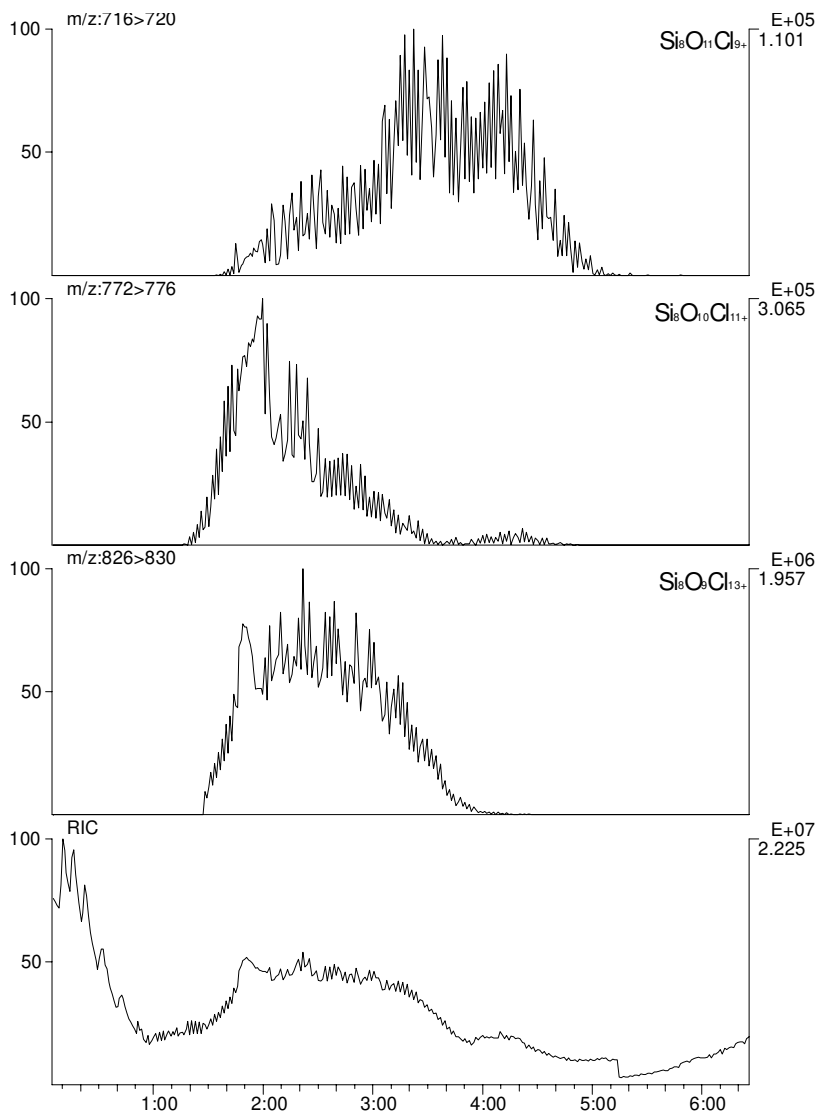
	$t_{\text{Ret.}} / \text{min}^*$	7.3.1	$t_{\text{Ret.}} / \text{min}^*$	7.3.1	$t_{\text{Ret.}} / \text{min}^*$	7.3.2
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	1:46	0,808	1:36	0,810	3:16	0,046
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	2:03	1,000	1:41	1,000	4:05	1,000
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_{8-x}(\text{OC}_2\text{H}_5)_x$	2:19-2:45	5,967	1:48-2:08	5,97	-	0
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	-	0	-	0	4:56 5.06	0,017 0,054
$\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$	5:54	0,060	3:39	0,310	9:10-9:22	0,037
$\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$	6:34	0,100	4:30	0,27	9:50-10:10	0,026
$\text{Si}_{12}\text{O}_{13}\text{Cl}_{22}$	0	0	-	0	-	0
$\text{Si}_{12}\text{O}_{12}\text{Cl}_{24}$	0	0	-	0	-	0

\* mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen gemessen

0 Substanz nicht zweifelsfrei nachweisbar

+ Retentionszeiten und Massenspektren können als Hinweise auf diese Verbindungen gedeutet werden jedoch sehr geringe Fläche

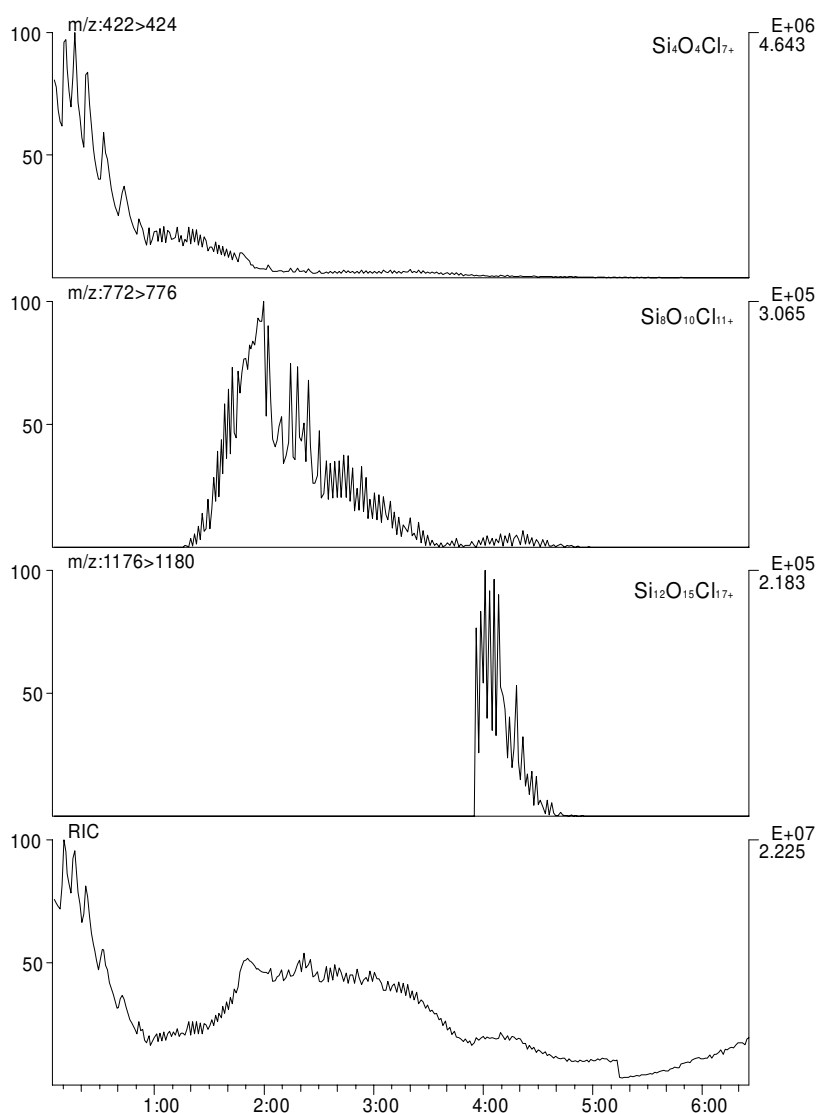
### Feststoffuntersuchungen mittels Massenspektrometrie - der Weg von $Si_4O_4Cl_8$ zu Oligocyclen



In dieser Graphik ist der Intensitätsverlauf der Ionen  $Si_8O_{11}Cl_9^+$ ,  $Si_8O_{10}Cl_{11}^+$  und  $Si_8O_9Cl_{13}^+$  während der MS-Feststoffmessung dargestellt. Man erkennt anhand des Verdampfungsverhaltens, daß sich  $Si_8O_{10}Cl_{12}$  und  $Si_8O_9Cl_{14}$  gebildet haben, während  $Si_8O_{11}Cl_9^+$  nur als Bruchstück höherer Siloxane detektiert wird. Der Dampfdruck der Verbindung  $Si_8O_{11}Cl_{10}$  würde höher als der der anderen Siloxane liegen.

**Abb. 7.17.1** Massenspektren und -Spuren von Verbindungen mit acht Siliciumatomen als erster Kondensationsschritt bei der Hydrolyse von  $Si_4O_4Cl_8$

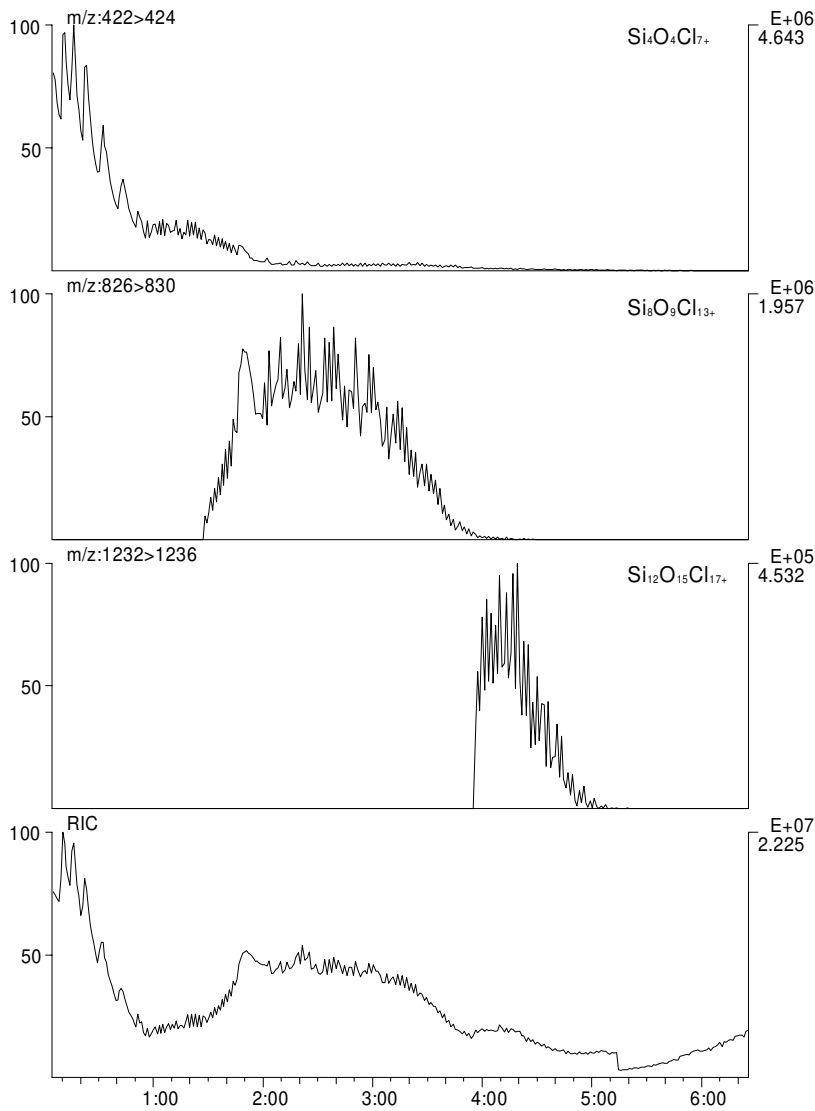




In der nebenstehenden Abbildung ist der Intensitätsverlauf der Ionen  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_7^+$ ,  $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{11}^+$ ,  $\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{17}^+$  und des Gesamt-Ionenstroms während der MS-Messung aufgetragen. Man erkennt die zeitlich separierte Verdampfung der den Ionen entsprechenden Muttermoleküle. Die Bildung der Moleküle  $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$  und  $\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{18}$  sind aus  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  mit weiterem Wasser und Eduktmolekülen denkbar.

**Abb. 7.17.2** Massenspektren und -Spuren von Verbindungen mit vier, acht und zwölf Siliciumatomen bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$

$\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_{19}^+$			$\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{17}^+$		
m/z	$I_{\text{gem.}}$	$I_{\text{ber.}}$	m/z	$I_{\text{gem.}}$	$I_{\text{ber.}}$
1226,6	0,5%	9,7%	1172,6	3,0%	1,5%
1227,6	n.d.	5,8%	1173,8	0,3%	8,9%
1228,6	24,1%	31,1%	1174,5	44,0%	42,7%
1229,6	1,3%	18,1%	1175,6	15,0%	24,8%
1230,5	67,2%	63,0%	1176,5	75,6%	77,6%
1231,5	38,1%	35,8%	1177,5	48,8%	43,7%
1232,4	89,1%	91,1%	1178,5	100,0%	100,0%
1233,5	55,7%	50,3%	1179,5	56,0%	54,6%
1234,4	100,0%	100,0%	1180,5	95,9%	97,3%
1235,5	63,2%	53,6%	1181,5	50,3%	51,3%
1236,4	94,2%	86,6%	1182,6	54,0%	74,2%
1237,5	38,4%	45,0%	1183,6	23,0%	37,8%
1238,6	48,4%	60,7%	1184,5	24,7%	45,5%
1239,6	16,5%	30,5%	1185,6	3,0%	22,3%
1240,6	21,1%	35,1%	1186,7	5,2%	22,8%

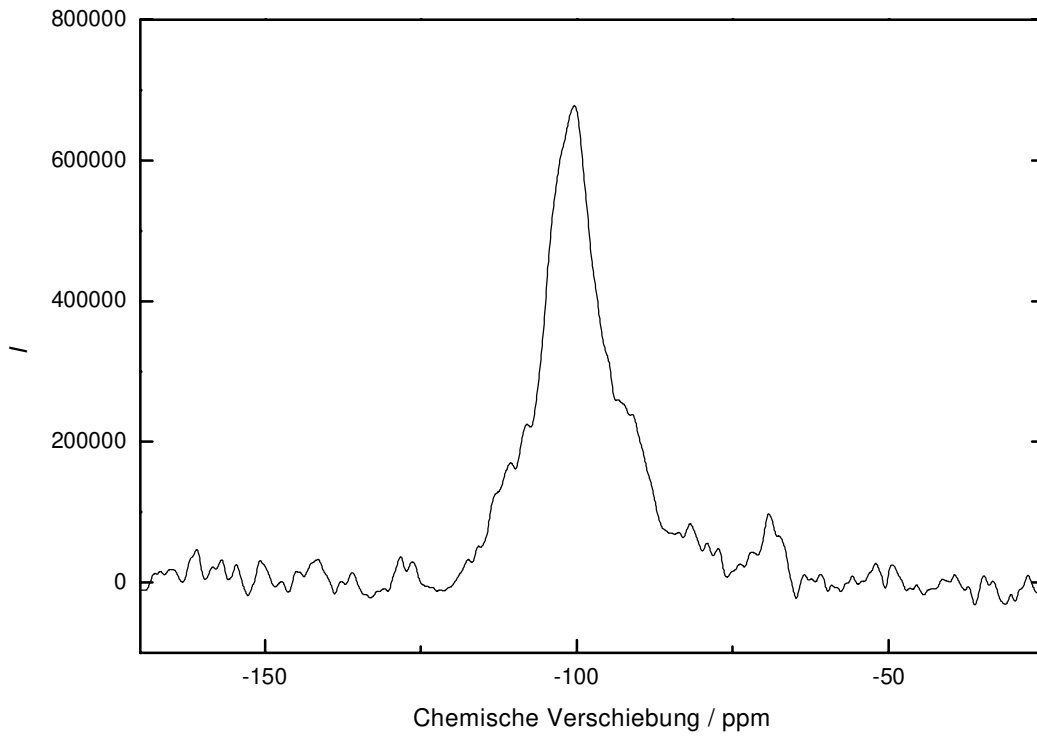


Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der MS-Intensität von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_7^+$ ,  $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{13}^+$  und  $\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_{19}^+$  bei der Verdampfung der entsprechenden Moleküle. Dieses kann aus dem Verdampfungsverhalten gefolgert werden. Es hat eine einfache Kondensation stattgefunden, welche bei den kettenförmigen Eduktmolekülen der Kondensation zu höheren Ketten entsprechen würde. Hier läßt sich der Aufbau von Verbindungen mit 12 Siliciumatomen aus Edukten mit vier oder acht Siliciumatomen erkennen.

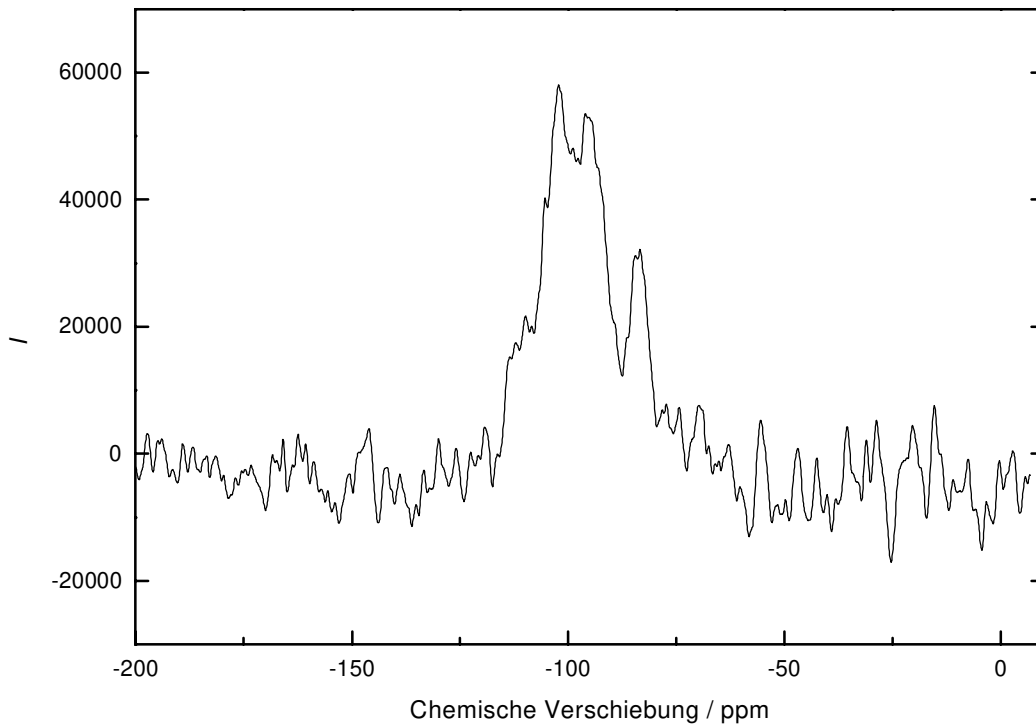
**Abb. 7.17.3** Massenspektren und -Spuren von Verbindungen mit vier, acht und zwölf Siliciumatomen bei der Hydrolyse von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$

m/z	$\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{13}^+$	
	$I_{\text{gem.}}$	$I_{\text{ber.}}$
822,6	8,6%	8,0%
823,3	0,2%	3,3%
824,5	45,7%	36,3%
825,7	20,7%	14,5%
826,6	91,5%	76,5%
827,7	43,0%	30,0%
828,6	100,0%	100,0%
829,7	46,5%	38,2%
830,6	95,6%	90,7%
831,7	37,4%	33,7%
832,6	58,0%	60,5%
833,6	22,8%	21,8%
834,6	28,9%	30,7%
835,6	10,3%	10,7%
836,7	13,5%	12,1%
837,7	2,9%	4,1%
838,7	4,0%	3,8%

m/z	$\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{11}^+$	
	$I_{\text{gem.}}$	$I_{\text{ber.}}$
768,9	13,1%	14,9%
769,8	5,4%	3,8%
770,7	50,9%	51,9%
771,8	20,3%	19,9%
772,8	91,2%	93,0%
773,9	35,5%	41,3%
774,7	100,0%	100,0%
775,8	37,8%	48,0%
776,8	75,1%	67,4%
777,8	27,4%	20,6%
778,8	40,8%	37,4%

**MAS-NMR-Spektren zu Kapitel 7.6 und 7.8.4.2**

**Abb. 7.17.4**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Feststoffs nach der Hydrolyse von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$



**Abb. 7.17.3**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Feststoffs nach der Hydrolyse von  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$

### Zu Kapitel 7.7 und 7.8.5

**Tab. 7.7.1** Kinetik von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$

Zeit <i>t</i>	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$			$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$			$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$		
	min	mol·L <sup>-1</sup>	$c(t)/c_0$	mol·L <sup>-1</sup>	$c(t)/c_0$	$2c(t)/c_0^+$	mol·L <sup>-1</sup>	$c(t)/c_0$	$2c(t)/c_0^+$
0	0,615 <sup>#</sup>	100,0	n. d.	-	-	-	n. d.	-	-
0,25	0,623	101,3	0,019	1,5	3,1	0,058	4,7	9,3	
1	0,504	81,9	0,148	14,7	29,5	0,037	3,7	7,4	
1,5	0,267	43,5	0,061	11,4	22,7	0,003	0,6	1,1	
2	0,426	69,3	0,158	18,5	37,0	0,039	4,6	9,2	
3	0,367	59,6	0,112	15,3	30,7	0,030	4,1	8,2	
4	0,343	55,8	0,079	11,5	22,9	0,024	3,5	7,0	
5	0,310	50,4	0,044	7,1	14,1	0,024	3,9	7,8	
6	0,282	45,8	0,024	4,2	8,4	0,026	4,5	9,1	
7	0,293	47,7	0,019	3,3	6,6	0,038	6,4	12,9	
9	0,263	42,8	0,009	1,8	3,6	0,033	6,3	12,6	
10	0,350	57,0	0,084	12,0	24,1	0,092	13,1	26,2	
11	0,249	40,6	0,018	3,6	7,2	0,039	7,9	15,7	
12	0,254	41,3	0,013	2,7	5,3	0,042	8,3	16,6	
25	0,234	38,0	0,111	23,8	47,6	0,090	19,3	38,7	

# Dieses ist die Startkonzentration  $c_0$ .

+ Dieses sind die auf die Reaktionsgleichung bezogenen Umsätze, die in der Abbildung verwendet wurden

### Datenanhang zu Kapitel 8

**Tab. 8.1.1** Massenspektrum der Fluorsiloxan-Mischung (Gasphase); Isotopensignale sind nicht angegeben

$\text{SiF}_2\text{O}$	$\text{SiF}_3$	$\text{Si}_2\text{F}_5\text{O}$	$\text{Si}_2\text{F}_6\text{O}$	$\text{Si}_3\text{F}_7\text{O}_2$
82	85,1	167	186	249
6 %	100 %	8 %	3 %	1 %

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, 15. Dezember 1997

Heike Quellhorst

## **Lebenslauf**

### **Heike Quellhorst**

16. März 1969	geboren in Rahden Eltern: Manfred und Margret Quellhorst
Aug. 1975 - Juli 1979	Grundschule in Warmsen
Aug. 1979 - Juni 1988	Söderblom-Gymnasium in Espelkamp
26. Juni 1988	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
Okt. 1988	Aufnahme des Studienganges Chemie-Diplom an der Universität Hannover
Dez. 1990	Vordiplom im Studiengang Chemie
Dez. 1993	Ablegen der Diplomprüfungen im Studiengang Chemie
Dez. 1993 - Juni 1994	Diplomarbeit Institut für Anorganische Chemie in Hannover, durchgeführt am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V.; Thema: „Analytik schwefelhaltiger Emissionen aus Luft im Bereich der Gummiindustrie“
Okt. 1994 - Feb. 1995	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover
seit März 1995	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover

### **Publikationen**

- H. Quellhorst, M. Binnewies. „Sonochemie: Bildung von  $C_3S_2$  neben  $S_x$  ( $x = 6, 7, 8$ ) durch Einwirkung von Ultraschall auf  $CS_2$ .“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1996) **622**: 259-61
- H. Quellhorst, A. Wilkening, M. Binnewies. „Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung von Perchlorsiloxanen.“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1997) **623**: 1871-74
- H. Quellhorst, M. Binnewies. „Sonochemie: Zum Einfluß von Ultraschall auf einige Siloxane.“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1998) zur Veröffentlichung eingereicht
- H. Quellhorst, M. Binnewies. „Partielle Hydrolyse zur Bildung von Chlorsiloxanen.“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1998), zur Veröffentlichung eingereicht