

**Hydrolytische Darstellung, Stabilisierung und
massenspektrometrische Charakterisierung
von Siloxanen und Siloxanolen**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Nicola Söger

geboren am 03. Mai 1971

in Melle

Hannover 2002

Referent:	Prof. Dr. M. Binnewies
Korreferent:	Prof. Dr. P. Behrens
Tag der Promotion:	09. Juli 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis Mai 2002 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 Thematik und Förderung dieser Arbeit, sowie für seine Diskussionsbereitschaft. Herrn Prof. Dr. Peter Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. Wolfgang Malisch (Universität Würzburg) für gewinnbringende Diskussionen im Rahmen des DFG-Schwerpunktprojektes „Spezifische Phänomene in der Siliciumchemie“. Herrn Dipl. Chem. Dirk Schuhmacher (Universität Würzburg) möchte ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse und der Überlassung von Metallaten danken. Herrn Dr. Andreas Wilkening danke ich für die Überlassung von Chlorsiloxanen. Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Stella Kittel für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer und bei Cand. Chem. Sebastian Hein für seine gewissenhafte und ausdauernde Hilfe bei der praktischen Durchführung vieler Versuche und Messungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. M. Binnewies möchte ich für die gute Atmosphäre danken. Ausdrücklich erwähnen möchte ich die gute Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen Aktivitäten mit Herrn Christoph Rose und Frau Dr. Andrea Pfeifer. Letzteren sowie Thomas Giesenberg, Nils Schiefenhövel, Mike Schütte, Dr. Sonja Locmelis und Dr. Andreas Schneider gilt mein Dank für ihre Hilfsbereitschaft, ihr Verständnis und für manche Heiterkeit. Ferner bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Dr. W. Malisch für die freundliche Aufnahme und hilfreichen Gespräche. Ein besonders herzliches Dankeschön möchte ich Dr. Guido Kickelbick für konstruktive Kritik und seine unschätzbare Geduld sagen. Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern für Verständnis und Unterstützung in jeder Situation.

In Erinnerung an meinen Vater

Inhaltsübersicht

Siloxane und Siloxanole, die im Verlauf verschiedener SiO_2 -Synthesen als Intermediate auftreten, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit hinsichtlich ihres Bildungsmechanismus und ihrer Reaktivität untersucht.

Am Beispiel der sauer katalysierten Hydrolyse von Tetraethoxysilan wurde dazu der Einfluss der Eduktkonzentration und des Wasser/Silan-Verhältnisses auf die Zusammensetzung der Reaktionslösungen untersucht. Die Produktgemische wurden gaschromatographisch getrennt, wodurch Ethoxysiloxane und -siloxanole mit bis zu acht Siliciumatomen massenspektrometrisch analysiert werden konnten. Zur Identifizierung der Einzelkomponenten wurde deren Fragmentierungsverhalten sowohl unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation als auch der Chemischen Ionisation eingehend untersucht. Die sauer oder basisch katalysierte Hydrolyse der Kieselsäureethylester $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2}$ ($n = 2, 3$) führt zur Spaltung der Si-O-Si Bindungen in den Edukten. Dennoch werden im Produktgemisch diejenigen Intermediate angereichert, deren Anzahl an Siliciumatomen einem ganzzahligen Vielfachen von n entspricht. Der Gehalt cyclischer Moleküle im Reaktionsgemisch der sauer katalysierten Hydrolyse zeigte sich durch gesteigerte Anfangskonzentrationen, sowie durch die Umsetzung der Ethoxysiloxane anstelle des Silans erhöht. Dagegen konnten während der basisch katalysierten Hydrolyseversuche nur offenkettige Intermediate nachgewiesen werden.

Eine Auswahl der im Verlauf der hydrolytischen SiO_2 -Synthese aus Siliciumtetrachlorid intermediär auftretenden Perchlorsiloxane wurde durch komplexe Übergangsmetallfragmente unter Erhalt ihrer Si-O Gerüste substituiert. Das Eisenfragment-substituierte Disiloxan $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{-Si}_2\text{OCl}_5$ konnte kristallin erhalten und seine Molekülstruktur bestimmt werden. Aus elektronischen und sterischen Gründen weisen Metallfragment-substituierte Siliciumatome eine verminderte Reaktivität gegenüber perchlorierten Siliciumatomen auf. So gelang sowohl eine regiospezifische Reaktion am einfach metallierten Disiloxan, als auch die Isolierung eines zweifach metallierten, kondensationsstabilen Tetrahydroxydisiloxans. Letzteres eröffnet einen Weg zum Aufbau definierter Si-O Gerüste in schrittweise verlaufenden Synthesen, wie am Beispiel der gezielten, vierfachen Kondensation der Tetrahydroxyverbindung mit Dimethylchlorsilan gezeigt werden konnte.

Schlagwörter: Ethoxysiloxane GC-MS Siloxanole Übergangsmetall-Substitution

Abstract

Siloxanes and siloxanols, which are the intermediate products during various SiO_2 syntheses, are investigated in the present work concerning their formation mechanism and their reactivity.

The reaction solution composition of the acid-catalysed hydrolysis of tetraethoxysilane was investigated with respect to the influence of the educt concentration and the water to silane ratio. Ethoxysilane or ethoxysilanoles with up to eight silicon atoms were identified by mass spectrometry of the gas-chromatographic separated mixture of the products. The identification of the individual components was achieved investigating their fragmentation behaviour under electron-impact ionisation or chemical ionisation. The acid- or base-catalysed hydrolysis of the ethoxy orthosilicates $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2}$ ($n = 2, 3$) resulted in the Si-O-Si bond cleavage in the educts. However in the product mixture an increased concentration of such intermediates was observed which number of silicon atoms equals an integer product of n . The concentration of cyclic molecules in the acid-catalysed reaction was increased due to higher concentrations at the beginning and the use of the ethoxysiloxanes as educts instead of the silane. Contrary in the base-catalysed experiments only chainlike intermediates were detected.

Selected examples of perchlorosiloxanes, which are formed as intermediates during the hydrolytic SiO_2 synthesis from silicon tetrachloride, were used in substitution reactions with complex transition metal fragments preserving their Si-O framework. The molecular structure of the iron fragment substituted disiloxane $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]-\text{Si}_2\text{OCl}_5$ was obtained by a single crystal X-ray structure analysis. For electronic and sterical reasons the reactivity of metal fragment substituted silicon atoms - compared to the perchlorinated ones - is reduced. Therefore a regiospecific substitution at the single-metallated disiloxane as well as the isolation of the double-metallated, condensation-stable tetrahydroxydisiloxane was obtained. The latter compound opens the way for a defined construction of Si-O-frameworks applying sequential syntheses. This was shown by the controlled fourfold condensation of the tetrahydroxy compound with dimethylchlorosilane.

Keywords: ethoxysiloxane GC-MS siloxanol transition metal substitution

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	2
2	Die Hydrolyse von Tetraethoxysilan	7
2.1	Intermediate und ihre Eigenschaften	7
2.1.1	Perethoxysiloxane	7
2.1.2	Silanole und Siloxanole	14
2.2	Mechanistische und kinetische Aspekte	15
2.2.1	Basische Katalyse	17
2.2.2	Saure Katalyse	20
2.3	Analytik der Intermediate	23
2.3.1	Kernresonanzspektroskopie	23
2.3.2	Massenspektrometrie nach gaschromatographischer Trennung	28
2.4	Beiträge zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus im Sol-Gel-Prozess	44
2.4.1	Kinetik der Startreaktion	45
2.4.2	Sauer katalysierte Hydrolyse von Kieselsäureethylestern	50
2.4.3	Basisch katalysierte Hydrolyse von Kieselsäureethylestern	76
2.4.4	Zusammenfassung	81
3	Übergangsmetall-substituierte Siloxane	84
3.1	Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetallkomplexen	84
3.1.1	Die heterogene Alkalisalz-Eliminierung	86
3.1.2	Stabilisierung von Silanolen durch komplexe Metallfragmente	87
3.2	Darstellung und Reaktivität polychlorierter, Metallfragment-substituierter Siloxane	92
3.2.1	Kondensation metallierter Silanole mit Perchlorsiloxanen	92
3.2.2	Substitution der Chloratome in Perchlorsiloxanen durch metallorganische Fragmente	94
3.2.3	Reaktivität Übergangsmetall-substituierter Polychlorsiloxane	103
3.2.4	Zusammenfassung und Diskussion	107

4 Zusammenfassung und Ausblick	109
5 Experimenteller Teil	114
5.1 Geräteeinstellungen und verwendete Chemikalien	114
5.2 Hydrolyse der Kieselsäureethylester	116
5.3 Darstellung und Umsetzung Metallfragment-substituierter Perchlorsiloxane	125
5.3.1 Kondensation metallierter Silanole mit Perchlorsiloxanen	125
5.3.2 Substitution der Chloratome in Perchlorsiloxanen durch metallorganische Fragmente	127
5.3.3 Reaktivität Übergangsmetall-substituierter Perchlorsiloxane	129
5.3.4 Hydrolysen und gezielte Kondensationen Metall-substituierter Perchlorsiloxane	132
5.3.5 Bestimmung der Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{-Si}_2\text{OCl}_5$	133
6 Literaturverzeichnis	135
7 Anhang	140
7.1 Retentionszeiten der Ethoxysiloxane und -siloxanole	140
7.2 Massenspektren der Ethoxysiloxane und -siloxanole	141
7.3 Konzentrationsbestimmung für die Kinetik der Startreaktion	149
7.4 Entwicklung der Produktzusammensetzung bei der Hydrolyse der Kieselsäureethylester	151
7.5 Spektroskopische Daten zur Darstellung und Umsetzung Metallfragment-substituierter Chlorsiloxane	159
7.6 Massenspektren der Metallfragment-substituierten Siloxane	163
7.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{-Si}_2\text{OCl}_5$	167
7.8 Abkürzungen und Symbole	170

1 Einleitung und Zielsetzung

Herstellungsverfahren in der Materialsynthese und Festkörperchemie beruhen überwiegend auf thermodynamisch kontrollierten Umsetzungen. So werden Glas und keramische Werkstoffe klassisch durch Sintern oder Schmelzen ihrer pulverisierten Bestandteile dargestellt^[1]. In der Molekülchemie hingegen spielt die kinetische Kontrolle der Reaktionsschritte eine wesentliche Rolle. Die vornehmlich mehrstufigen Reaktionen erfordern eine präzise Kenntnis der Reaktionsmechanismen und der Produktverteilungen, welche häufig empfindlich auf geringe Veränderungen der Reaktionsparameter reagieren.

Mit Ausnahme der Polymersynthesen, die aus molekularen Edukten erfolgen, sind kinetisch kontrollierte Darstellungsmethoden bei Feststoffsynthesen noch immer wenig verbreitet. Die Bildung von Festkörpern aus molekularen Edukten durch kinetisch kontrollierte Synthesemethoden stellt eine bedeutende Herausforderung der Molekülchemie dar. Die Abscheidung von Verbindungen aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition, CVD) sowie die Fabrikation von Keramikfasern sind erste Beispiele für die kinetisch kontrollierte Darstellung von Materialien aus molekularen Vorstufen. So konnten z.B. Filme und Fasern der thermomechanisch äußerst stabilen Siliciumcarbide und –nitride erhalten werden^[2,3]. Ausgesprochen vielfältige Möglichkeiten ergeben sich vor allem durch die Entwicklung der Sol-Gel Polymerisationen, die ausgezeichnet zur Kombination von Festkörper-, Polymer- und Molekülchemie geeignet sind^[4,5].

In der Sol-Gel Chemie kommen gelöste molekulare Vorstufen zum Einsatz, die durch gezielte Hydrolyse und Kondensation zunächst zu kolloidalen Suspensionen kleiner Partikel oder Polymere reagieren. Aus diesen sogenannten Solen können unter geeigneten Bedingungen z.B. Glasfasern gezogen^[6,7] oder durch Dispersion in hydrophoben Lösungsmitteln sphärische Partikel erhalten werden^[8]. Mit der Zeit aggregieren die Kolloidteilchen des Sols zu einem oxidischen, porösen Gel, welches die flüssigen Bestandteile in seinem Netzwerk einschließt. Aus diesem Gel können durch Entfernen des vorhandenen Lösungsmittels Xerogele oder Aerogele erhalten werden. In dem mit herkömmlichen Trocknungsmethoden, unter Verdampfung der eingeschlossenen

Flüssigkeit, produzierten Xerogel ist die Porenstruktur des Netzwerks weitgehend kollabiert. Die Ursache für das Zusammenbrechen der Netzwerkstruktur sind Kapillarkräfte, die während des Trocknungsprozesses wirken. Xerogele können bei verhältnismäßig geringen Temperaturen durch Sintern weiter verdichtet werden. Auf diese Weise lassen sich Gläser und Keramiken bei niedrigen Temperaturen herstellen^[9]. Aerogele werden durch den von KISTLER entwickelten Prozess der überkritischen Trocknung unter Erhalt der Porenstruktur hergestellt^[10]. Mit ihren extrem niedrigen Dichten, hohen Porositäten und großen Oberflächen weisen sie interessante physikalische Eigenschaften auf, z.B. eine extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit und niedrige Schallgeschwindigkeiten bei hoher optischer Transparenz. Nach einer in jüngster Zeit entwickelten Trocknungsmethode können Aerogele auch unter Normalbedingungen erhalten werden, wodurch kommerzielle Anwendungen im größeren Maßstab vorstellbar sind^[11].

Die Netzwerkbildung in Aerogelen ist ein exzellentes Beispiel für den Einfluss chemischer Parameter auf die spätere Mikrostruktur eines Festkörpers: Die Struktur des Endmaterials und damit seine physikalischen Eigenschaften hängen eng mit dem Polymergerüst der Gele zusammen. Dieses wiederum wird durch kinetisch kontrollierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bestimmt^[12]. Vor diesem Hintergrund erscheint vor allem der schrittweise Aufbau molekularer Spezies, die im Anfangsstadium derartiger Reaktionen auftreten, interessant.

In der Sol-Gel Synthese von SiO₂-Materialien ist der Einsatz von Alkoxysilanen, Si(OR)₄, als molekulare Edukte weit verbreitet. Dem Prozess liegt die Bruttoreaktionsgleichung 1-1 zugrunde.



Während dieser Reaktion, die im technischen Maßstab meistens sauer oder basisch katalysiert wird, treten eine Vielzahl verschiedener Alkoxysiloxane sowie hydroxysubstituierte Silane und Siloxane als Zwischenstufen auf. Die umfassende Untersuchung dieser überwiegend nicht isolierbaren Intermediate stellt eine analytische Herausforderung dar. Aussagekräftige Informationen zum Reaktionsgeschehen werden vor allem dann erhalten, wenn der Reaktionsablauf durch die Analyse so wenig wie möglich gestört wird. Zu diesem Zweck erscheinen schwingungsspektroskopische Methoden geeignet^[13-19], die jedoch zu wenig spezifisch sind, um Einzelheiten in Stoffgemischen

homologer Reihen aufzuklären. Vielversprechender sind daher kernresonanzspektroskopische Analysen, da sie sowohl ohne Aufarbeitung der Substanzgemische angewendet werden können, als auch eine hohe Empfindlichkeit in Bezug auf strukturelle Details der Moleküle aufweisen^[20]. Sie stellen daher die am häufigsten verwendete Methode zur Aufklärung der Reaktionsabläufe dar^[14,16,21-28]. Auch die NMR-Spektroskopie stößt allerdings bei komplexen Substanzgemischen auf ihre Grenzen. Gelingt es, die intermediär gebildeten Verbindungen zu trennen, ohne signifikante Veränderungen des Synthesegemisches herbeizuführen, sind detailliertere Aussagen in Bezug auf die Zusammensetzung der Produktgemische möglich. Da die in der frühen Phase der Sol-Gel Polymerisation auftretenden Zwischenprodukte genügend hohe Dampfdrücke aufweisen, stellt die Gaschromatographie eine geeignete Methode zur Probenseparierung dar^[29,30]. Mit der Massenspektrometrie steht eine Detektionsmethode zur Verfügung, die Informationen über die Zusammensetzung der isolierten Produkte liefert und damit eine Identifizierung der Einzelkomponenten ermöglicht.

Neben den Tetraalkoxysilanen werden im Sol-Gel Prozess auch Vorstufen eingesetzt, die hydrolysestabile organische Restgruppen enthalten. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften des Endprodukts entscheidend zu verändern. So können z.B. Porengrößen eingestellt oder Hydrophobie und elastische Eigenschaften modifiziert werden^[11]. Die in Sol-Gel-Prozessen synthetisierten SiO₂-Materialien sind in der Regel hochporös, wodurch sie unter anderem als Katalysatorträger interessant sind. Silicium ist darüber hinaus in der Lage, stabile Bindungen zu zahlreichen Nebengruppenelementen auszubilden^[31]. Theoretisch sind deshalb hydrolytische Polymerisationsreaktionen unter Einsatz Übergangsmetall-substituierter Siliciumvorstufen denkbar. Bei Verwendung geeigneter Nebengruppenelemente könnten auf diese Weise Materialien synthetisiert werden, die sich zur Verwendung in der heterogenen Katalyse eignen. Diese sollten sich aufgrund der kovalenten Metall-Silicium Bindung durch eine lange Lebensdauer, sowie durch eine hohe Effektivität auszeichnen. Vor diesem Hintergrund erscheint die Untersuchung von Übergangsmetall-substituierten Silanen und Siloxanen interessant.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der frühen Phase der Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen am Beispiel des Tetraethoxysilans. Die Zusammensetzungen der Synthesegemische sollen in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsparameter untersucht werden. Zu diesem Zweck sollen gaschromatographische Trennverfahren zur Separierung der Produktgemische optimiert und eine Identifizierung der Einzelkomponenten mit Hilfe massenspektrometrischer Methoden vorgenommen werden. Zum besseren Verständnis der Reaktionsabläufe soll ein semiquantitatives Verfahren entwickelt werden, um Aussagen über die Kinetik der Hydrolyse und Kondensation treffen zu können.

Darüber hinaus sollen Übergangsmetall-substituierte Siloxane mit verschiedener Kettenlänge als Modellverbindungen für molekulare Vorstufen metallbeladener SiO₂-Netzwerke dargestellt werden. Unter besonderer Berücksichtigung ihrer Hydrolyse- und Kondensationsneigung sollen diese Moleküle hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht werden.

2 Die Hydrolyse von Tetraethoxysilan

2.1 Intermediate und ihre Eigenschaften

Den in Kapitel 1 vorgestellten Prozessen liegt in vielen Fällen die hydrolytische Umsetzung von Tetraethoxysilan, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ zugrunde. Im Verlauf der Reaktion tritt eine Vielzahl von Intermediaten auf, die bei vorsichtiger Reaktionsführung teilweise getrennt und charakterisiert werden können. Die zu erwartenden Zwischenprodukte lassen sich nach dem Grad der Hydrolyse in zwei Substanzklassen einteilen:

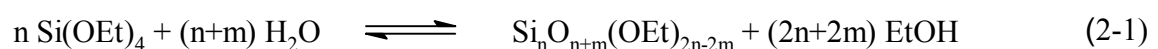
- | | |
|---|--|
| 1. Nicht hydrolysierte Perethoxysiloxane | $\text{Si}_n\text{O}_{n+m}(\text{OEt})_{2n-2m}$ |
| 2. Hydrolysierte Ethoxysilane und –siloxane | $\text{Si}_n\text{O}_{n+m}(\text{OEt})_{2n-2m-x}(\text{OH})_x$ |

Im Folgenden sollen die Klassifizierung weiter verfeinert und die Vertreter dieser Substanzklassen mit ihren Eigenschaften im Einzelnen vorgestellt werden.

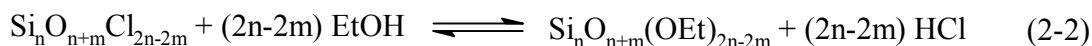
2.1.1 Perethoxysiloxane

Vertreter dieser Verbindungsklasse mit der allgemeinen Summenformel $\text{Si}_n\text{O}_{n+m}(\text{OEt})_{2n-2m}$ können formal auch als Ethylester oligomerer und polymerer Kieselsäuren betrachtet werden.

Diese können sowohl durch wässrige Ethanolyse von Siliciumtetrachlorid^[32], als auch gemäß Gleichung 2-1 direkt durch die Hydrolyse von Tetraethoxysilan, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ^[33-36], erhalten werden:



Bei diesen Darstellungsmethoden entstehen komplexe Produktgemische aus einer Vielzahl von Ethoxysiloxanen, deren Trennung nur in begrenztem Umfang gelingt. Eine gezieltere Präparation erfolgt gemäß Gleichung 2-2 durch die wasserfreie Ethanolyse der korrespondierenden Perchlorsiloxane^[37].



Letztere können aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit besser destillativ getrennt werden als die ethoxysubstituierten Verbindungen.

Es handelt sich um molekulare, mäßig hydrolyseempfindliche Substanzen, deren Temperaturstabilität ausreicht, um niedermolekulare Vertreter durch Destillation isolieren zu können. Wie alle Siloxane bilden sie mehrere homologe Reihen mit charakteristischen Strukturmerkmalen aus, denen je eine allgemeingültige Summenformel zugeschrieben werden kann.

2.1.1.1 Offenkettige Ethoxysiloxane, $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2}$

Die Vertreter dieser Gruppe bilden unverzweigte, ein- oder mehrfach verzweigte Siloxanketten aus. Die Homologen mit 2 bis 6 Siliciumatomen konnten schon früh isoliert und charakterisiert werden^[33]. Es handelt sich um farblose, ölige Flüssigkeiten, deren physikalische Eigenschaften in Tabelle 2-1 zusammengefasst sind.

Tabelle 2-1: Physikalische Eigenschaften flüchtiger, offenkettiger Ethoxysiloxane $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2}$.

n	Sdp. / °C		$\rho / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ^[34] <i>T</i> = 20 °C	n_D^{20} ^[35]
	<i>p</i> = 1013 mbar ^[37]	<i>p</i> = 11 mbar ^[33]		
2	235	120-123	0.9982	1.3910
3	268-273	170-180	1.0301	1.3950
4	290-295	215-220	-	-
5	300-310	265-280	-	-
6	-	310-330	-	-

Unter neutralen Bedingungen werden Ethoxysiloxane auch bei erhöhter Temperatur nur langsam hydrolysiert, sowohl Säuren als auch Basen können als Katalysator die Reaktion deutlich beschleunigen.

Die Reaktivität der Ethoxysiloxane gegenüber Wasser und anderen Lewis-Basen nimmt mit steigender Kettenlänge und höherem Verzweigungsgrad zu, da durch den Ersatz einer Ethoxygruppe durch eine Siloxygruppe die Elektrophilie des betreffenden Siliciumatoms gesteigert wird^[38].

2.1.1.2 Cyclische Ethoxysiloxane, $Si_nO_n(OEt)_{2n}$

In dieser homologen Reihe kennt man monocyclische Verbindungen mit oder ohne Seitenketten. Als einzige Vertreter konnten bis heute die Verbindungen mit 3, 4 und 5 Siliciumatomen als farblose, ölige Flüssigkeiten erhalten werden. Das stabilste cyclische Siloxan ist das unverzweigte $Si_4O_4(OEt)_8$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 2-1 gezeigt ist.

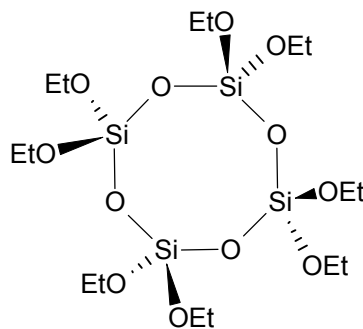
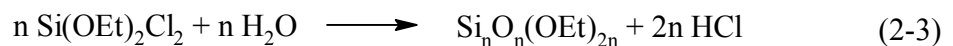


Abbildung 2-1: Molekülstruktur des cyclischen $Si_4O_4(OEt)_8$.

Die Darstellung der cyclischen Ethoxysiloxane gelingt gemäß Gleichung 2-3 durch partielle Hydrolyse von Dichlordiethoxysilan, $SiCl_2(OEt)_2$ ^[39].



Eine selektive Hydrolyse der Si-Cl Bindungen gelingt zwar nicht vollständig, dennoch können durch Optimierung der Reaktionsbedingungen die cyclischen Komponenten im Reaktionsgemisch angereichert werden.

Der während der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff wird durch Pyridin abgefangen, da es die Hydrolyse der Ethoxysilane katalytisch beschleunigen würde. Die physikalischen Eigenschaften der cyclischen Ethoxysiloxane sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

Tabelle 2-2: Physikalische Eigenschaften der cyclischen Ethoxysiloxane $\text{Si}_n\text{O}_n(\text{OEt})_{2n}$ ^[39].

n	Sdp. / °C		$\rho / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (20 °C)	n_D^{20}
3	106	(p = 0.9 mbar)	1.0764	1.3982
4	125	(p = 0.4 mbar)	1.0971	1.4015
5	150	(p = 0.4 mbar)	1.1039	1.4042

Darüber hinaus konnte das Homologe mit $n = 6$ nach gaschromatographischer Trennung massenspektrometrisch identifiziert werden^[32].

Der kleinste in Substanz hergestellte Ring setzt sich aus drei Si-O Einheiten zusammen, die einen Sechsring bilden. Aufgrund der erhöhten Ringspannung derartiger Si_3O_3 -Gerüste (z.B. 16-21 kJ/mol in $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Me}_6$ ^[40]) ist diese Spezies im Vergleich zu dem in Abbildung 2-1 gezeigten Tetrasiloxan in Produktgemischen der Siloxane nur in äußerst geringen Mengen vertreten. Ein Vierring der formalen Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OEt})_4$ konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Durch Kettenverzweigungen am Si-O Ring kann es bei den höheren Homologen zur Ausbildung mehrerer Isomere kommen.

Abbildung 2-2 zeigt am Beispiel des cyclischen Hexasiloxans $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OEt})_{12}$ schematisch alle möglichen Isomeren. Dabei bleiben die – theoretisch denkbaren – Isomere, die einen Si_2O_2 -Ring beinhalten, unberücksichtigt.

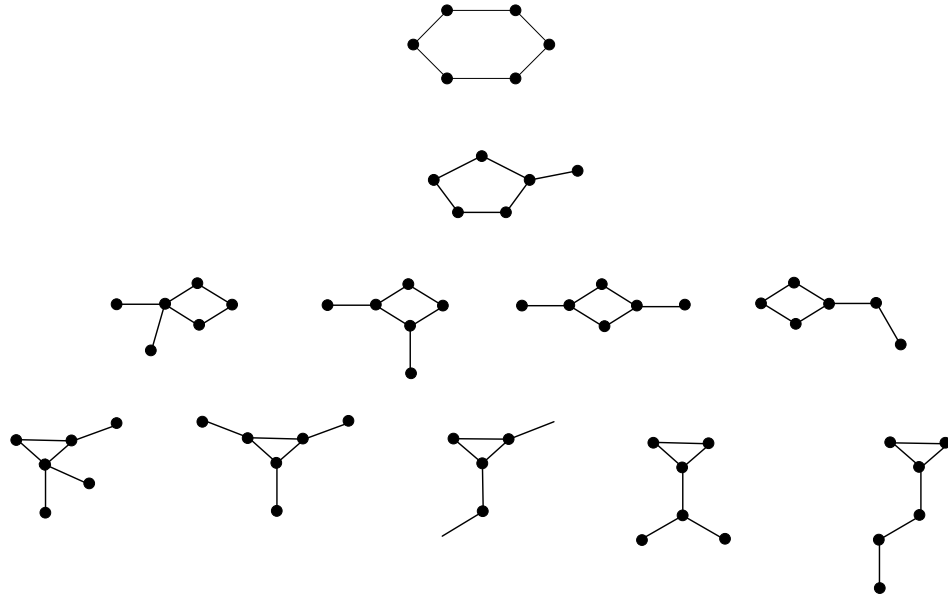


Abbildung 2-2: Schematische Abbildung der möglichen Isomere des Moleküls $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OEt})_{12}$. Si-Atome werden durch Punkte symbolisiert. Auf jeder Verbindungsachse befindet sich ein O-Atom. Freie Valenzen am Si sind durch (EtO)-Substituenten gesättigt.

Bis heute gelang die gaschromatographische Trennung von drei der in Abbildung 2-2 dargestellten Verbindungen, von denen jedoch nur der unverzweigte Si_6O_6 -Cyclus strukturell zugeordnet werden konnte^[32].

2.1.1.3 Oligocyclische Ethoxysiloxane

Siloxane der allgemeinen Summenformel $\text{Si}_n\text{O}_{n+m}(\text{OEt})_{2n-2m}$ mit $m \geq 1$ werden strukturell aus zwei oder mehr Si-O Ringen gebildet. Dabei ist die Anzahl Z der Ringe im Molekül formal aus der Anzahl der Gerüstsauerstoffatome ($n+m$) pro Siliciumatom wie folgt ermittelbar.

$$Z = m + 1$$

Konkret ergeben sich daraus die in Tabelle 2-3 aufgeführten Reihen:

Tabelle 2-3: Strukturmerkmale der homologen Reihen oligocyclischer Ethoxysiloxane.

Anzahl der Gerüst-O-Atome	Anzahl der Ringe N	Summenformel
n+1	2	$\text{Si}_n\text{O}_{n+1}(\text{OEt})_{2n-2}$
n+2	3	$\text{Si}_n\text{O}_{n+2}(\text{OEt})_{2n-4}$
n+3	4	$\text{Si}_n\text{O}_{n+3}(\text{OEt})_{2n-6}$
n+m	m+1	$\text{Si}_n\text{O}_{n+m}(\text{OEt})_{2n-2m}$

Als einziger Vertreter konnten bis heute zwei Isomere des bicyclischen $\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{10}$ in präparativem Maßstab erhalten werden^[41]. Voraussetzung für die Darstellung war die Entwicklung einer Syntheseroute, welche im Gegensatz zu den bisher beschriebenen nicht auf der Kondensation monomerer Einheiten beruht, sondern die in silikatischen Materialien bereits vorhandenen Struktureinheiten ausnutzt. Zu diesem Zweck steht eine Vielzahl natürlich vorkommender bzw. präparativ leicht zugänglicher Silikate zur Verfügung, deren Anionen das gewünschte Si-O Gerüst aufweisen, oder diesem strukturell nah verwandt sind. $\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{10}$ wurde sowohl aus dem Mineral Diopside, $\text{Cu}_6(\text{SiO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, als auch aus synthetischem $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{SiO}_3)_6$ in zwei Präparations-schritten erhalten. Durch Ansäuern einer alkoholischen Lösung der Silikate wird zunächst die korrespondierende Hexokieselsäure $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}$ gebildet, wobei die ursprüngliche Si-O Baueinheit des Silikats erhalten bleibt. In einem zweiten Schritt findet eine säurekatalysierte Veresterung der Si-OH-Gruppen statt, die durch azeotrope Entwässerung (System: Toluol/Ethanol/Wasser) unterstützt wird.

Abbildung 2-3 zeigt einen Vergleich der Struktur der Silikat-Ionen mit den Molekülstrukturen der als Endprodukt erhaltenen bicyclischen $\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{10}$ -Isomere.

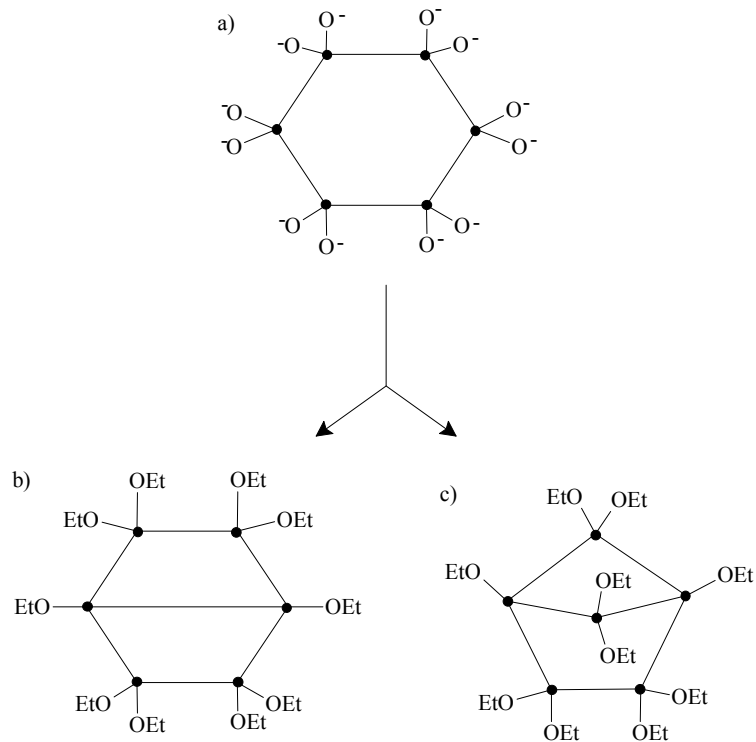


Abbildung 2-3: Gezielte Darstellung zweier $\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{10}$ -Isomere aus einem strukturell verwandten Precursor.

Wie in Abbildung 2-3 deutlich wird, findet parallel zur Ansäuerung des Silikat-Ions (a) und anschließenden Veresterung eine verbrückende Kondensation (b) bzw. eine Ringöffnung mit zwei nachfolgender Ringschluss-Kondensationen statt.

Im Gegensatz zu dieser Syntheseroute werden oligocyclische Siloxane bei der hydrolytischen Kondensation monomerer SiX_4 -Einheiten ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}$) nur in untergeordnetem Maßstab gebildet, so dass ihre destillative Isolierung nicht gelingt. Nach gaschromatographischer Trennung des Produktgemisches aus einer wässrigen Ethanolyse von SiCl_4 konnte aber das Molekül $\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{10}$ massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Auch hier wurden die zwei in Abbildung 2-3 dargestellten Isomere identifiziert^[32].

2.1.2 Silanole und Siloxanole

Unter Abspaltung von Ethanol kommt es während der Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ zunächst zur Bildung von Silanolen der allgemeinen Summenformel $\text{Si}(\text{OEt})_{4-x}(\text{OH})_x$ mit bis zu $x = 4$ Hydroxysubstituenten.

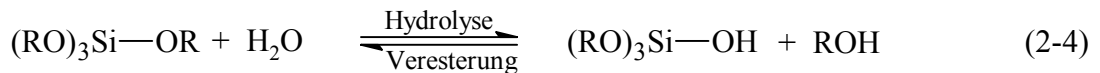
Ethoxysilanole sind aufgrund ihrer ausgeprägten Neigung zur intermolekularen Kondensation nicht isolierbar und können nur in verdünnten Lösungen metastabil erhalten werden. Die Kondensationsneigung nimmt mit steigendem sterischen Anspruch der Alkoxy substituenten ab, so dass z.B. $\text{Si}(\text{n-Pr})_3\text{OH}$ destillativ isoliert werden konnte. Es handelt sich um eine farblose, zersetzliche Flüssigkeit, die unter vermindertem Druck ($p = 2.7 \text{ mbar}$) bei $T = 87 \text{ °C}$ siedet und einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.4088$ aufweist^[42].

Durch vollständige Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ wird Monokieselsäure ($x = 4$) erhalten, die bei Raumtemperatur nur in einer Konzentration von $c < 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in wässriger Lösung beständig ist. Diese ausgeprägte Tendenz zur Eigenkondensation ist von der Konzentration der Lösung, aber auch stark von deren pH-Wert abhängig. Da die Reaktion sowohl durch Protonierung als auch durch Deprotonierung eines $\text{Si}(\text{OEt})_{4-x}(\text{OH})_x$ -Moleküls beschleunigt wird, sind die Lösungen der Silanole am isoelektrischen Punkt ($\text{pH} = 2$) am beständigsten^[38]. Auch die bei der Kondensation als Zwischenprodukte auftretenden Oligo- und Polykieselsäuren der allgemeinen Summenformel $\text{Si}_n\text{O}_{n+m}(\text{OEt})_{2n-2m-x}(\text{OH})_x$, $x = 1$ bis $(2n-2m)$, sind unbeständig und nicht isolierbar.

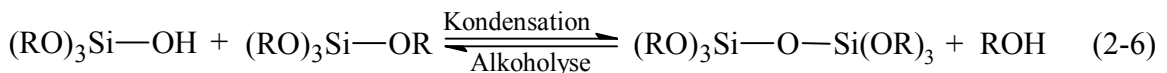
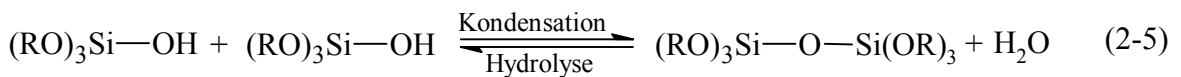
Die Existenz der Silanole als Zwischenprodukte bei der Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ kann mittels $^1\text{H-NMR}$ -^[43] und $^{29}\text{Si-NMR}$ -spektroskopischer Messungen der Reaktionsgemische nachgewiesen werden^[26,27,39]. Auch die als Kondensationsprodukte auftretenden Ethoxysiloxanole können auf diese Weise identifiziert werden (vgl. Abschnitt 2.3.1). Massenspektrometrische Methoden zeigen darüber hinaus, dass die hydroxylierten Intermediate bei der Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ in der Gasphase für kurze Zeit stabil sind^[44] (s. auch Abschnitt 2.3.2).

2.2 Mechanistische und kinetische Aspekte

Der hydrolytischen Kondensation von Tetraalkoxysilanen liegen drei elementare Reaktionen zugrunde. Im allgemeinen wird zunächst in einer Hydrolyse eine Alkoxygruppe durch einen Hydroxysubstituenten ersetzt:



Die anschließende Knüpfung einer Si-O-Si Bindung kann sowohl unter Wasser- (Gleichung 2-5) als auch unter Alkoholabspaltung (Gleichung 2-6) erfolgen^[45]:



Die Umsetzungen laufen grundsätzlich nicht nacheinander ab. Der Kondensationsprozess setzt bereits ein, bevor das Tetraalkoxysilan vollständig hydrolysiert ist^[12]. Darüber hinaus wird das Reaktionsgeschehen durch die gezeigten Rückreaktionen beeinflusst. Durch den Einsatz protischer Lösungsmittel L-H wie z.B. Alkohole oder Amine wird zusätzlich eine Spaltung der Si-O-Si Bindung hervorgerufen. Diese ist besonders ausgeprägt, weil die Lösungsmittelmoleküle zunächst durch Wasserstoffbrückenbindungen am Siloxan-Sauerstoff fixiert werden können (Abbildung 2-4^[5]).

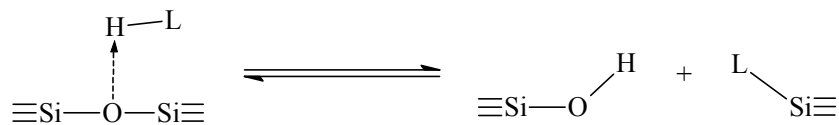


Abbildung 2-4: Aktivierung der Si-O-Si Bindungsspaltung durch Wasserstoffbrückenbindung.

Letztlich ist eine kinetische Kontrolle für die Bevorzugung einiger Reaktionen gegenüber den anderen verantwortlich. In Abhängigkeit von verschiedensten Reaktionsbedingungen sind deshalb Art und Grad der Vernetzung und damit die Eigenschaften des synthetisierten Polymers steuerbar^[13].

Unter neutralen Bedingungen läuft die hydrolytische Kondensation von Tetraalkoxysilanen nur mit einer äußerst geringen Geschwindigkeit ab. Die Umsetzungen können aber sowohl sauer als auch basisch katalysiert werden. Die Art der Katalyse hat einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur des gebildeten Polymers, wie in Abbildung 2-5 schematisch dargestellt ist.

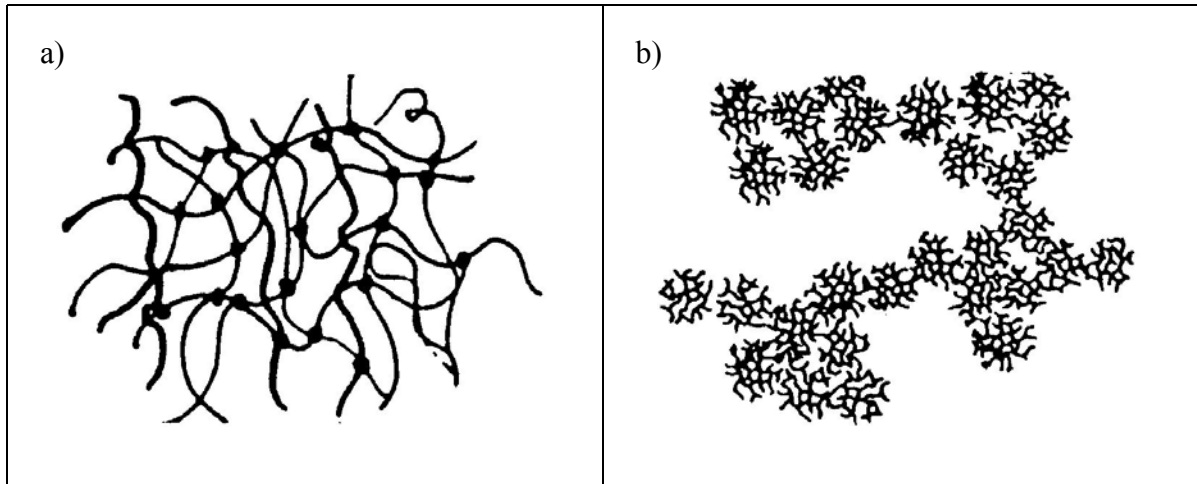


Abbildung 2-5: Unterschiede in der Polymerstruktur, die durch den Einfluss saurer (a) bzw. basischer (b) Katalyse hervorgerufen werden^[38].

Unter sauren Bedingungen werden vorwiegend lineare, wenig verzweigte Si-O Polymere erhalten (Abbildung 2-5a). Der Einsatz basischer Katalyse führt zu Si-O Netzwerken, die sich aus hochverzweigten Clustern zusammensetzen (Abbildung 2-5b).

Um die Unterschiede in den erhaltenen Endprodukten verstehen zu können, sollen die mechanistischen Einzelheiten der Hydrolyse/Kondensation im Folgenden beschrieben werden. Auf diese Weise soll ergründet werden, welche Rollen verschiedene Reaktionsparameter schon im Anfangsstadium der Synthese spielen können.

Nach ILER^[38] wird der Polymerisationsprozess in drei pH-Bereiche eingeteilt:

- pH < 2: Hydrolyse / Kondensation: Aktivierung durch Protonierung
- pH > 7: Hydrolyse / Kondensation: Aktivierung durch Deprotonierung
- 2 < pH < 7: Hydrolyse: Aktivierung durch Protonierung / Kondensation: Aktivierung durch Deprotonierung

Die Unterschiede zwischen Hydrolyse- und Kondensationsmechanismus im letztgenannten Bereich lassen sich auf den isoelektrischen Punkt von Silanolen (pH = 2) zurückführen (vgl. Abschnitt 2.1.2).

2.2.1 Basische Katalyse

Im Folgenden sollen die Mechanismen der Hydrolyse und Kondensation, die nach einer Aktivierung unter Deprotonierung verlaufen, detailliert vorgestellt werden. Aufgrund der sauren Reaktion von Si-OH Gruppen bezieht sich der Kondensationsmechanismus auf den pH-Bereich > 2 .

2.2.1.1 Mechanismus der basisch katalysierten Hydrolyse

Die Geschwindigkeitskonstante k_H für die Hydrolysereaktion ist zu der Hydroxidkonzentration $c(\text{OH}^-)$ direkt proportional^[46]. Die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zeigt Abbildung 2-6.

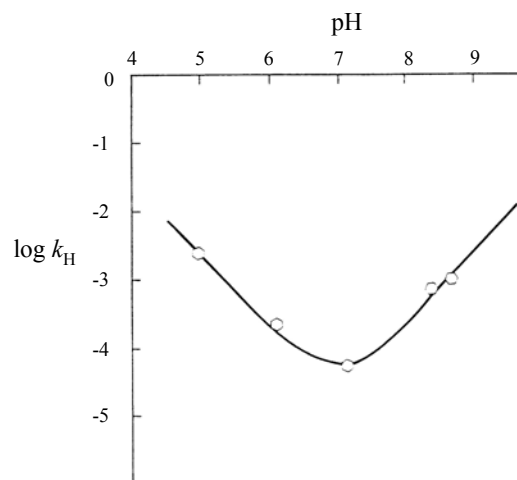


Abbildung 2-6: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_H vom pH-Wert in wässriger Lösung^[25].

In Übereinstimmung mit Abbildung 2-6 stellte AELION^[46] eine Kinetik erster Ordnung in Bezug auf die Konzentration der Hydroxidionen fest, weist aber darauf hin, dass bei gleich großem Katalysatorgehalt die Hydrolyse im basischen Medium langsamer verläuft als unter saurer Katalyse ($k_{H,B} < k_{H,S}$).

Wie in Abbildung 2-6 deutlich wird, ist ein katalytischer Effekt erst ab $\text{pH} > 7$ zu beobachten, was einen Mechanismus nahelegt, in dem Hydroxidionen direkt in den Angriff des Silans involviert sind. Es wird ein $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$ Mechanismus beschrieben^[5], der mit der entsprechenden nucleophilen Substitution an Kohlenstoffatomen vergleichbar ist. Ein entscheidender Unterschied dazu ist allerdings, dass während der Reaktion nicht nur Übergangszustände, sondern auch ein Intermediat mit fünfbindigem Siliciumatom gebildet wird. (vgl. Abbildung 2-7).

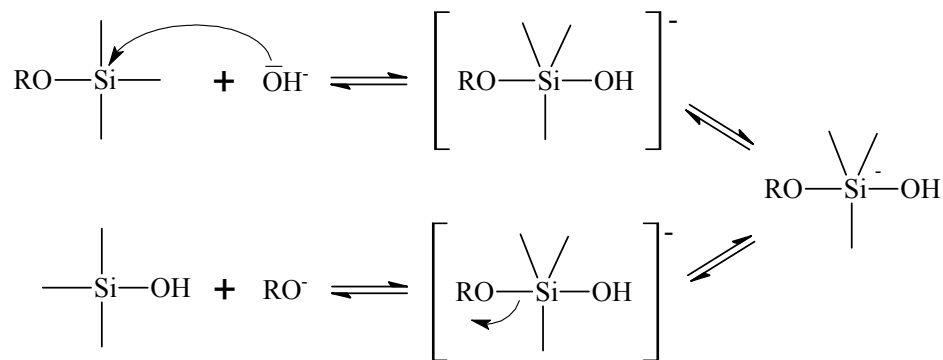


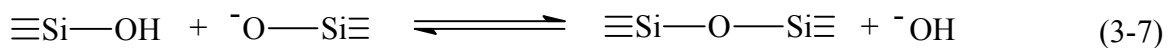
Abbildung 2-7: Basekatalysierte Hydrolyse nach $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$ – Mechanismus.

Die Stabilisierung des fünffach koordinierten Si-Atoms, das gleichzeitig das angreifende Nucleophil und die Fluchtgruppe bindet, wird durch Oktettaufweitung unter Einbeziehung der d-Orbitale am Siliciumatom erreicht.

Im ersten Schritt der Hydrolyse wird das Nucleophil durch die basischen Sauerstoffatome der Alkoxysubstituenten abgestoßen. Aufgrund der geringeren Elektronendichte am Sauerstoffatom in Hydroxysubstituenten kann das Siliciumzentrum in ein- oder mehrfach hydrolysierten Silanen leichter angegriffen werden. Zusätzlich ist der Verzweigungsgrad der Siliciumkomponente zu berücksichtigen: KEEFER^[47] kommt zu der Erkenntnis, dass Silane unter vergleichbaren Bedingungen schneller hydrolysiert werden als die entsprechenden Siloxane.

2.2.1.2 Mechanismus der basisch katalysierten Kondensation

Die Kondensation kann sowohl unter Wasser- (Gleichung 2-5) als auch unter Alkoholabspaltung (Gleichung 2-6) verlaufen. Beide setzen die Aktivierung einer Silanol-Gruppe durch Deprotonierung voraus, die aufgrund ihres sauren Charakters ab $\text{pH} > 2$ erfolgt (vgl. Abschnitt 2.2.2). Durch nucleophilen Angriff des Silanols wird die Reaktion eingeleitet (Gleichung 2-7).



Einem $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$ Mechanismus folgend wird äquivalent zu dem in Abbildung 2-7 für die Hydrolyse gezeigten Schema ein Molekül mit einem fünfbindigen Siliciumatom gebildet. Darüber hinaus wird auch die Möglichkeit eines sechsfach koordinierten Übergangszustands gemäß Abbildung 2-8 diskutiert^[21].

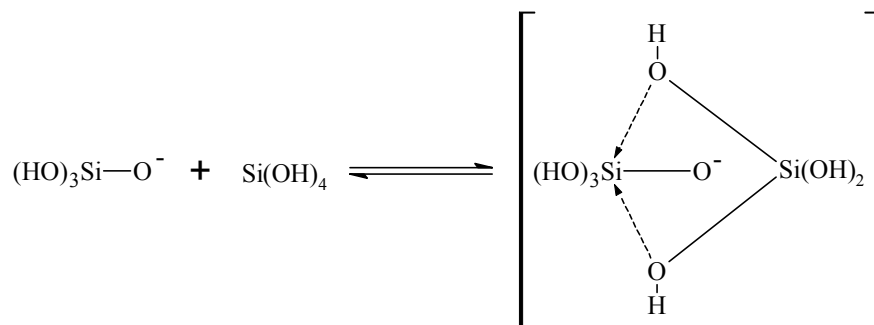


Abbildung 2-8: Übergangszustand bei der Kondensation zu Siloxanbrücken^[21].

Der entscheidende Schritt – die Deprotonierung einer Silanolgruppe – ist abhängig von der Art der restlichen Substituenten am Si-Zentrum. Die Elektronendichte am Siliciumatom fällt in der Reihe



Dementsprechend erfolgt die Deprotonierung an siloxansubstituierten Silanolgruppen schneller als an rein alkoxy-substituierten. Als Folge unterliegen Siloxanole einem höheren Deprotonierungsgrad als Silanole.

Der Wachstumsmechanismus im basischen Medium ist deshalb von der Addition monomerer Einheiten an bereits gebildete Oligo- und Polymere geprägt und die Kondensationgeschwindigkeit nimmt mit dem Grad der Oligomerisierung zu. Folglich findet man tendenziell am Ende einer basisch katalysierten Kondensation ausschließlich monomere $\text{Si}(\text{OR})_4$ -Moleküle und polymere Si-O-Si Netzwerke^[25].

Zusammenfassend ist eine gegenläufige Tendenz der Reaktionsgeschwindigkeiten für Hydrolyse und Kondensation zu beobachten: Während die Geschwindigkeitskonstante k_C im Verlauf der Kondensation zunimmt, nimmt k_H mit fortschreitender Oligomerisierung der Siliciumkomponenten ab^[24].

2.2.2 Saure Katalyse

Um die hydrolytische Kondensation von Tetraalkoxysilanen unter sauren Bedingungen durchzuführen werden in der Regel Mineralsäuren verwendet. Diese gewährleisten, dass sowohl die Hydrolyse als auch die Kondensation nach einem säurekatalysierten Mechanismus verlaufen ($\text{pH} < 2$). Verwendet man dagegen eine schwache Säure in einem pH-Bereich $2 < \text{pH} < 7$, folgt die Hydrolyse einem sauren, die Kondensation einem basischen Mechanismus (vgl. Abschnitt 2.2.1). Wie in systematischen Untersuchungen gezeigt wurde, üben sowohl die Art der Säure als auch die des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Reaktion aus^[28]. Beides beeinflusst über den Dissoziationsgrad die tatsächliche Konzentration von H^+ -Ionen in der Lösung. Diese und andere Beobachtungen können also durch Kenntnis der mechanistischen Zusammenhänge im sauren Medium verstanden werden.

2.2.2.1 Mechanismus der sauer katalysierten Hydrolyse

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1.1 erwähnt ist die Geschwindigkeitskonstante $k_{H,S}$ für die saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen proportional zur Konzentration von H^+ -Ionen, $c(H^+)$. Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit für $pH < 7$ (vgl. Abbildung 2-6) deutet darauf hin, dass H^+ -Ionen maßgeblich am Reaktionsmechanismus beteiligt sind. Die Existenz eines S_N1 -Mechanismus, in dem analog zur Kohlenstoffchemie ein dreifach koordiniertes Silicium-Kation als Intermediat gebildet wird, kann nach Untersuchungen von SWAIN et al.^[48] ausgeschlossen werden. Vielmehr wird in einem ersten, schnellen Schritt die Elektronendichte am Silicium durch Protonierung einer Alkoxygruppe herabgesetzt. Der anschließende nucleophile Angriff eines Wassermoleküls führt – einem S_N2 -Si Mechanismus folgend – zur Bildung eines Übergangszustands mit fünffach koordiniertem Silicium (s. Abbildung 2-9)^[5].

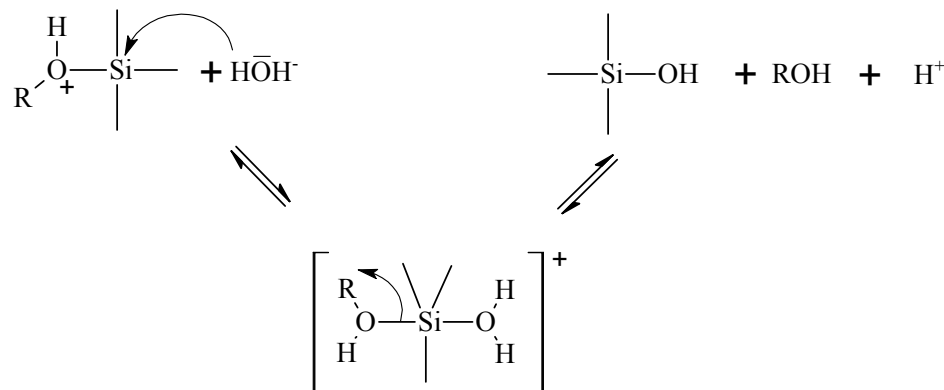


Abbildung 2-9: Säurekatalysierte Hydrolyse nach S_N2 -Si Mechanismus.

Im Gegensatz zur basischen Katalyse nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit mit zunehmendem Grad der Si-O Vernetzung ab. So ist z.B. beim Trisiloxan $Si_3O_2(OEt)_8$ der hydrolytische Angriff an den terminalen Gruppen gegenüber der internen bevorzugt^[23]. Die Ursache ist einerseits die durch den formalen Ersatz eines Alkoxy substituenten durch eine Siloxygruppe verminderte Elektronendichte am internen Siliciumatom. Andererseits ist auch die sterische Hinderung ein entscheidender Faktor, der die Kinetik der Hydrolyse beeinflusst. Dies zeigt sich auch anhand der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{H,S}$ von der Art der Alkoxy substituenten RO. Die Hydrolyserate nimmt in folgender Reihenfolge ab^[28]:

$$k_{H,S}(R = Me) > k_{H,S}(R = Et) > k_{H,S}(R = Pr)$$

2.3 Analytik der Intermediate

Die hydrolytische Kondensation von Tetraethoxysilan führt insbesondere aufgrund der parallel ablaufenden Reaktionen zu einer außerordentlichen Vielzahl verschiedener Intermediate (vgl. Abschnitt 2.1). Aufgrund der geringen thermischen Stabilität dieser Verbindungen, sowie ihrer physikalischen Ähnlichkeit und der zum Teil extremen Kondensationsneigung gelingt die Isolierung der Einzelkomponenten nur in Ausnahmefällen. Zur Aufklärung der Reaktionsabläufe ist aber die Beobachtung einzelner Intermediate von entscheidender Bedeutung. In diesem Kapitel sollen deshalb effektive Methoden beschrieben werden, welche die direkte Analyse der Reaktionsgemische ohne aufwendige Probenvorbereitung erlauben.

2.3.1 Kernresonanzspektroskopie

Besonders die Kernresonanz- (NMR-) Spektroskopie wurde zur Aufklärung der strukturellen Zusammensetzung der Siloxangemische angewandt, weil sie die Möglichkeit bietet, ohne vorherige Aufarbeitung das Reaktionsgeschehen "in situ" zu beobachten.

Um indirekt Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf zu ziehen, kann z.B. der Wasser- bzw. Ethanol-Anteil am Reaktionsgemisch mittels ^{13}C - und ^{17}O -NMR-Spektroskopie verfolgt werden^[49, 50].

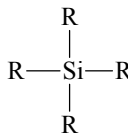
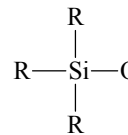
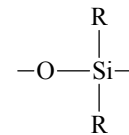
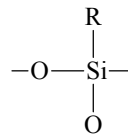
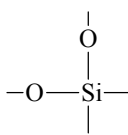
Zur Betrachtung der Siloxane im Reaktionsgemisch bieten sich die ^1H - und vor allem die ^{29}Si -NMR Spektroskopie an. Um den Hydrolysegrad eines Kieselsäureesters zu bestimmen wird z.B. die Gesamtintensität der ^1H -NMR Resonanzen von Methylengruppen, die über ein Sauerstoffatom an Silicium gebunden sind ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$) zu der des Ethanol-Methylen-Peaks (HOCH_2CH_3) ins Verhältnis gesetzt^[51].

Als besonders vielseitiges Instrument in der Siloxananalytik hat sich die ^{29}Si -NMR Spektroskopie erwiesen. Die beobachteten chemischen Verschiebungen weisen eine große Empfindlichkeit bezüglich struktureller Feinheiten der Moleküle auf. Am Beispiel des in dieser Arbeit behandelten Systems der Ethoxysiloxane und -siloxanole sollen im Folgenden die Möglichkeiten und Grenzen der ^{29}Si -NMR Spektroskopie verdeutlicht werden.

2.3.1.1 ^{29}Si -NMR Spektroskopie an Kieselsäureestern

Trotz der identischen unmittelbaren Umgebung der Siliciumatome in oligomeren Kieselsäureestern durch vier Sauerstoff-Atome als nächste Nachbarn konnten Grundregeln zur Identifizierung der Verbindungen mittels ^{29}Si -NMR Spektroskopie aufgestellt werden. Die Isolierung einzelner Alkoxysiloxane ermöglichte zunächst die Zuordnung spezifischer chemischer Verschiebungen zu den in Tabelle 2-4 gezeigten Baugruppen.

Tabelle 2-4: Bereiche chemischer Verschiebungen δ (in ppm relativ zu Tetramethylsilan, TMS) im ^{29}Si -NMR Spektrum für unterschiedliche Baugruppen^[20].

Baugruppe					
Name	Nesogruppe	Endgruppe	Mittelgruppe	3-fache Verzweigung	4-fache Verzweigung
Symbol	N	M	D	T	Q
δ (R = MeO)	-78.54	-85 bis -87	-93 bis -94	-102 bis -103	-111 bis -112
δ (R = EtO)	-82.04	-88 bis -90	-96 bis -97	-103 bis -105	-112 bis -113

Innerhalb der in Tabelle 2-4 gezeigten Bereiche variiert die chemische Verschiebung aufgrund von mittelbaren Nachbarschaftseffekten, die in den Feinstrukturen der Spektren erkennbar sind (für Details s. Abschnitt 2.3.1.2). Darüber hinaus hat die in cyclischen Siloxanen auftretende Ringspannung entscheidenden Einfluss auf die Lage der ^{29}Si kernmagnetischen Resonanzen. So findet man z.B. für die Mittelgruppe D in dem cyclischen $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OEt})_6$ eine chemische Verschiebung $\delta = -88.0 \text{ ppm}^{[52]}$. Diese ist im Vergleich zu den Resonanzen analoger Gruppen in offenkettigen Verbindungen so weit zu tiefem Feld verschoben, dass sie in den Bereich der Endgruppen M fällt (vgl. Tabelle 2-4).

2.3.1.2 ^{29}Si -NMR Untersuchungen der hydrolytischen Kondensation von $\text{Si}(\text{OEt})_4$

Detaillierte Analysen der Vorstufen im Sol-Gel-Prozess basieren häufig auf ^{29}Si -NMR Spektroskopie. Da der Hydrolyseschritt nicht getrennt von der Kondensation beobachtet werden kann (vgl. Kap. 2.2) muss ein komplexes System unterscheidbarer chemischer Umgebungen jedes Siliciumatoms berücksichtigt werden. Abbildung 2-10 verdeutlicht die Vielzahl theoretisch möglicher Umgebungen jedes Siliciumatoms in Form einer Matrix^[51,53]. Dabei repräsentiert jedes Tripletts der Form (abc) die jeweilige Anzahl der funktionellen Gruppen $-\text{OR}$ (a), $-\text{OH}$ (b) und $-\text{OSi}$ (c) in nächster Nachbarschaft zu dem betrachteten Siliciumatom.

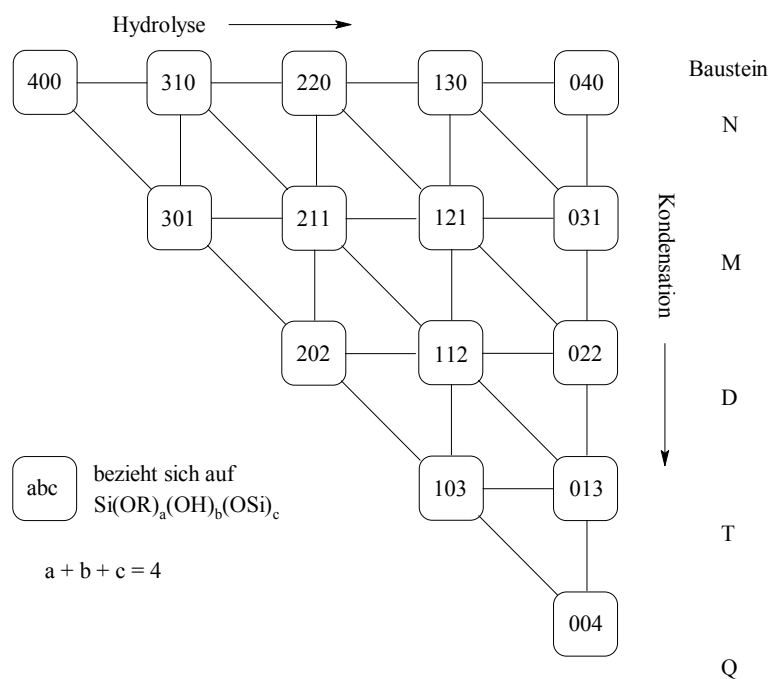


Abbildung 2-10: Theoretisch mögliche chemische Umgebungen eines Siliciumatoms in Matrixform.

Jede Reihe repräsentiert eine der in Tabelle 2-4 vorgestellten Baugruppen, deren Symbole in der letzten Spalte zugeordnet wurden. Der Grad der Kondensation steigt dabei von oben nach unten an. Jede Spalte stellt einen bestimmten Hydrolysegrad dar, der von links nach rechts zunimmt.

Mit Hilfe der an isolierten Ethoxysiloxanen gewonnenen Erkenntnisse (s. Abschnitt 2.3.1.1) können die Signale eines Reaktionsgemisches den Reihen 1-5 in Abbildung 2-10 zugewiesen werden. Zur Identifizierung einzelner Komponenten sind weitere Verfeinerungen, besonders im Hinblick auf Nachbarschaftseffekte, nötig. Ausgehend von den bekannten chemischen Verschiebungen für einige Perethoxysiloxane konnten folgende Inkrementregeln aufgestellt werden:

- Die Hydrolyse eines Ethoxysilans führt zum Ersatz eines Ethoxysubstituenten durch eine Hydroxygruppe am Silicium. Diese Substitution bewirkt für das Signal des betrachteten Siliciumatoms eine Tieffeldverschiebung um ca. +2.5 ppm pro Substitution.
- Der Austausch eines Ethoxysubstituenten gegen eine Siloxygruppe durch Kondensation verursacht eine Hochfeldverschiebung des betreffenden Signals um ca. -7 ppm (vgl. Tabelle 2-4).

Über diese direkten Nachbarschaftseinflüsse hinaus kann in hochaufgelösten Spektren sogar ein Effekt der viertnächsten Nachbarn beobachtet werden.

- Die Hydrolyse einer Ethoxygruppe am benachbarten Siliciumatom verursacht eine Tieffeldverschiebung um ca. + 0.1 ppm.
- Eine Kondensation am benachbarten Si-Atom führt zu einer Hochfeldverschiebung des Signals um ca. -0.1 ppm.

2.3.2 Massenspektrometrie nach gaschromatographischer Trennung

Die Mehrzahl der in der Literatur zitierten Untersuchungen zum Reaktionsablauf der Hydrolyse von Tetraethoxysilan basiert auf ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. Wie in Abschnitt 2.3.1 ausgeführt, können zur Zusammensetzung der Reaktionsgemische nur begrenzt Aussagen getroffen werden. Insbesondere bei komplexen Gemischen höhermolekularer Ethoxysiloxane ist vor der Analyse eine Auftrennung der Reaktionsgemische erforderlich, um Einzelkomponenten identifizieren zu können. Die Reindarstellung einzelner Spezies durch Destillation ist auf Siloxane mit bis zu vier Siliciumatomen beschränkt. Hydroxysubstituierte Intermediate konnten bis heute nicht in reiner Form erhalten werden (vgl. Abschnitt 2.1). Außerdem handelt es sich um einen langwierigen Trennvorgang, der zu einer massiven Veränderung der Reaktionsbedingungen führt, bevor eine Isolierung der Komponenten erreicht werden kann.

Als leistungsfähiges Trennverfahren ist dagegen die Gaschromatographie für die Untersuchung der intermediär auftretenden Verbindungen in Abhängigkeit von der Zeit und verschiedenen Reaktionsbedingungen optimal geeignet. Der Hydrolyse- und Kondensationsprozess wird zum Zeitpunkt der Probenmessung weitestgehend zum Stillstand gebracht, da die Reaktionspartner im Injektorbereich des Gaschromatographen spontan verdampfen und innerhalb kurzer Zeit durch Adsorption auf dem Säulenmaterial voneinander getrennt werden. So wurde bereits 1980 der Einfluss der Wassermenge auf die Produktverteilung anhand der Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ und $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$ im Produktgemisch verfolgt^[30]. Die Identifizierung der eluierten Spezies findet bei der Verwendung üblicher Detektoren wie FID (Flammen-Ionisations-Detektor) und WLD (Wärme-Leitfähigkeits-Detektor) ausschließlich über deren Retentionszeiten statt. Diese werden üblicherweise durch Vergleichsmessungen von Proben bekannter Zusammensetzung ermittelt. Die Anwendbarkeit dieser Detektoren ist deshalb auf die Untersuchung isolierbarer Siloxane beschränkt.

In Kombination mit einer massenspektrometrischen Detektion liefert die Gaschromatographie zu jeder eluierten Substanz Informationen, mit deren Hilfe auch nicht isolierbare Siloxane und Siloxanole nachgewiesen werden können. OZERENKO et al. identifizierten auf diese Weise die Bestandteile einer kommerziell erhältlichen Mischung verschiedener Ethoxysiloxane, die durch wässrige Ethanolyse von SiCl_4 dargestellt wird^[32].

Als Grundlage für systematische Untersuchungen der Zwischenprodukte, die bei der Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ auftreten, soll hier deren gaschromatographische Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung beschrieben werden. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens verschiedener Siloxane unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation und der Chemischen Ionisation gelegt.

2.3.2.1 EI-Massenspektren

Die routinemäßige Detektion der chromatographisch aufgetrennten Ethoxysiloxane erfolgt mittels EI-Massenspektrometrie, welche die Identifizierung der einzelnen Bestandteile gemessener Proben entscheidend erleichtert. Siloxane und Siloxanole mit bis zu fünf Siliciumatomen konnten mit Hilfe der in Kapitel 6 tabellarisch zusammengestellten EI-Massenspektren eindeutig identifiziert werden.

Die primär durch Elektronenstoßionisation gebildeten Muttermolekül-Kationen (M^+) unterliegen einer starken Fragmentierung, die in erster Linie die Alkoxy substituenten betrifft. Dies wird durch Betrachtung der Bindungsenergien verständlich: Sie sind mit $D^\circ(\text{C-C}) = 357 \text{ kJ/Bindung}$, $D^\circ(\text{C-O}) = 358 \text{ kJ/Bindung}$, $D^\circ(\text{Si-O}) = 368 \text{ kJ/Bindung}$ (in $\text{Si}(\text{OEt})_4$)^[54] erheblich niedriger als die in kondensierten Si-O-Gerüsten ($D^\circ(\text{Si-O}) = 465 \text{ kJ/Bindung}$, in α -Quarz)^[55]. Obwohl die untersuchten Verbindungen durch Chromatographie in reiner Form erhalten werden können, ist ihre Identifizierung nur durch genaue Kenntnis des Fragmentierungsverhaltens der einzelnen Vertreter dieser Substanzklasse möglich.

Die Intensität des M^+ -Peaks nimmt mit zunehmender Molekülgröße so stark ab, dass er nur in den Spektren der Verbindungen mit niedrigen Molmassen erkennbar ist ($\text{Si}(\text{OEt})_{4-x}(\text{OH})_x$, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_{6-x}(\text{OH})_x$ und $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OEt})_{6-x}(\text{OH})_x$, $x = 0..2$). Eine weitaus größere Stabilität zeigen Fragmente, die sich formal aus dem sukzessiven Abbau des ersten Ethoxysubstituenten aus dem M^+ -Ion ableiten (s. Abbildung 2-11).

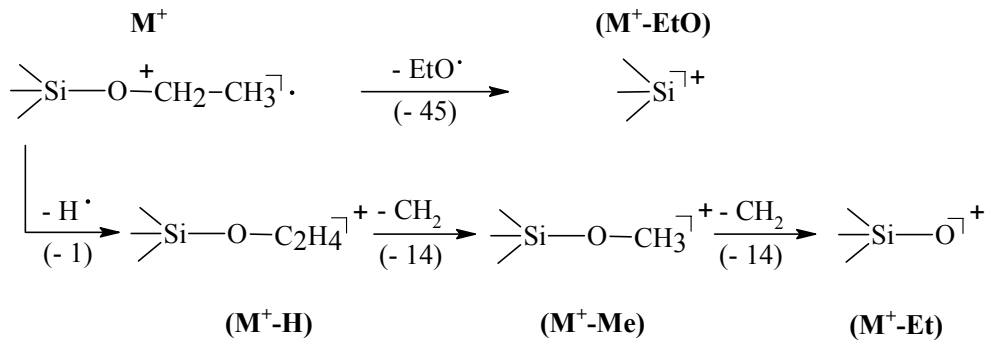


Abbildung 2-11: Typische, sukzessive Fragmentierung eines Ethoxysubstituenten.

Die $(M^+ - \text{EtO})$ -Fragmente können als charakteristische Signale zur Identifizierung der Verbindungen mit niederen Molmassen (bis zu $M = 625 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{Si}_5\text{O}_5(\text{OEt})_{10}$) herangezogen werden. Zur Überprüfung, inwieweit die bei diesem Abbau gebildeten Fragmente zur Identifizierung der Perethoxysiloxane herangezogen werden können, wird die Summe der Intensitäten ΣI_{EI} dieser Ionen für alle nachgewiesenen Siloxane wie folgt festgelegt:

$$\Sigma I_{\text{EI, abs}} = I(M^+) + I(M^+ - \text{H}) + I(M^+ - \text{Me}) + I(M^+ - \text{Et}) + I(M^+ - \text{EtO}) \quad (2-9)$$

Die so erhaltenen Werte werden zur Gesamtintensität aller Peaks im Massenspektrum ($m/z > 100$) ins Verhältnis gesetzt und als ΣI_{EI} gegen die Anzahl der Siliciumatome in Abbildung 2-12 graphisch dargestellt.

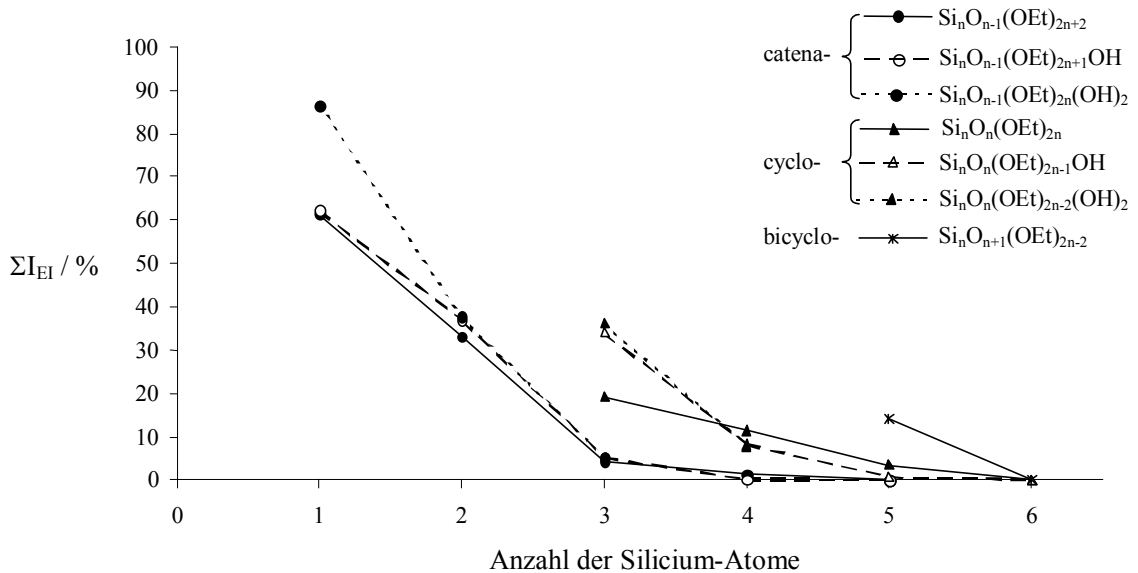


Abbildung 2-12: Abhängigkeit der Intensität charakteristischer Signale im EI-Massenspektrum ΣI_{EI} von der Anzahl der Siliciumatome in Verbindungen verschiedener homologer Reihen.

Das jeweils kleinste Molekül einer homologen Reihe zeigt eine ausgesprochen hohe Intensität dieser Fragmentionen. Mit steigender Anzahl der Siliciumatome nimmt ΣI_{EI} in allen Reihen mehr und mehr ab, bis sie bis auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze abfällt.

Bei Betrachtung der hier vorgestellten Massenspektren von Kieselsäureethylestern fällt die extrem starke Neigung der Fragmentionen auf, sich durch Ringschlussreaktionen zu stabilisieren. Abbildung 2-13 zeigt als Beispiel das Massenspektrum des offenkettigen $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$.

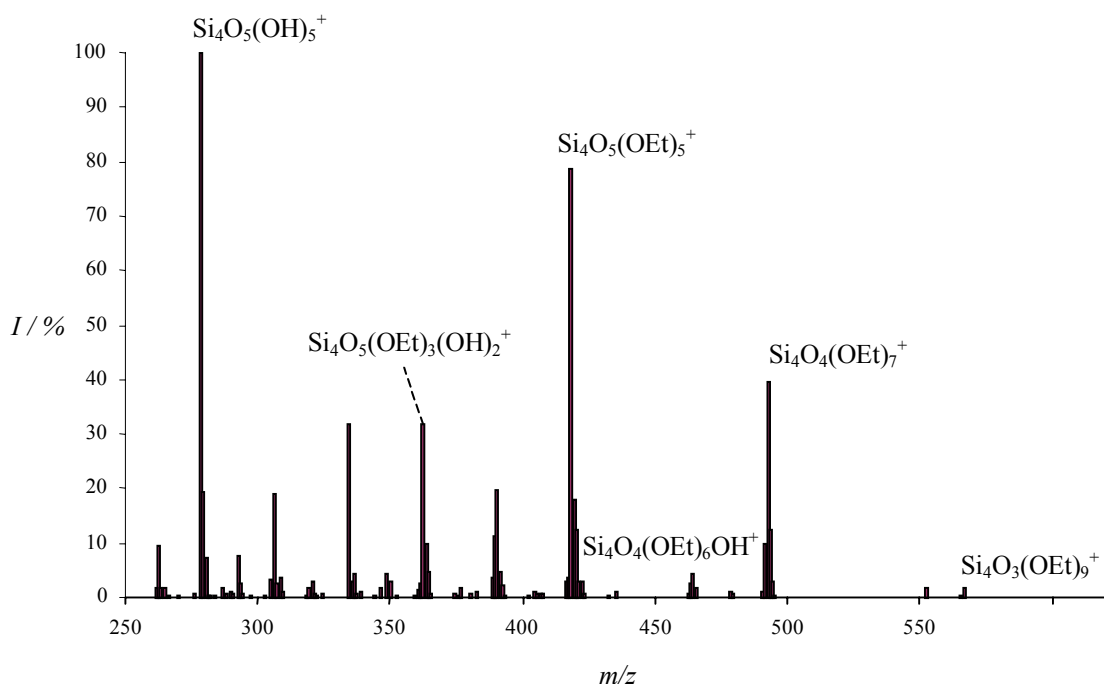


Abbildung 2-13: EI-Massenspektrum von $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$.

In dem gezeigten Beispiel ist die Tendenz zur Ringschlussreaktion sogar so ausgeprägt, dass lediglich zwei intensitätsschwache Signale Fragmenten mit offenkettiger Si-O Struktur zugeschrieben werden können. Das durch eine erste intramolekulare Kondensation gebildete monocyclische Si_4O_4 -Gerüst unterliegt bei der Fragmentierung einem weiteren Ringschluss (s. Abbildung 2-14). Deshalb scheint sich die überwiegende Zahl der Signale im Massenspektrum des $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$ von dem Bicyclus $\text{Si}_4\text{O}_5(\text{OEt})_6$ abzuleiten. Als Folge dieser hohen Tendenz zur Cyclisierung ist das Massenspektrum des offenkettigen $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$ nur durch das Auftreten des charakteristischen (M^+ -EtO)-Peaks von dem Spektrum des cyclischen $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_8$ unterscheidbar, was die Bedeutung dieses Fragments für die Identifizierung der Substanzen unterstreicht.

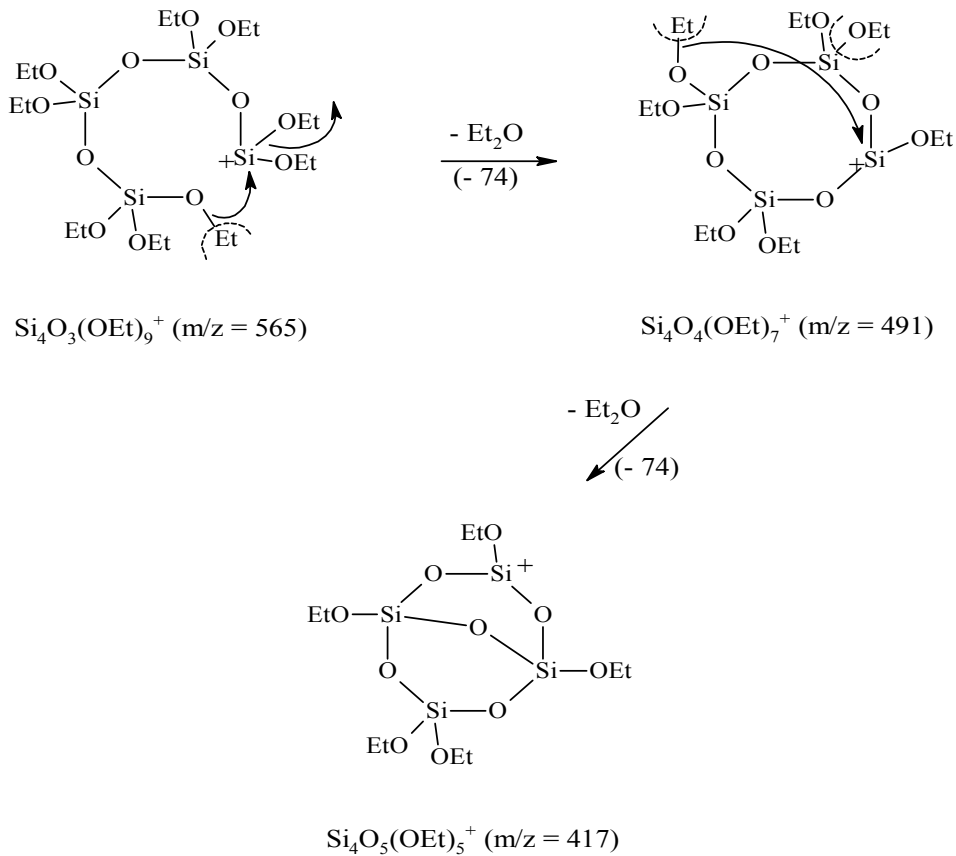
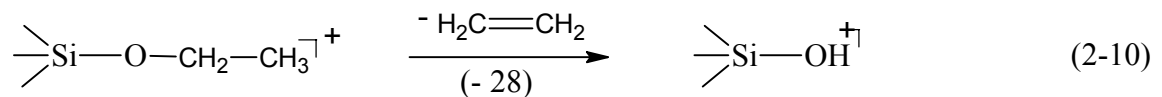


Abbildung 2-14: Ringschlussreaktionen, die dem Massenspektrum von $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$ zugrunde liegen.

Durch ihre Neigung, möglichst hoch kondensierte Si-O Gerüste zu bilden, kommt die gegenüber alkylsubstituierten Verbindungen höhere Funktionalität der Ethoxysiloxane zum Tragen. So wurden z.B. in EI-Massenspektren ringförmiger Methylsiloxane keine oligocyclischen Fragmentationen gefunden^[56].

Alle Ethoxysiloxane weisen eine derartige Cyclisierungstendenz auf, sofern die Fragmentationen genügend Silicium-Atome enthalten, um mindestens ein Si_3O_3 -Gerüst zu bilden. Mit deutlich geringerer Intensität wurde auch die Kondensation zu Fragmenten, die einem Si_2O_2 -Ring zugeschrieben werden können, beobachtet.

Die Mehrzahl der beobachteten Signale konnte – unabhängig vom Grad der Cyclisierung – Siloxanfragmenten der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{O}_{n+m}\text{X}_{2n-2m-1}$ ($\text{X} = \text{OEt}$, OMe , OH oder H) zugeordnet werden. In der Regel sind diese Fragmente durch verschiedene Gruppen X in veränderlichen Anteilen substituiert. Alle Fragmentierungsmuster werden vom sukzessiven Austausch der Ethoxysubstituenten gegen OH dominiert. Als Ursache ist die Abspaltung eines Moleküls Ethen gemäß Gleichung 2-10 anzusehen:



Die Reaktion setzt sich bis zum letzten Ethoxysubstituenten fort, so dass schließlich ein Kieselsäurefragment – meist in ausgesprochen hoher Intensität – auftritt (vgl. Abbildung 2-13: $\text{Si}_4\text{O}_5(\text{OH})_5^+$).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den Oligokieselsäureethylestern auch mono- und dihydroxysubstituierte Spezies aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Ihr Fragmentierungsverhalten ist analog zu dem der entsprechenden Perethoxyverbindungen, so dass in ihren Massenspektren dieselben Signale auftreten. Als Beispiel zeigt Abbildung 2-15 das Spektrum des $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_6(\text{OH})_2$ im Vergleich zu dem des $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_8$.

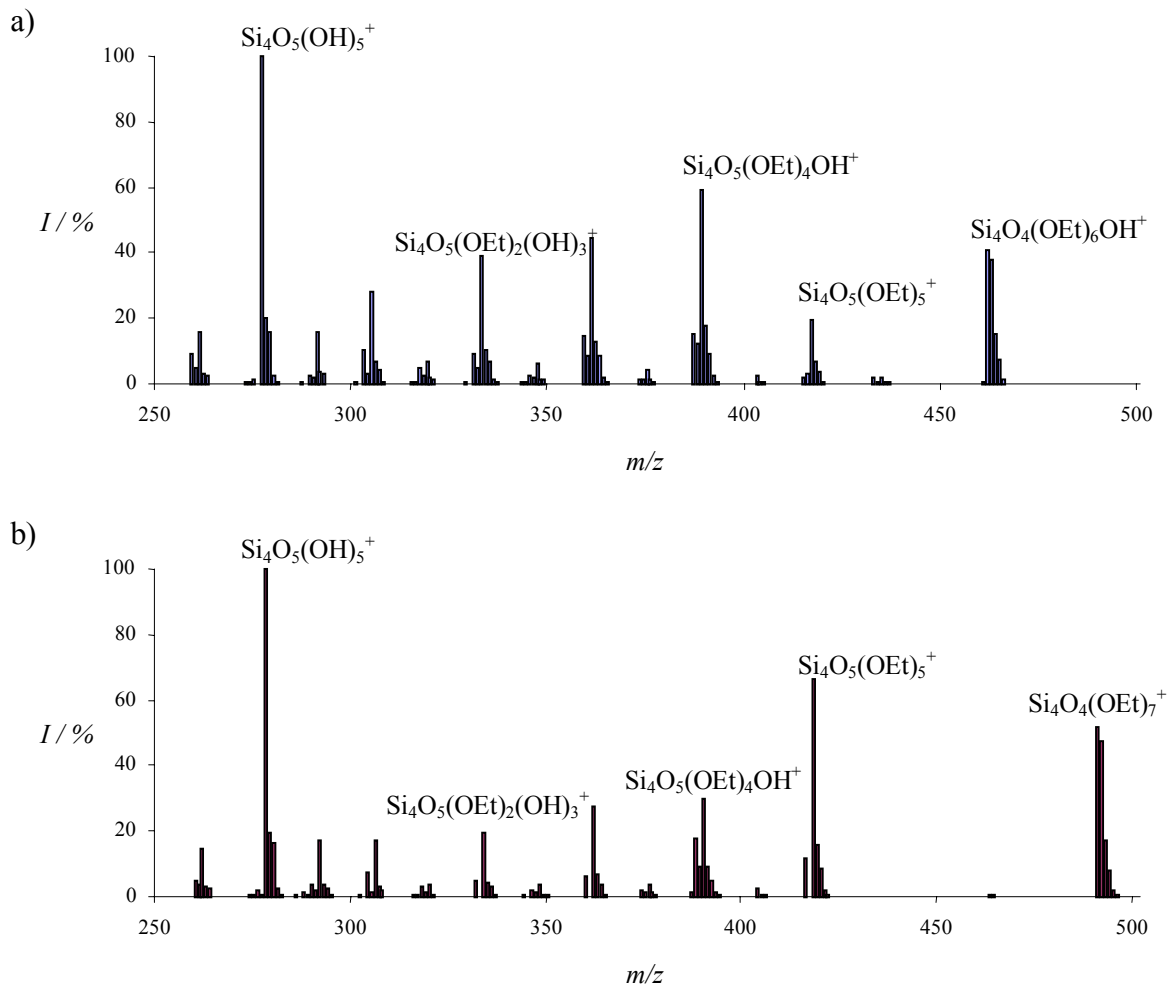


Abbildung 2-15: EI-Massenspektren von $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_7\text{OH}$ (a) und $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_8$ (b).

In dem gezeigten Beispiel sind die Spektren außer durch den (M^+ -EtO)-Peak lediglich durch die Intensität des Ions $\text{Si}_4\text{O}_5(\text{OEt})_5^+$ unterscheidbar.

Abbildung 2-16 verdeutlicht, wie dieses Ion aus den (M^+ -EtO)-Fragmenten der zwei verschiedenen Siloxane gebildet werden kann.

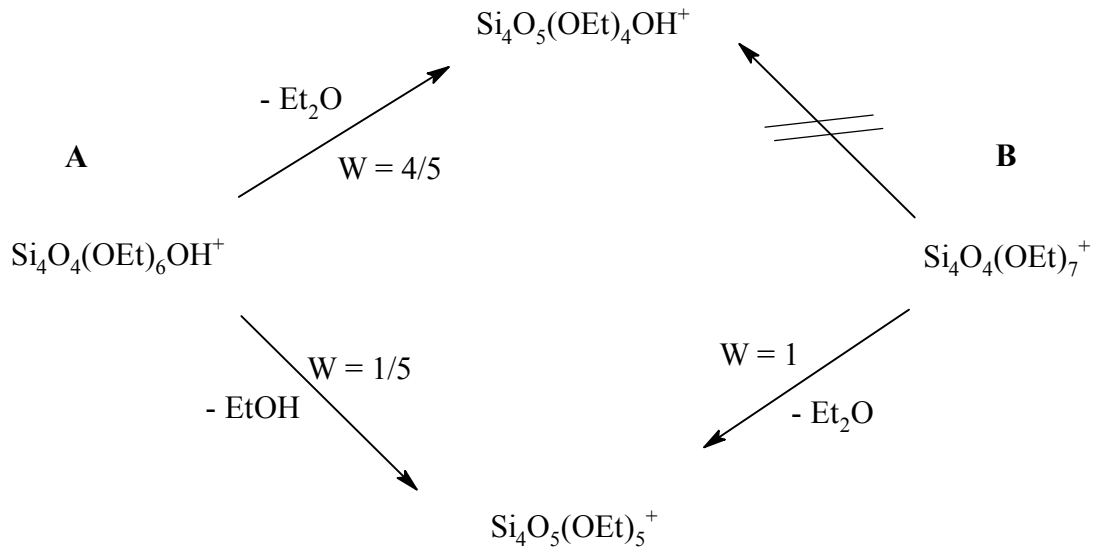


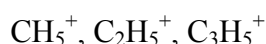
Abbildung 2-16: Wahrscheinlichkeit W zur Bildung des Fragmentions $Si_4O_5(OEt)_5^+$ aus $Si_4O_4(OEt)_6OH^+$ (A) bzw. aus $Si_4O_4(OEt)_7^+$ (B).

Die intramolekulare Kondensation der hydroxysubstituierten Spezies (Fragment A) erfolgt unter $EtOH$ -Abspaltung, die des perethoxysubstituierten Siloxanfragments (B) verläuft unter Et_2O -Abstraktion. Im Gegensatz zu B unterliegt A einer konkurrierenden Ringschlussreaktion, die zur Bildung von $Si_4O_5(OEt)_4OH^+$ führt. Unter statistischen Gesichtspunkten läuft letztere aufgrund der Überzahl an Ethoxysubstituenten mit einer vierfach höheren Wahrscheinlichkeit W ab. Das Fragmention $Si_4O_5(OEt)_5^+$ tritt im Massenspektrum des $Si_4O_4(OEt)_7OH$ deshalb mit deutlich geringerer Intensität ($I_{EI} = 22\%$) auf als in dem Spektrum des Perethoxysilans ($I_{EI} = 67\%$).

2.3.2.2 CI-Massenspektren

Über die Siloxane und Siloxanole mit bis zu fünf Silicium-Atomen hinaus wurden noch sechs weitere Zwischenprodukte der $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Hydrolyse detektiert. Deren Identität konnte zum Teil nicht eindeutig mittels EI-Massenspektrometrie geklärt werden, weil die Intensität des zur Identifizierung herangezogenen (M^+ -EtO)-Fragmentions unter die Nachweisgrenze gesunken war. Nicht selten war deshalb das größte nachweisbare Fragmentation bereits das Produkt der ersten Ringschlussreaktion, wodurch das Massenspektrum Siloxanen verschiedener homologer Reihen mit gleicher Anzahl von Silicium-Atomen zugeordnet werden könnte (vgl. Abschnitt 2.1.1).

Zur Identifizierung der höhermolekularen Siloxane wurden deshalb Massenspektren unter Anwendung der Chemischen Ionisation aufgenommen. Als Reaktantgas dient Methan, das durch Elektronenstoßionisation (70eV) zu Primärreaktionen angeregt wird, so dass folgende Ionen für Wechselwirkungen mit den Probenmolekülen zur Verfügung stehen:



In der Regel erfolgt eine Protonenübertragung auf das Probenmolekül, wodurch deutlich weniger Energie übertragen wird als bei der direkten Elektronenstoßionisation. Die im ionisierten Probenmolekül verbleibende Überschussenergie ist also geringer, so dass die Molekülionen nicht so ausgeprägt fragmentieren.

Die Protonierung der Ethoxysiloxane erfolgt in Übereinstimmung mit Messungen an $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ^[54] am Sauerstoffatom eines Substituenten. Die Art der nach Chemischer Ionisation gebildeten Fragmentationen entspricht im Wesentlichen den nach der Elektronenstoßionisation erhaltenen. Entscheidende Unterschiede ergeben sich jedoch in Bezug auf die Intensität. Insbesondere charakteristische, größere Fragmentationen der Probenmoleküle bleiben durch diese schonendere Art der Ionisierung erhalten.

Abbildung 2-17 zeigt das CI-Massenspektrum des monocyclischen $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OEt})_{12}$ (a) im Vergleich zu dem unter EI-Bedingungen aufgenommenen Spektrum (b) derselben Probe.

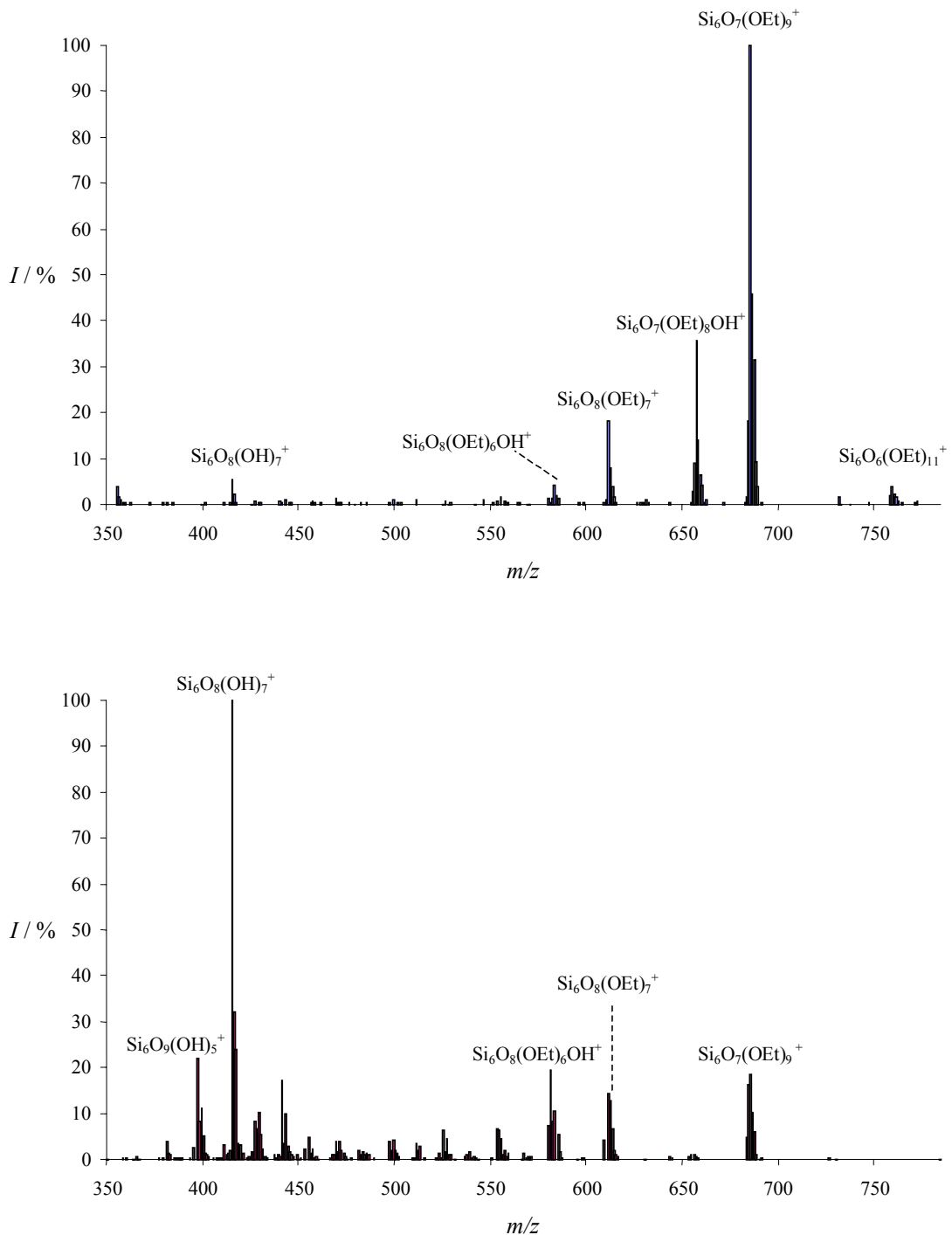


Abbildung 2-17: CI-Massenspektrum von $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OEt})_{12}$ (a) im Vergleich mit dem EI-Spektrum (b).

Das bei Chemischer Ionisation aufgenommene Spektrum zeigt deutlich das charakteristische $(\text{M}^+ - \text{EtO})$ -Signal, das zur Identifizierung der Substanz herangezogen werden konnte.

Das Fehlen des entsprechenden Peaks im EI-Massenspektrum derselben Verbindung kann leicht zu der Fehldeutung führen, es handele sich um den Bicyclus $\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{10}$. Auf diese Weise wurden über die durch EI-Massenspektren bereits einwandfrei identifizierten Verbindungen hinaus Siloxane mit 6 bis 8 Siliciumatomen nachgewiesen. Die CI-Spektren aller nachgewiesenen Zwischenprodukte der $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Hydrolyse sind tabellarisch in Kapitel 6 aufgelistet.

Besonders auffällig ist das Spektrum des $\text{Si}_6\text{O}_8(\text{OEt})_8$. Als kleinster Vertreter der homologen Reihe $\text{Si}_n\text{O}_{n+2}(\text{OEt})_{2n-4}$ unterliegt das Molekül nur einer geringen Fragmentierung. Das mit Abstand intensivitätsstärkste Signal kommt durch Protonierung des Muttermoleküls zustande. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei den Anfangsgliedern der anderen homologen Reihen ($\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OEt})_6$ und $\text{Si}_5\text{O}_6(\text{OEt})_8$) gemacht. Im Unterschied zu Tetraethoxysilan werden diese außerdem nicht nur durch Protonenübertragung ionisiert, sondern unterliegen einer Addition der aus Methan gebildeten Ionen CH_5^+ , C_2H_5^+ oder C_3H_5^+ . So wird z.B. im Spektrum des $\text{Si}_5\text{O}_6(\text{OEt})_8$ ein Peak detektiert, der einem $(\text{M}^+ + \text{C}_2\text{H}_5)$ -Ion zugeschrieben werden kann.

Eine Auftragung der Intensitäten charakteristischer, d.h. keiner Cyclisierungsreaktion unterworfenen, Fragmentionen gegen die Anzahl der Siliciumatome gemäß Abbildung 2-12 läßt sich für die unter CI-Bedingungen aufgenommenen Spektren noch weiter fortsetzen (s. Abbildung 2-18). Folgende Fragmentionen wurden in dem Wert ΣI_{CI} berücksichtigt:

$\Sigma I_{\text{CI}} =$

$$I(\text{M}^+ + \text{C}_3\text{H}_5) + I(\text{M}^+ + \text{C}_2\text{H}_5) + I(\text{M}^+ + \text{H}) + I(\text{M}^+ - \text{Me}) + I(\text{M}^+ - \text{Et}) + I(\text{M}^+ - \text{EtO}) \quad (2-11)$$

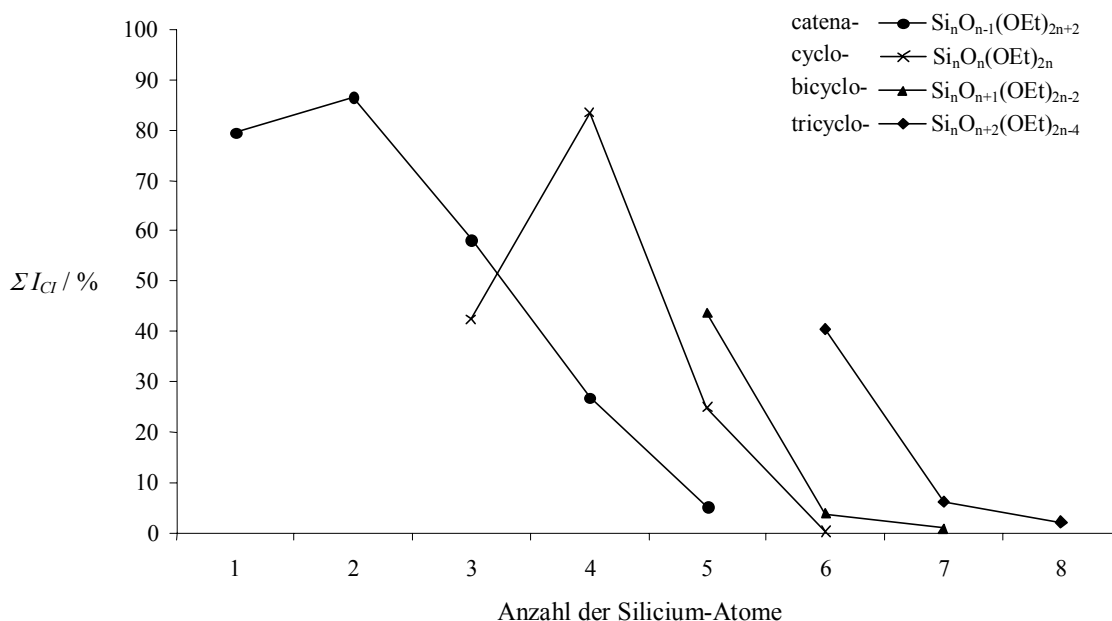


Abbildung 2-18: Abhängigkeit der Intensität charakteristischer Signale im CI-Massenspektrum ΣI_{Cl} von der Anzahl der Siliciumatome in Verbindungen verschiedener homologer Reihen.

Es wird deutlich, dass der Abfall der Intensitäten mit der Anzahl der Siliciumatome für alle homologen Reihen gleichermaßen stattfindet. Dieses Fragmentierungsverhalten steht im Gegensatz zu den Beobachtungen an perchlorierten Siloxanen^[57]. Die Intensitätsabnahme des charakteristischen ($\text{M}^+\text{-Cl}$)-Fragmentions dieser Verbindungen ist um so weniger ausgeprägt, je größer der Sauerstoffanteil der Moleküle ist. Grundsätzlich unterscheidet sich das Fragmentierungsverhalten beider Substanzklassen erheblich: Zwar wurde auch bei den perchlorierten Spezies eine Cyclisierungstendenz gefunden, jedoch in weit weniger ausgeprägtem Maß. Da die Cl-Substituenten keine zusätzlichen Sauerstoffatome liefern, ist der größte gebildete Si-O Ring um ein Siliciumatom gegenüber dem Ausgangsmolekül ärmer^[58,59]. Charakteristisch für die Massenspektren der Chlorsiloxane ist außerdem der Abbau des Si-O Gerüsts. Im Gegensatz dazu bleibt bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ethoxysiloxanen in Übereinstimmung mit OZERENKO et al.^[32] das ursprüngliche Si-O Gerüst im Verlauf der Fragmentierung erhalten.

2.3.2.3 Retentionsverhalten

Ein typisches Chromatogramm der Reaktionslösung aus einer Hydrolyse von Tetraethoxysilan zeigt Abbildung 2-19.

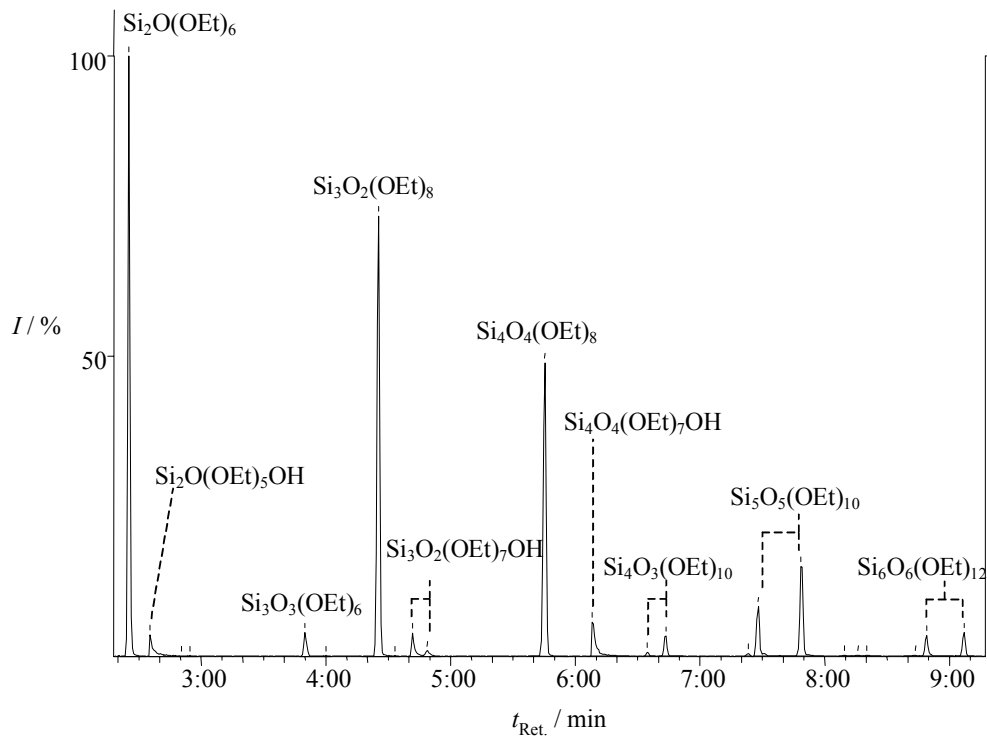


Abbildung 2-19: Ausschnitt aus einem Chromatogramm der Reaktionslösung einer sauer katalysierten $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Hydrolyse.

Das Chromatogramm zeigt die Effektivität der Trennung, die sogar die Separierung einzelner Isomeren erlaubte. Neben Perethoxysiloxanen wurde weitere Intermediate eluiert, in denen bis zu zwei Substituenten durch OH-Gruppen ersetzt sind.

Die Retentionszeiten aller identifizierten Verbindungen sind in Tabelle 2-6 zusammengestellt.

Tabelle 2-6: Retentionszeiten $t_{\text{Ret.}}$ / min der ersten Hydrolyseprodukte von $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

$t_{\text{Ret.}}$ / min	Substanz	$t_{\text{Ret.}}$ / min	Substanz
01:23	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	06:24/06:31	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_6(\text{OH})_2$
01:26	$\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$	06:39/06:48	$\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$
01:29	$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OH})_2$	07:06	$\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_9\text{OH}$
02:22	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$	07:24/07:45	$\text{Si}_5\text{O}_5(\text{OEt})_{10}$
02:33	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_5\text{OH}$	07:28	$\text{Si}_5\text{O}_6(\text{OEt})_8$
02:48	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_4(\text{OH})_2$	08:08	$\text{Si}_6\text{O}_8(\text{OEt})_8$
03:50	$\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OEt})_6$	08:14/08:18	$\text{Si}_5\text{O}_5(\text{OEt})_9\text{OH}$
04:04	$\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OEt})_5\text{OH}$	08:17	$\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{10}$
04:20	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$	08:45/09:03/09:18	$\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OEt})_{12}$
04:21	$\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OEt})_4(\text{OH})_2$	08:48/08:55	$\text{Si}_5\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$
04:40/04:48	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_7\text{OH}$	09:32	$\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OEt})_{10}$
04:52/05:01/05:04	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_6(\text{OH})_2$	09:45/09:55	$\text{Si}_7\text{O}_8(\text{OEt})_{12}$
05:41	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_8$	10:26	$\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OEt})_{12}$
06:05	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_7\text{OH}$		

Von einigen der in Tabelle 2-6 aufgeführten Verbindungen wurden zwei oder mehr Isomere nachgewiesen. KLEMPERER et al. untersuchten komplexe Gemische aus Methoxysiloxanen mit Hilfe einer Kombination von GC-MS und ^{29}Si -NMR Analytik^[22]. Auf diese Weise konnten einigen Siloxanen, die in Form mehrerer Isomere auftreten, Strukturen zugeordnet werden. Grundsätzlich zeichneten sich folgende Tendenzen ab:

- Offenkettige Siloxane: je höher der Verzweigungsgrad des Moleküls, desto geringer ist die Retentionszeit.
- Cyclische Siloxane: unverzweigte Moleküle werden zuerst eluiert.

Die chemische und physikalische Ähnlichkeit der Methoxysiloxane legt eine Übertragbarkeit dieser Erkenntnisse auf das System der Ethoxyverbindungen nahe. Demnach wurde z.B. für das monocyclische, unverzweigte $\text{Si}_5\text{O}_5(\text{OEt})_{10}$ eine Retentionszeit von $t_{\text{Ret.}} = 07:24$ min erhalten, das offenkettige, unverzweigte Tetrasiloxan $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$ wurde nach 06:48 min eluiert.

KOVATS beschrieb für Alkane eine lineare Abhängigkeit der Retentionszeiten von der Anzahl der Kohlenstoffatome^[60], die sowohl für Perchlorsiloxane^[58] als auch für Methylsiloxane^[56] bestätigt wurde. In Abbildung 2-20 wurden die für Ethoxysiloxane unter den verwendeten Bedingungen ermittelten Retentionszeiten gegen die Anzahl der Siliciumatome aufgetragen.

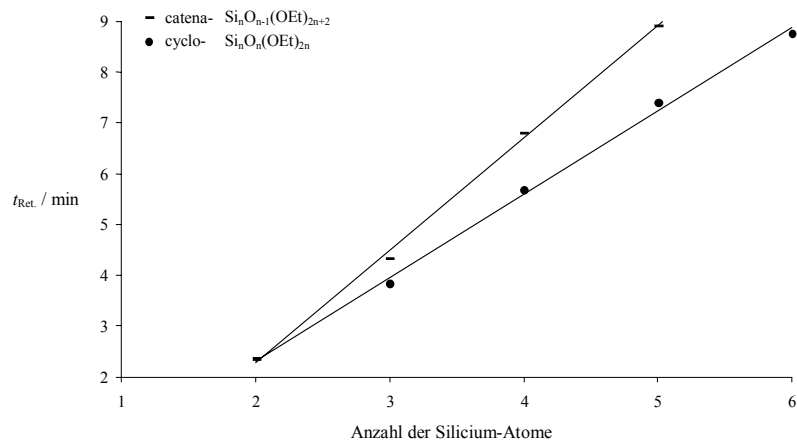


Abbildung 2-20: Abhängigkeit der Retentionszeiten $t_{\text{Ret.}}$ offenkettiger und monocyclischer, unverzweigter Ethoxysiloxane von der Anzahl der Silicium-Atome.

Wie Abbildung 2-20 verdeutlicht, zeigten auch die Ethoxysiloxane ein lineares Verhalten, das durch folgende Geradengleichungen ausgedrückt werden kann:

- Offenkettige, unverzweigte Siloxane:
$$t_{\text{Ret.}} = 2.2367 \cdot n(\text{Si}) - 2.2283$$

$$r^2 = 0.998$$
- Cyclische, unverzweigte Siloxane:
$$t_{\text{Ret.}} = 1.8117 \cdot n(\text{Si}) - 1.5983$$

$$r^2 = 0.995$$

Die lineare Regression ergab gute Korrelationskoeffizienten r^2 für beide Reihen. Im Gegensatz zu Chlor- und Methylsiloxanen weichen die Steigungen der Regressionsgeraden für Ethoxysiloxane deutlich voneinander ab.

2.4 Beiträge zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus im Sol-Gel-Prozess

Die hydrolytische Umsetzung von Tetraalkoxysilanen ist die grundlegende Reaktion bei der Synthese von SiO₂-Gläsern und Filmen nach dem Sol-Gel Prozess. Neben der Art des Precursors, des Lösungsmittels und des Katalysators üben auch unterschiedliche Reaktionsbedingungen einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Endprodukte aus. Um die Vorgänge innerhalb der drei konkurrierenden Teilreaktionen Hydrolyse, Umesterung und Kondensation zu verstehen, wurde vor allem die erste Phase der Umsetzung eingehend untersucht. Der überwiegende Teil der Erkenntnisse stützt sich dabei auf ²⁹Si-NMR Messungen, die, wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, nur bedingt geeignet sind, um die Zusammensetzung komplexer Reaktionsgemische detailliert aufzuklären. Insbesondere zur Beobachtung oligomerer Zwischenprodukte bietet sich die Methode der Massenspektrometrie nach gaschromatographischer Trennung (GC-MS) an.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Kieselsäureethylester unter Reaktionsbedingungen, die denen der Sol-Gel-Synthese im Wesentlichen entsprechen, hydrolysiert. Die bei Raumtemperatur in ethanolischer Lösung erhaltenen Zwischenprodukte wurden mittels GC-MS analysiert. Zur Bestimmung der Kinetik der Startreaktion wurde die Konzentration der verwendeten Edukte in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. In systematischen Meßreihen wurde der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf Art und Verteilung oligomerer Zwischenprodukte nach sauer katalysierter Hydrolyse von Si(OEt)₄ untersucht. Darüber hinaus wurden einige repräsentative Versuche unter basischen Bedingungen, sowie mit oligomeren Kieselsäureestern als Edukte durchgeführt.

Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, konnten Ethoxysiloxane mit bis zu acht Siliciumatomen und Siloxanole mit bis zu zwei Hydroxysubstituenten getrennt und identifiziert werden. Die Methode erlaubt eine Abschätzung der Mengenverhältnisse im Produktgemisch durch Integration der Chromatogramm-Peaks. Da die zu untersuchenden Produkte überwiegend nicht in Substanz isolierbar sind, fehlen geeignete Standardsubstanzen zur Kalibrierung, so dass keine absoluten Konzentrationsangaben gemacht werden können.

Jedem Reaktionsgemisch wurde eine - bezogen auf die Siliciumkomponente - konstante Menge *n*-Dodecan zugesetzt, das als interne Referenzsubstanz diente, da es an der Reaktion nicht beteiligt ist. Auf diese Weise sollten Meßungenauigkeiten ausgeglichen werden, die auf Einstellung und Empfindlichkeit des Geräts, Probenvorbereitung und Injektionsvolumen beruhen.

2.4.1 Kinetik der Startreaktion

Die während des Sol-Gel Prozesses durchlaufenen Reaktionen werden durch die Substitution eines Ethoxysubstituenten durch eine Hydroxygruppe eingeleitet (vgl. Gl. 2-4, Abschnitt 2.2). Nach der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten soll im Folgenden die Kinetik dieser Reaktion bestimmt werden. Dazu wurde die Geschwindigkeit des Eduktabbaus zu Beginn der Reaktion in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration der Reaktionspartner beobachtet. Zu diesem Zweck wurden zunächst verschiedene Kalibrationsgeraden am GC-MS aufgenommen, die den Bereich der verwendeten Reaktionsbedingungen abdecken. Die Intensitäten *I* der GC-Signale wurden anhand der relativen Peakflächen gemäß Gleichung 2-12 ermittelt.

$$I = A_{\text{rel.}} = \frac{A_{\text{Si}}}{A_{\text{Dodecan}}} \quad (2-12)$$

mit A_{Si} = Peakfläche der Siliciumkomponente
 $A_{\text{Ref.}}$ = Peakfläche des internen Standards

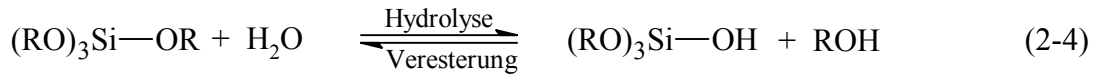
Sie sind für den verwendeten Bereich linear von der Konzentration der Siliciumkomponente c_{Si} abhängig. Tabelle 2-7 fasst die Geradengleichungen und Regressionskoeffizienten r^2 für alle kalibrierten Bereiche zusammen:

Tabelle 2-7: Kalibrationsgeraden für die verwendeten Edukte und Konzentrationsbereiche.

Edukt	$c_{\text{Si}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{Ref.}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Geradengleichung	r^2
Si(OEt ₄)	0.05...0.25	0.05	$c_{\text{Si}} = 0.0026 I + 0.0015$	0.9912
	0.25...1.25	0.26	$c_{\text{Si}} = 0.0125 I + 0.0397$	1.0
	0.5...2.0	0.48	$c_{\text{Si}} = 0.0261 I - 0.0004$	0.9937
	0.5...3.0	0.65	$c_{\text{Si}} = 0.0306 I + 0.1799$	0.999

Anhand der in Tabelle 2-7 aufgeführten Geradengleichungen konnten die absoluten Konzentrationen der als Edukt verwendeten Siliciumkomponenten aus den Peakflächen der Gaschromatogramme ermittelt werden.

Zu Beginn der Reaktion erfolgt der Abbau der Siliciumkomponenten ausschließlich durch folgende Reaktion:



Das Geschwindigkeitsgesetz für die durch Gleichung 2-4 beschriebene Reaktion läßt sich durch

$$v = k \cdot c_{Si}^a \cdot c_{H_2O}^b = \frac{dc_{Si}}{dt} \quad (2-13)$$

- mit v = Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t
 k = Geschwindigkeitskonstante
 c_{Si} = Konzentration der Siliciumkomponente
 c_{H_2O} = Wasserkonzentration
 a = Ordnung der Reaktion mit Bezug auf die Siliciumkomponente
 b = Ordnung der Reaktion mit Bezug auf Wasser

beschreiben. Die Anfangsgeschwindigkeit v_0 ist demnach durch

$$v_0 = k c_{0,Si}^a c_{0,H_2O}^b \quad (2-14)$$

- mit $c_{0,Si}$ = Anfangskonzentration der Siliciumkomponente
 c_{0,H_2O} = Anfangskonzentration des Wassers

gegeben. Sie entspricht der Steigung der $(c_{Si}$ gegen t)–Kurve im Punkt $(0/c_{Si})$ und kann näherungsweise durch

$$v_0 = - \frac{\Delta c_{0,Si}}{\Delta t} = - \frac{c_{Si,t_1} - c_{0,Si}}{t_1} \quad (2-15)$$

- mit t_1 = Zeitpunkt der ersten Messung = 10 Sekunden

ermittelt werden.

In Abbildung 2-21 ist als Beispiel die Konzentration c_{Si} von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ gegen die Zeit t für Reaktionen, die mit unterschiedlicher Anfangskonzentration $c_{0,\text{Si}}$ durchgeführt wurden, aufgetragen. Zur Verdeutlichung der Näherungsmethode zur Ermittlung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind die gemäß Gleichung 2-15 berechneten Geraden eingezeichnet.

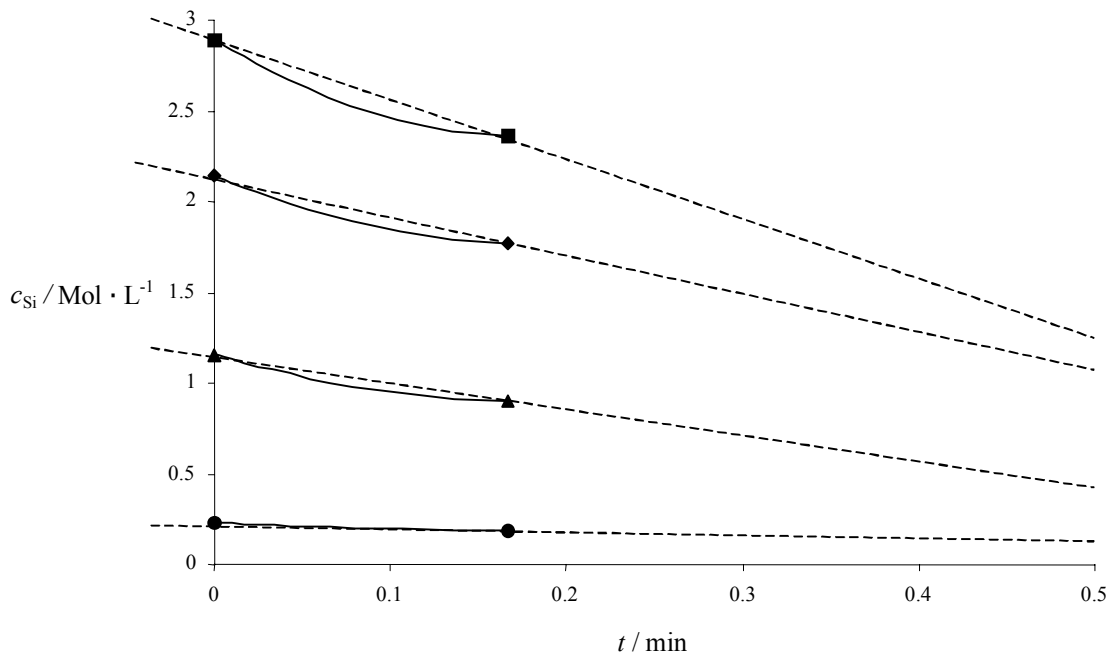


Abbildung 2-21: Ermittlung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten v_0 für verschiedene Ausgangskonzentrationen $c_{0,\text{Si}}$ am Beispiel der Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Die gestrichelten Linien wurden nach Gleichung 2-15 berechnet und entsprechen näherungsweise der Steigung der Kurven im Punkt $(0/c_{\text{Si}})$.

Durch Logarithmieren der Gleichung 2-14 erhält man

$$\log v_0 = \log k + a \log c_{0,\text{Si}} + b \log c_{0,\text{H}_2\text{O}} \quad (2-16)$$

Wird bei konstanter Anfangskonzentration von Wasser, $c_{0,\text{H}_2\text{O}}$, $\log v_0$ gegen $\log c_{0,\text{Si}}$ aufgetragen, erhält man gemäß Gleichung 2-16 eine Gerade. Deren Achsenabschnitt liefert die Geschwindigkeitskonstante k und deren Steigung die Reaktionsordnung a (mit Bezug auf die Siliciumkomponente).

Abbildung 2-22 zeigt die Gl. 2-16 entsprechende Auftragung für eine konstante Anfangskonzentration Wasser $c_{0,\text{H}_2\text{O}} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und Anfangskonzentrationen des Silans im Bereich von $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c_{0,\text{Si}} < 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

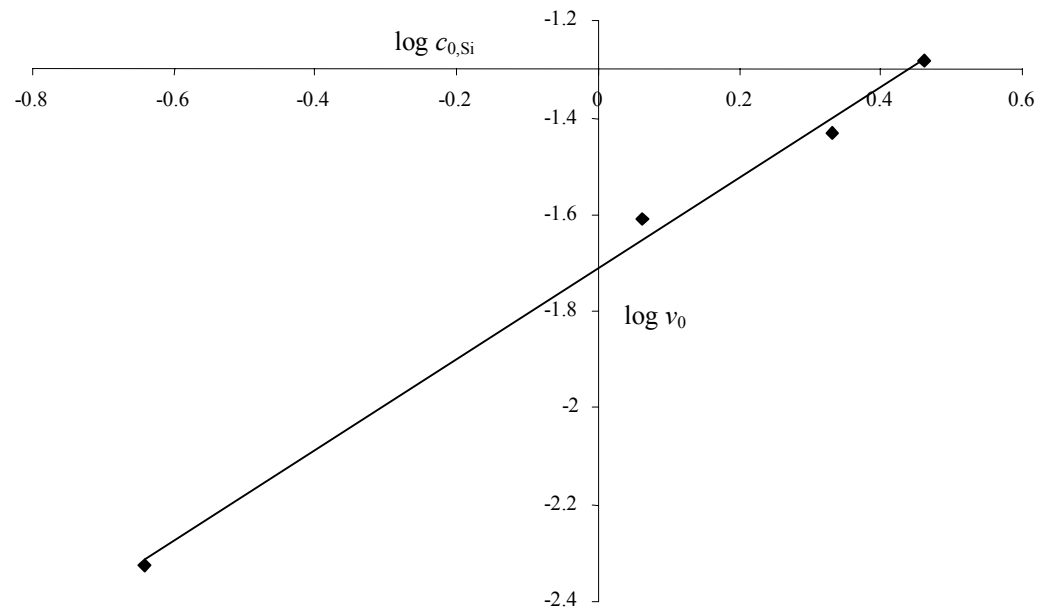


Abbildung 2-22: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k der Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ und der Reaktionsordnung a mit Bezug auf die Siliciumkomponente im Konzentrationsbereich $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c_{0,\text{Si}} < 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Die lineare Regression der in Abbildung 2-22 gezeigten Meßpunkte ergab eine Gerade der Gleichung

$$\log v_0 = 0.9405 \log c_{0,\text{Si}} - 1.7112; r^2 = 0.995, \quad (2-17)$$

aus der nach Gleichung 2-16 die Reaktionsordnung mit Bezug auf $\text{Si}(\text{OEt})_4$ zu

$$a = 0.9405$$

ermittelt werden konnte.

Analog konnte die Reaktionsordnung b (mit Bezug auf Wasser) durch Auftragung von $\log v_0$ gegen $\log c_{0,\text{H}_2\text{O}}$ bestimmt werden. Bei einer konstanten Anfangskonzentration $c_{0,\text{Si}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ergab sich bei Verwendung anfänglicher Wasserkonzentrationen im Bereich $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c_{0,\text{H}_2\text{O}} < 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine Gerade der Gleichung

$$\log v_0 = 0.1729 \log c_{0,\text{H}_2\text{O}} - 2.2675 \quad (2-18)$$

Daraus wurde die Reaktionsordnung mit Bezug auf Wasser zu

$$b = 0.1729$$

ermittelt. Bei Kenntnis beider Reaktionsordnungen kann auch die Geschwindigkeitskonstante k aus dem Achsenabschnitt der Geradengleichung 2-17 bestimmt werden:

$$\log k + b \log c_{0,\text{H}_2\text{O}} = -1.7112 \quad \text{mit } b = 0.1729$$

$$k = 2.3 \cdot 10^{-2}$$

Zur Kontrolle wurde die Geschwindigkeitskonstante k' aus dem Achsenabschnitt der Geradengleichung 2-18 bestimmt. Man erhält aus

$$\log k + a \log c_{0,\text{Si}} = -2.2675 \quad \text{mit } a = 0.9405$$

$$k' = 2.4 \cdot 10^{-2}$$

Die Übereinstimmung der zwei Geschwindigkeitskonstanten k' und k bestätigt, dass die hier gezeigte Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten mit hinreichender Genauigkeit angewendet werden kann. Allerdings wurden für die Reaktionsordnungen a und b gebrochene Zahlenwerte ermittelt. In der Literatur wird die sauer katalysierte $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Hydrolyse als Reaktion zweiter Ordnung mit Bezug auf Wasser- und Silankonzentration beschrieben^[26,46]. Auch die Möglichkeit, dass den einzelnen Hydrolyseschritten der verschiedenen Verbindungen $(\text{EtO})_x\text{Si}(\text{OH})_{4-x}$ ($x = 1-4$) unterschiedliche Reaktionsordnungen zugrunde liegen, wird diskutiert^[61].

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten gebrochenen Reaktionsordnungen können als deutliches Zeichen dafür gewertet werden, dass unter den verwendeten Reaktionsbedingungen neben der Hydrolyse gemäß Gleichung 2-4 bereits Rück- und Folgereaktionen abliefen.

Der Absolutwert der Geschwindigkeitskonstante ist von verschiedenen Faktoren wie z.B. Säurekonzentration oder Temperatur abhängig^[46]. Sowohl berechnete als auch experimentell ermittelte Daten variieren daher in einem weiten Bereich von $10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bis $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[24,26,46,61]

2.4.2 Sauer katalysierte Hydrolyse von Kieselsäureethylestern

Unter sauren Reaktionsbedingungen führt die hydrolytische Kondensation von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ zu einer Vielzahl oligomerer Intermediate, deren Dampfdruck hoch genug ist, um sie mittels Kapillargaschromatographie trennen zu können (vgl. Abschnitt 2.3.2). Der Aufbau dieser Zwischenprodukte erfolgt sukzessive von kleineren zu größeren Molekülen, die überwiegend offenkettig und wenig verzweigt sind^[45]. Zur systematischen Untersuchung der Zwischenprodukte wurden folgende Parameter variiert:

- Stoffmengenverhältnis des eingesetzten Wassers zur Siliciumkomponente
- Konzentration des Precursors
- Anzahl der Siliciumatome im Precursor

In regelmäßigen Zeitabständen wurde die Zusammensetzung der Reaktionsgemische mittels GC-MS analysiert. Die Intensität I einzelner Komponenten ermittelte sich aus den integrierten Peakflächen A , die zu der Peakfläche A_{Ref} der Referenzsubstanz ins Verhältnis gesetzt wurden (s. Gl. 2-12, Abschnitt 2.4.1).

Werden die Intensitäten der Zwischenprodukte auf einer logarithmierten Zeitskala aufgetragen, erhält man Kurven, deren typischer Verlauf am Beispiel einiger Trisiloxane in Abbildung 2-23 gezeigt ist.

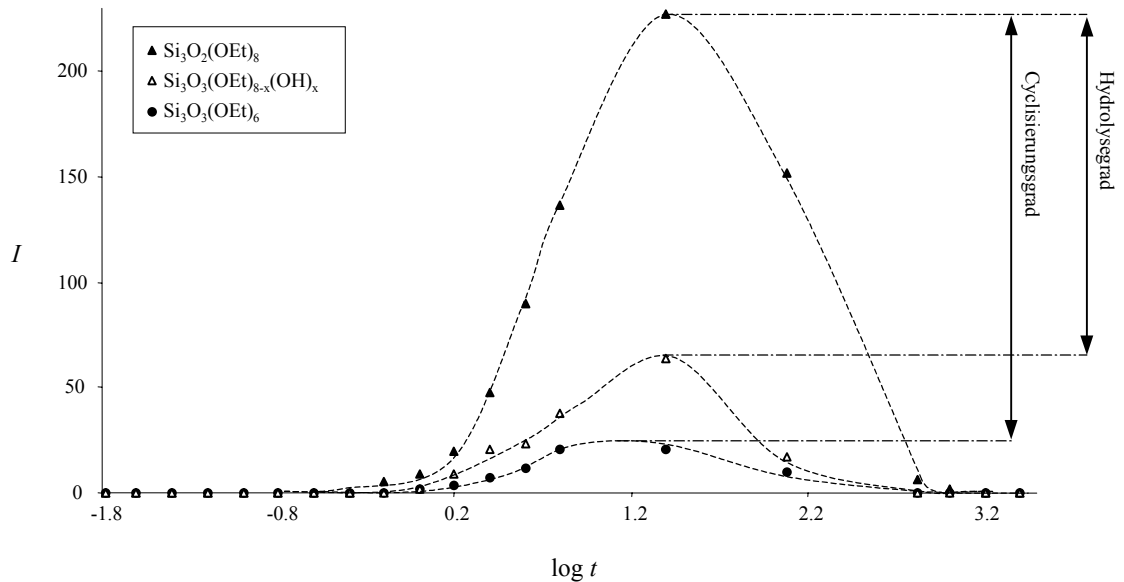


Abbildung 2-23: Intensität einiger Trisiloxane in Abhängigkeit von $\log t$.

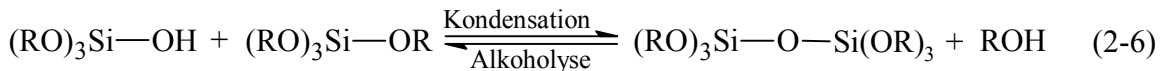
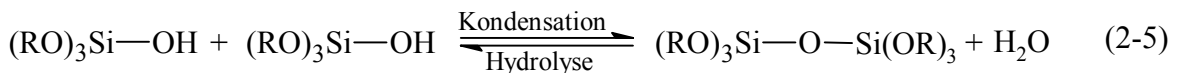
Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen durchlaufen die Kurven aller Intermediate ein Maximum. Es handelte sich also um einen dynamischen Prozess, bei dem sich auf der Stufe der gaschromatographisch trennbaren Produkte kein Gleichgewicht einstellte. Auf der Grundlage dieser Kurven sollen im Folgenden Aussagen über das Verhältnis der konkurrierenden Reaktionsgeschwindigkeiten zueinander, sowie Cyclisierungs- und Hydrolysegrad der Zwischenprodukte getroffen werden.

2.4.2.1 Einfluss der Wassermenge

Den auffälligsten Effekt auf das Reaktionsgeschehen übt das Stoffmengenverhältnis Wasser zu Silan aus, für das in der Literatur der Koeffizient

$$R = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Si(OEt)}_4}} \quad (2-19)$$

eingeführt wurde^[5]. Eine Vergrößerung des Koeffizienten R sollte zur Beschleunigung der Hydrolysereaktion führen, die nach AELION et al. erster Ordnung in Bezug auf die Wasserkonzentration ist^[46]. Ein gesteigerter Hydrolysegrad bewirkt, dass die Wahrscheinlichkeit einer Kondensation erhöht wird, wodurch ab $R > 2$ vor allem die Kondensation unter Wasserabspaltung (Gl. 2-5) gegenüber der unter Ethanolabspaltung (Gl. 2-6) bevorzugt wird^[53].



Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion sollte also mit zunehmendem R gesteigert werden, wodurch sich die zur Gelierung benötigte Zeit t_{Gel} verringert.

Wird gleichzeitig das Stoffmengenverhältnis Ethanol zu $\text{Si}(\text{OEt})_4$ konstant gehalten, nimmt t_{Gel} nach einem Minimalwert mit steigendem R wieder zu (s. Abbildung 2-24). Diese Beobachtung wird auf einen Verdünnungseffekt durch die höheren Wassermengen zurückgeführt^[62].

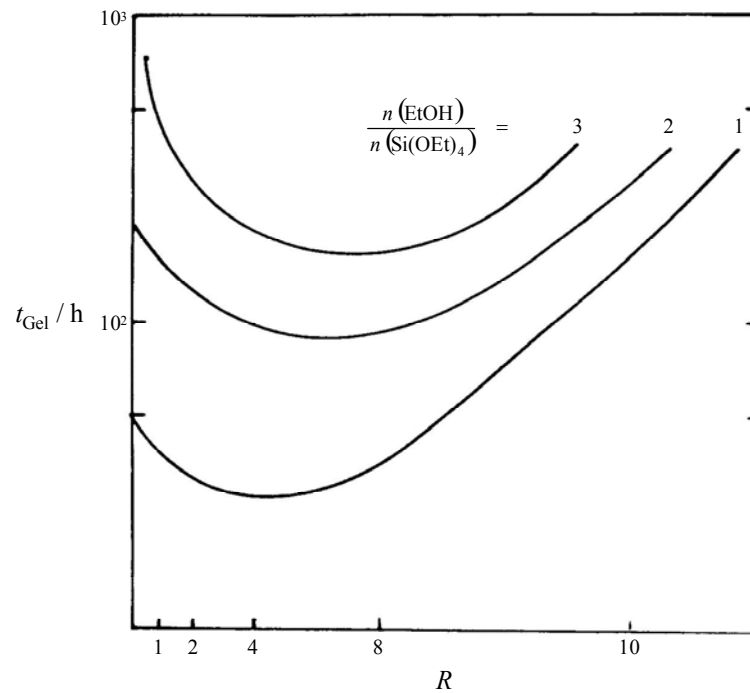


Abbildung 2-24: t_{Gel} in Abhängigkeit von R ^[62].

Die von veränderlichen Wasseranteilen abhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des Endprodukts. Aufgrund unvollständiger Hydrolyse beinhalten z.B. Gele, die aus einem Sol mit geringer Wassermenge ($R < 4$) erhalten wurden, organische Restgruppen. Diese können nach Erhitzen des Gels zur Ausbildung von Mikroporen führen^[63].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Stoffmengenverhältnis Wasser zu $\text{Si}(\text{OEt})_4$ im Bereich von $R = 1$ bis $R = 4$ systematisch variiert. Die Menge des Lösungsmittels wurde für jeden Versuch angepasst, so dass im Gegensatz zu den Abbildung 2-24 zugrunde liegenden Untersuchungen eine konstante Anfangskonzentration des Silans gewährleistet werden konnte. In Abbildung 2-25 sind die korrigierten Intensitäten I^* der als Hauptprodukte erhaltenen Siloxane gegen die Reaktionszeit t in logarithmierter Form aufgetragen¹.

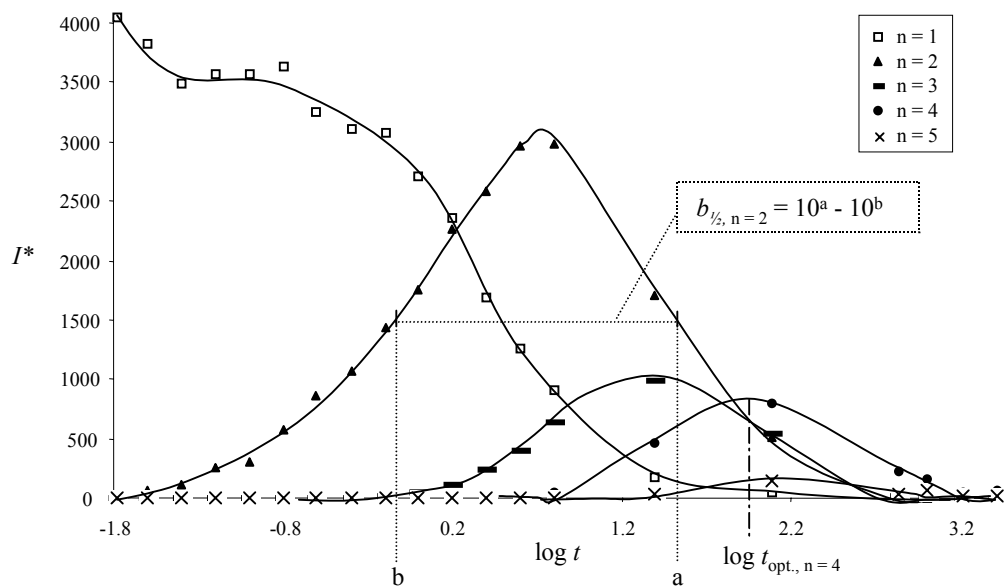
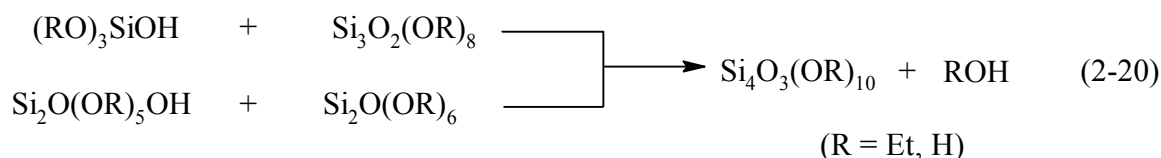


Abbildung 2-25: Zeitlicher Verlauf der Intensitäten von Siloxanen mit unterschiedlicher Anzahl n der Siliciumatome, $R = 1.25$.

Grundsätzlich zeigten alle Siloxane mit der gleichen Anzahl an Siliciumatomen unabhängig vom Hydrolyse- oder Cyclisierungsgrad vergleichbare Kurvenverläufe, so dass sie ihr Intensitätsmaximum zeitgleich erreichten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in Abbildung 2-25 ihre Intensitäten jeweils zu einer Summe zusammengefasst. Man erkennt deutlich, wie die Größe der Siloxane im Verlauf der Reaktion zunahm.

¹ Aufgrund des in Abschnitt 2.3.2.1 vorgestellten Fragmentierungsverhaltens der Ethoxysiloxane steigt die Masse der Fragmentionen aus höher kondensierten Siloxanen näherungsweise proportional zur Anzahl der Siliciumatome im Molekül an. Die den Chromatogrammpeaks zugrundeliegenden Intensitätssummen dieser Fragmentionen verringern sich dementsprechend. Um die Größenordnungen der gemessenen Peakintensitäten von Siloxanen unterschiedlicher Größe vergleichbar zu machen, wurde deshalb die korrigierte Intensität $I^* = n \cdot I$ (n = Anzahl der Siliciumatome), verwendet.

Die im Vergleich zu Tetrasiloxan geringe maximale Intensität der Trisiloxane kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass das Si_4 -Gerüst nicht nur durch Addition eines Silans an ein Trisiloxan-Molekül, sondern auch durch Kondensation zweier Disiloxan-Gerüste aufgebaut wurde (s. Gleichung 2-20).



Die in Abbildung 2-25 an einem Beispiel dargestellten $I^* / \log t$ - Kurven dienen als Grundlage für vergleichende Betrachtungen, die den Einfluss des Stoffmengenverhältnisses R verdeutlichen sollen. Die Maximalintensitäten I^*_{\max} der nachgewiesenen Intermediate sind in Abhängigkeit von R in Abbildung 2-26 dargestellt.

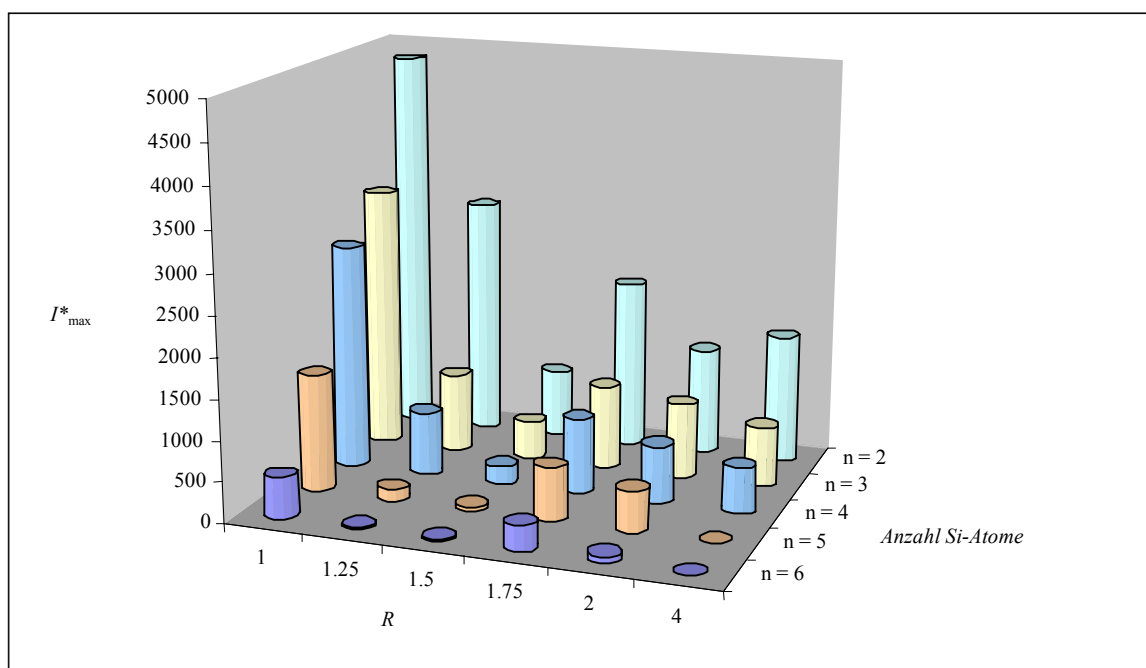


Abbildung 2-26: Maximum der korrigierten Intensitäten I^* einiger Intermediate in Abhängigkeit von R .

Auffällig ist, dass die Gesamtmenge der detektierbaren Zwischenprodukte in dem gemessenen Bereich mit steigenden Wassermengen bis $R = 1.5$ kontinuierlich abnahm, bei $R = 1.75$ aber sprunghaft anstieg. Für alle $R > 1.75$ verursachte eine steigende Wassermenge wieder einen langsamen Abfall der Maximalintensitäten. Abnehmende Intensitäten der detektierbaren Verbindungen mit steigender Wassermenge lassen sich dadurch erklären, dass mehr und mehr hochmolekulare Siloxane gebildet wurden, die aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit mittels GC-MS nicht analysiert werden konnten.

Im Unterschied zu den in Abbildung 2-26 dargestellten Ergebnissen fanden IVANOV et al.^[29] eine kontinuierliche Abnahme der Intensitäten mit steigender Wassermenge für den gesamten Bereich $1 < R < 4$. Deren Untersuchungen wurden allerdings zu einer gegebenen Zeit t durchgeführt. Die zugrundeliegende Feststellung, nach zwei bis drei Tagen eine konstante Produktzusammensetzung zu erhalten, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden.

Der Einfluss der Wasserkonzentration auf die Geschwindigkeit des Kondensationsschritts kann sowohl anhand der Lage der Kurven-Maxima t_{opt} als auch anhand ihrer Halbwertsbreite $b_{1/2}$ abgeschätzt werden (vgl. Abbildung 2-25). Je früher das Maximum der Intensität/Zeit-Kurve durchlaufen wird, desto schneller wird das betreffende Siloxan gebildet und auch abgebaut. Kurven mit einer hohen Halbwertsbreite zeigen, dass das Molekül lange im Reaktionsgemisch verweilt, bevor es durch weitere Kondensation abgebaut wird.

Abbildung 2-27 zeigt die beobachteten Tendenzen.

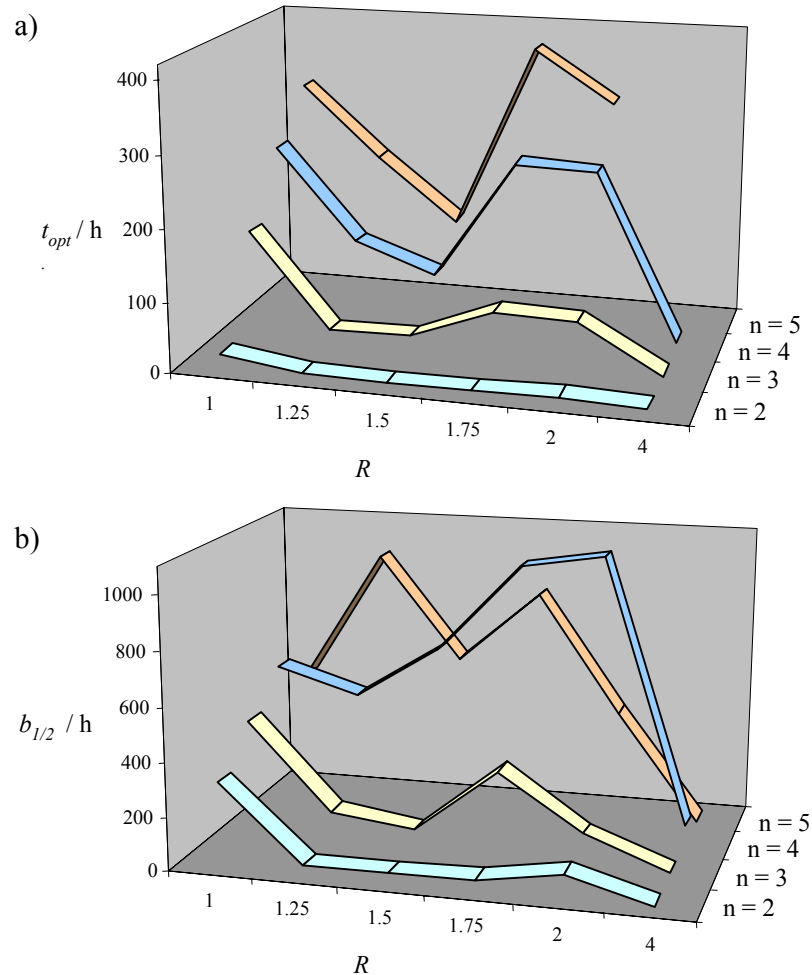


Abbildung 2-27: Lage der Intensitätsmaxima t_{opt} (a) und Halbwertsbreiten $b_{1/2}$ (b) der I^*/t - Kurven in Abhängigkeit vom Wasser/Silan-Verhältnis R und der Anzahl n der Siliciumatome.

Eine Siloxan-Spezies erreicht ihr Intensitätsmaximum umso später, je höher die Anzahl der Siliciumatome im Molekül ist (t_{opt} , Abbildung 2-27a). Grundsätzlich wurde das Maximum der I^*/t - Kurve mit steigender Wassermenge (R) schneller durchlaufen. Die daraus ersichtliche Zunahme der Kondensationsgeschwindigkeit steht im Einklang mit der Beobachtung, dass zu einer gegebenen Zeit t die durchschnittliche Molmasse der Intermediate einer $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Hydrolyse mit wachsendem R steigt^[30].

Auffällig ist wieder ein Anstieg zwischen $R = 1.5$ und $R = 1.75$. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen scheint mit Erreichen eines bestimmten Wasseranteils R der Siloxanabbau gegenüber ihrer Bildung zurückgedrängt zu werden: Im Maximum der I^*/t -Kurve ist die Bildungsgeschwindigkeit v_B gleich der Abbaugeschwindigkeit v_{Ab} . Solange $v_B > v_{Ab}$ steigt die Intensität des betrachteten Siloxans an. Ist der Abbau eines Siloxans gehemmt, verschiebt sich das Maximum der Intensität/Zeit-Kurve ($t_{opt.}$) zu höheren t und die maximal erreichte Intensität steigt erheblich an (vgl. Abbildung 2-26).

Die Halbwertsbreiten $b_{1/2}$ dienen als Maß für die Lebensdauer des betrachteten Siloxans im Reaktionsgemisch. Sie zeigten keine eindeutige Abhängigkeit vom Wasseranteil R . Wie Abbildung 2-27 b bestätigt, verläuft der Abbau mit steigender Kettenlänge der Siloxane langsamer, so dass sie länger im Reaktionsgemisch verbleiben. Eine Ausnahme bilden die Tetrasiloxane. Ihre gegenüber den Pentasiloxanen erhöhte Halbwertsbreite $b_{1/2}$ verdeutlicht die außergewöhnliche Stabilität des Si_4O_4 -Gerüsts in Siloxanen.

Für die vorangegangenen Betrachtungen in diesem Abschnitt wurde stets die Summe der Anteile aller Siloxane und Siloxanole mit derselben Anzahl an Siliciumatomen herangezogen. Im Folgenden soll die Verteilung der Produktintensität eines Siloxan-gerüsts auf die einzelnen Spezies genauer untersucht werden. Als Maß für den Hydrolysegrad eines Siloxan-Gerüsts mit n Siliciumatomen kann der Koeffizient $H_{(n)}$ herangezogen werden:

$$H_{(n)} = \frac{I_{OH} + I_{(OH)_2}}{I_{OEt}} \quad (2-21)$$

mit I_{OEt} = Intensität des $Si_nO_{n+m}(OEt)_{2n-2m}$
 I_{OH} = Intensität des $Si_nO_{n+m}(OEt)_{2n-2m-1}OH$
 $I_{(OH)_2}$ = Intensität des $Si_nO_{n+m}(OEt)_{2n-2m-2}(OH)_2$

Auch der Cyclisierungsgrad ist für das Verständnis der Reaktionsabläufe von Bedeutung. Er soll mit Hilfe des Koeffizienten $C_{(n)}$ beschrieben werden:

$$C_{(n)} = \frac{I_{\text{cycl.}}}{I_{\text{acycl.}}} \quad (2-22)$$

mit $I_{\text{cycl.}}$ = Gesamtintensität der ringförmigen $\text{Si}_n\text{O}_n(\text{OEt})_{2n-x}(\text{OH})_x$, $x = 0 \dots 2$.
 $I_{\text{acycl.}}$ = Gesamtintensität der kettenförmigen $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2-x}(\text{OH})_x$, $x = 0 \dots 2$.

Der Einfluss des Stoffmengenverhältnisses Wasser / Silan (R) auf Hydrolyse- und Cyclisierungsgrad wird an je einem Beispiel in Abbildung 2-28 verdeutlicht.

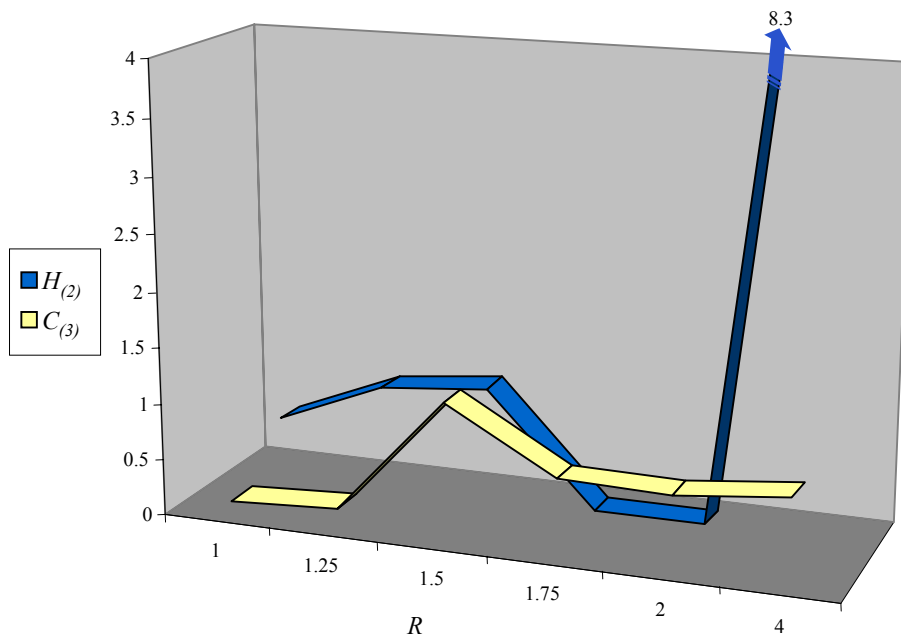


Abbildung 2-28: Einfluss des Wasser/Silan-Verhältnisses R auf den Hydrolysegrad $H_{(2)}$ des Disiloxans und auf den Cyclisierungsgrad $C_{(3)}$ des Trisiloxans.

Der Cyclisierungsgrad zeigte keinen eindeutigen Trend. Er scheint bei $R = 1.5$ ein Maximum zu durchlaufen, zeigt aber insgesamt kaum eine Abhängigkeit von der eingesetzten Wassermenge. RASTORGUEV et al. fanden für $R > 1$ überwiegend offenkettige Siloxane^[30]. Dieses konnte unter den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen nicht nachvollzogen werden. Als eine der Ursachen für die Abweichung kommt die zehnfach höhere Verdünnung (Konzentration der Siliciumkomponente $c_{\text{Si}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), in der die hier besprochene Messreihe aufgenommen wurde, in Betracht (vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

Die GC-MS Analyse einer bezüglich der Silankonzentration vergleichbaren Reaktion ($c_{\text{Si}} = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) zeigte bei $R = 1.4$ dennoch einen deutlichen Anteil cyclischer Siloxane im Produktgemisch. Dort wurde zwar kein cyclisches Trisiloxan nachgewiesen ($C_{(3)} = 0$), aber der Koeffizient $C_{(4)}$ im Intensitätsmaximum der Tetrasiloxane z.B. berechnete sich zu $C_{(4)} = 17.5$.

Da die Hydrolysegeschwindigkeit direkt mit der Wassermenge korreliert ist ($k_{\text{H}} \sim c_{\text{H}_2\text{O}}$ ^[46]), war ein starker Anstieg der Intensitäten hydrolysierter Spezies mit R zu erwarten. Diese Tendenz wird in Abbildung 2-28 für den Bereich $1 \leq R \leq 1.5$ zunächst bestätigt. Entgegen diesem Trend werden bei Verwendung eines Wasser/Silan-Verhältnisses $R = 1.75$ und 2 kaum Siloxanole nachgewiesen. Bei Verwendung eines zweifachen Überschusses an Wasser ($R = 4$) hingegen, traten Siloxanole in deutlich höheren Konzentrationen als Perethoxysiloxane im Reaktionsgemisch auf (z.B. $H_{(2)} = 8.3$). Hydroxysubstituierte Siloxane sind im Reaktionsgemisch nur beständig, so lange die Hydrolyse schneller als die Kondensation abläuft ($v_{\text{H}} > v_{\text{K}}$). Ein Anstieg des Hydrolysegrads zeigt deshalb, dass die Beschleunigung der Hydrolysereaktion dv_{H}/dR größer ist als die des Kondensatinschritts dv_{K}/dR . Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen scheint es einen kritischen Bereich $1.5 < R < 4$ zu geben, in dem die v_{H} gegenüber v_{K} deutlich verringert war. Ähnliche Beobachtungen wurden im Bereich $R \leq 0.5$ bei vergleichbaren Wasserkonzentrationen gemacht^[61]: Hier wurde eine verringerte Hydrolysegeschwindigkeit mit steigendem Wasser/Silan-Verhältnis gefunden. Die Beobachtung wurde auf eine Abschirmung der Protonen durch Hydratisierung zurückgeführt: Eine Erhöhung des Wasseranteils im Reaktionsgemisch führt zu einer fortschreitenden Verschiebung des in Gleichung 2-23 dargestellten Gleichgewichts zugunsten des hydratisierten Hydroniumions H_9O_4^+ . Dadurch werden dem Reaktionsgemisch mehr und mehr katalytisch aktive H^+ -Ionen entzogen.



Da in der vorliegenden Arbeit mit einer hundertfach höheren Katalysatorkonzentration gearbeitet wurde, war ein vergleichbarer Effekt erst bei größeren Wassermengen zu erwarten.

Zusammenfassend zeigte die systematische Untersuchung der $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Hydrolyse in Ethanol (Reaktionsbedingungen: $c_{0,\text{Si}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{HCl}} = 0.0284 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$), dass in Bezug auf die Abhängigkeit von dem Stoffmengenverhältnis Wasser/Silan (R) drei Bereiche unterschieden werden müssen. Eine gesteigerte Wassermenge verursacht folgende Veränderungen des Reaktionsgeschehens:

- $1 \leq R \leq 1.5$: Beschleunigung aller Teilreaktionen. Der Hydrolyseschritt wird stärker als der Kondensationsschritt beeinflusst.
- $1.75 \leq R \leq 2$: Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist insgesamt geringer als im Bereich niedrigerer Wassermengen. Die Erhöhung der Wassermenge von $R = 1.5$ auf $R = 1.75$ bewirkt vor allem eine Verzögerung der Hydrolyse gegenüber der Kondensationsreaktion.
- $R \geq 4$: Die Gesamtreaktion verläuft schneller als im Bereich niedrigerer Wassermengen. Die Ursache für die Beschleunigung der Gesamtreaktion scheint vor allem eine Beschleunigung des Hydrolyseschritts zu sein (sehr hoher Hydrolysegrad, vgl. Abbildung 2-28).

Die beobachteten Tendenzen wurden in diesem Abschnitt jeweils anhand ausgewählter Beispiele besprochen. Die Intensitäten der übrigen Siloxane zeigten eine ähnliche Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis R . Ihre Zahlenwerte sind in tabellarischer Form im Anhang (Kapitel 6) zusammengefasst.

2.4.2.2 Verdünnungseffekt

Unter Verwendung einer konstanten, mit Bezug auf die Bruttoreaktionsgleichung 1-1 stöchiometrischen Wassermenge wurde die Anfangskonzentration des $\text{Si}(\text{OEt})_4$ im Bereich $c_{0,\text{Si}} = 0.2 - 1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ variiert. Der zeitliche Verlauf der Intensitäten einzelner Intermediate war qualitativ vergleichbar mit dem in Abbildung 2-25 an einem Beispiel gezeigten Verhalten. Entsprechend den in Abschnitt 2.4.2.1 vorgestellten Verfahren soll im Folgenden der Einfluss der Eduktkonzentration auf den Reaktionsverlauf analysiert werden.

Zunächst werden wieder alle Zwischenprodukte mit gleicher Anzahl an Silicium-Atomen zu Gruppen zusammengefasst. Der Einfluss der Eduktkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit soll anhand der Lage der Intensitätsmaxima der verschiedenen Siloxan-Gruppen t_{opt} untersucht werden. Die beobachteten Tendenzen sind in Abbildung 2-29 dargestellt.

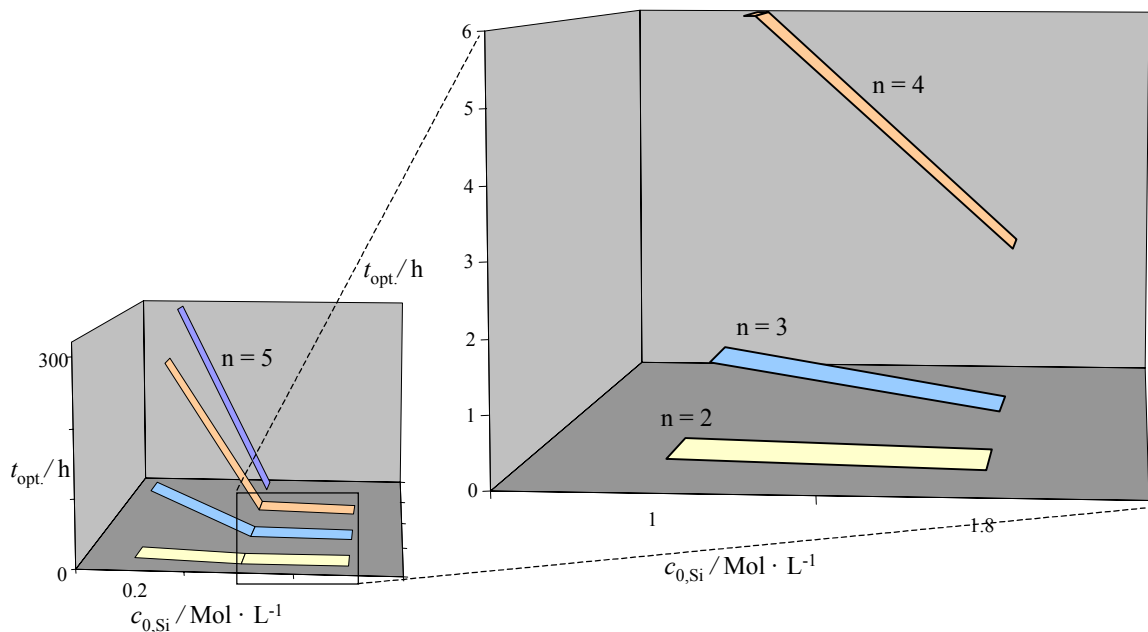


Abbildung 2-29: Lage der Intensitätsmaxima t_{opt} der I^*/t - Kurven in Abhängigkeit von der Eduktkonzentration $c_{0,\text{Si}}$ und der Anzahl n der Siliciumatome.

Die Bildung der Siloxane erfolgt nach und nach von kleineren hin zu immer größeren Molekülen, wie die steigenden Werte für t_{opt} mit wachsender Anzahl an Siliciumatomen zeigen. Je höher die verwendete Eduktkonzentration, desto früher werden die Intensitätsmaxima der Zwischenprodukte durchlaufen.

Auch die Aufenthaltsdauer der Intermediate im Reaktionsgemisch zeigte eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Eduktkonzentration. Diese wird anhand der in Abschnitt 2.4.2.1 eingeführten Halbwertsbreite $b_{1/2}$ in Abbildung 2-30 verdeutlicht.

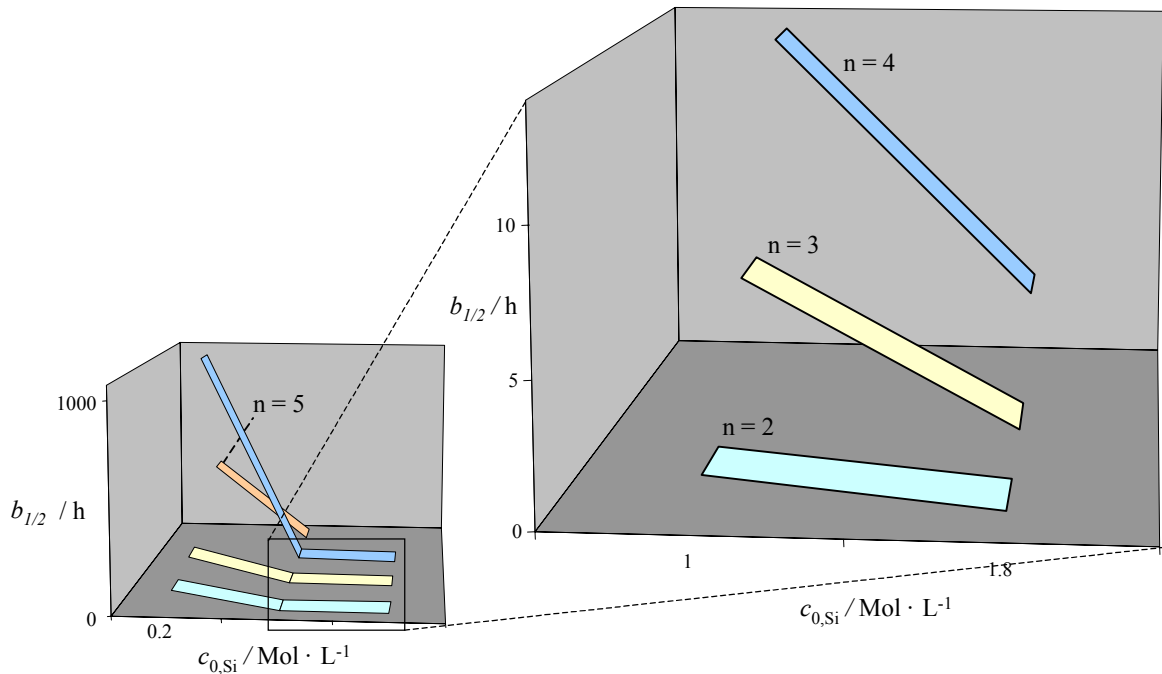


Abbildung 2-30: Halbwertsbreiten $b_{1/2}$ der I^*/t -Kurven in Abhängigkeit von der Eduktkonzentration $c_{0,Si}$ und der Anzahl n der Siliciumatome.

Wieder fällt die im Vergleich zu anderen Siloxan-Gerüsten hohe Lebensdauer der cyclischen Tetrasiloxane auf. Alle Intermediate zeigten einen eindeutigen Trend zu geringerer Aufenthaltsdauer in höher konzentrierten Lösungen.

Beide Größen, t_{opt} in Abbildung 2-29 und $b_{1/2}$ in Abbildung 2-30 verdeutlichen den starken Einfluss, den die Konzentrationen der Reaktionspartner auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ausübt. Sowohl Hydrolyse- als auch Kondensationsgeschwindigkeit des Tetraethoxysilans werden als Reaktionen 1. Ordnung mit Bezug auf die Konzentration der Siliciumkomponente beschrieben^[24,26,46,61]. Ein ähnliches Verhalten war auch für Siloxane zu erwarten. Halbwertsbreite und t_{opt} bestätigten einen eindeutigen Trend zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Eduktkonzentration.

Detaillierte Informationen über den Einfluss der Eduktkonzentration auf einzelne Reaktionsschritte ergaben sich aus der Betrachtung der in Abschnitt 2.4.2.1 eingeführten Koeffizienten $H_{(n)}$ für den Hydrolysegrad und $C_{(n)}$ für den Cyclisierungsgrad. Beide sind anhand eines Beispiels in Abbildung 2-31 dargestellt.

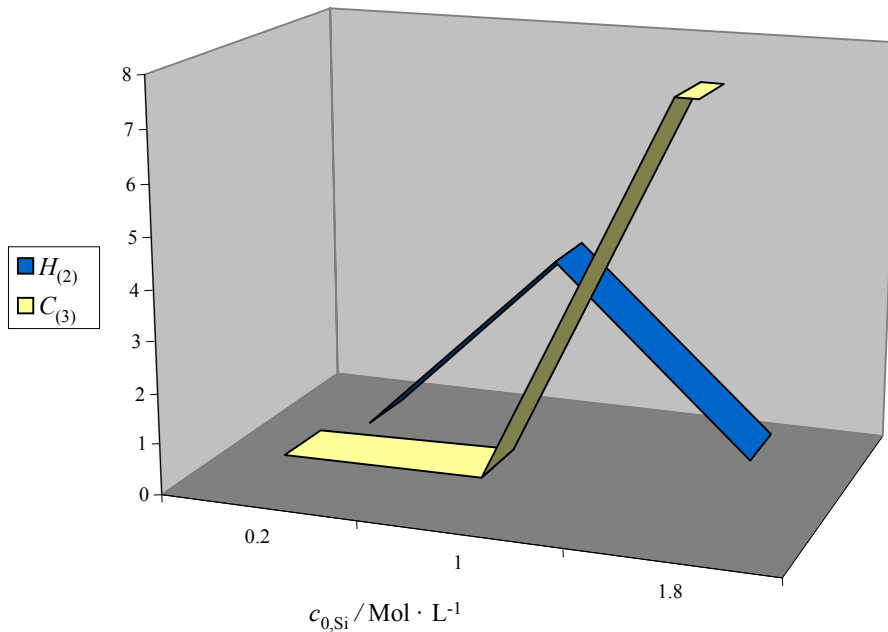


Abbildung 2-31: Einfluss der Silan-Anfangskonzentration $c_{0,Si}$ auf den Hydrolysegrad $H_{(2)}$ des Disiloxans und auf den Cyclisierungsgrad $C_{(3)}$ des Trisiloxans.

Auffällig ist der hohe Anteil hydroxysubstituierter Siloxane bei der mittleren Anfangskonzentration $c_{0,Si} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Der zunächst durch höhere Eduktkonzentration gesteigerte Hydrolysegrad läßt sich leicht dadurch erklären, dass aufgrund des konstant gehaltenen Stoffmengenverhältnisses R gleichzeitig die Wasserkonzentration erhöht wurde. Übereinstimmend mit den in Abschnitt 2.4.2.1 vorgestellten Beobachtungen wächst in einem Bereich $c_{0,H_2O} < 1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ die Hydrolysegeschwindigkeit stärker mit der Wasserkonzentration als die Kondensationsgeschwindigkeit.

Erst ab $c_{0,Si} > 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ überwiegt der Einfluss der durch gesteigerte Eduktkonzentration erhöhten Kondensationsgeschwindigkeit. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist bei $c_{0,Si} = 1,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bereits so hoch, dass intermediär gebildete Siloxanole nur noch in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten.

Der in Abbildung 2-31 am Beispiel der Trisiloxane dargestellte Cyclisierungsgrad zeigte ein atypisches Verhalten: Eine gesteigerte Silankonzentration bewirkte einen höheren Anteil cyclischer Verbindungen im Reaktionsgemisch. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der allgemeinen Erfahrung, dass intramolekulare Kondensationen bei höherer Verdünnung bevorzugt ablaufen, da die Stoßwahrscheinlichkeit mit einem zweiten Molekül herabgesetzt ist. Wie bei der Mehrzahl der beobachteten Effekte scheint auch diesbezüglich eine komplexe Kinetik vorzuliegen. Ein mit steigenden Eduktkonzentrationen erhöhter Cyclisierungsgrad kann grundsätzlich folgende Ursachen haben:

1. Die Bildung cyclischer Moleküle wird stärker beschleunigt als die der offenkettigen Siloxane.
2. Der Abbau acyclischer Moleküle wird stärker beschleunigt als der ringförmiger Siloxane.

Vor dem Hintergrund der höheren Stoßwahrscheinlichkeit in konzentrierteren Lösungen erscheint Ursache 1 nicht plausibel.

Zusammenfassend konnte unter den verwendeten Reaktionsbedingungen folgender Einfluss einer gesteigerten Eduktkonzentration festgestellt werden:

- Geschwindigkeitserhöhung der Gesamtreaktion. Besonders ab $c_{0,\text{Si}} \geq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dominiert der beschleunigende Effekt auf den Kondensationsschritt.
- Der Abbau offenkettiger Siloxane wird stärker beschleunigt als der der cyclischen Moleküle.

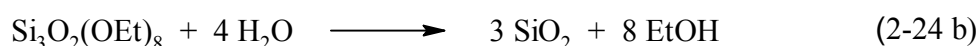
Die beobachteten Effekte wurden anhand ausgewählter Beispiele qualitativ vorgestellt. Wertetabellen zu den Abbildungen, sowie die Intensitäten aller nachgewiesenen Intermediate in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sind im Anhang (Kapitel 6) zusammengestellt.

2.4.2.3 Einfluss der Art der Siliciumquelle

Eine wirksame Methode, die Eigenschaften organischer Polymere zu beeinflussen, ist die Modifizierung der verwendeten Vorstufen, deren strukturelle Einheiten im Polymer erhalten bleiben^[64,65]. Der Sol-Gel Synthese keramischer Materialien liegen Polymerisationsreaktionen unter milden Bedingungen zugrunde. Oligomere Siloxane neigen ebenso wie monomere Einheiten zu Hydrolyse und Kondensation und sind deshalb als molekulare Baugruppen zur Darstellung von anorganischen Polymeren denkbar. Die Voraussetzung ist, dass die Kondensation zu Siloxanen gemäß Gleichungen 2-5 und 2-6 unter Sol-Gel Bedingungen irreversibel abläuft. In der Literatur wurden diesbezüglich unterschiedliche Ergebnisse dargestellt. Einerseits wurde nur unter basischen Bedingungen eine Siloxan-Spaltung beobachtet, während die sauer katalysierte Kondensation irreversibel blieb^[43]. Andererseits wurde die Spaltung der Si-O-Si Bindungen auch unter sauren Bedingungen angenommen^[66]. Die frühen Phasen der Hydrolyse diverser Methoxysiloxane wurde mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Analyse führte unter neutralen Bedingungen zu keinem eindeutigen Ergebnis^[23]. BALFE et al. konnten sowohl unter sauren als auch unter basischen Bedingungen keine Hydrolyse der Si-O-Si Bindung feststellen^[24].

Die Hydrolyse von Kieselsäureethylestern mit mehr als einem Siliciumatom und die GC-MS Analyse der Produktgemische sollte in Bezug auf das Reaktionsgeschehen zusätzliche Erkenntnisse liefern, die für den Aufbau hochmolekularer Polyalkoxysiloxanole – die direkten Vorstufen des Silikagels - von Bedeutung sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Si₂O(OEt)₆ und Si₃O₂(OEt)₈, die zuvor durch Ethanolyse aus den entsprechenden perchlorierten Derivaten dargestellt wurden, in ethanolischer Lösung hydrolysiert. Aufgrund der in Abschnitt 2.4.2.1 beschriebenen starken Abhängigkeit der Produktzusammensetzung vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis Wasser, wurde einerseits die der Stöchiometrie entsprechende und andererseits die Hälfte dieser Menge Wasser bezogen auf die Gesamtreaktionen in Gleichungen 2-24 a und 2-24 b eingesetzt.



Die Reaktionslösungen wurden in regelmäßigen Abständen mittels GC-MS analysiert, um die zeitliche Veränderung ihrer Zusammensetzungen zu dokumentieren.

Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen setzte die Spaltung der Si-O-Si Bindung bereits nach wenigen Minuten nachweisbar ein. Am Beispiel der $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ -Hydrolyse verdeutlicht Abbildung 2-32 anhand einiger ausgewählter Chromatogramme, wie die Produktvielfalt im Reaktionsgemisch sukzessive zunahm.

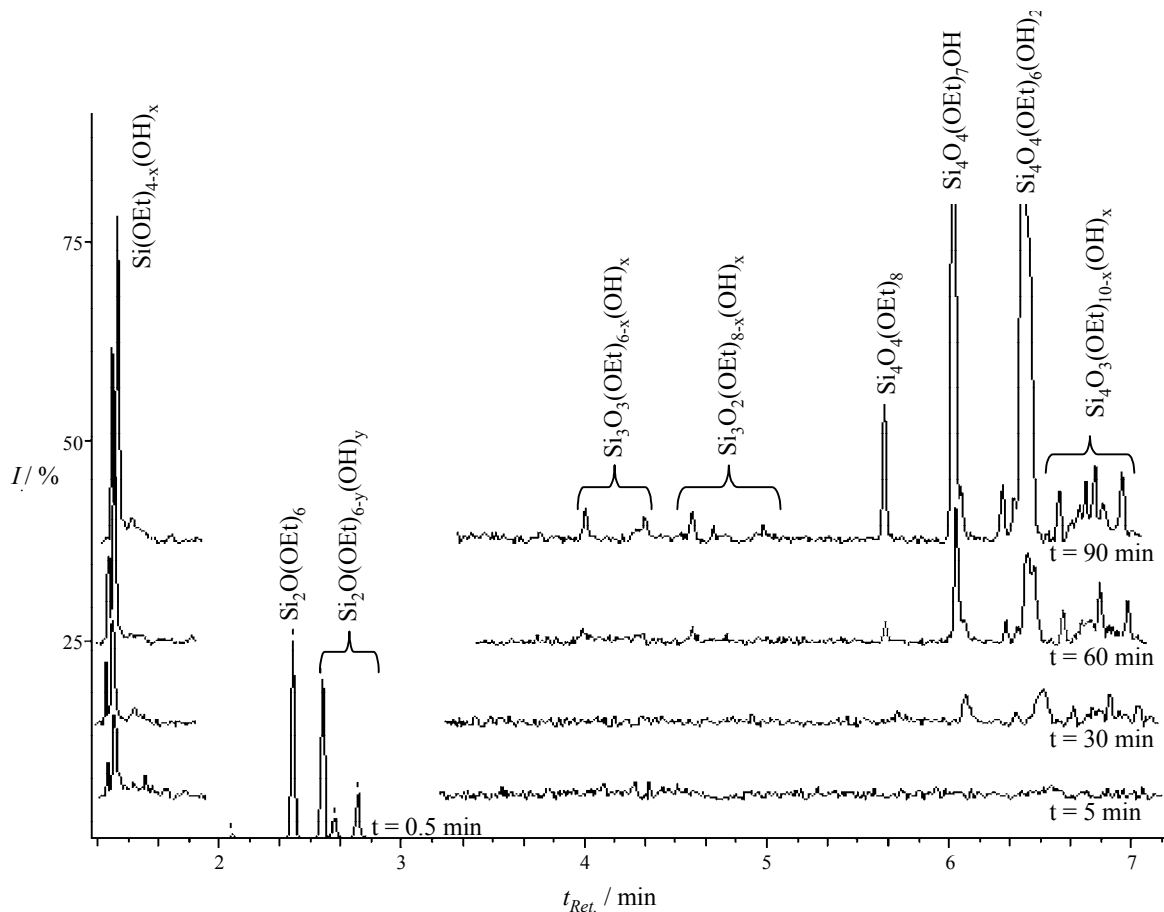


Abbildung 2-32: Chromatogramme des Reaktionsgemisches aus der Hydrolyse von $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ mit einer stöchiometrischen Wassermenge zu unterschiedlichen Reaktionszeiten t .

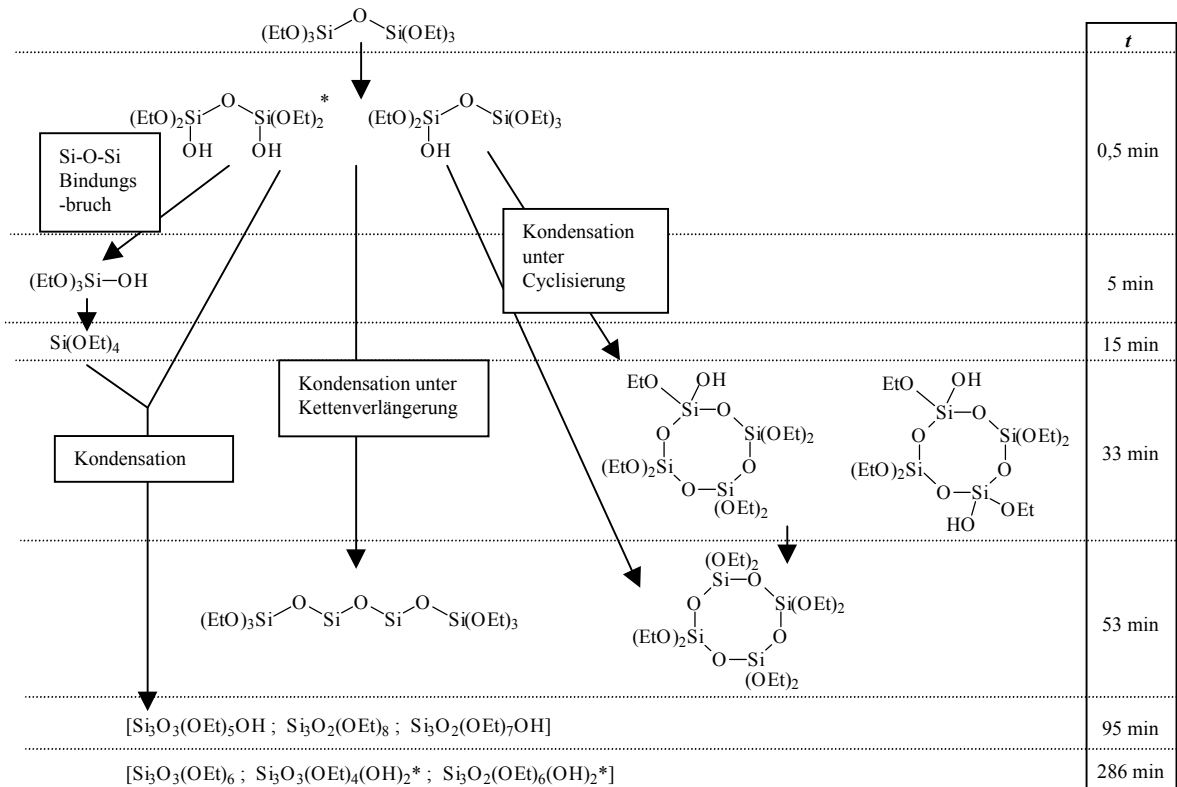
Die Peaks der Disiloxan-Spezies wurden zur besseren Übersicht aus den Chromatogrammen, die die anderen Zwischenprodukte zeigen, herausgeschnitten. Außerdem wurden letztere gegenüber dem bei $t = 0.5$ min aufgenommenen Chromatogramm um einen Faktor 250 vergrößert dargestellt. Neben den Hydroxyderivaten des Disiloxans ist am linken Bildrand das Signal des Monosilans zu erkennen. Als erste Kondensationsprodukte zeigt das nach $t = 30$ min aufgenommene Chromatogramm cyclisches $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_7\text{OH}$ und $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_6(\text{OH})_2$.

Erst später tritt eine kleine Menge des offenkettigen Tetrasiloxans, $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10-x}(\text{OH})_x$ in Erscheinung. Sobald eine ausreichende Menge monomerer Einheiten in Form des $\text{Si}(\text{OEt})_{4-x}(\text{OH})_x$ gebildet wurden, werden nach $t = 90$ min Reaktionszeit auch Trisiloxane nachgewiesen. Als Folge traten im Reaktionsgemisch der Hydrolyse von Oligokieselsäureestern dieselben Intermediate auf wie bei der Reaktion des $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Zweifellos wird aber durch den Einsatz des Hexaethoxydisiloxans als Precursor die Intensität der Intermediate mit gerader Anzahl an Siliciumatomen deutlich erhöht.

Die Ergebnisse der Hydrolyse des $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$ entsprechen bezüglich der Si-O-Si Bindungsspaltung und der Intensitäten chromatographisch erfassbarer Zwischenprodukte im Wesentlichen den anhand Abbildung 2-32 besprochenen Tendenzen: Auch bei diesen Umsetzungen wird schon nach kurzer Zeit $\text{Si}(\text{OEt})_4$ im Reaktionsgemisch nachgewiesen, so dass sich die Produktzusammensetzung letztlich nicht durch die Art der Moleküle, wohl aber durch ein verstärktes Auftreten der Hexasiloxane auszeichnet.

Die Si-O-Si Bindungsspaltung stellt einen wesentlichen Unterschied zu der von QUELLHORST untersuchten Hydrolyse von Perchlorsiloxanen dar. Diese kondensierten bei der partiellen Hydrolyse ausschließlich zu Intermediaten, in denen das Si-O Gerüst des Precursors erhalten blieb^[58].

Die Reihenfolge, in der die verschiedenen Kondensationsprodukte erscheinen, ist im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus von Interesse. Die frühen Intermediate der $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ -Hydrolyse sind deshalb sortiert nach dem Zeitpunkt ihres erstmaligen Erscheinens im Chromatogramm in Abbildung 2-33 dargestellt.



* als Synonym für mehrfach hydroxysubstituierte Spezies

Abbildung 2-33: Chronologische Auftragung der Reaktionsprodukte in der Reihenfolge ihres Erscheinens.

Betrachtet man die chronologische Auftragung der Reaktionsprodukte fällt auf, dass eine erhebliche Menge cyclischen Tetrasiloxans nachgewiesen wurde, ohne dass ein offenkettiges $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10-x}(\text{OH})_x$ im Reaktionsgemisch vorhanden war.

Die Bildung des ringförmigen Tetrasiloxans kann theoretisch auf den in Abbildung 2-34 gezeigten zwei Wegen erfolgen.

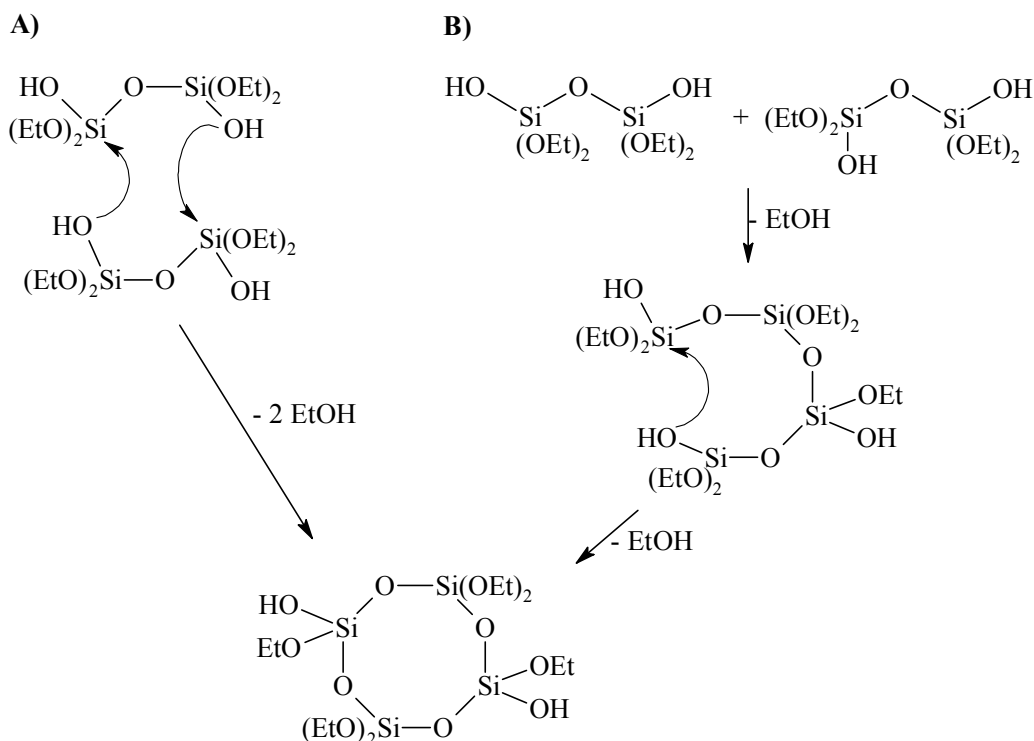


Abbildung 2-34: Mögliche Wege der Ringschlussreaktion zum Si_4O_4 -Gerüst.

Zum einen kann ein direkter Ringschluss aus zwei Molekülen Disiloxan durch gleichzeitige Kondensation an zwei Positionen erfolgen (Weg A). Zum anderen ist auch eine Kondensation in zwei Schritten bestehend aus Kettenverlängerung und anschließender Cyclisierung denkbar (Weg B). Nach den in Abbildung 2-33 gezeigten Ergebnissen scheint unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Weg A bevorzugt zu sein. Eine analoge Beobachtung wurde bei der Hydrolyse der gemischten Alkoxysilane $\text{Si}(\text{OEt})_x(\text{O}^t\text{Bu})_{4-x}$, ($x = 1, 2$) gemacht: Hier wurde die Bildung eines cyclischen Trisiloxan-Gerüsts beschrieben, ohne dass ein kettenförmiges Trisiloxan nachgewiesen wurde^[67]. Dennoch kann auch Weg B nicht ausgeschlossen werden. Unter der Annahme, dass der zweite Schritt (Cyclisierung des kettenförmigen Tetrasiloxans) mit einer extrem hohen Geschwindigkeit verlief, würde das kettenförmige Intermediat direkt nach seiner Bildung umgesetzt, so dass es sich einem Nachweis mittels GC-MS-Analytik entzog.

Im Hinblick auf den varrierten Wasseranteil R setzen sich die während der Hydrolyse des $\text{Si}(\text{OEt})_4$ beobachteten Tendenzen bei diesen Versuchen im Wesentlichen fort. Durch den Einsatz einer größeren Menge Wasser wird auch bei der Hydrolyse der oligomeren Siloxane die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion erhöht. Die Zwischenprodukte erreichen daher ihre maximalen Intensitäten zu einem früheren Zeitpunkt t_{opt} . Auch die Halbwertsbreiten der (I/t) -Kurven waren verringert (vgl. Abschnitt 2.4.2.1).

Unter den eingestellten Bedingungen verhält sich der Cyclisierungsgrad wie bei der $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Hydrolyse mit einem Wasseranteil von $1 < R < 1.5$. So berechneten sich z.B die Koeffizienten $C_{(3)}$ (vgl Abschnitt 2.4.2.1) sowohl bei der Disiloxan- als auch bei der Trisiloxan-Hydrolyse zu $C_{(3)} \approx 0.7$ für die stöchiometrische und $C_{(3)} \approx 0.1$ für die halbstöchiometrische Wassermenge. Der Anteil cyclischer Verbindungen im Reaktionsgemisch nimmt also durch den Einsatz einer größeren Wassermenge zu.

Ein gesteigerter Wasseranteil sollte auch bei der Hydrolyse oligomerer Kieselsäureester zu einer größeren Menge hydroxysubstituierter Siloxane führen. Für den Fall der $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ - Hydrolyse bestätigte sich diese Erwartung. So erhöhte sich z.B. der Koeffizient $H_{(4)}$ des Tetrasiloxans durch den Einsatz der doppelten Wassermenge von $H_{(4)} = 1.3$ auf $H_{(4)} = 7.1$. Dagegen nahm die Umsetzung von $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$ diesbezüglich eine Sonderstellung ein. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen wurde zu keinem Zeitpunkt ein hydroxysubstituiertes Zwischenprodukt erhalten.

Ein Vergleich der Koeffizienten $H_{(n)}$ zwischen den Hauptprodukten aus der Reaktion von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ und $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ mit je halbstöchiometrischer Menge Wasser zeigt für diese Reaktionen Unterschiede vor allem in der zeitlichen Entwicklung des Hydrolysegrads auf. (s. Abbildung 2-35).

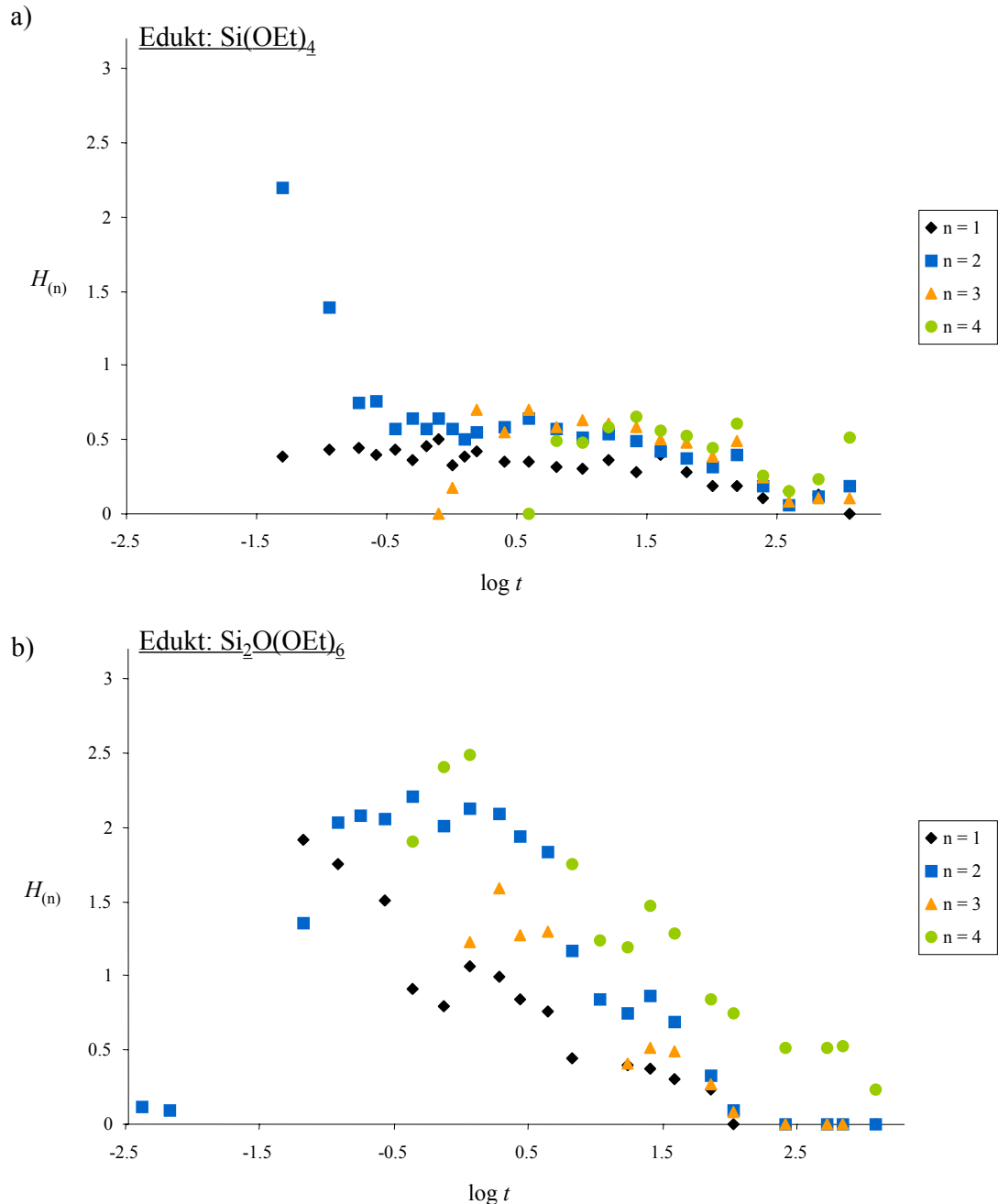


Abbildung 2-35: Hydrolysegrad $H_{(n)}$ der Zwischenprodukte mit n Siliciumatomen aus der Umsetzung von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ und $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ im Vergleich.

Im Verlauf der Hydrolyse des $\text{Si}(\text{OEt})_4$ bleibt das Verhältnis zwischen hydroxysubstituierten Zwischenprodukten und den entsprechenden Perethoxysiloxanen während des überwiegenden Teils der Reaktionszeit konstant. Dieser gleichbleibende Wert für den Hydrolysegrad $H_{(n)}$ ist nahezu unabhängig von der Größe des Siloxangerüsts. Im Gegensatz dazu scheint bei der Umsetzung des $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ der Hydrolysegrad $H_{(n)}$ von der Art des gebildeten Zwischenprodukts abhängig zu sein. Eine Korrelation zur Anzahl der Siliciumatome in den Zwischenprodukten konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Bei allen Siloxan-Spezies ist eine kontinuierliche Abnahme des Hydrolysegrads zu beobachten. Nicht selten tritt ein bestimmtes Siloxangerüst zunächst ausschließlich in Form seines Hydroxyderivats auf. Im Fall des Silans $\text{Si}(\text{OEt})_{4-x}(\text{OH})_x$, das ausschließlich durch Rückreaktionen der Kondensationsschritte gemäß Gleichungen 2-5 und 2-6 entstehen kann, lässt diese Beobachtung darauf schließen, dass der Kondensationsschritt unter Wasserabspaltung (Gleichung 2-5) wesentlich stärker reversibel ist als der unter Ethanolbildung (Gleichung 2-6). Die Rückreaktion der ethanolbildenden Kondensation hätte ethoxy- und hydroxysubstituiertes Silan zu gleichen Teilen liefern müssen. Trotz des enormen Überschusses an EtOH, das als Lösungsmittel verwendet wurde, scheint diese Reaktion jedoch nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Ein merklicher Einfluss der Kettenlänge des eingesetzten Edukts wurde auch bei Betrachtung der Summe aller Produktintensitäten (ΣI) deutlich. Abbildung 2-36 zeigt den zeitlichen Verlauf der Gesamtintensitäten aller im Reaktionsgemisch enthaltenen, chromatographisch erfassbaren Komponenten für alle drei verwendeten Edukte im Vergleich.

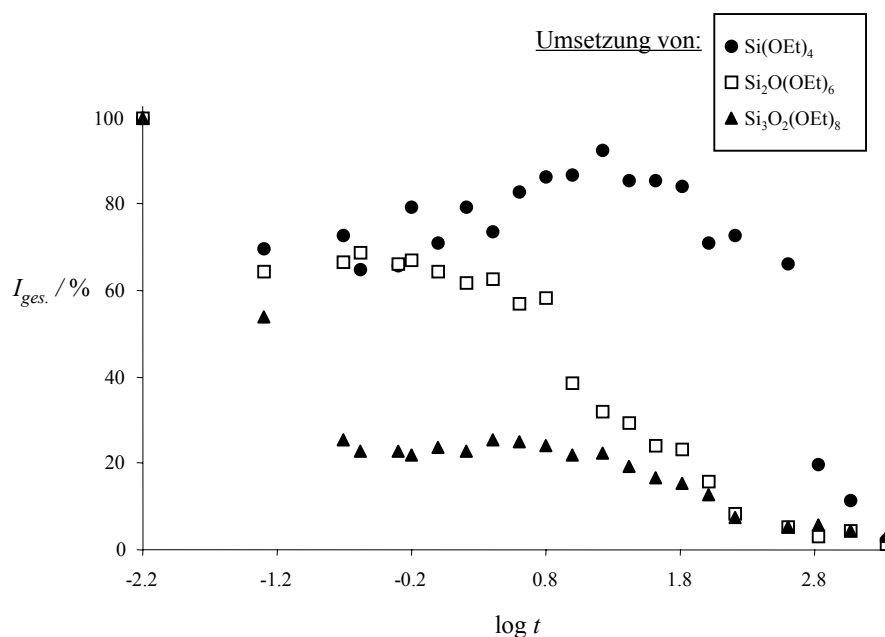


Abbildung 2-36: Gesamtintensitäten chromatographierbarer Produkte: Hydrolysen von $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ und $\text{Si}(\text{OEt})_4$ im Vergleich.

Nach einer anfänglich steilen Abnahme, nähert sich die Summe der Intensitäten einem Wert, der über einen längeren Zeitraum konstant bleibt. Dieser Wert ist umso größer, je kleiner das verwendete Edukt ist ($\text{Si}(\text{OEt})_4$: 80 %; $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$: 60 %, $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$: 20 %). Je mehr Kondensationsschritte erforderlich sind, um Intermediate zu erhalten, die aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nicht detektiert wurden, umso langsamer nimmt die Summe der Gesamtintensitäten ab. Wie in Kap. 2.3.2 dargestellt wurde können bereits ab $n = 6$ Siliciumatome nur cyclische, keine offenkettigen Moleküle nachgewiesen werden. Damit entzieht sich bereits das erste Kondensationsprodukt des $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$ dem analytischen Nachweis mittels GC-MS. Demnach deutet die in Abbildung 2-36 dargestellte Entwicklung der Gesamtintensitäten z.B. im Fall der $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$ -Hydrolyse darauf hin, dass die Mehrzahl der Produkte durch Kondensation zweier Trisiloxan-Moleküle gebildet wird.

Trotz der Siloxanspaltung spielte also die Addition der Si_1 -Einheiten an oligomere Si-O Gerüste nur eine untergeordnete Rolle. Werden die Umsetzungen der drei verschiedenen Edukte im Hinblick auf die Maximalintensitäten einzelner Siloxangerüste verglichen, bestätigt sich diese verstärkte Tendenz zur Kondensation aus zwei Eduktmolekülen. (Abbildung 2-37).

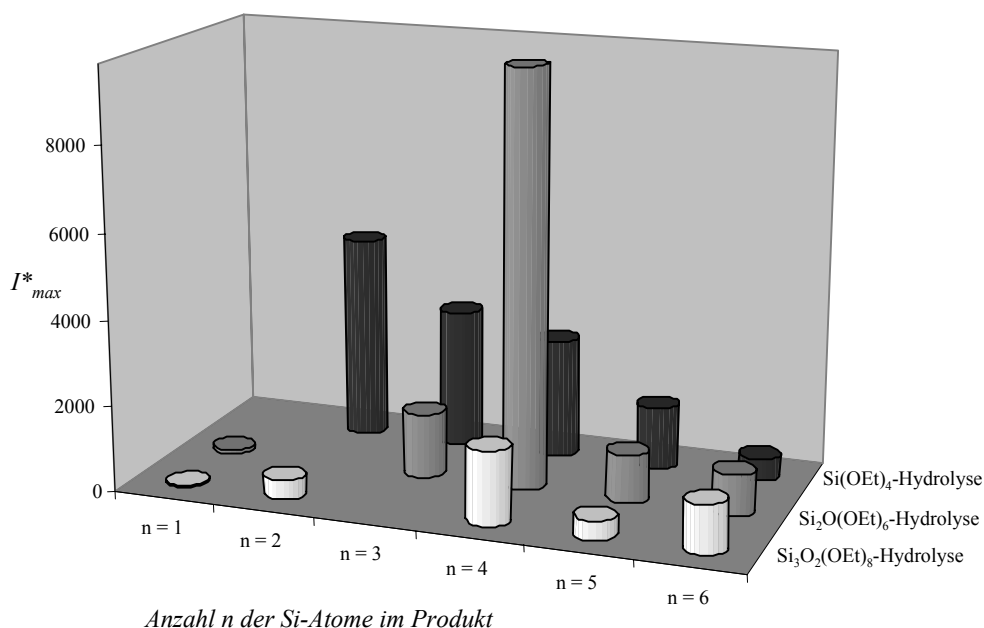


Abbildung 2-37: Maximalintensitäten der Zwischenprodukte: Hydrolysen von $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ und $\text{Si}(\text{OEt})_4$ im Vergleich.

In den Hydrolyseversuchen der Oligokieselsäureester heben sich vor allem die Produkte aus der direkten Kondensation zweier Eduktmoleküle hervor ($n = 4$ Si-Atome aus $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ und $n = 6$ Si-Atome aus $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$). Das verstärkte Auftreten der Hexasiloxane im Verlauf der $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_6$ -Hydrolyse führte unter anderem dazu, dass neben monocyclischen Siloxangerüsten auch Bicyclen ($\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{10}$, $\text{Si}_5\text{O}_6(\text{OEt})_8$, $\text{Si}_7\text{O}_8(\text{OEt})_{12}$) in guten Ausbeuten im Reaktionsgemisch erhalten werden. Darüber hinaus gelang sogar der Nachweis der tricyclischen Siloxane $\text{Si}_6\text{O}_8(\text{OEt})_8$, $\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OEt})_{10}$, $\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OEt})_{12}$ (vgl. Kapitel 2.3.2).

2.4.3 Basisch katalysierte Hydrolyse von Kieselsäureethylestern

Die in Kap. 2.2 erläuterten mechanistischen Unterschiede zwischen saurer und basisch katalysierter Hydrolyse- und Polymerisierungsreaktion sollten Art und Intensität der molekularen Zwischenprodukte entscheidend beeinflussen. Zum Vergleich mit der ausführlich untersuchten Reaktion in saurem Medium wurden ethanolische Lösungen aus $\text{Si}(\text{OEt})_4$ bzw. $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ unter Zusatz von $16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH mit Wasser umgesetzt. Die Intensitäten chromatographierbarer Intermediate wurden mittels GC-MS in Abhängigkeit von der Reaktionszeit beobachtet.

2.4.3.1 Die Hydrolyse von Tetraethoxysilan, $\text{Si}(\text{OEt})_4$

Die Reaktion wurde in stark verdünnter Lösung durchgeführt, $c_{0,\text{Si}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, da aufgrund der Erfahrungen im sauren Medium eine langsame Reaktion mit maximaler Produktvielfalt zu erwarten war. Dennoch traten als einzig nachweisbare Kondensationsprodukte $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ und $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$ auf. Die korrigierten Intensitäten I^* der Einzelkomponenten im Reaktionsgemisch in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zeigt Abbildung 2-38.

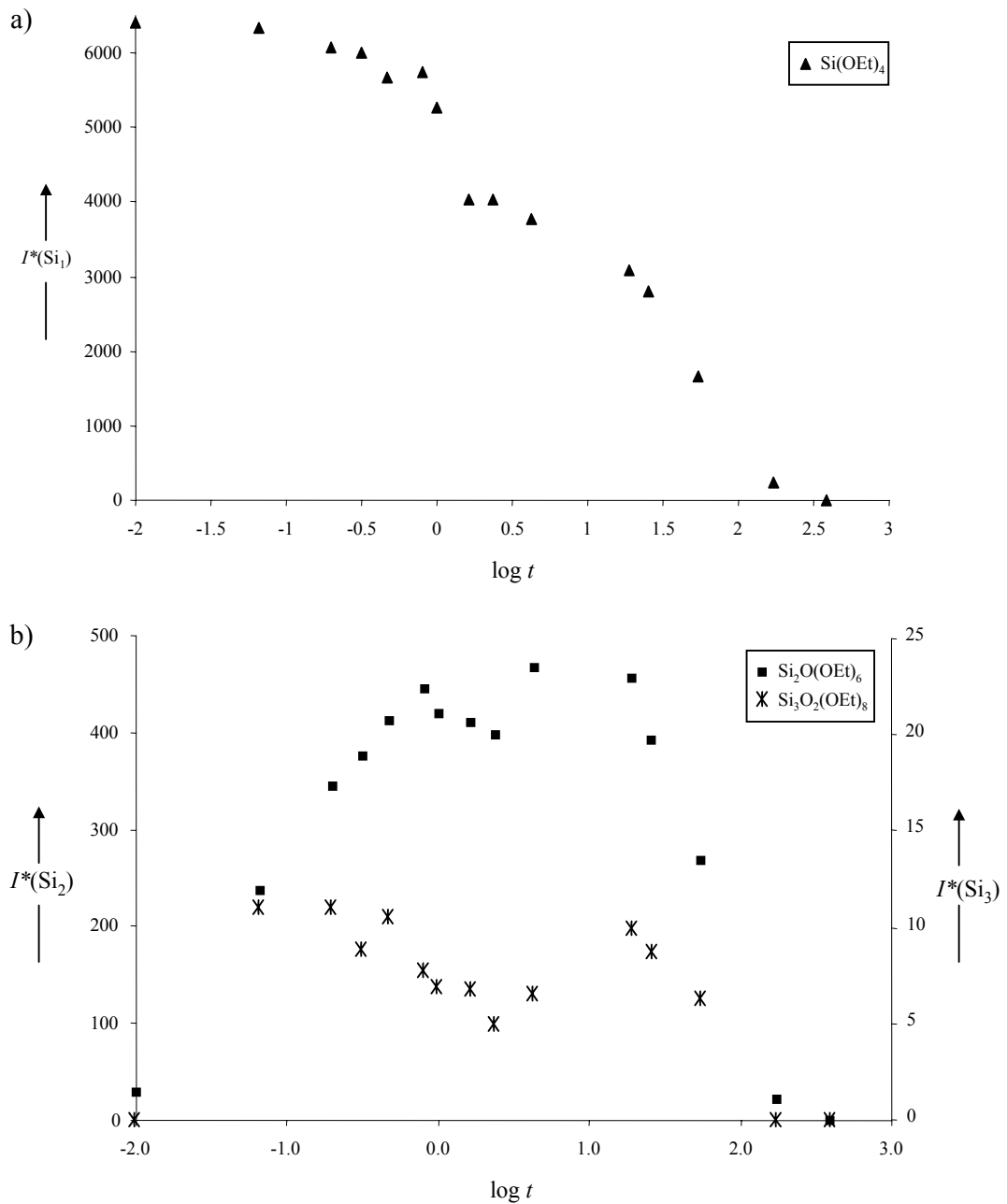
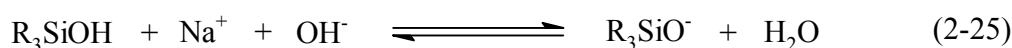


Abbildung 2-38: Zeitliche Entwicklung der Eduktmenge (a) und der Intensitäten detektierbarer Zwischenprodukte (b). Die Werte der Trisiloxane $I^*(\text{Si}_3)$ wurden aus Gründen der Anschaulichkeit 20fach vergrößert dargestellt.

Die Intensitäten der Intermediate (Abbildung 2-38b) erreichen schnell (innerhalb 15 min) einen Wert, der für die Dauer von 25 Stunden nahezu konstant blieb. Während dieser Zeit ist also die Bildungsrate der Siloxane identisch mit der Geschwindigkeit, mit der sie – durch verschiedene Reaktionen – abgebaut werden. Der Anteil des Edukts $\text{Si}(\text{OEt})_4$ am Reaktionsgemisch (Abbildung 2-38a) nimmt währenddessen stetig ab.

Mit Erreichen einer $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Konzentration von ca. 40 % der Ausgangskonzentration nimmt die Bildungsgeschwindigkeit der Siloxane so weit ab, dass deren Intensität innerhalb der folgenden 150 Stunden auf 0 sinkt. Wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert, reagieren Alkoxysiloxane unter basischen Bedingungen um so schneller ab, je mehr Siliciumatome sie enthalten. Vor diesem Hintergrund ist die geringe Anzahl detektierbarer Oligomere und deren Intensitätsverlauf verständlich.

Hydroxysubstituierte Zwischenprodukte wurden trotz Einsatz eines hohen Wasseranteils ($R = 4$) nicht detektiert. Aufgrund der Säurestärke der Silanolgruppe erfolgt wahrscheinlich eine vollständige Deprotonierung gemäß Gleichung 2-25



Darüber hinaus fällt auf, dass keine nachweisbaren Mengen cyclischer Siloxane im Reaktionsgemisch in Erscheinung traten. Diese Beobachtung schließt sich an Ergebnisse der Hydrolyse methoxysubstituierter Siloxane an: Selbst bei der Verwendung des Trimeren $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OMe})_8$ als Edukt wird mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie unter neutralen Bedingungen kein Hinweis auf ein cyclisches Trisiloxan gefunden^[23].

2.4.3.2 Die Hydrolyse von Hexaethoxydisiloxan, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$

Der Einfluss der Bedingungen auf die Bildung ringförmige Intermediate im Alkalischen soll unter Verwendung von Hexaethoxydisiloxan als Precursor näher analysiert werden. Bei dieser Reaktion entsteht als erstes Kondensationsprodukt offenkettiges Tetrasiloxan, das im Vergleich zu anderen Siloxanen in besonderem Maß zu Ringschlussreaktion neigt (vgl. Abschnitt 2.4.2.3). Um eine intramolekulare Kondensation gegenüber der intermolekularen zu begünstigen, wurden die Reaktionen ebenfalls in hoher Verdünnung durchgeführt. Neben dem Edukt werden mittels GC-MS folgende Verbindungen als Intermediate detektiert: $\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_5\text{OH}$, $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$ und $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$.

Das Produkt der Si-O-Si Spaltung, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, tritt im Vergleich mit den anderen Intermediaten in ausgesprochen hoher Intensität in Erscheinung. Im Gegensatz dazu konnten BALFE et al. bei der Hydrolyse von Oligomethylkieselsäureestern weder unter sauren noch unter basischen Bedingungen einen Abbau des Siloxangerüsts feststellen^[24].

Der in diesem Zusammenhang auf molekularer Ebene beobachtete Si-O-Si Bindungsbruch ist auf der Ebene der Festkörper für die Löslichkeit von SiO_2 -Partikeln verantwortlich. Die Geschwindigkeit v_L , mit der sich derartige Partikel in Wasser lösen, zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit vom pH-Wert^[38] (s. Abbildung 2-39).

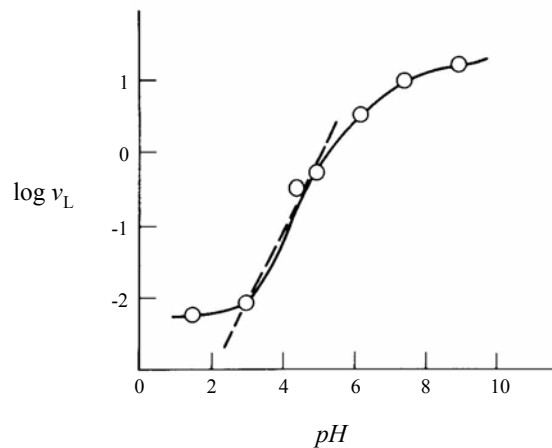


Abbildung 2-39: Geschwindigkeit v_L der Lösung von SiO_2 -Partikeln in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert^[38].

Vor diesem Hintergrund war eine Si-O-Si Bindungsspaltung gerade unter basischen Bedingungen verstärkt zu erwarten.

Neben der monomeren $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Einheit konnte auch eine deutlich erkennbare Menge $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$ nachgewiesen werden. Trotzdem wurden keine Hinweise auf cyclisches Tetrasiloxan gefunden. Ringschlussreaktionen sind aber letztlich die Grundlage für die Bildung von SiO_2 -Gerüststrukturen. VAN DE GOOR und BRAUNBARTH untersuchten den strukturdirigierenden Effekt einiger Additive bei der hydrolytischen Bildung von SiO_2 -Festkörpern unter basischen Bedingungen^[68,69]. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Strukturdirigent und der Ausbildung einer geordneten Kristallstruktur konnte vor allem für 1,3,5-Trioxan, $(\text{CH}_2\text{O})_3$, festgestellt werden. Die in basischem Medium durchgeführten Hydrolysen von $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ wurden unter Zusatz von Trioxan wiederholt, um zu testen, ob der Einfluss des Additivs bereits auf molekularer Ebene erkennbar ist. Die Auswertung der Intensitätsverhältnisse der mittels GC-MS nachgewiesenen Intermediate ließ keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zu den analogen Versuchen ohne Zusatz des Strukturdirigenten erkennen.

Auch unter basischen Bedingungen wurde die Umsetzung des Disiloxans mit zwei unterschiedlichen Wasser/Siloxan-Verhältnissen R durchgeführt. Die auffälligste Folge eines höheren Wasseranteils war eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Abbildung 2-40 zeigt für zwei unterschiedliche Wassermengen den Verlauf die Eduktintensität in Abhängigkeit von $\log t$.

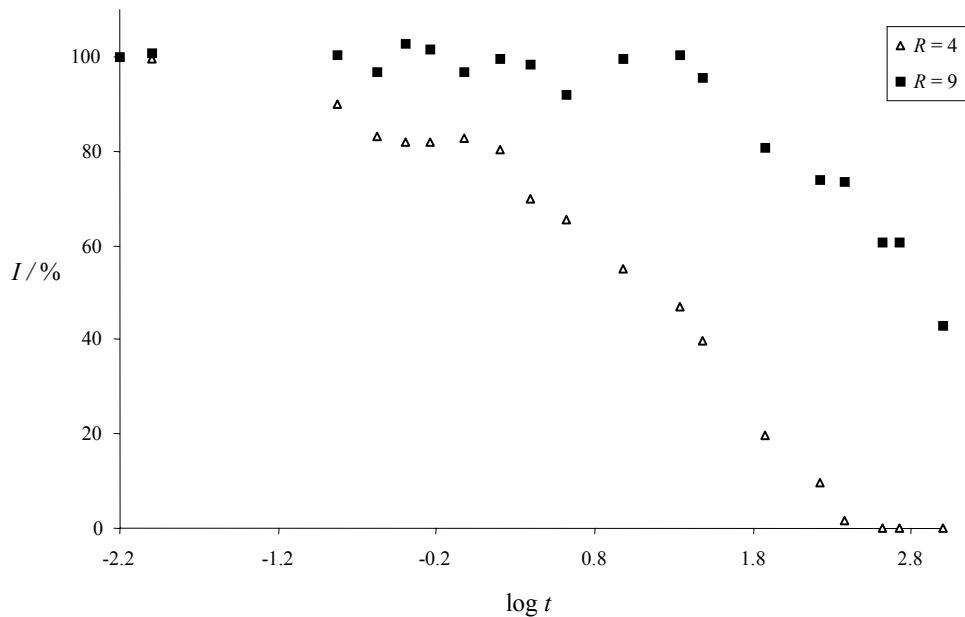


Abbildung 2-40: Verlauf der Eduktintensität mit der Zeit für verschiedene Wassermengen $R = 4$ bzw. $R = 9$.

Während bei Verwendung von 4 Äquivalenten Wasser schon nach 400 Stunden alle nachweisbaren Intermediate in der Reaktionslösung vollständig abgebaut waren, betrug der Anteil des Disiloxans bei mehr als doppelter Wassermenge (9 eq) selbst nach 1000 Stunden Reaktionszeit noch 40 % der Ausgangskonzentration. Entsprechend war bei erhöhter Wassermenge auch die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte verringert, so dass sie erst später in nachweisbarer Menge auftraten. Aus dem gleichen Grund waren auch ihre maximal erreichten Intensitäten bedeutend niedriger.

Abbildung 2-41 zeigt die maximal nachgewiesenen Intensitäten der einzelnen Zwischenprodukte in Abhängigkeit vom Wasser / Siloxan-Verhältnis R .

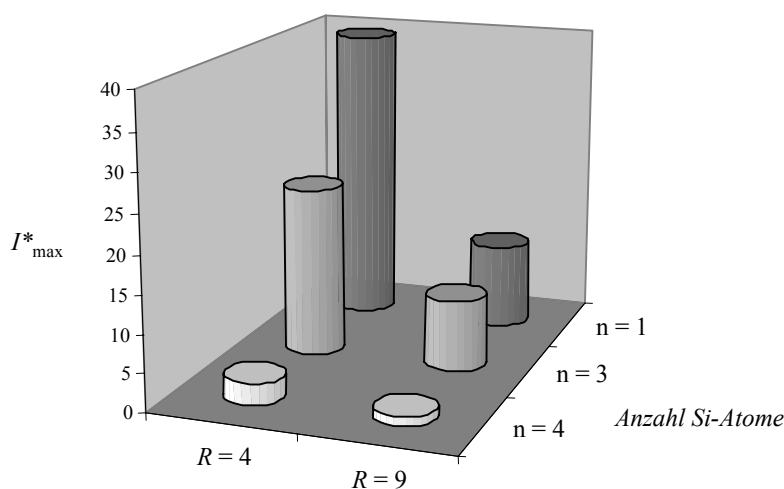


Abbildung 2-41: Maximal nachgewiesene Intensitäten der Zwischenprodukte aus der Umsetzung von $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ mit 4 (a) bzw. 9 Äquivalenten Wasser.

Der in Abbildung 2-40 und Abbildung 2-41 gezeigte Einfluss einer gesteigerten Wassermenge zeigte sich ebenso bei den unter analogen Bedingungen in Gegenwart von Trioxan durchgeführten Hydrolysen. Hinweise auf eine Verzögerung der Reaktion durch gesteigerte Wassermengen wurden auch für die sauer katalysierten Umsetzungen erhalten (Bereich $R \geq 1.75$, vgl. Abschnitt 2.4.2.1). Die Ursache für eine derartig ungewöhnliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge eines eingesetzten Edukts konnte im Verlauf dieser Arbeit nicht geklärt werden.

2.4.4 Zusammenfassung

Gaschromatographie, kombiniert mit massenspektrometrischer Detektion, wurde zur systematischen Untersuchung der Reaktionsabläufe während der ersten Stufen der hydrolytischen Kondensation von Ethoxysilanen und –siloxanen eingesetzt. Die Methode zeigte sich auch für eine Beobachtung kinetischer Aspekte bedingt geeignet. Da es sich bei der verwendeten Analytik nicht um ein kontinuierliches Verfahren handelt, konnte die Zusammensetzung der Reaktionsgemische nur stufenweise bestimmt werden. Mit der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wurden gebrochene Ordnungen für die Gesamtreaktion erhalten. Diese lassen darauf schließen, dass bereits zum Zeitpunkt der ersten Messung (10 Sekunden) Rück- oder Folgereaktionen stattgefunden hatten.

Die als Intermediate während der Reaktion metastabil erhaltenen Ethoxysiloxane und -siloxane wurden in Abhängigkeit von der Reaktionszeit beobachtet. In systematischen Untersuchungen wurde der Einfluss der Wassermenge und der Anfangs-Silankonzentration auf Menge, Bildungs- und Abbaugeschwindigkeit dieser Zwischenprodukte analysiert. Die Komplexität der Reaktionsabläufe kommt unter anderem dadurch zum Ausdruck, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten keine einheitliche Abhängigkeit von der Steigerung der Eduktmengen aufwies. So bewirkte eine gesteigerte Wassermenge in dem beobachteten Bereich (halb- bis doppeltstöchiometrisch bezogen auf die Bruttoreaktionsgleichung 1-1) im unterstöchiometrischen Bereich eine Beschleunigung aller Teilreaktionen. Im Bereich höherer Wassermengen kehrt sich der Effekt um: Hydrolyse und Kondensation werden aus verschiedenen Gründen verzögert (vgl. Abschnitt 2.4.2.1). Einheitlichere Effekte wurden durch Konzentrationserhöhung der Reaktionslösungen beobachtet: Erwartungsgemäß führt sie zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Überraschenderweise zeigt sich der Anteil cyclischer Intermediate in stärker konzentrierten Reaktionslösungen erhöht. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass der Abbau cyclischer Verbindungen einer geringeren Beschleunigung durch erhöhte Silankonzentration unterliegt als der Abbau offenkettiger Spezies.

Während der Umsetzungen oligomerer Kieselsäureester wurden neben den Hydrolyse- und Kondensationsschritten Siloxanspaltungen zum Tetraethoxysilan beobachtet. Diese werden überwiegend durch Hydrolyse der Si-O-Si Bindung verursacht, die Alkoholyse spielte nur eine untergeordnete Rolle. Aufgrund dieser Siloxanspaltungen wurden unabhängig von der Art des eingesetzten Kieselsäureethylesters dieselben Zwischenprodukte erhalten. Allerdings hatte die Wahl der Siliciumquelle einen entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung. Ein erheblicher Anteil der chromatographisch erfassbaren Zwischenprodukte wird durch Kondensation zweier Eduktmoleküle gebildet, so dass während der Disiloxan-Hydrolyse hauptsächlich Tetrasiloxane, während der Trisiloxan-Hydrolyse auffallend hohe Anteile an Hexasiloxanen gebildet werden. Zudem wurde eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung ringförmiger Kondensationsprodukte festgestellt.

Die Beobachtung des Reaktionsablaufs unter basischen Bedingungen gelang mittels GC-MS nur bedingt. Da die basekatalysierte Kondensation bevorzugt zwischen höhermolekularen Siloxanen stattfindet (vgl. Abschnitt 2.2.1), werden Intermediate mit mehr als fünf Siliciumatomen so schnell abgebaut, dass sie sich einer GC-MS-Analyse entziehen. Darüber hinaus war verstärkt die Siloxanspaltung zum Silan zu beobachten. Besonders auffällig ist, dass ausschließlich offenkettige Siloxane im Reaktionsgemisch zu beobachten sind. Diese Feststellung unterstützt die Theorie, dass die Kondensation unter basischen Bedingungen bevorzugt an internen Siliciumatomen stattfindet. Für Ringschlussreaktionen sind aber überwiegend Kondensationen an Endgruppen erforderlich. Selbst nach Zusatz eines gerüstbildenden Additivs (Trioxan) konnten keine cyclischen Verbindungen im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Weiterhin wurde durch eine Erhöhung der Wassermenge eine verringerte Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Diese Beobachtung ist noch unverstanden.

3 Übergangsmetall-substituierte Siloxane

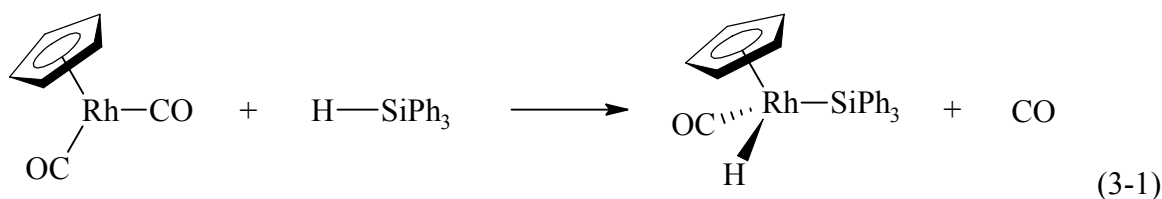
Während der Synthese verschiedener SiO₂-Materialien treten Siloxane als Intermediate auf, wie am Beispiel der hydrolytischen Darstellung von Silicagelen aus Alkoxysilan bzw. -siloxan in Kapitel 2 eingehend untersucht wurde. Die Belegung von SiO₂-Oberflächen mit Übergangsmetallkomplexen hat besonders im Hinblick auf die heterogene Katalyse Bedeutung erlangt^[70]. Übergangsmetall-substituierte Siloxane gelten daher als interessante Modellverbindungen für derartig modifizierte SiO₂-Materialien^[71]. Im folgenden Kapitel sollen neuartige Siloxan-Übergangsmetallkomplexe im Hinblick auf ihre Synthese, Struktur und Reaktivität vorgestellt werden.

3.1 Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetallkomplexen

Für die Synthese von Silicium-Übergangsmetall-Verbindungen stehen im Wesentlichen vier unterschiedliche Reaktionswege zur Verfügung:

1. Oxidative Addition

Silane des Typs HSiR₃ (R = Alkyl) können an Übergangsmetalle mit niedriger Oxidations- und Koordinationszahl oxidativ addiert werden. Die Methode ist auf einige dreifach koordinierte oder quadratisch-planare Rhenium-, Iridium- oder Platin-Komplexe beschränkt. Wie an einem Beispiel in Gleichung 3-1^[72] gezeigt, erhöhen sich sowohl Koordinations- als auch Oxidationszahl des Übergangsmetalls im Verlauf der Reaktion.



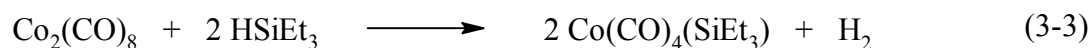
2. Quecksilbermethode

Verbindungen mit Quecksilber in der Oxidationsstufe II, wie z.B. HgCl_2 oder $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ eignen sich zur Verknüpfung von Übergangsmetallen mit Silylgruppen. Auf diese Weise gelang z.B. die Darstellung eines Mn-Si-Komplexes gemäß Gl. 3-2^[73].



3. Eliminierungsmethode

Im Verlauf der Reaktion werden einfache Moleküle wie z.B. H_2 , CO oder PPh_3 aus dem Reaktionsgemisch freigesetzt. Als Beispiel zeigt Gleichung 3-3 Die Knüpfung einer Co-Si-Bindung unter H_2 -Eliminierung^[74].



Auch Ligandenaustauschreaktionen, die häufig unter Freisetzung von CO verlaufen, werden unter diesem Reaktionstyp zusammengefasst. Die Methode kann auf verschiedene Übergangsmetalle der Nebengruppen 6 bis 8 angewendet werden^[31].

4. Alkalisalz-Eliminierung

Auf diese spezielle Form der Eliminierungsmethode, die ausgesprochen vielfältig einsetzbar ist, soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

3.1.1 Die heterogene Alkalisalz-Eliminierung

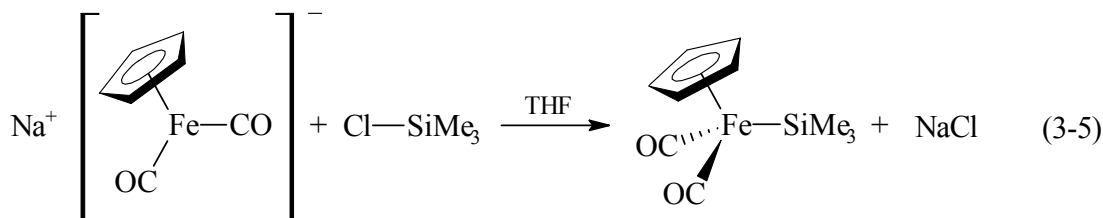
Dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Weg zur Darstellung Übergangsmetall-substituierter Siloxane liegt das Prinzip der Alkalisalz-Eliminierung zugrunde. Bei dieser Methode kann die Übergangsmetall-Silicium-(M-Si-)Bindung auf folgenden Arten geknüpft werden:

- Reaktion einer Alkali-Silicium Verbindung mit einem halogenierten Übergangsmetall - Komplex, z.B. gemäß Gleichung 3-4^[75]:



Diese Route ist durch die begrenzte Verfügbarkeit der Alkali-Silicium-Verbindungen stark limitiert.

- Reaktion eines anionischen Übergangsmetallkomplexes in Form eines Alkalimetallats mit einem halogenierten Silan, z.B. gem. Gleichung 3-5^[76]:



Beiden Reaktionswegen ist die Entstehung eines Alkalisalzes gemeinsam. Dieses scheidet sich aus dem eingesetzten Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) ab, so dass die Reaktion stark zur Produktseite verschoben wird. Allerdings werden die Ausbeuten häufig durch verschiedene Nebenreaktionen abgesenkt, die z.T. auf die Wahl des Lösungsmittels zurückzuführen sind: So scheint THF bei Umsetzungen von Cobaltcarbonylen mit Si-Cl Verbindungen einen nucleophilen Angriff der Carbonylliganden auf das Siliciumzentrum zu unterstützen^[77]. Desweiteren kann der Einsatz von THF zur Spaltung bereits aufgebauter M-Si-Bindungen führen^[78,79]. Darüber hinaus zeigt THF eine ausgeprägte Tendenz, selbst als Koordinationpartner in die Reaktion einzugreifen^[77].

Eine Möglichkeit, die Verwendung von THF zu umgehen, stellt die von MALISCH et al. entwickelte Methode der heterogenen Alkalisalz-Eliminierung dar^[78]: Ein Alkali-Metallat wird in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan suspendiert. Wird ein Lösungsmittel gewählt, in dem der entstehende M-Si Komplex löslich ist, kann das gewünschte Produkt durch Filtration leicht aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Auch 1-Elektron-Übertragungsprozesse, die in polaren Lösungsmitteln leicht zur oxidativen Dimerisierung der anionischen Übergangsmetallkomplexe führen, werden durch diese Methode zurückgedrängt. Die Ausbeute der gewünschten M-Si Verbindung wird somit erhöht^[79].

3.1.2 Stabilisierung von Silanolen durch komplexe Metallfragmente

Silanole und Siloxane sind im Zusammenhang mit der Synthese von SiO₂-Polymeren von besonderem Interesse. Am Beispiel der Synthese von Kieselgelen wurde im Rahmen des Kapitels 2 die Reaktivität intermediär auftretender Silanole und Siloxane detailliert vorgestellt. Wie diese Ethoxysilanole unterliegen die meisten Organosilanole einer spontanen Eigenkondensation. Diese kann durch Verwendung sperriger Substituenten soweit zurückgedrängt werden, dass die Isolierung der Silanole gelingt (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Eine andere Möglichkeit, die Stabilität der Silanole zu erhöhen, stellt die Verbindung des Siliciumatoms mit komplexen Metallfragmenten dar. Die Darstellung dieser Silanole gelingt durch Hydrolyse von halogenierten Metallosilanen^[80,81] oder durch Oxidation von Metallosilanen mit Dimethyldioxiran^[82-85]. Der Einfluss der Metallfragment-Substituenten auf Stabilität und Kondensationsneigung von Siliciumverbindungen soll im Folgenden präsentiert werden.

Die M-Si Bindung wird im Allgemeinen als σ -Bindung betrachtet, die in den meisten Fällen durch $d_{\pi}d_{\pi}$ -Wechselwirkungen (besetztes d-Orbital des Übergangsmetalls, unbesetztes d-Orbital des Siliciumatoms) stabilisiert wird. So liegt z.B. in dem in Abbildung 3-1 dargestellten Eisen-Silicium Komplex der Fe-Si Bindungsabstand mit 225.2 pm deutlich unter dem aus der Summe der Kovlenradien berechneten (251 pm)^[86]. Die Bindungsstärke ist sowohl von der Art des Übergangsmetalls, als auch von den Substituenten am Siliciumatom abhängig^[78].

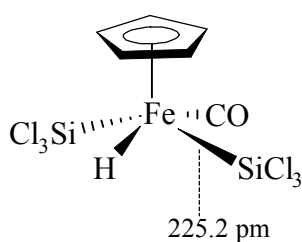


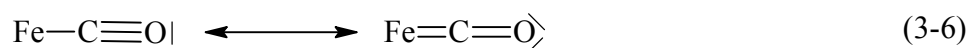
Abbildung 3-1: Bindungsabstand in Fe-Si Verbindungen am Beispiel des $\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}(\text{H})(\text{SiCl}_3)_2$.

Als Maß für die Bindungsstärke kann unter anderem die Lage der CO - Valenzschwingungen im IR-Spektrum herangezogen werden. Eine einfache Substitution eines Bromsubstituenten in $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiBr}_3$ durch eine Methoxygruppe führt z.B. zu einer Verschiebung der Bandenlage um ca. -14 cm^{-1} (s. Tabelle 3-1^[87]).

Tabelle 3-1: CO-Valenzfrequenzen der Verbindungen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiBr}_2\text{X}$, (X = Br, OMe).

Substanz	$\nu_1(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_2(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiBr}_3$	2037	1997
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiBr}_2(\text{OMe})$	2025	1982

Die verminderte Energie der CO-Valenzschwingung spiegelt eine niedrigere Bindungsordnung im CO-Liganden wider, die durch eine stärkere Rückbindung vom Eisenzentrum zum CO-Liganden hervorgerufen wird (vgl. Gl. 3-6).



Die Ursache für die verstärkte Rückbindung ist eine erhöhte Elektronendichte am Eisenatom. Der elektronenschiebende Effekt der Methoxygruppe setzt sich demnach über das Siliciumatom bis zum Eisenzentrum fort.

Die Natur der M-Si Bindung beeinflusst die Reaktivität des Siliciumatoms entscheidend. Das Übergangsmetallfragment bewirkt einen starken Elektronenschub, der die Elektronendichte am Siliciumzentrum erhöht. Besonders deutlich kann dieser Effekt anhand der chemischen Verschiebungen in ^{29}Si -kernresonanzspektroskopischen Messungen nachvollzogen werden. Als Beispiel soll das in Abbildung 3-2 dargestellte Molybdän-substituierte Disilan dienen^[88].

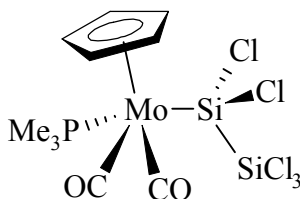


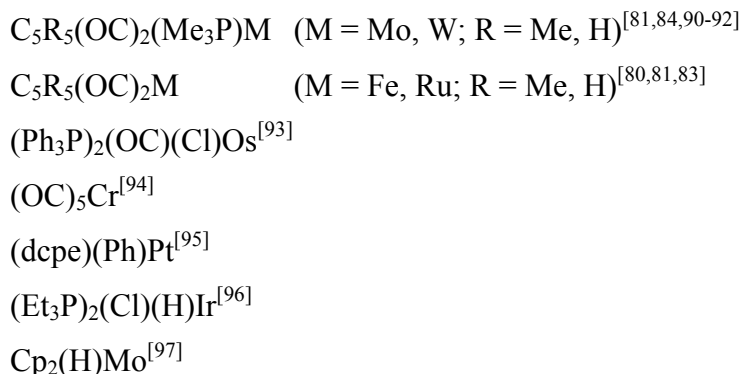
Abbildung 3-2: Molybdänfragmentsubstituiertes, polychloriertes Disilan.

Das ^{29}Si -NMR-Signal des α -Siliciumatoms der in Abbildung 3-2 gezeigten Verbindung erscheint im Vergleich mit dem metallfreien Grundkörper $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ ($\delta = -6.13 \text{ ppm}^{[89]}$) deutlich tieffeldverschoben bei 82.6 ppm . Der Einfluss des Übergangsmetallsubstituenten wirkt sich auch auf das β -Siliciumatom – wenn auch in untergeordnetem Maß – erkennbar aus. Wieder zeigt sich der elektronenschiebende Effekt des Metallfragments anhand eines tieffeldverschobenen ^{29}Si -NMR-Signals ($\delta = 1.93 \text{ ppm}^{[88]}$).

Grundsätzlich sind Komplexe mit einer Übergangsmetall-Silicium Bindung verhältnismäßig stabil, solange sie unter inerten Bedingungen aufbewahrt werden. Einige Platin- und Rhodiumverbindungen sind sogar luftstabil. Die Stabilität der Übergangsmetall-Silicium-Bindung nimmt im Periodensystem der Elemente von rechts nach links ab. Wie in Abschnitt 3.1.1 dargestellt, neigen die Substanzen besonders in Lösung zur Zersetzung. Darüber hinaus werden verschiedene W-Si- und Mo-Si-Verbindungen als licht- und temperaturempfindlich beschrieben. Sie zersetzen sich zu unterschiedlichen Produkten, die von den Substituenten am Siliciumatom abhängen^[31].

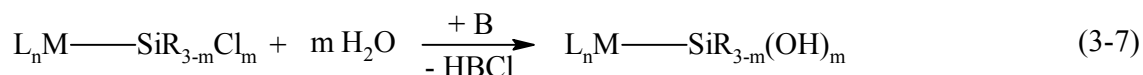
Die Säurestärke eines Si-OH Protons in übergangsmetallsubstituierten Silanolen des Typs $\text{L}_n\text{M-Si(R)}_{3-m}(\text{OH})_m$ ($m = 1-3$) ist aufgrund des stark elektronenschiebenden Effekts des Metallfragments stark abgesenkt. Zugleich ist die Tendenz dieser komplexen Silanole zur Eigenkondensation so weit zurückgedrängt, dass sogar Spezies mit $\text{Si}(\text{OH})_3$ -Einheiten isoliert werden können.

Die Syntheserouten (Hydrolyse bzw. Oxygenierung mit Dimethyldioxiran) eignen sich für unterschiedliche Metallfragmente. Bis heute konnten Silanole, die folgende Metallfragmente enthalten, dargestellt werden:



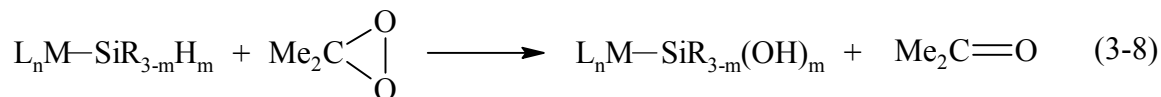
Die mit derartigen Fragmenten substituierten Silanole können für kontrollierte Kondensationen eingesetzt werden und sind deshalb besonders für die Synthese von Metallo-Siloxanen mit definiertem Si-O Gerüst wertvoll. Als effiziente Syntheserouten für Metallo-Silanole haben sich zwei Reaktionen etabliert:

1. Hydrolyse von Metallo-Chlorsilanen in Gegenwart überschüssiger Base B^[80,81]:



Als Base kann z.B. Triethylamin verwendet werden. Sie dient als Abfangreagens für freigesetztes HCl, das die Spaltung der säurelabilen M-Si Bindung katalysiert.

2. Oxofunktionalisierung von Metallo-Hydridosilanen mit dem milden Oxidationsmittel Dimethyldioxiran^[82-85]:

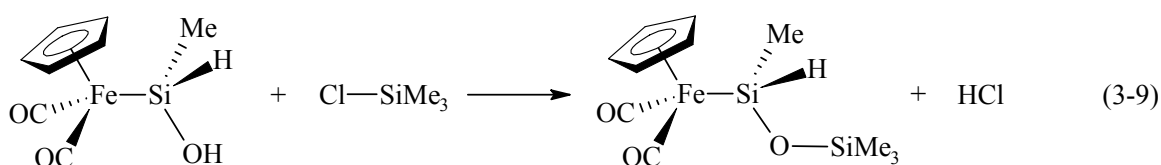


Diese elektrophile Sauerstoff-Insertion gemäß Gleichung 3-8 eignet sich besonders für Metallo-Silane mit elektronenreichen Si-H-Bindungen, die durch Metallfragmente mit hohem Donor-Potential gebildet werden.

Derartige Silanole sind auf hydrolytischem Weg (Gleichung 3-7) nicht oder nur in geringen Ausbeuten darstellbar: Die positive Partialladung des Siliciumatoms in analogen Metallo-Chlorsilanen ist z.T. zu schwach ausgeprägt, um dem nucleophilen Angriff eines Wassermoleküls zu unterliegen^[81,83].

Metallsubstituierte Disilane können bei geeigneter Reaktionsführung einer regioselektiven Sauerstoff-Insertion am α -Siliciumatom unterzogen werden. Die metallierten Chlordisilane (s. Beispiel in Abbildung 3-2) dagegen können selektiv am β -Siliciumatom hydrolysiert werden^[80].

Die beschriebenen Metallo-Silanole zeigen zwar eine hohe Stabilität mit Bezug auf Eigenkondensation, können aber mit Chlorsilanen kontrolliert zu metallsubstituierten Siloxanen umgesetzt werden (z.B. gemäß Gleichung 3-9)^[81].



Auf diesem Weg bietet sich eine interessante Möglichkeit, Übergangsmetall-substituierte Siloxangerüste Schritt für Schritt aufzubauen. Die Größe der auf diese Weise darstellbaren Siloxane ist jedoch auf wenige Siliciumatome beschränkt. Besonders im Hinblick auf die Synthese katalytisch aktivierter SiO_2 -Polymere wäre auch die Synthese metallsubstituierter, höhermolekularer Siloxane wünschenswert. Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb der Möglichkeit nachgegangen werden, durch Metallierung von Chlorsiloxanen definierter Größe ein höhermolekulares Grundgerüst zu schaffen, das in weiteren Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zum Aufbau größerer Si-O Gerüste genutzt werden kann.

3.2 Darstellung und Reaktivität polychlorierter, metallfragment-substituierter Siloxane

3.2.1 Kondensation metallierter Silanole mit Perchlorsiloxanen

Ein bekannter Weg, metallfragmentsubstituierte Siloxane zu erhalten, führt über die in Abschnitt 3.1.2 (vgl. Gleichung 3-9) beschriebene Kondensation metallierter Silanole mit Chlorsilanen. Als einfache Darstellungsmethode von Metallo-Siloxanen mit einem größeren Si-O Gerüst bietet sich die Kondensation mit einem Perchlorsiloxan $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ (**1**) anstelle des Silans an. Als Beispiel wurde im Rahmen dieser Arbeit Hexachlordisiloxan, Si_2OCl_6 (**1a**: $n = 2$), zu einer Lösung des eisensubstituierten Silanols FpSiMe_2OH (**2**, $\text{Fp} = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$) gegeben. In Abhängigkeit von der eingesetzten Stöchiometrie wurde einerseits das einfach metallierte Trisiloxan (**3**) oder das zweifach metallierte Tetrasiloxan (**4**) erhalten (s. Abbildung 3-3).

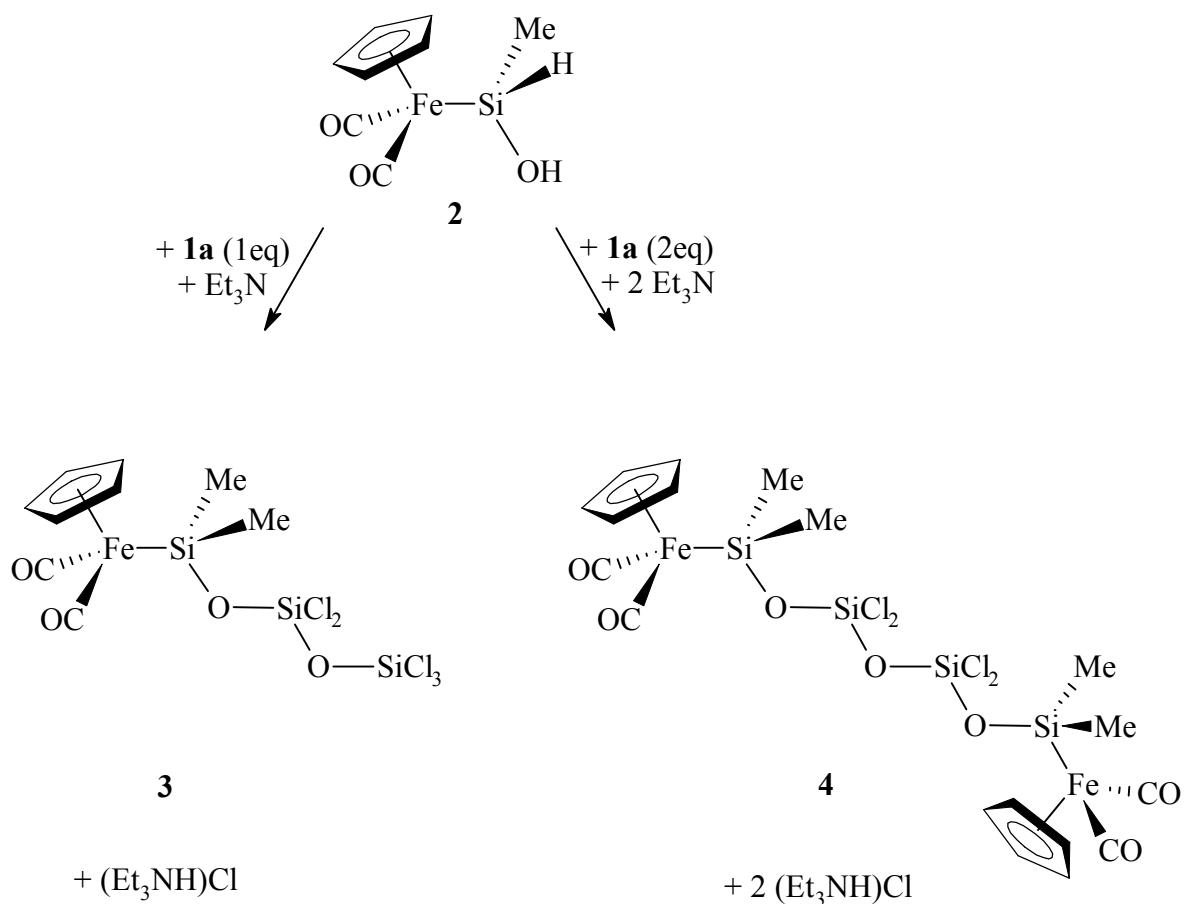


Abbildung 3-3: Darstellung eisensubstituierter Siloxane mit 3 und 4 Siliciumatomen.

Anhand der ^{29}Si -NMR Daten wird deutlich, dass die elektronische Umgebung des γ -Siliciumatoms nur schwach von dem Metallfragment beeinflusst wird. Ihre chemischen Verschiebungen zeigen mit -74.5 ppm (γ , **3**) bzw. -75.1 ppm (γ , **4**) nur eine geringe Hochfeldverschiebung gegenüber denen der korrespondierenden Perchlorsiloxane $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ [-71.6 ppm (γ , **1b**)] bzw. $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ [-71.4 ppm (γ , **1c**)]^[20]. Die verbleibenden Si-Cl Bindungen sollten demnach weiterhin nucleophil angegriffen werden können.

Zur Illustration wurde im Rahmen dieser Arbeit die Substitution mit Methanol durchgeführt, die zu den in Abbildung 3-4 gezeigten Produkten **5** bzw. **6** führt.

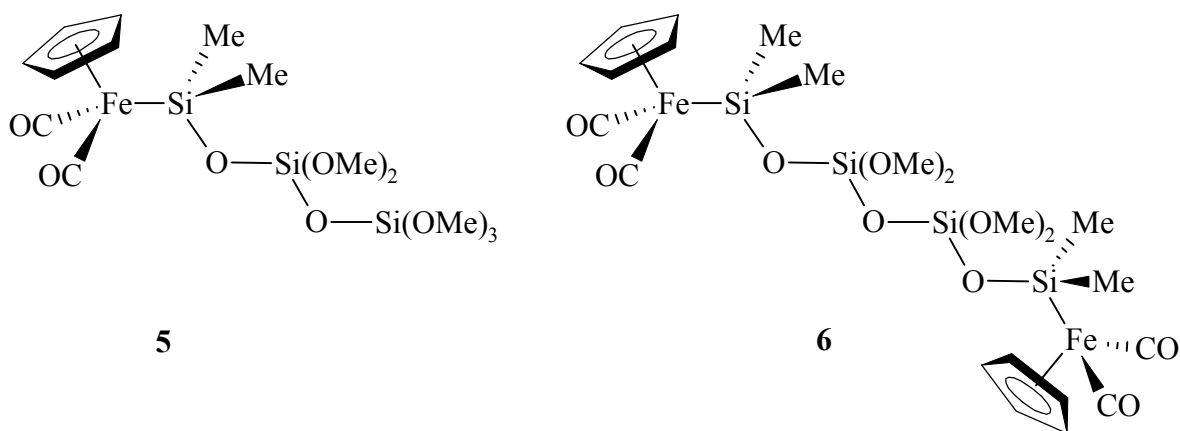


Abbildung 3-4: Methanolysenprodukte der metallsubstituierten Siloxane **3** und **4**.

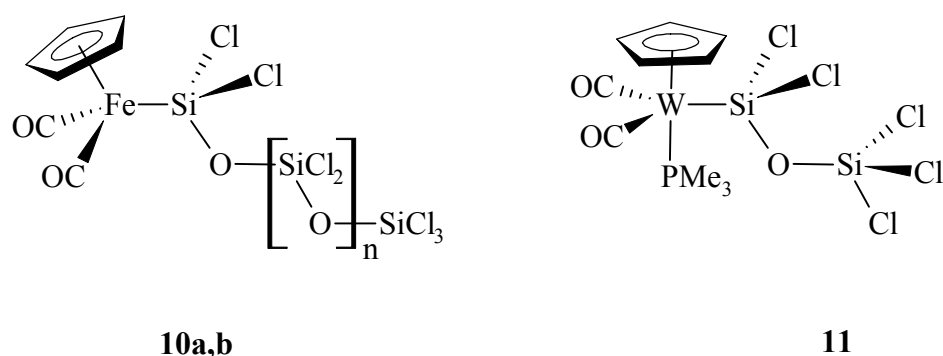
Analog ist auch die Substitution mit anderen Nucleophilen denkbar.

3.2.2 Substitution der Cl-Atome in Perchlorsiloxanen durch metallorganische Fragmente

Eine andere Möglichkeit, metallfragmentsubstituierte Siloxane mit definiertem Si-O Grundgerüst zu erhalten, führt über die direkte Metallierung von Perchlorsiloxanen. Letztere können bis zu einer Größe von vier Siliciumatomen destillativ in reiner Form erhalten werden^[59]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl offenkettige (**1a-c**) als auch das monocyclische $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ (**7**) ein- oder zweifach mit verschiedenen Übergangsmetallfragmenten substituiert.

3.2.2.1 Metallierung offenkettiger Oligochlorsiloxane

In Anlehnung an die bekannte Metallierung von Chlorsilanen mittels der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen heterogenen Alkalisalz-Eliminierung wurden Suspensionen der Metallate NaFp (**8**) und Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**9**) mit einem leichten Überschuss der acyclischen Perchlorsiloxane Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2} [n = 2 (**1a**); 4 (**1b**)] versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 bis 72 Stunden bei Raumtemperatur und Lichtausschluss wurden die in Abbildung 3-5 gezeigten Metallo-Polychlorsiloxane **10a,b** und **11** erhalten.



10	a	b
n	0	2

Abbildung 3-5: Produkte der Metallierung offenkettiger Perchlorsiloxane.

Die Produkte wurden jeweils als beiges, feuchtigkeit- und sauerstoffempfindliche Pulver isoliert, die bei -20 °C unter Schutzgasatmosphäre nahezu zersetzungsfrei aufbewahrt werden konnten. Der Einfluss des elektronenschiebenden Übergangsmetallfragments kommt in den charakteristischen Tieffeldverschiebungen der ²⁹Si-NMR Daten für das α-Siliciumatom klar zum Ausdruck (z.B. +38.5 ppm (α, **10a**), +26.4 ppm (α, **11**), verglichen mit -46.0 ppm in Hexachlordisiloxan **1a**).

3.2.2.4 Strukturbeschreibung der Komplexverbindung $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{SiCl}_3$

Die molekulare Struktur symmetrisch oder unsymmetrisch substituierter Siloxane ist besonders im Hinblick auf den Si-O-Si Bindungswinkel wiederholt diskutiert worden^[100-103]. Mit der Kristallstrukturanalyse des einfach metallierten Disiloxans $\text{FpSi}_2\text{OCl}_5$ (**10a**) kann ein weiterer Beitrag bezüglich dieser Fragestellung geleistet werden. Abbildung 3-8 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Moleküls.

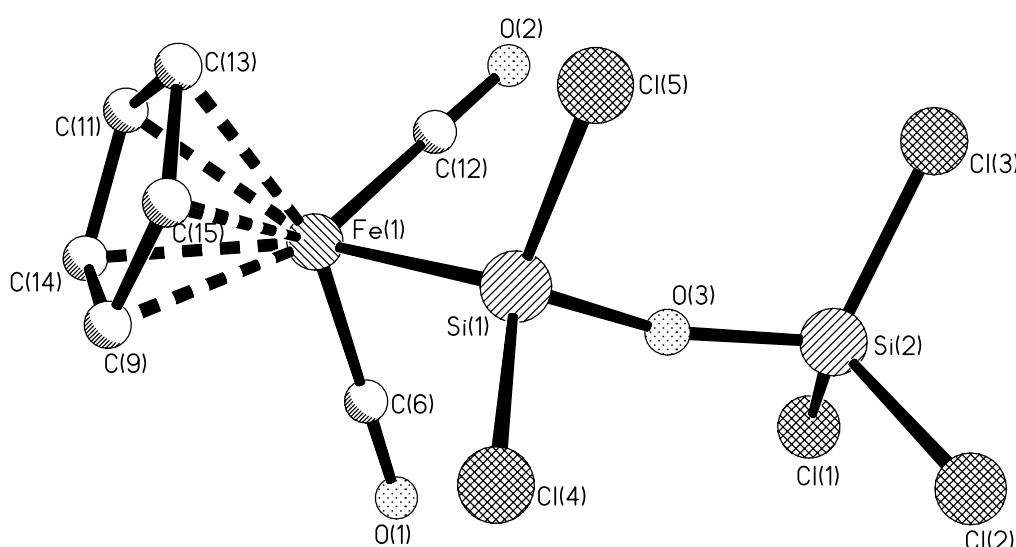


Abbildung 3-8: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{SiCl}_3$.

Die Abbildung zeigt eines von zwei Molekülen der asymmetrischen Einheit. Das zweite Molekül bleibt in der nachfolgenden Diskussion unberücksichtigt, da die Unterschiede der Strukturparameter beider Moleküle innerhalb der Standardabweichungen liegen. Die drei endständigen Cl-Atome sind stark fehlgeordnet und wurden durch ein Modell mit drei unabhängigen Cl-Positionen verfeinert.

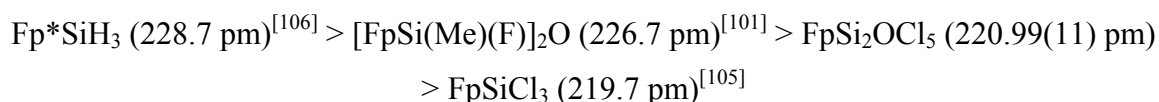
Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind der Tabelle 3-2 zu entnehmen.

Tabelle 3-2: Ausgewählte Bindungslängen / pm und –winkel / ° im Molekül $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{SiCl}_3$.

Fe(1)-C(12)	175.7(4)	Si(2)-O(3)	156.2(3)
Fe(1)-C(6)	175.8(4)	Si(2)-Cl(1A)	200.9(5)
Fe(1)-C(9)	207.6(3)	Si(2)-Cl(2A)	199.6(5)
Fe(1)-C(13)	208.1(3)	Si(2)-Cl(3A)	200.5(5)
Fe(1)-C(15)	208.3(4)	C(6)-O(1)	114.0(4)
Fe(1)-C(11)	209.4(3)	C(9)-C(14)	140.0(6)
Fe(1)-C(14)	209.5(3)	C(9)-C(15)	141.1(6)
Fe(1)-Si(1)	220.99(11)	O(2)-C(12)	113.7(4)
Si(1)-O(3)	164.1(3)	C(11)-C(14)	137.6(6)
Si(1)-Cl(4)	206.38(14)	C(11)-C(13)	141.6(6)
Si(1)-Cl(5)	207.23(14)	C(13)-C(15)	139.5(6)
<hr/>			
C(12)-Fe(1)-C(6)	94.35(15)	O(3)-Si(2)-Cl(2A)	110.8(3)
C(12)-Fe(1)-Si(1)	86.50(12)	O(3)-Si(2)-Cl(3A)	110.2(4)
C(6)-Fe(1)-Si(1)	87.27(11)	Cl(2A)-Si(2)-Cl(3A)	109.8(3)
O(3)-Si(1)-Cl(4)	103.36(12)	O(3)-Si(2)-Cl(1)	113.4(3)
O(3)-Si(1)-Cl(5)	104.19(11)	Cl(2A)-Si(2)-Cl(1A)	107.6(3)
Cl(4)-Si(1)-Cl(5)	103.11(6)	O(1)-C(6)-Fe(1)	179.4(3)
O(3)-Si(1)-Fe(1)	113.28(11)	Si(2)-O(3)-Si(1)	159.2(2)
Cl(4)-Si(1)-Fe(1)	116.21(5)	O(2)-C(12)-Fe(1)	179.0(3)
Cl(5)-Si(1)-Fe(1)	115.16(5)	Cl(1)-Si(2)-Cl(3)	112.2(3)

Alle Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich. Der Si-O Abstand zur freien SiCl_3 -Gruppe (Si(2)-O(3)) ist mit 156.2(3) pm deutlich kürzer als der zum eisensubstituierten Siliciumatom Si(1) (164.1(3) pm). Hier wirkt sich der stark elektronenziehende Effekt der drei Cl-Substituenten am Si(2) im Vergleich zu nur zwei Cl-Substituenten am Si(1) aus. Zusätzlich wird die Elektronendichte am Si(1) durch das daran gebundene Eisenfragment erhöht. Die positive Partialladung am Si(1) ist deshalb relativ zum Si(2) weniger ausgeprägt. Dies wirkt sich auch auf die Si-Cl Bindungslängen aus, die mit einem Mittelwert von 206.8 pm (Si(1)-Cl(4-5)) gegenüber dem der SiCl_3 -Gruppe (Si(2)-Cl(1A-3A): 200.3 pm) verlängert ist. Letztere entspricht dem für freies Si_2OCl_6 bestimmten Wert (im Mittel 201.0 pm^[104]), während erstere eher dem Si-Cl Abstand in Chlorsiloxanen mit anderen elektronenschiebenden Gruppen vergleichbar ist (z.B. im Molekül $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_2[\text{C}(\text{SiMe}_3)]$: im Mittel 204.9 pm^[100]). Auch die im vorliegenden Fall beobachteten Si-O Bindungslängen sind jeweils mit den genannten Substanzen vergleichbar. Im Durchschnitt betragen diese 159.1 pm in Si_2OCl_6 ^[104] bzw. 168.0 pm in $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_2[\text{C}(\text{SiMe}_3)]$ ^[100].

Mit 220.99(11) pm liegt der Fe-Si Bindungsabstand unter dem in vielen anderen eisensubstituierten Siliciumverbindungen und ist nur geringfügig länger als im Trichlorsilyl-Komplex Fp-SiCl_3 (219.7 pm)^[105]. Mit abnehmender Elektronegativität der restlichen an Si gebundenen Atome sinkt der Fe-Si Bindungsabstand in folgender Reihe:



Der geringe Unterschied zur Fe-Si Bindungslänge in FpSiCl_3 zeigt, dass der Elektronenzug der OSiCl_3 -Gruppe gegenüber dem eines einzelnen Chlorsubstituenten nur wenig abgeschwächt ist. Die elektronischen Verhältnisse am α -Siliciumatom des eisensubstituierten Chlordisiloxans sind also mit denen im analog substituierten Chlorsilan vergleichbar.

Der Wert der C-O Bindungslänge läßt einen Rückschluss auf die Bindungsordnung im Liganden zu: Mit 113.85 pm im Mittel ist die Bindung nur unwesentlich kürzer als in reinen Carbonylverbindungen wie z.B. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (115 pm)^[107]. Dieser Abstand entspricht einer Bindungsordnung von 2.5* infolge eines 50%igen π -Bindungsanteil der Fe-CO Rückbindung gemäß der in Gleichung 3-6 (Abschnitt 3.1.2) wiedergegebenen Mesomerie.

Die Bindungswinkel am Eisenzentrum liegen mit $\text{Si}(1)\text{-Fe}(1)\text{-C}(12) = 86.50^\circ$ bzw. $\text{C}(6)\text{-Fe}(1)\text{-C}(12) = 94.35^\circ$ im gleichen Bereich wie die zweifach metallierter oder auch cyclischer Fe-Si-Verbindungen. So werden z.B. in $[\text{Fp}(\text{F})(\text{Me})\text{Si}]_2\text{O}$ die Bindungswinkel am Eisenzentrum mit $\text{Si-Fe-CO} = 85.9^\circ$ und $\text{OC-Fe-CO} = 94.8^\circ$ ^[101] beschrieben; die im cyclischen $\text{Fp}_n\text{Si}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}_{6-n}$ ($n = 1, 2$) betragen $\text{Si-Fe-CO} = 87.6^\circ$ und $\text{OC-Fe-CO} = 94.2^\circ$ ^[108]. Beide Carbonylgruppen sind erwartungsgemäß linear an das Eisenatom koordiniert, die Winkel über dem Kohlenstoffatom betragen mit $\text{O}(1)\text{-C}(6)\text{-Fe}(1) = 179.4^\circ$ bzw. $\text{O}(2)\text{-C}(12)\text{-Fe}(1) = 179.0^\circ$ näherungsweise 180° .

*Für $\text{C}\equiv\text{O}$ Dreifachbindungen wird ein Atomabstand von 110 pm ermittelt, für $\text{C}=\text{O}$ Doppelbindungen wird die berechnete Bindungslänge mit 123 pm angegeben.^[107]

Der Fe-Si-Cl Bindungswinkel spiegelt den sterischen Einfluss des Metallats wider. Im Vergleich zu $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, dessen internes Siliciumatom als quasi-siloxysubstituiert angesehen werden kann, ist Fe(1)-Si(1)-Cl(4) (bzw. Fe(1)-Si(1)-Cl(5)) mit 116° leicht aufgeweitet. In dem zu Vergleichszwecken betrachteten Octachlortrisiloxan entspricht der Winkel (SiO)-Si-Cl am internen Siliciumatom mit 110° annähernd dem idealen Tetraederwinkel^[109]. Die Aufweitung kann durch den höheren sterischen Anspruch des Metallats erklärt werden. Analog erscheint der Fe-Si-O Winkel mit 113.28° leicht aufgeweitet. Im Gegenzug erfolgt an den Chlorsubstituenten Cl(4) und Cl(5) eine Stauchung (Cl(4/5)-Si(1)-O(3) = 103.8° im Mittel, Cl(4)-Si(1)-Cl(5) = 103.11°), die einerseits durch deren geringen sterischen Anspruch und andererseits durch deren stark elektronenziehendes Potential ermöglicht wird.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen am α -Siliciumatom entsprechen die Bindungswinkel an Si(2) mit z.B. O(3)-Si(2)-Cl(3A) = $110.2(4)^\circ$ dem an der Endgruppe des Trisiloxans bestimmten Winkel (109°)^[109]. Auch die Cl-Si(2)-Cl Winkel kommen dem idealen Tetraederwinkel mit 107.4° (im Mittel) recht nahe.

Besondere Aufmerksamkeit soll in diesem Zusammenhang der Diskussion des Si-O-Si Winkels gewidmet werden. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele, in denen ein linearer Si-O-Si Bindungswinkel beschrieben wird. Tabelle 3-3 fasst eine Auswahl strukturverwandter Moleküle zusammen.

Tabelle 3-3: Si-O-Si Bindungswinkel ϕ in verschiedenen substituierten Disiloxanen.

Nr.	Molekül	ϕ	Lit	Anmerkung
1	$[(^t\text{BuO})_3\text{SiO-Si(OH)}_2]_2\text{O}$	137.7 °	[110]	Intramol. H-Brückenbindung zu O d. Alkoxids
2	$[(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Os-Si(OH)}_2]_2\text{O}$	137.9°	[111]	Intramol. H-Brückenbindung zu Cl d. Os-Fragments
3	$[(\text{SiMe}_3)(\text{Ar})\text{N-Si(OH)}_2]_2\text{O}$, Ar = (2,6- ⁱ Pr)Ph	141.0 °	[112]	Intermol. H-Brückenbindung, Trimer als Käfigstruktur
4	$\text{SiCl}_3\text{OSiCl}_2\text{OSiCl}_3$	151.5 °	[109]	
5	bipy · Si*Cl ₃ OSiCl ₃	152.8 °	[113]	Erhöhte KZ (6) an Si* durch Koordination beider N d. bipy
6	$(\text{Me})(\text{AlCl}_2)\text{N-SiCl}_2\text{OSiCl}_3$	154.7 °	[114]	Dimer, über AlCl ₂ verbrückt
7	$[^t\text{BuSi(OH)}_2]_2\text{O}$	180.0 °	[115]	
8	$[(2,4,6-^t\text{Bu})\text{Ph-SiF}_2]_2\text{O}$	180 °	[102]	
9	$[(\text{SiMe}_3)(\text{Ar})\text{N-Si(Cl)}_2]_2$, Ar = (2,6- ⁱ Pr)Ph	180.0 °	[112]	
10	$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Si(Me)(F)}]_2\text{O}$	180.0 °	[101]	
11	$[\text{Ph}_3\text{Si}]_2\text{O}$	180 °	[103]	
12	$[(\text{HO})\text{SiPh}_2\text{OSiPh}_2]_2\text{O}$	180 °	[116]	

Die als Beispiele aufgeführten Verbindungen lassen sich bezüglich ihres Si-O-Si Bindungswinkels ϕ grob in drei Gruppen einteilen:

1. $\phi = 180^\circ$: Symmetrische Disiloxane mit mehr oder weniger sperrigen Substituenten
2. $155^\circ > \phi > 150^\circ$: unsymmetrisch substituierte, frei bewegliche Disiloxane. Der Winkel wächst mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten.
3. $\phi \leq 141^\circ$: Siloxane, die aufgrund von Wechselwirkungen zwischen ihren Substituenten (in der Regel Wasserstoffbrückenbindungen) eine starre Struktur aufweisen und so einer Kontraktion des Si-O-Si Winkels unterliegen.

Das im Rahmen dieser Arbeit strukturell untersuchte **10a** ist als unsymmetrisches, frei bewegliches Siloxan der Gruppe 2 zuzuordnen. Sein Si-O-Si Bindungswinkel ist mit 159.2° gegenüber den in Tabelle 3-3 gezeigten Beispielen leicht aufgeweitet. Die Ursache dafür könnte in der größeren räumlichen Ausdehnung des komplexen Eisenfragments $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ zu finden sein.

Verbindungen der Gruppe 1 werden in der Literatur häufig bezüglich ihres Bindungswinkels diskutiert. Einer der einfachsten Vertreter dieser Gruppe ist Hexachlordisiloxan, $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$. In Abhängigkeit von der Bestimmungsmethode werden für dieses Molekül zwei Werte für ϕ ermittelt, die sich extrem unterscheiden: Der röntgenographisch ermittelte Winkel ist mit 178.7° als linear anzusehen^[104], während durch Elektronenbeugung ein Wert von $\phi = 146^\circ$ bestimmt wurde^[117]. Die auf diese Weise in der Gasphase ermittelte Molekülstruktur ähnelt der vergleichbarer Moleküle wie Si_2OH_6 ($\phi = 144.1^\circ$)^[118] oder Si_2OF_6 ($\phi = 155.7^\circ$)^[119]. Insbesondere in Disiloxanen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten konnten lineare Si-O-Si Anordnungen nachgewiesen werden^[120-122]. Kristalldaten höhermolekularer, symmetrischer Siloxane, deren Substituenten nur geringe räumliche Ausdehnung aufweisen (z.B. $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_6$), konnten aufgrund der mangelnden Kristallisationsneigung derartiger Verbindungen bis heute nicht erhalten werden.

RIES et al. bezogen zwei mögliche Arten einer Fehlordnung des Sauerstoffatoms in ihre Interpretationen ein: Einerseits könnte das Sauerstoffatom statistisch auf zwei verschiedenen Positionen im Kristall verteilt sein, andererseits könnte es aufgrund einer geringen Energiebarriere einem dynamischen Austausch unterliegen. Theoretische Betrachtungen widersprechen jedoch beiden möglichen Ursachen für eine Fehlordnung^[101].

Auch in einigen Silikaten werden einzelne Sauerstoffatome gefunden, die linear von zwei Siliciumatomen umgeben sind. In frühen Arbeiten werden diese Bindungswinkel nahe 180° als Fehlinterpretationen gedeutet^[123], spätere Arbeiten kommen zu dem Schluss, dass für einen geringen Teil aller Sauerstoffatome in 109 untersuchten Silikaten eine lineare Si-O-Si Bindung sogar wahrscheinlich ist^[124].

3.2.3 Reaktivität übergangsmetall-substituierter Polychlorsiloxane

Ein großer Vorteil der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen polychlorierten Metallo-Siloxane ist ihre hohe Anzahl reaktiver Si-Cl Bindungen am Siloxangerüst. Diese ermöglichen eine gezielte Funktionalisierung der Moleküle durch Substitutionsreaktionen. Stellvertretend für eine Reihe denkbarer nucleophiler Substitutionen sollen die im Folgenden beschriebenen Methanolysen und Hydrolysen einige Besonderheiten bezüglich der Reaktivität metallierter Polychlorsiloxane aufzeigen.

3.2.3.1 Methanolyse

Im Fall der einfach metallierten Siloxane wie **10 - 12** verursacht der elektronenschiebende Einfluss des Übergangsmetallfragments eine abgesenkte Elektrophilie am α -Siliciumatom. Aus diesem Grund war ein regiospezifischer Cl/OMe-Austausch am γ -Siliciumatom möglich, indem ein metalliertes Disiloxan wie **10a** in einer kontrollierten Reaktion mit drei Äquivalenten MeOH versetzt wurde. Das erhaltene Produkt **16** konnte durch Zusatz eines großen Methanol-Überschusses in sein vollständig methoxyliertes Derivat **17** überführt werden.

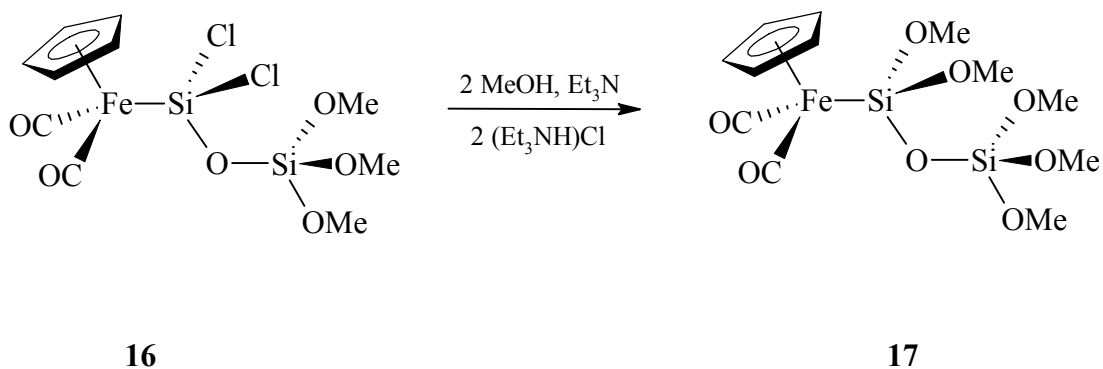
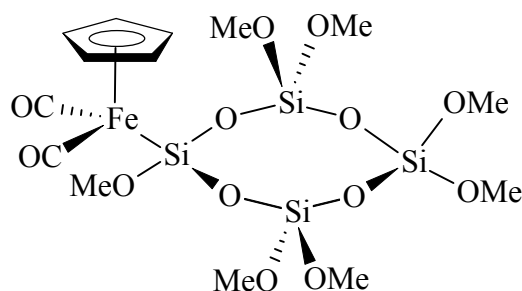


Abbildung 3-9: Regiospezifische und vollständige Methanolyse des $\text{FpSi}_2\text{OCl}_5$ (**10a**).

Das γ -Siliciumatom wird durch das elektronenschiebende Eisenfragment nicht beeinflusst. Dies wird u.a. durch das Signal im ^{29}Si -NMR Spektrum der Verbindung **13** angedeutet, das mit -69.5 ppm mit dem des ϵ -Siliciumatoms vergleichbar ist (-72.3 ppm). Als Konsequenz führte auch die Behandlung von **13** mit zwei Äquivalenten MeOH nicht zu einem regiospezifischen Cl/OMe-Austausch. Stattdessen wurde ein Gemisch verschiedener Produkte der allgemeinen Formel $\text{FpSi}_4\text{O}_4(\text{OMe})_x\text{Cl}_{(7-x)}$ erhalten.

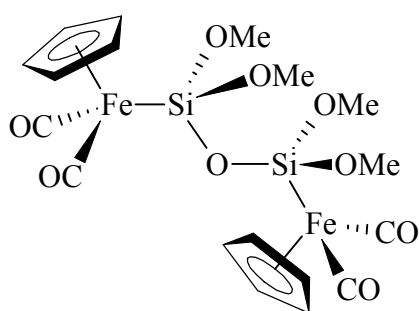
Durch Verwendung eines Überschusses Methanol, konnte erwartungsgemäß die vollständig methanolysierte Verbindung **18** dargestellt werden.



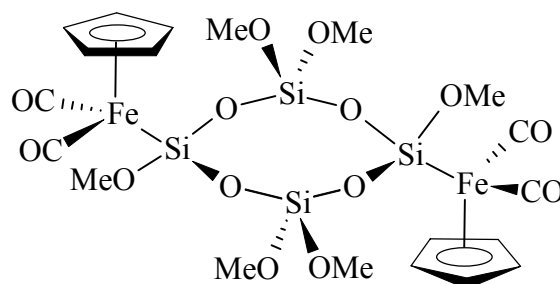
18

Abbildung 3-10: Methanolysenprodukt des cyclischen $\text{FpSi}_4\text{O}_4\text{Cl}_7$ (**13**).

Analog konnten die Chloratome in den bismetallierten Siloxanen **14** und **15** vollständig gegen MeOH ausgetauscht werden, wodurch die Produkte **19** und **20** erhalten wurden.



19



20

Abbildung 3-11: Methanolysenprodukte der bismetallierten Polychlorsiloxane 14 und 15.

3.2.3.2 Hydrolyse

Besonders Bis(ferrio)tetrachlorodisiloxan (**14**) erscheint in Bezug auf Chlorsubstitutionen interessant, da beide Siliciumatome im Molekül durch je ein Metallfragment deaktiviert sind. Analog zu der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methanolyse reagierte **14** in einer nucleophilen Substitution mit Wasser. Das als beiges, mikrokristallines Pulver isolierte Produkt, das in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder Diethylether unlöslich ist, konnte als bismetalliertes Tetrahydroxysiloxan **21** identifiziert werden.

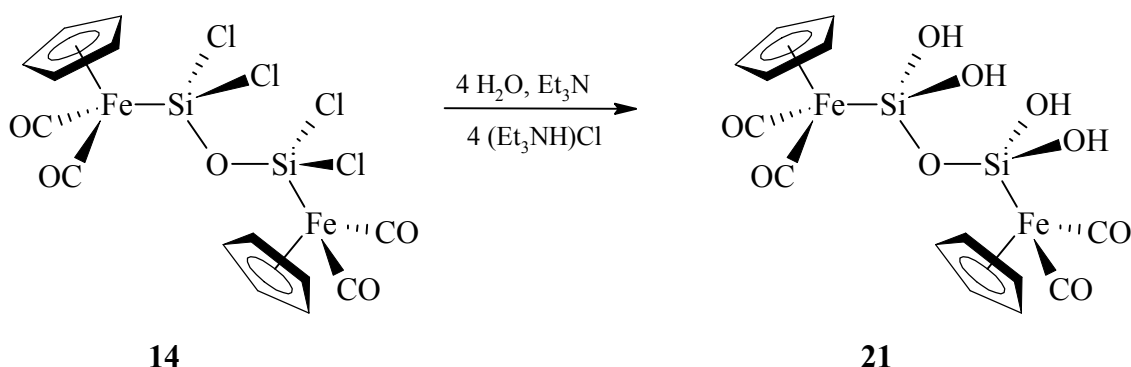


Abbildung 3-12: Darstellung des tetrahydroxysubstituierten Disiloxans **21**.

Der elektronenschiebende Einfluss kombiniert mit dem sterischen Anspruch zweier Eisenfragmente verhinderte eine unkontrollierte Eigenkondensation der Verbindung **21**. Dennoch war das Tetrahydroxysiloxan in Bezug auf die Kondensation mit kleinen, stark elektrophilen Molekülen reaktiv. So führte die Reaktion mit Dimethylchlorsilan, SiMe_2HCl , zu dem zweifach verzweigten Hexasiloxan **22**.

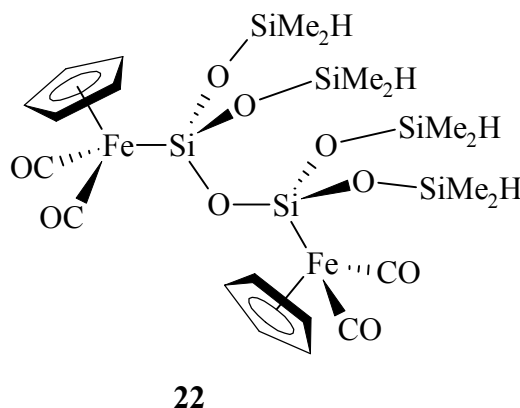


Abbildung 3-13: Kondensationsprodukt des Tetrahydroxysiloxans **21** mit ClSiMe_2H .

3.2.3.3 Reaktionen am Metallatom des Liganden

Neben der Substitution an Siliciumatomen konnten auch am Eisenzentrum des Metallfragments Austauschreaktionen durchgeführt werden. So konnte z.B. ein CO-Ligand am Eisenzentrum nach lichtinduzierter Aktivierung gegen Triphenylphosphan, PPh_3 , ausgetauscht werden, wodurch das Produkt **23** erhalten wurde (Abbildung 3-14).

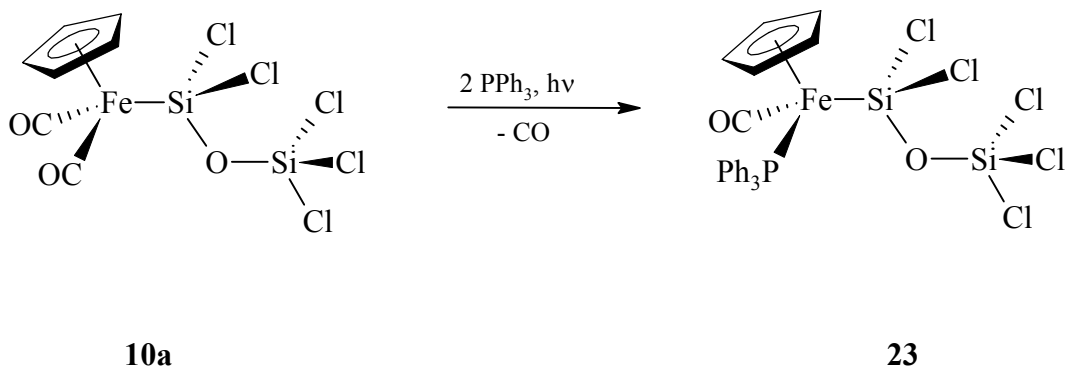


Abbildung 3-14: Substitutionsreaktion am Eisenzentrum des $\text{FpSi}_2\text{OCl}_5$ (**10a**).

3.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Übergangsmetallsubstituierte Siloxane wurden in der Vergangenheit durch Kondensation metallierter Silanole mit elektrophilen Silanen, z. B. ClSiMe_2H , dargestellt^[80-85,90-97]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Synthese derartiger Verbindungen eine neue Route beschritten: Der Reindarstellung perchlorierter Siloxane folgte die Metallierung nach der heterogenen Alkalisalz-Methode. Dieser Syntheseweg bot folgende Vorteile gegenüber der bisher verwendeten Methode:

1. Perchlorierte Siloxane können aufgrund ihres hohen Dampfdrucks bis zu einer Größe von vier Siliciumatomen destillativ in guten Ausbeuten isoliert werden. Damit stand ein definiertes Siloxangrundgerüst zur Verfügung, das in einem einfachen Metallierungsschritt mit einem oder mehr Übergangsmetallfragmenten gezielt substituiert werden konnte. Das Si-O-Grundgerüst blieb während der Reaktionen vollständig erhalten.

2. Die auf diese Weise gebildeten Verbindungen weisen zusätzlich zu den Metallfragmenten hohe Anteile an Chlorsubstituenten auf. Diese können nucleophil substituiert werden, um z.B. die Eigenschaften der Metallo-Siloxane systematisch zu modifizieren.

Der elektronenschiebende Effekt der Übergangsmetall-Substituenten beeinflusst die Reaktivität des Siloxangerüsts auf entscheidende Weise: Die Elektrophilie des α -Siliciumatoms wird so stark geschwächt, dass regioselektive Substitutionsreaktionen durchgeführt werden konnten.

Darüber hinaus wirkt der sterische Anspruch der komplexen Metallfragmente einer Eigenkondensation metallierter Siloxanole entgegen. So konnte das Tetrahydroxydisiloxan **21** isoliert werden, das als Precursor für intermolekulare Kondensationen zum weiteren Si-O Gerüstaufbau herangezogen werden kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die im Verlauf verschiedener SiO_2 -Synthesen intermediär auftretenden Siloxane im Hinblick auf Bildungsmechanismus und Reaktivität untersucht. Dazu wurden am Beispiel der hydrolytischen Umsetzung von Tetraethoxysilan die entstehenden Produktgemische gaschromatographisch getrennt und deren Einzelkomponenten massenspektrometrisch analysiert. Durch Substitutionsreaktionen an isolierbaren Perchlorsiloxanen wurden sowohl Ethoxysiloxane als auch Metallfragment-substituierte Chlorsiloxane hergestellt und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht.

Kieselsäureethylester wurden unter variierenden Reaktionsbedingungen in ethanolischer Lösung hydrolysiert. Die komplexen Produktgemische konnten mit Hilfe gaschromatographischer Verfahren in ihre Einzelkomponenten aufgetrennt werden, dabei konnten verschiedene Isomere der leichter flüchtige Spezies voneinander getrennt werden. Die Massenspektren der auf diese Weise erhaltenen Reinsubstanzen wurden eingehend analysiert und die folgenden Vertreter einiger homologer Reihen von Ethoxysiloxanen und -siloxanolen identifiziert:

- Offenkettige Perethoxysiloxane: $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2}$ $n = 1 - 5$
- Cyclische Perethoxysiloxane: $\text{Si}_n\text{O}_n(\text{OEt})_{2n}$ $n = 3 - 6$
- Bicyclische Perethoxysiloxane: $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}(\text{OEt})_{2n-2}$ $n = 5 - 7$
- Tricyclische Perethoxysiloxane: $\text{Si}_n\text{O}_{n+2}(\text{OEt})_{2n-4}$ $n = 6 - 8$
- Offenkettige Ethoxysiloxanole: $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2-x}(\text{OH})_x$ $n = 1 - 4; x = 1, 2$
- Cyclische Ethoxysiloxanole: $\text{Si}_n\text{O}_n(\text{OEt})_{2n-x}(\text{OH})_x$ $n = 3 - 5; x = 1, 2$

Das Fragmentierungsverhalten dieser Verbindungen wurde sowohl unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation als auch der Chemischen Ionisation untersucht. Keine der verwendeten Ionisierungsmethoden führte zu einem signifikanten Siloxanabbau unter Si-O-Si Bindungsspaltung. Es zeigte sich, dass die untersuchten Ethoxysiloxane eine ausgeprägte Neigung zu Ringschlussreaktionen aufweisen.

Als Konsequenz unterscheiden sich die Spektren der Verbindungen verschiedener homologer Reihen mit gleicher Anzahl an Siliciumatomen nur durch einen charakteristischen (M^+ -EtO)-Peak. Allerdings nimmt die Intensität dieses Signals mit zunehmender Größe der Siloxane so stark ab, dass sich die Identifizierung höhermolekularer Ethoxysiloxane als problematisch erweist. Die Chemische Ionisation als schonendere Art der Ionisierung ermöglichte den eindeutigen Nachweis einiger höhermolekularer Siloxane, die unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation zu stark fragmentierten.

Die hydrolytische Darstellung der Ethoxysiloxane wurde im analytischen Maßstab durchgeführt, wobei folgende Reaktionsparameter systematisch variiert wurden:

- Größe des eingesetzten Wasser/Silan-Verhältnis: 1 : 2 ($R = 1$) bis 2 : 1 ($R = 4$) bezogen auf die Bruttoreaktionsgleichung 1-1
- Verdünnungseffekt durch Verringerung der Eduktkonzentration
- Größe des eingesetzten Kieselsäureethylesters $Si_nO_{n-1}(OEt)_{2n+2}$, $n = 1-3$
- Art des Katalysators: sauer (HCl) oder basisch (NaOH) (jeweils in vergleichbaren Konzentrationsbereichen)

Die Zusammensetzungen der Produktgemische wurden in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mittels GC-MS untersucht. Hydrolysereaktionen, die unter basischen Bedingungen durchgeführt wurden, konnten durch diese Methode jedoch nur bedingt beobachtet werden. Im Gegensatz zur Aktivierung durch Protonen greifen Hydroxidionen bevorzugt höhermolekulare Siloxane an. Diese reagieren schneller zu polymeren, nicht mehr chromatographisch nachweisbaren Siloxanen weiter.

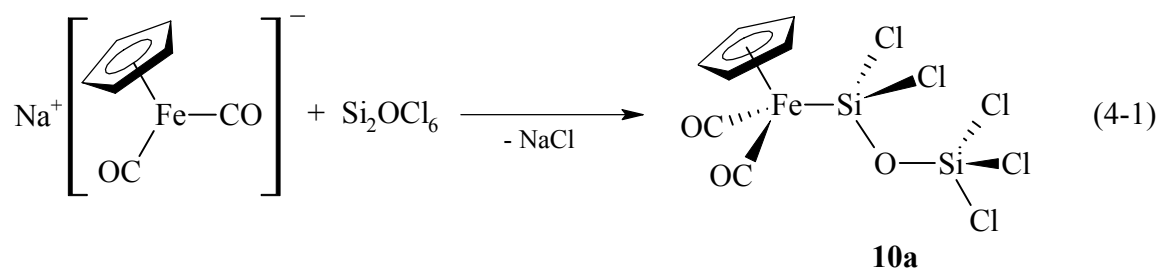
Die Verwendung oligomerer Kieselsäureethylester ($Si_nO_{n-1}(OEt)_{2n+2}$, $n = 1-3$) anstelle des Tetraethoxysilans hatte keinen Einfluss auf die Vielfalt der gebildeten Zwischenprodukte. Bereits zu Beginn der sauer katalysierten Hydrolyse wurden die Si-O-Si - Bindungen in den Edukten gespalten, wodurch auch in diesen Reaktionslösungen Ethoxysilan und -silanole als Reaktionspartner zur Verfügung standen. Dennoch war im Reaktionsgemisch eine Anreicherung von Siloxanen festzustellen, deren Anzahl an Siliciumatomen einem ganzzahligen Vielfachen von n entspricht. Ein erheblicher Anteil der Intermediate wird demnach durch Kondensation zweier Eduktmoleküle gebildet.

Bereits bei der Variation der Reaktionsparameter innerhalb vergleichsweise enger Grenzen spiegelt sich die Komplexität des Polymerisationsprozesses wider: Während eine Steigerung der Wassermenge im Bereich geringer Wasser/Silan-Verhältnisse ($R \leq 1.5$) eine Beschleunigung aller Teilreaktionen bewirkt, scheint die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ab $R = 1.75$ mit Erhöhung des Wasseranteils verringert zu werden. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist eine umfassendere Abschirmung der katalytisch wirkenden Protonen durch Wasserstoffbrückenbindungen.

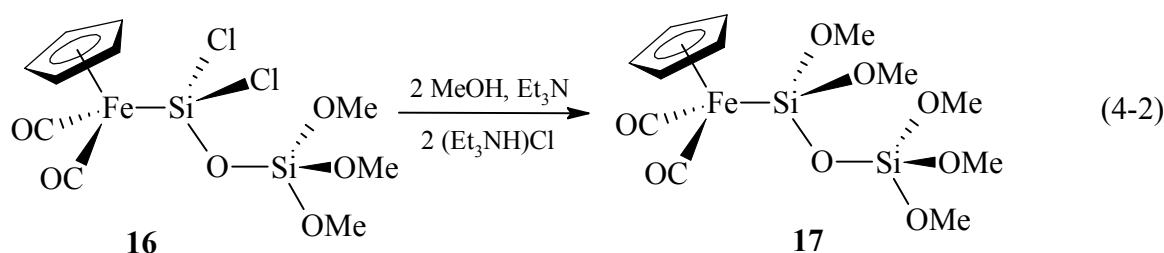
Einen einheitlicheren Effekt bewirkte die Variation der Eduktkonzentration unter Konstanthaltung des Wasser/Silan-Verhältnisses: Durch höhere Verdünnungen wurde die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion herabgesetzt, wobei sich dieser Einfluss auf den Kondensationsschritt stärker auswirkte als auf den Hydrolyseschritt.

Im Hinblick auf die Ausbildung dreidimensionaler Gerüste erscheint der Grad intramolekularer Kondensationen, die durch Cyclisierung zu kompakteren Si-O - Gerüsten führen sollten, interessant. Der Anteil cyclischer Moleküle zeigte sich durch Variation des Wasser/Silan-Verhältnisses kaum verändert. Dagegen war durch Steigerung der Anfangskonzentration der Gehalt cyclischer Moleküle im Reaktionsgemisch erhöht. Dieser zunächst untypisch erscheinende Effekt läßt den Rückschluss zu, dass offenkettige Siloxane in konzentrierten Lösungen schneller durch weitere Kondensation abgebaut wurden als cyclische. Im Verlauf der hydrolytischen Kondensation oligomerer Kieselsäureethylester wurden ebenfalls verstärkt ringförmige Intermediate nachgewiesen. Die Tendenz zu Ringschlussreaktionen war derart ausgeprägt, dass ein erheblicher Anteil bi- und tricyclischer Verbindungen im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnte. Während der basisch katalysierten Hydrolyseversuche konnten dagegen nur offenkettige Siloxane nachgewiesen werden. Die Ursache für diese Beobachtung liegt im Mechanismus des Kondensationsschritts: Die Cyclisierung zu kleinen, unverzweigten Ringen wie z.B. dem Si_3O_3 -Gerüst setzt eine Kondensation an Kettenendgruppen voraus. Diese ist unter basischen Bedingungen gegenüber der Kondensation an internen Siliciumatomen, die eine höhere positive Partialladung aufweisen, benachteiligt.

Ein wesentlicher Teil der präparativen Arbeiten befasste sich mit der Darstellung metallfragmentsubstituierter Polychlorsiloxane. In diesem Zusammenhang wurde neben $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cp}]$ vor allem $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ in heterogenen Alkalisalz-Eliminierungen mit Perchlorsiloxanen umgesetzt. Gleichung 4-1 zeigt eine derartige Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Hexachlordisiloxan mit dem Natriumferrat.

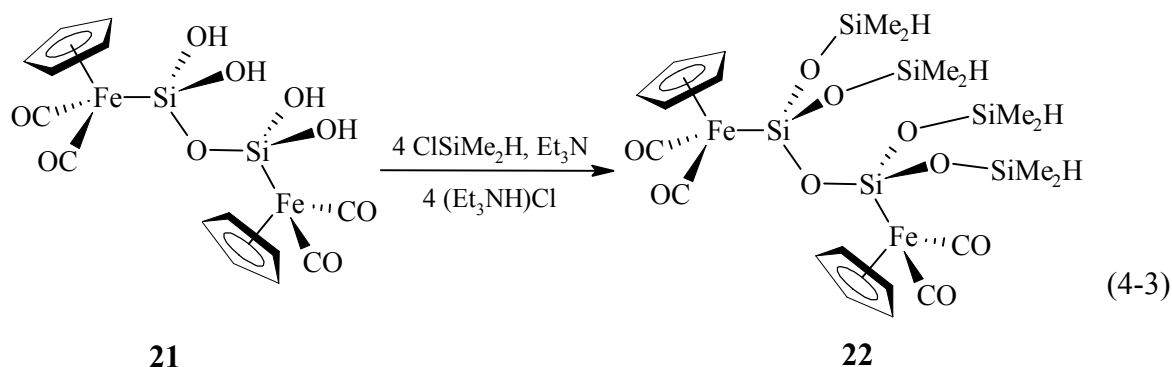


Ein- und zweifach substituierte Siloxane mit bis zu 4 Siliciumatomen konnten in analogen Reaktionen ohne Si-O-Si Bindungsbruch erhalten werden. Die Reaktivität der verbliebenen Chlorsubstituenten wird durch den elektronenschiebenden Effekt der komplexen Metallfragmente herabgesetzt, reicht aber dennoch zur Durchführung gezielter Substitutionsreaktionen aus. Die geringere Elektrophilie Metallfragment-substituierter Siliciumatome zeigte sich vor allem in regiospezifischen Substitutionsreaktionen. So konnte die gemäß Gleichung 4-1 erhaltene Verbindung **10a** regiospezifisch am terminalen Siliciumatom methanolysiert werden. Erst im Überschuss Methanol setzte sich die dadurch erhaltene Verbindung **16** gemäß Gleichung 4-2 zum vollständig substituierten Siloxan **17** um.



Zusätzlich zum elektronenschiebenden Effekt wirkt der sterische Anspruch der Übergangsmetall-Substituenten einer Eigenkondensation von Siloxanolen entgegen, so dass das bimetallierte, tetrahydroxysubstituierte Disiloxan **21** isoliert werden konnte.

Letzteres wurde in einer vierfachen Kondensationsreaktion mit dem sterisch anspruchslosen Chlorsilan ClSiMe_2H gemäß Gl. 4-3 erfolgreich umgesetzt.



Vor dem Hintergrund dieser Reaktionsfolge, die zur gezielten Darstellung des verzweigten Hexasiloxans **22** führte, ist der sukzessive Aufbau definierter Siloxangerüste vorstellbar. Die Stabilisierung von Siloxanolen mit metallorganischen Fragmenten stellt dabei den wesentlichen Schritt in derartigen Reaktionsfolgen dar.

Im Verlauf der präparativen Arbeiten konnte das einfach Eisenfragment-substituierte Disiloxan kristallin erhalten und seine Molekülstruktur bestimmt werden. Einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur zeigt Abbildung 4-1.

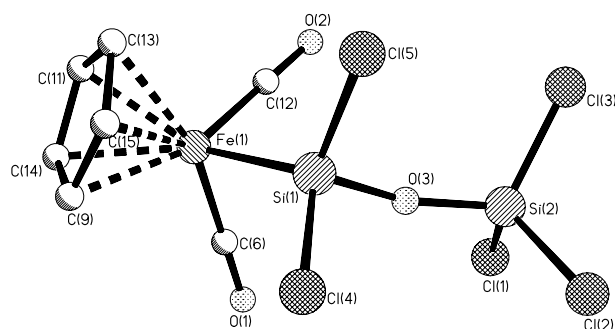


Abbildung 4-1: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{-SiCl}_2\text{-O-SiCl}_3$.

Die Geometrien stimmen mit denen vergleichbarer Verbindungen überein. Kleinere Abweichungen in Bezug auf Bindungslängen und -winkel spiegeln die individuellen elektronischen und sterischen Verhältnisse im Molekül wider. Die Si-O-Si - Bindung liegt im Gegensatz zu vielen symmetrisch substituierten Disiloxanen gewinkelt vor. Die Größe des Winkels liegt ebenfalls im Bereich anderer unsymmetrisch substituierter Disiloxane.

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräteeinstellungen und verwendete Chemikalien

GC-MS

Gerät:	Gaschromatograph Varian Star 3400 CX
Säule	HT8 (Hochtemperatursäule, Polycarboran-Siloxan, äquiv. zu 8 % Phenyl) der Firma SGE GmbH, Länge 25 m, ID 0.22 mm, Schichtdicke 0.25 μm
Trägergas	He (4.6) (Linde), 10 psi Vordruck
Split	ca. 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Datenverarbeitung	icis
Temperaturprogramm	Von 140 °C auf 250 °C in 10 min heizen, Endtemperatur 10 min halten
Injektor	Varian 1078, Temperatur 250 °C
Transferline	280 °C
Detektor	Massenspektrometer Fa. Finnigan MAT, Typ SSQ 7000
Ionenquelle	220 °C
Ionisierung	Elektronenstoßionisation mit 70 eV (wenn nicht extra angegeben)
Gasreinigung	Trocknung: Megasorb [®] (Messer-Griesheim), O ₂ -Filter: Economy Oxygen Trap (CRS, Inc.)
Liner	Silylierte, mit deaktivierter Glaswolle gefüllte Liner der Fa. SGE GmbH

IR

Gitterspektrometer Perkin-Elmer 283 (Arbeitsgruppe MALISCH, Universität Würzburg)

NMR

Bruker AMX 400 (Universität Würzburg)

Messfrequenz: ^1H -NMR: 400.1 MHz / ^{13}C -NMR: 100.6 MHz / ^{29}Si -NMR: 79.5 MHz

Lösungsmittel: $[\text{D}_6]$ -Benzol (wenn nicht extra angegeben)

$\delta_{\text{H}} = 7.15$ / $\delta_{\text{C}} = 128.0$ / für ^{29}Si ^2H -Lock intern, rel. TMS extern

Verwendete Chemikalien

Perchlorsiloxane konnten aus dem Bestand der Arbeitsgruppe übernommen werden, Darstellung nach GRIGOR / WILKINS^[125,126], vor der Verwendung frisch destilliert und entgast

FpSiMe_2OH konnte aus dem Bestand der Arbeitsgruppe MALISCH, Universität Würzburg, übernommen werden, Darstellung nach^[85]
(Fp = $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$)

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3]\text{W}$ konnte aus dem Bestand der Arbeitsgruppe MALISCH, Universität Würzburg, übernommen werden, Darstellung nach^[127]

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$ dargestellt in zwei Stufen nach^[128] aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Cp_2 , Na

$\text{Si}(\text{OEt})_4$ Merck-Schuchardt 98 % (GC)

n-Dodecan Fluka 95 % (GC)

1,3,5-Trioxan Fluka 99 % (GC)

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ BASF

Cp_2 Merck Eurolab 93 %

NEt_3 Merck Eurolab GmbH 99 %

SiMe_2HCl Merck Schuchardt 96 % (GC)

PPh_3 Merck Schuchardt 99 % (GC)

$[\text{D}_6]$ -Benzol Deutero GmbH 99.5 %

Ethanol Kraul & Wilkening GmbH, 99.8 %
Hannover (Karl-Fischer-Titration)

Salzsäure, konz. Bayer AG 37,27 %

Natriumhydroxid Riedel de Haen 98 %

5.2 Hydrolyse der Kieselsäureethylester

5.2.1 Kinetik der Startreaktion

5.2.1.1 Bestimmung der Kalibrationsgeraden

Zur Bestimmung der Kalibrationsgeraden wurden alle Meßbedingungen den Versuchsreihen entsprechend angepasst. Da für die Hydrolyseversuche, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, das molare Verhältnis der Referenzsubstanz zur Siliciumkomponente ($n_{\text{Ref.}}/n_{\text{Si}}$) konstant gehalten wurde, kam es mit der Variation der Eduktkonzentration $c_{0,\text{Si}}$ auch zur Veränderung der Konzentration der Referenzsubstanz $c_{\text{Ref.}}$. Aus diesem Grund wurden für verschiedene $c_{0,\text{Si}}$ eigene Kalibrationsgeraden aufgenommen. Tabelle 5-1 zeigt die für verschiedene Kalibrationsgeraden angesetzten Verdünnungsreihen.

Tabelle 5-1: Verdünnungsreihen zur Bestimmung der Kalibrationsgeraden für $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

$c_{\text{Ref.}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{Si}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				
0.05	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05
0.26	1.25	1.00	0.75	0.50	0.25
0.48	2.00	1.70	1.40	1.00	0.50
0.65	3.00	2.50	1.50	1.00	0.50

Die fünf Lösungen jeder Kalibrationsreihe wurden in 10 mL-Messkolben zubereitet. Zur Vorbereitung der GC-Proben werden jeweils 100 μL Kalibrierlösung zu 400 μL Benzol addiert. Jede Probe wurde dreimal im GC-MS injiziert. Die Integration der Chromatogramm-Peaks lieferte die in Kapitel 6 aufgeführten Werte. Aus den drei Messungen jeder Probe werden Durchschnittswerte gemäß Gleichung 5-1 bestimmt.

$$A_{\text{K}} = \frac{A_{\text{K},1} + A_{\text{K},2} + A_{\text{K},3}}{3} \quad (5-1)$$

mit A_{K} = gemittelte Peakfläche der Komponente K (K = Si, Ref.)

Aus den gemittelten Peakflächen A_{K} ergaben sich nach Gleichung 2-12 die Intensitäten I der GC-Signale. Diese dienen als Grundlage für die lineare Regression zur Ermittlung der Kalibrationsgeraden (vgl. Abschnitt 2.4.1).

5.2.1.2 Bestimmung der Eduktkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Zur Bestimmung der Konzentration/Zeit Kurven für die sauer katalysierte Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ wurden die in Tabelle 5-2 aufgeführten Reaktionslösungen angesetzt.

Tabelle 5-2: Reaktionsbedingungen zur Bestimmung der Konzentration/Zeit Kurven unter Variation je einer Eduktkomponente ($c_{0,\text{H}_2\text{O}}$ oder $c_{0,\text{Si}}$).

$c_{0,\text{Si}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / c_{\text{Ref.}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{0,\text{H}_2\text{O}} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
$c_{0,\text{H}_2\text{O}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{0,\text{Si}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{Ref.}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0.20	0.2	0.05
0.25	1.0	0.26
0.30	1.8	0.48
0.35	2.5	0.65
0.40	-	-
0.80	-	-

$\text{Si}(\text{OEt})_4$ und *n*-Dodecan wurden in der entsprechenden Menge Ethanol gelöst. Zur chromatographischen Bestimmung der exakten Anfangskonzentration ($t = 0$) wurde eine Probe entnommen. Anschließend wurde die benötigte Menge Wasser zugegeben, bevor die Reaktion durch Zusatz der Säure gestartet wurde. Jeder Reaktionslösung wurden zu den Zeiten

$$t = 10 \text{ s}, \quad t = 3.5 \text{ min}, \quad t = 6.5 \text{ min}$$

Proben entnommen. Deren $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Gehalt wurde gaschromatographisch mit Hilfe der gemäß Abschnitt 5.2.1.1 erstellten Kalibrationsgeraden ermittelt. Die auf diese Weise erhaltenen Konzentration/Zeit-Kurven dienen der Berechnung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten nach der in Abschnitt 2.4.1 vorgestellten Methode. Alle erhaltenen Werte sind in Kapitel 6 zusammengestellt.

5.2.2 Systematische Untersuchungen zur Hydrolyse der Kieselsäureethylester

Kieselsäureester werden häufig als Vorstufen für die Synthese unterschiedlicher SiO₂-Materialien eingesetzt. Die physikalischen Eigenschaften der Endprodukte hängen sowohl von der Art der eingesetzten Ester ab, als auch von den Bedingungen, unter denen die Reaktionen durchgeführt werden. Den Synthesen liegen häufig sauer oder basisch katalysierte Hydrolysen von Tetraalkoxysilanen in organischen Lösungsmitteln zugrunde. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen konnte die Verteilung der flüchtigen Intermediate im Reaktionsgemisch mittels GC-MS nachgewiesen werden. Durch wiederholte Messungen wurde die zeitliche Entwicklung der Produktzusammensetzung verfolgt.

Alle Reaktionen wurden in verschlossenen Rundkolben bei $T = 23\text{ °C}$ durchgeführt. Auf eine Schutzgasatmosphäre wurde aufgrund der geringen Luftempfindlichkeit verzichtet. Zur Durchführung der Reaktion wird der jeweils verwendete Kieselsäureester in Ethanol vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurden *n*-Dodecan als interner Standard und Wasser hinzugefügt. Zuletzt wurde mit der Zugabe des Katalysators die Reaktion gestartet und damit der Zeitpunkt $t = 0$ für die Bestimmung der Reaktionszeit festgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden gerührt und danach stehen gelassen. In regelmäßigen Abständen wurden nach vorherigem Durchmischen der Reaktionslösung GC-MS Messungen vorgenommen. Dazu wurden die entnommenen Proben mit Benzol auf eine Konzentration von ca. $0.04\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verdünnt. Auf diese Weise wurde die Entwicklung der Produktzusammensetzung verfolgt, bis

- a) die Menge detektierbarer Oligomere unter die Nachweisgrenze gesunken war, oder
- b) eine konstante Produktverteilung und damit ein Gleichgewichtszustand erreicht war.

Als Katalysatoren wurden konzentrierte Salzsäure (37.3 %) bzw. konzentrierte Natronlauge (50 %) verwendet. Bei der Berechnung der zugegebenen Wassermengen wurden sowohl der Wasseranteil des Katalysators als auch der des Ethanols (0.2 %) berücksichtigt.

5.2.2.1 Sauer katalysierte Hydrolyse von Tetraethoxysilan

Zur ausführlichen Untersuchung der ersten Reaktionsschritte bei hydrolytischen SiO₂-Synthesen aus Tetraethoxysilan als Precursor wurden folgende Reaktionsparameter variiert.

1. Stoffmengenverhältnis Wasser/Silan $R = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Si}}}$
2. Anfangskonzentration der Siliciumkomponente $c_{0,\text{Si}}$

In einigen Vorversuchen wurden zunächst die Bedingungen eingegrenzt, die für systematische Untersuchungen optimal erschienen (Tabelle 5-3).

Tabelle 5-3: Vorversuche zur sauer katalysierten Hydrolyse von Si(OEt)₄.

$c_{\text{HCl}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$		$8.5 \cdot 10^{-2}$	
$c_{0,\text{Si}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.2	2.4	0.2	2.4
$R = 0.17$	-	-	-	V01
$R = 0.8$	-	V02	-	V03
$R = 1.4$	-	-	-	V04
$R = 2.0$	V05	-	V06	V07
$R = 4.0$	-	-	-	V08

Anschließend wurde bei konstanter Katalysatorkonzentration $c_{\text{HCl}} = 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ zunächst der Wasseranteil R , später die Anfangskonzentration $c_{0,\text{Si}}$ variiert.

Tabelle 5-4 gibt einen Überblick über die im Verlauf dieser Arbeit eingestellten Bedingungen

Tabelle 5-4: Versuchsreihen zur Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ im sauren Medium ($c_{\text{HCl}} = 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$c_{0,\text{Si}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$R = 2.0$	
$R = 1.0$	V09	$c_{0,\text{Si}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	V13
$R = 1.25$	V10	$c_{0,\text{Si}} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	V15
$R = 1.5$	V11	$c_{0,\text{Si}} = 1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	V16
$R = 1.75$	V12	$c_{0,\text{Si}} = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	V17
$R = 2.0$	V13		
$R = 4.0$	V14		

Grundsätzlich war bei den durchgeführten Versuchen auch nach einer Reaktionszeit von mehreren Monaten keine Gel-Bildung zu beobachten, die Lösungen blieben klar und farblos.

Ausnahmen bildeten lediglich die Versuche im Bereich höherer Eduktkonzentrationen ($c_{0,\text{Si}} = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): In den Reaktionslösungen $R \leq 1.4$ (V01/03/04) konnten auch nach einer Reaktionszeit $t > 6$ Monate noch flüchtige Intermediate nachgewiesen werden. Die Reaktionslösungen waren noch klar, zeigten aber gelbliche Verfärbungen. Dagegen führte die Zugabe einer stöchiometrischen Wassermenge $R = 2$ (V05, 06, 17) bei derart hohen Konzentrationen zunächst zu einer Phasentrennung. Nach Zugabe der Säure erwärmte sich die Lösung spontan und die Phasengrenze verschwand. In den Reaktionsgemischen konnten keine chromatographierbaren Intermediate nachgewiesen werden. Die entstandenen Verbindungen waren im Reaktionsgemisch gut löslich und fielen aus Benzol als weißer Feststoff aus. Bei doppelter Wassermenge ($R = 4$ (V08)) war zunächst unter Erwärmung eine Volumenvergrößerung der organischen auf Kosten der wässrigen Phase zu beobachten. Nach wenigen Stunden verfestigte sich das Reaktionsgemisch zu einem leicht getrübbten Gel.

Nach gaschromatographischer Trennung wurden in den Reaktionsgemischen folgende Vertreter der in Abschnitt 2.1 vorgestellten homologen Reihen massenspektrometrisch nachgewiesen:

- Offenkettige Perethoxysiloxane $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2}$: $n = 2 \dots 5$
- Cyclische Perethoxysiloxane $\text{Si}_n\text{O}_n(\text{OEt})_{2n}$: $n = 3 \dots 6$

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen konnten auch hydrolysierte Siloxane detektiert werden. Deren saubere Trennung und eindeutige Identifizierung gelingt bis zu einer Anzahl von zwei Hydroxygruppen pro Siloxan (s. Abschnitt 2.3.2).

- Offenkettige Ethoxysiloxanole: $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2-x}(\text{OH})_x$ $n = 1 \dots 4$; $x = 1, 2$
- Cyclische Ethoxysiloxanole: $\text{Si}_n\text{O}_n(\text{OEt})_{2n-x}(\text{OH})_x$ $n = 3 \dots 5$; $x = 1, 2$

5.2.2.2 Sauer katalysierte Hydrolyse der Oligokieselsäureester

Mit dem Ziel, den Anteil der höhermolekularen Verbindungen im Reaktionsgemisch zu erhöhen und gleichzeitig den Einfluss der Esterspaltung auf das Reaktionsgeschehen zu untersuchen, wurden sowohl $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$, als auch $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$, unter vergleichbaren Synthesebedingungen hydrolysiert.

Die Synthese der Oligokieselsäureester erfolgte nach SCHUMB und HOLLOWAY^[37] durch Ethanolyse der entsprechenden Perchlorsiloxane gemäß Gleichungen 5-2 und 5-3:



Im Stickstoffstrom wurde unter Rühren langsam ein Überschuss Ethanol (über Na / Diethylphthalat getrocknet und abdestilliert) zu dem jeweils frisch destillierten Perchlorsiloxan gegeben. Die Reaktion lief unter sichtbarer HCl-Entwicklung und Abkühlung des Gemisches ab. Die Isolierung der Produkte erfolgte über Destillation im Ölpumpenvakuum.

Beide Kieselsäureester wurden unter identischen Bedingungen hydrolysiert:

$$\begin{aligned} c_{0,\text{Si}} &= 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{HCl}} &= 0.0284 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{Ref.}} &= 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Tabelle 5-5 zeigt die gewählten Wasser/Siloxan-Verhältnisse $R' = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2}}}$, die sich an der Bruttogleichung (5-4) orientieren.



Tabelle 5-5: Versuche zur Hydrolyse oligomerer Kieselsäureester $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OEt})_{2n+2}$ im sauren Medium.

R'	$\frac{1}{2} (n+1)$	$(n+1)$
$n = 2$	V18	V19
$n = 3$	V20	V21

Alle Reaktionslösungen blieben auch nach mehreren Wochen klar und farblos. Mittels GC-MS konnten dieselben Perethoxysiloxane nachgewiesen werden, die auch durch Hydrolyse des Monokieselsäureesters gebildet wurden (s. Abschnitt 5.2.2.1) Zusätzlich gaben die Chromatogramme Hinweise auf die Existenz weiterer Komponenten, deren Zusammensetzungen durch ihr Retentionsverhalten und ihre typischen Fragmentierungsmuster in CI-Massenspektren aufgeklärt werden konnten (vgl. Abschnitt 2.3.2):

$$\begin{aligned} \text{Bicyclische Perethoxysiloxane } \text{Si}_n\text{O}_{n+1}(\text{OEt})_{2n-2}: & \quad n = 5-7 \\ \text{Tricyclische Perethoxysiloxane } \text{Si}_n\text{O}_{n+2}(\text{OEt})_{2n-4}: & \quad n = 6-8 \end{aligned}$$

5.2.2.3 Basisch katalysierte Hydrolysen

In Anlehnung an die von AELION et al.^[46] gewählten Reaktionsparameter wurde in einem Vorversuch Tetraethoxysilan unter folgenden Bedingungen mit Wasser umgesetzt (V22):

$$\begin{aligned} c_{0,\text{Si}} &= 0.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{NaOH}} &= 0.0163 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{Ref.}} &= 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ R &= 4 \end{aligned}$$

Nach einer Reaktionszeit von $t = 30$ s fällt ein weißer, in Benzol löslicher Feststoff aus dem Reaktionsgemisch aus, der nicht näher untersucht wird. Mittels GC-MS werden als einzige Zwischenprodukte $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ und $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$ identifiziert.

Mit dem Ziel, eine ggf. bereits auf molekularer Ebene stattfindende Ringstabilisierung durch 1,3,5-Trioxan nachzuweisen, wurde $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ sowohl mit als auch ohne Zusatz von diesem Strukturdirigenten im basischen Medium hydrolysiert:

$$\begin{aligned} c_{0,\text{Si}} &= 0.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{NaOH}} &= 0.0163 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{Ref.}} &= 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ R_{\text{T}} &= \frac{n_{\text{Trioxan}}}{n_{\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6}} \end{aligned}$$

Tabelle 5-6 fasst die durchgeführten Versuche unter Angabe der Reaktionsparameter zusammen.

Tabelle 5-6: Versuche zur Hydrolyse von $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ mit und ohne Strukturdirigent im basischen Medium.

R^c	4	9
$R_{\text{T}} = 0$	V23	V24
$R_{\text{T}} = 0.75$	V25	V26

Aus den Reaktionslösungen mit einem Wasser/Siloxan -Verhältnis $R^c = 4$ fiel nach vorheriger Trübung nach 5 Minuten ein weißer, in Benzol löslicher Feststoff aus.

Im Gegensatz dazu blieben die mit dem höheren Wasser/Siloxan-Verhältnis $R^c = 9$ gebildeten Produkte selbst nach 2 Wochen in Lösung, die eine leicht bläuliche Färbung angenommen hatte. Mittels GC-MS wurden wie bei der basischen Umsetzung des Monokieselsäureesters $\text{Si}(\text{OEt})_4$ die Zwischenprodukte $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$ und $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$ detektiert. Darüber hinaus konnte als weiteres flüchtiges Intermediat $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$ identifiziert werden. Ein Einfluss des Strukturdirigenten auf die Palette gaschromatographisch erfassbarer Zwischenprodukte war nicht erkennbar.

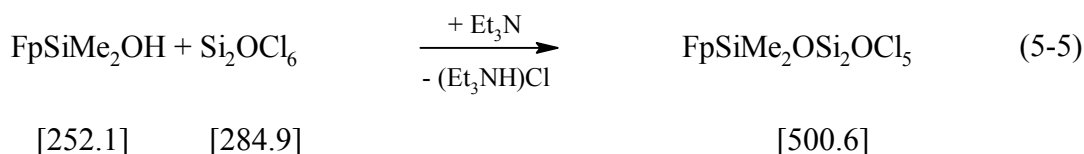
Die Intensitäten der einzelnen Zwischenprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sind für alle durchgeführten Versuche tabellarisch in Kapitel 6 aufgeführt.

5.3 Darstellung und Umsetzung metallfragmentsubstituierter Perchlorsiloxane

Alle Reaktionen wurden in einer Schutzgasatmosphäre aus gereinigtem, getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden unter Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff belüftet. Die Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 (*n*-Pentan, Diethylether) bzw. über Na/K-Legierung (THF, Cyclohexan, Benzol) unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt und vor der Verwendung destilliert. Et_3N wird durch Sieden unter Rückfluss über Calciumhydrid und Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Schutzgas destilliert. Das verwendete Wasser wurde destilliert, im Ultraschallbad bei 50 °C entgast und mit Stickstoff gesättigt.

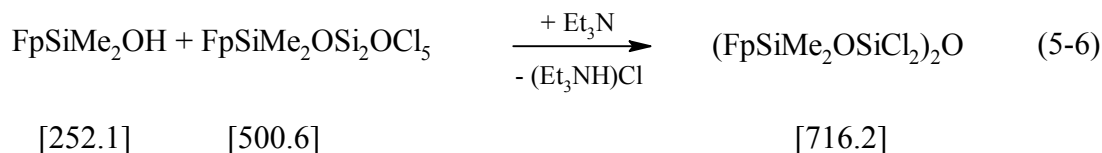
5.3.1 Kondensation metallierter Silanole mit Perchlorsiloxanen

1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1-dimethyl-3,3,5,5,5-pentachlorotrisiloxan
(3)



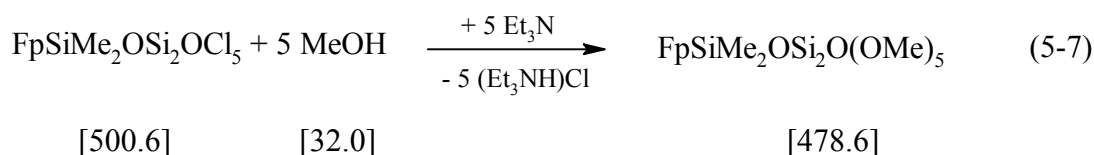
Eine Lösung aus 452 mg (1.79 mmol) FpSiMe_2OH ($\text{Fp} = [\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$) in 10 mL Diethylether wurde mit 1 mL Et_3N versetzt. Bei Raumtemperatur wurden unter Rühren 560 mg (1.97 mmol) Si_2OCl_6 zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. – Ausbeute 673 mg (75 %). – Braunes Öl.

1,1'-Bis[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-3,3,3',3'-tetrachloro-1,1,1',1'-tetramethyltetrasiloxan (4)



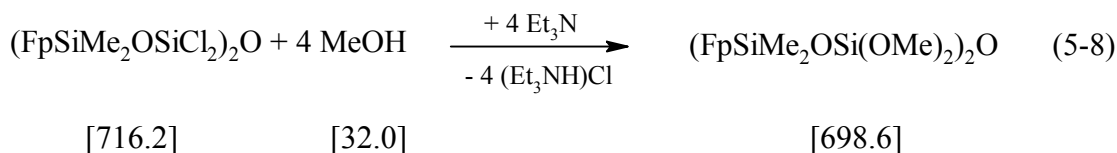
Die Darstellung erfolgte analog **3** aus 363 mg (0.73 mmol) **3** als Lösung in Diethylether und 183 mg (0.73 mmol) FpSiMe₂OH nach 48 h Reaktionszeit. Ausbeute: 322 mg (62 %). – Braunes Öl.

1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1-dimethyl-3,3,5,5,5-pentamethoxytrisiloxane (5)



Die Darstellung erfolgte analog **3** aus 198 mg (0.4 mmol) **3** in 10 mL Diethylether, 0.5 mL Et₃N und 0.5 mL Methanol nach 2 h Reaktionszeit. Ausbeute: 152 mg (79 %). – Braunes Öl.

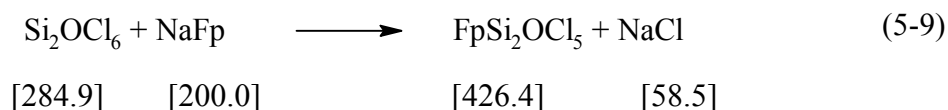
1,1'-Bis[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-3,3,3',3'-tetramethoxy-1,1,1',1'-tetramethyltetrasiloxane (6)



Die Darstellung erfolgte analog **3** aus 322 mg (0.45 mmol) **4** in 10 mL Diethylether, 0.5 mL Et₃N und 0.5 mL Methanol nach 2 h Reaktionszeit. Ausbeute: 254 mg (81 %). – Braunes Öl.

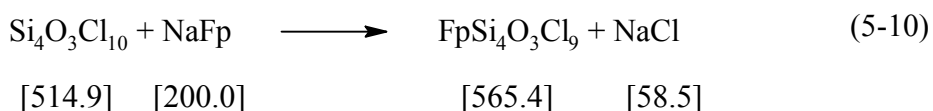
5.3.2 Substitution der Chloratome in Perchlorsiloxanen durch metallorganische Fragmente

1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3,3-pentachlorotrisiloxan (10a)



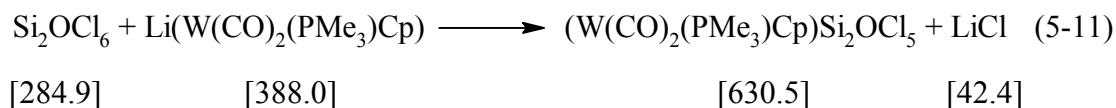
Zu eine Suspension aus 1.41 g (7.06 mmol) NaFp in 20 mL Cyclohexan werden 2.21 g (7.77 mmol) Si_2OCl_6 (**2a**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluß 48 h bei Raumtemperatur gerührt, danach wurden die unlöslichen Bestandteile (überschüssiges Natriumferrat und gebildetes NaCl) abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei -78°C dreimal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte gaschromatographisch erfasst werden, $t_{\text{Ret.}} = 9:09$ min. - Ausbeute: 2.04 g (62 %). - Orange-gelber Feststoff. – Schmp. 63°C (Zers.) – $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_5\text{FeO}_3\text{Si}_2$ (426.84) – berechnet: C 19.72, H 1.18; gefunden: C 20.24, H 1.32.

1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3,5,5,7,7,7-nonachlorotetrasiloxan (10b)



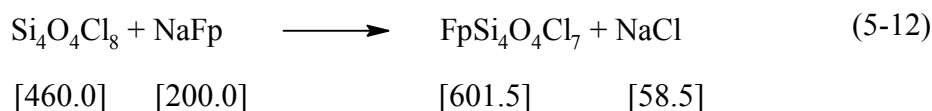
Die Darstellung erfolgte analog **10a** aus 619 mg (3.1 mmol) NaFp in 20 mL Cyclohexan und 1.75 g (3.4 mmol) $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ (**1b**) nach 72 h Reaktionszeit. Ausbeute: 431 mg (21 %). – Bräunliches Öl.

1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)wolframio-]1,1,3,3,3-pentachlorodisiloxan (11)



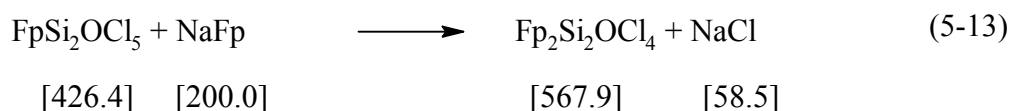
Die Darstellung erfolgte analog **10a** aus 1.02 g (2.62 mmol) Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] in 20 mL Benzol und 0.82 g (2.89 mmol) Si₂OCl₆ (**2a**) nach 20 h Reaktionszeit. Ausbeute: 572 mg (35 %). – Beiger, mikrokristalliner Feststoff – Schmp. 72 °C (Zers.) – C₁₀H₁₄Cl₅O₃PSi₂W (630.48) – berechnet: C 19.05, H 2.24; gefunden: C 19.32, H 2.47.

1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,3,3,3',3',5,5,-heptachlorocyclotetrasiloxan (13)



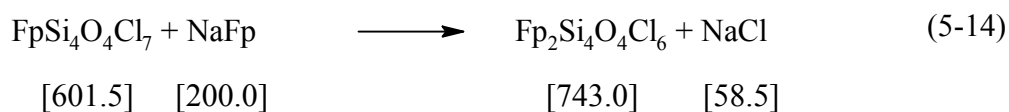
Die Darstellung erfolgte analog **10a** aus 850 mg (4.25 mmol) NaFp in 30 mL Cyclohexan und 2.55 g (5.54 mmol) Si₄O₄Cl₈ (**12**) nach 16 h Reaktionszeit. Ausbeute: 1610 mg (63 %). – Beiger, mikrokristalliner Feststoff. – Schmp. 68 °C (Zers.) – C₇H₅Cl₇FeO₆Si₄ (601.47) – berechnet: C 13.98, H 0.84; gefunden: C 14.37, H 1.08.

1,3-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,1',1'-tetrachlorodisiloxan (14)



Die Darstellung erfolgte analog **10a** aus 0.95 g (4.4 mmol) NaFp in 60 mL Benzol und 1.98 g (4.6 mmol) Fp-Si₂OCl₅ (**10a**) als Lösung in Benzol nach 48 h Reaktionszeit. Ausbeute: 1.3 g (50 %). – Beiger, mikrokristalliner Feststoff. – C₁₄H₁₀Cl₄Fe₂O₅Si₂ (567.91) – berechnet: C 29.61, H 1.77; gefunden: C 29.72, H 2.26.

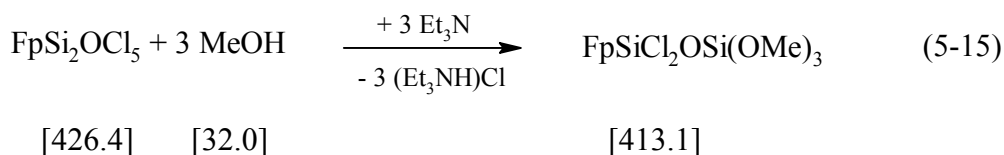
1,5-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,3,3,3',3',1'-hexachlorocyclotetrasiloxan
(15)



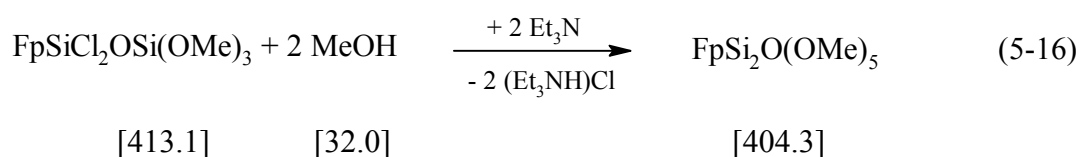
Die Darstellung erfolgte analog **10a** aus 432 mg (2.16 mmol) NaFp in 40 mL Cyclohexan und 650 mg (1.08 mmol) Fp-Si₄O₄Cl₇ (**13**) als Lösung in Benzol nach 20 h Reaktionszeit. Ausbeute: 248 mg (30 %). – Beiger, mikrokristalliner Feststoff.

5.3.3 *Reaktivität übergangsmetall-substituierter Perchlorsiloxane*

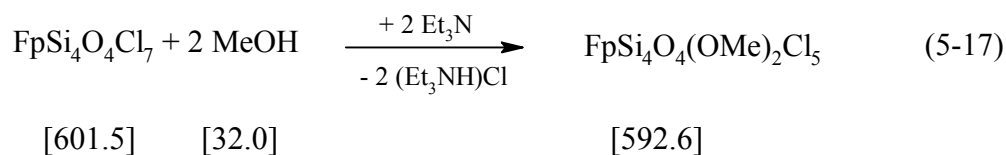
1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1-dichloro-3,3,3-trimethoxydisiloxan (16)



Eine Lösung aus 209 mg (0.49 mmol) Fp-Si₂OCl₅ (**10a**) in 10 mL Diethylether wurde mit 1 mL Et₃N versetzt und auf –78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden unter Rühren 60 µl MeOH (1.47 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Verlauf einer Stunde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem die unlöslichen Bestandteile abfiltriert wurden, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. – Ausbeute 167 mg (83%). – Braunes Öl. – C₁₀H₁₄Cl₂FeO₆Si₂ (413.14) – berechnet: C 29.07, H 3.42; gefunden: C 29.72, H 1.77.

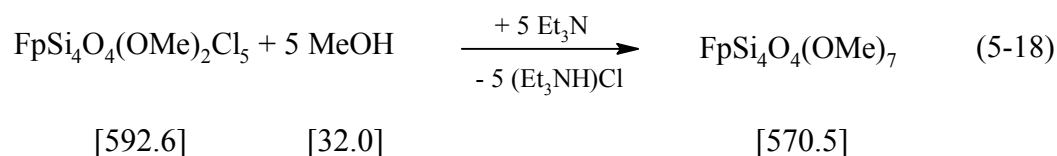
1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3,3-pentamethoxydisiloxan (17)

Die Darstellung erfolgte analog **16** aus 59 mg (0.14 mmol) Fp-SiCl₂-O-Si(OMe)₃ (**16**) in 5 ml Diethylether, 0.5 mL Et₃N und 0.5 mL MeOH (0.34 mmol) bei Raumtemperatur in 1 h Reaktionszeit. Der Rückstand wurde mit 2 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. - Ausb.: 42 mg (73 %). - Braunes Öl. – C₁₂H₂₀FeO₈Si₂ (404.30) – berechnet: C 35.65, H 4.99; gefunden: C 35.96, H 5.21.

Umsetzung von Fp-Si₄O₄Cl₇ (13) mit 2 Äquivalenten MeOH

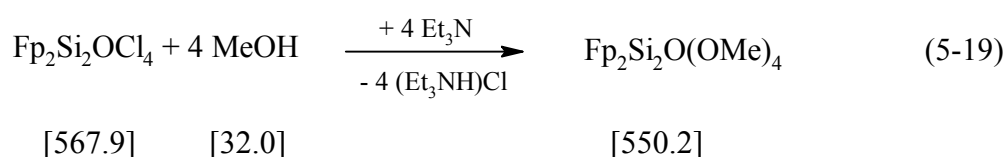
Die Darstellung erfolgte analog **16** aus 102 mg (0.17 mmol) Fp-Si₄O₄Cl₇ (**13**) in 10 mL Diethylether, 0.5 mL Et₃N and 13.5 μ L MeOH (0.34 mmol) bei -78°C in 2 h Reaktionszeit. Rückstand: Braunes Öl, das gemäß NMR-Spektren aus einer undefinierten Mischung mehrerer Produkte besteht.

1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,3,3,3',3',5,5-heptamethoxycyclotetrasiloxan (18)



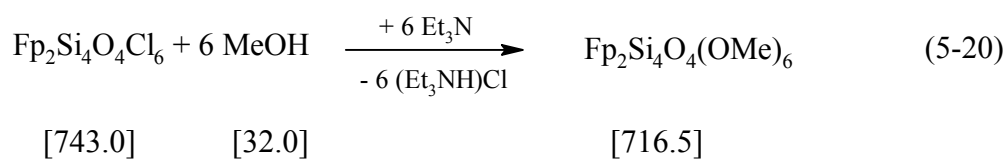
Das Produktgemisch aus der partiellen Methanolyse von Fp-Si₄O₄Cl₇ wurde in 10 mL Diethylether gelöst und mit 1 mL Et₃N versetzt. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur 1 mL MeOH zugegeben. Nachdem eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden die unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. – Ausbeute: 58 mg (60 %, bez. auf Fp-Si₄O₄Cl₇). – Braunes Öl. – C₁₄H₂₆FeO₁₃Si₄ (570.54) – berechnet: C 29.47, H 4.59, gefunden: C 29.62, H 4.68.

1,3-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,1',1'-tetramethoxydisiloxan (19)



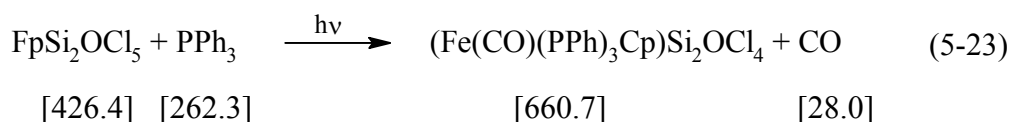
Die Darstellung erfolgte analog **16** aus 928 mg (1.63 mmol) Fp-Si₂OCl₄-Fp (**14**) in 10 mL Benzol, 1 mL Et₃N und 0.5 mL MeOH bei Raumtemperatur in 14 h Reaktionszeit – Ausbeute 234 mg (26 %). – Braunes Öl. – C₁₈H₂₂Fe₂O₉Si₂ (550.23) – berechnet: C 39.29, H 4.03; gefunden: C 39.86, H 4.51.

1,5-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,3,3,3',3',1'-hexamethoxycyclotetrasiloxan (20)



Die Darstellung erfolgte analog **16** aus 248 mg (0.33 mmol) Fp-Si₄O₄Cl₆-Fp (**15**) in 10 mL Diethylether, 1 mL Et₃N und 1 mL MeOH bei Raumtemperatur in 1h Reaktionszeit. – Ausbeute 114 mg (48 %). – Braunes Öl.

1-[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphin)ferrio]-1,1,3,3,3-pentachlorotrisiloxan (23)



Eine Lösung aus 479 mg (1.12 mmol) Fp-Si₂OCl₅ (**10a**) in 20 mL Benzol wurde mit 354 mg (1.35 mmol) Triphenylphosphan, PPh₃, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 5 h mit UV-Licht (700 W) bestrahlt. Unter Gasentwicklung verfärbte sich die Reaktionslösung von braun nach dunkelgrün. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde der ölige Rückstand bei -78 °C mit *n*-Pentan gewaschen. – Ausbeute: 156 mg (21 %). – Hellgrüner, mikrokristalliner Feststoff.

5.3.5 *Bestimmung der Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cp(CO)₂Fe]-Si₂OCl₅*

Geeignete Kristalle wurden erhalten, indem aus einer konzentrierten Lösung von 3a in *n*-Pentan das Lösungsmittel langsam verdampfte. Die Daten wurden von einem gekühlten Kristall mit einem BRUKER SMART-APEX Diffraktometer mit D8 Goniometer (Mo-K_α-Strahlung: λ = 71.073 pm), das mit einer Niedrigtemperatur-Einheit ausgestattet ist, im Omega-Scan Modus bei 173(2) K erhalten.

Datensammlung

Die Messung wurde bei einer Temperatur von T = 173(2) K durchgeführt. Es wurde eine Halbkugel mit 0.3° ω-Scan Frames vermessen, wobei die Messzeit pro Frame 20 Sekunden betrug.

Datenreduktion

Die Beugungsintensitäten wurden der Lorentz- und Polarisationskorrektur, sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (SADABS) unterzogen. Die Zellparameter wurden durch least-squares Verfeinerung mit allen unabhängigen Reflexen verfeinert.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (Porgrammpaket SHELXS97)^[129]. Die Strukturverfeinerung erfolgte gegen F^2 durch das Programm SHELXL-97^[130]. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet, durch ein riding Modell an die Atomlagen der entsprechenden Schweratome angepasst und durch isotrope Temperaturfaktoren vom 1.2fachen der U_{eq} Werte ihrer korrespondierenden Schweratome ausgedrückt. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert.

6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Vogel, *Glaschemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffchemie **1983**.
- [2] M. Verbeek, G. Winter, DE-B 2236078, *Chemical Abstracts* **1974**, 81, 50911.
- [3] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M.T. Ilmura, *J. Mater. Sci.* **1978**, 13, 2569-2576.
- [4] D.R. Ulrich, *Chem. Eng. News* **1990**, 1, 29-40.
- [5] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press Inc. San Diego CA **1990**.
- [6] K. Kamiya, T. Yoko, *J. Mat. Sci.* **1986**, 21, 842-848.
- [7] E. Papanikolaou, W.C.P.M. Meermann, T.L. van Rooij, R. Aerts, J.G. van Lierop, T.P.M. Meeuwssen, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 247-249.
- [8] W. Wieker, D. Hoebbel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1969**, 366, 139-151.
- [9] P.A. Haas, *Chem. Eng. Progr.* **1989**, 44-52.
- [10] S.S. Kistler, *Nature* **1931**, 127, 741.
- [11] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 22-47.
- [12] B.E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63, 145-154.
- [13] M. Prassas, L.L. Hench, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, Wiley New York **1984**, 100-125.
- [14] B. Cao, Y. Tang, C. Zhu, Z. Zhang, *J. Sol-Gel Science & Techn.* **1997**, 10, 247-253.
- [15] Y.I. Rastorguev, A.I. Kuznetsov, M.V. Mikheev, E.A. Ryabenko, B.Z. Shalunov, *J. Appl. Chem. USSR* **1982**, 55, 195-197.
- [16] C.C. Lin, J.D. Basil, *Better Ceramics Through Chemistry II* (Hrsg.: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich), Materials Research Society Pittsburg PA **1986**, 585-590.
- [17] R.K. Harris, C.T.G. Knight, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, 421, 726-728.
- [18] T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1958**, 31, 762-766.
- [19] I. Matsuyama, S. Satoh, M. Katsumoto, K. Susa, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 135, 22-28.
- [20] H.C. Marsmann, E. Meyer, M. Vongehr, E.F. Weber, *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 1817-1822.
- [21] I. Artaki, S. Sinha, A.D. Irwin, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, 72, 391-402.
- [22] W.G. Klemperer, V.V. Mainz, S.D. Ramamurthi, F.S. Rosenberg, *Better Ceramics Through Chemistry III* (Hrsg.: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich), Materials Research Society Pittsburg PA **1988**, 121, 15-24.
- [23] W.G. Klemperer, V.V. Mainz, D.M. Millar, *Better Ceramics Through Chemistry II* (Hrsg.: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich), Materials Research Society Pittsburg PA **1986**, 3-13.

- [24] C.A. Balfe, S.L. Martinez, *Better Ceramics Through Chemistry II* (Hrsg.: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich), Materials Research Society Pittsburg PA **1986**, 27-33.
- [25] C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31-50.
- [26] J. Brus, J. Karhan, P. Kotlik, *Czech. Chem. Commun.* **1996**, *61*, 691-703.
- [27] J.C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Beloeil, J.Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, **1987**, *89*, 345-360.
- [28] T.N.M. Bernardis, M.J. van Bommel, A.H. Boonstra, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *134*, 1-13.
- [29] L.L. Ivanov, B.I. Kozyrkin, K.V. Zinovev, G.M. Tabrina, *J. Gen. Chem. USSR* **1984**, *54*, 1000-1005.
- [30] Y.I. Rastorguev, A.I. Kuznetsov, M.V. Mikheev, B.Z. Shalumov, E.A. Ryabenko, G.P. Fedorova, *J. Appl. Chem. USSR* **1981**, *54*, 1848-1851.
- [31] F. Höfler, *Top. Curr. Chem.* **1974**, *50*, 129-165.
- [32] E.A. Ozerenko, A.N. Polivanov, V.N. Bochkarev, *J. Gen. Chem. USSR* **1990**, *60*, 339-343.
- [33] L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.* **1948**, *78*, 747-753.
- [34] T. Takatani, *J. Chem. Soc. Japan* **1952**, *73*, 409-410.
- [35] T. Takatani, *J. Chem. Soc. Japan* **1953**, *74*, 890-892.
- [36] T. Takatani, *J. Chem. Soc. Japan* **1955**, *76*, 7-8.
- [37] W.C. Schumb, D.F. Holloway, *J. Amer. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2753-2755.
- [38] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley New York **1979**.
- [39] Okawara et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 541-544.
- [40] F.O. Stark, J.R. Fallender, A.P. Wright, *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon Oxford **1982**, 322-328.
- [41] G.B. Goodwin, M.E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1216-1220.
- [42] H.-J. Holdt, G. Schott, E. Popowski, H. Kelling, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 252.
- [43] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, *63*, 45-59.
- [44] R. Campostrini, G. Carturan, G. Soraru, P. Traldi, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *108*, 315-322.
- [45] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33-72.
- [46] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5705-5712.
- [47] K.D. Keefer, *Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource* (Hrsg.: J.M. Zeigler, F.W.G. Fearon), ACS Advances in Chemistry, Academic Press Inc. New York **1990**, *224*, 227-240.
- [48] C.G. Swain, R.M. Esteve, R.H. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 965-971.
- [49] C.W. Turner, K.J. Franklin, *Science of Ceramic Chemical Processing* (Hrsg.: L.L. Hench, D.R. Ulrich), Wiley New York **1986**, 81-86.
- [50] W.G. Klemperer, V.V. Mainz, D.M. Millar, *Better Ceramics Through Chemistry II* (Hrsg.: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich), Materials Research Society Pittsburg PA **1986**, 15-25.
- [51] R.A. Assink, B.D. Kay, *Better Ceramics Through Chemistry* (Hrsg.: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich), North-Holland New York **1984**, 301-306.
- [52] H.C. Marsmann, E. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, *518*, 193-203.
- [53] R.A. Assink, B.D. Kay, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *99*, 359-370.
- [54] R. Campostrini, G. Carturan, B. Pelli, P. Traldi, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *108*, 143-149.
- [55] M.W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables* 4th edition, ACS / AIP Woodbury / New York **1998**.

- [56] N. Söger, Diplomarbeit, Universität Hannover **1998**
- [57] H. Quellhorst, A. Wilkening, M. Binnewies, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, 623, 1871-1874.
- [58] H. Quellhorst, Dissertation, Universität Hannover **1998**.
- [59] A. Wilkening, Dissertation, Universität Hannover **1998**.
- [60] H. Pauschmann, *Untersuchungsmethoden in der Chemie* (Hrsg.: H. Naumer, W. Heller), 3. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1997**, 35.
- [61] H. Schmidt, A. Kaiser, M. Rudolph, A. Lentz, *Science of Ceramic Chemical Processing* (Hrsg.: L.L. Hench, D.R. Ulrich), Wiley New York **1986**, 87-93.
- [62] L.C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1985**, 15, 227-248.
- [63] J.C. Ro, I.J. Chung, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 130, 8-17.
- [64] J. Economy, B.E. Novak, S.G. Cottis, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Preprints* **1970**, 11, 332.
- [65] J.G. Cook, J.T. Dickson, A.R. Lowe, J.R. Whinfield, USP 2 471 023 **1949**; CAS, P43, 1223g.
- [66] G.W. Scherer, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **1987**, 95, 20-39.
- [67] B. Cao, Z. Zhang, C. Zhu, *J. Sol-Gel Science & Techn.* **1997**, 10, 255-261.
- [68] G. van de Goor, Dissertation, Universität Konstanz **1995**.
- [69] C.M. Braunbarth, Dissertation, Universität Konstanz **1997**.
- [70] F.R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, Reidel Dordrecht **1985**.
- [71] P. Panster, S. Wieland, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W.A. Herrmann), VCH Weinheim **1996**.
- [72] A.J. Oliver, W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1-4.
- [73] C.R. Bettler, J.C. Sendra, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1060-1065.
- [74] A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1133.
- [75] E. Amberger, E. Mühlhofer, H. Stern, *J. Organometal. Chem.* **1969**, 17, P5-P6.
- [76] T.S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Naturwiss.* **1956**, 43, 129.
- [77] B.K. Nicholson, B.H. Robinson, J. Simpson, *J. Organometal. Chem.* **1974**, 66, C3-C5.
- [78] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 979-995.
- [79] W. Malisch, W. Ries, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1304-1315.
- [80] W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, C. Saha-Möller, W. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1585-1587.
- [81] W. Malisch, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, S. Schmitzer, O. Fey, *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH Weinheim **1996**, 575-584.
- [82] W. Malisch, K. Hindahl, H. Käß, J. Reising, W. Adam, F. Prechtel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 963-965.
- [83] S. Möller, O. Fey, W. Malisch, W. Seelbach, *J. Organometal. Chem.* **1996**, 507, 239-244.
- [84] W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, J. Reising, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5701-5702.
- [85] W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1409-1411.
- [86] L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 447-452.
- [87] M. Höfler, J. Scheuren, D. Spilker, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 205-211.
- [88] W. Malisch, R. Lankat, W. Seelbach, J. Reising, M. Noltemeyer, R. Pikl, U. Posset, W. Kiefer, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1109-1115.
- [89] R. Loewer, M. Vongehr, H.C. Marsmann, *Chem. Ztg.* **1975**, 99, 33.
- [90] W. Malisch, R. Lankat, O. Frey, J. Reising, S. Schmitzer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1917-1919.

- [91] W. Malisch, S. Schmitzer, R. Lankat, M. Neumayer, F. Pechtl, W. Adam, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1251-1255.
- [92] W. Malisch, H. Jehle, C. Mitchel, W. Adam, *J. Organometal. Chem.* **1998**, *566*, 259-262.
- [93] C.E.F. Rickard, W.R. Roper, D.M. Salter, L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9682-9683.
- [94] H. Handwerker, C. Leis, R. Probst, P. Bissinger, A. Grohmann, P. Kiprof, E. Herdtweck, J. Bluemel, N. Auner, C. Zybill, *Organometallics* **1993**, *12*, 2162-2176.
- [95] L.S. Chang, M.P. Johnson, M.J. Fink, *Organometallics* **1991**, *10*, 1219-1221.
- [96] R. Goikhman, M. Aizenberg, H.-B. Kraatz, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5865-5866.
- [97] S.H.A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics* **1999**, *18*, 2615-2618.
- [98] S. Möller, Dissertation, Universität Würzburg **1996**.
- [99] O. Levold, Diplomarbeit, Universität Hannover **1996**.
- [100] C. Eaborn, P.B. Hitchcock, P.D. Lickiss, A.D. Taylor, *J. Organometallic Chemistry* **1990**, *398*, 59-64.
- [101] W. Ries, T. Albright, J. Silvestre, I. Bernal, W. Malisch, C. Burschka, *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *111*, 119-128.
- [102] R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54B*, 314-320.
- [103] C. Glidewell, D.C. Liles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 632-633.
- [104] M. Binnewies, H. Borrmann, unveröffentlichte Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung von Si_2OCl_6 **1996**.
- [105] U. Schubert, G. Kraft, E. Walther, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, *519*, 96-106.
- [106] W. Malisch, S. Möller, O. Fey, H.-U. Wekel, R. Pikel, W. Posset, W. Kiefer, *J. Organometal. Chem.* **1996**, *507*, 117-124.
- [107] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, de Gruyter Berlin **1985**, 1158.
- [108] W. Höhle, H.G. von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, *464*, 139-150.
- [109] M. Binnewies, H. Borrmann, unveröffentlichte Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ **1996**.
- [110] R. Rulkens, M.P. Coles, T.D. Tilley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 627-628.
- [111] C.E.F. Rickard, W.R. Roper, D.M. Salter, L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9682-9683.
- [112] R. Murugavel, P. Böttcher, A. Voigt, M.G. Walawalkar, H.W. Roesky, E. Parisini, M. Teichert, M. Noltemeyer, *Chem. Commun. (Cambridge)* **1996**, *21*, 2417-2418.
- [113] D. Kummer, S.C. Chaudhry, U. Thewalt, T. Debaerdemaeker, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, *553*, 147-155.
- [114] M. Jansen, S. Rings, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50B*, 180-188.
- [115] P.D. Lickiss, S.A. Litster, A.D. Redhouse, C.J. Wisener, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 173-174.
- [116] J. Beckmann, K. Jurkschat, D. Müller, S. Rabe, M. Schurmann, *Organometallics* **1999**, *18*, 2326-2330.
- [117] W. Airey, C. Glidewell, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **1971**, *8*, 413-422.

- [118] A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2455-2460.
- [119] W. Airey, C. Gliedewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 551-556.
- [120] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1075-1086.
- [121] D. Grosskopf, U. Klingebiel, T. Belgardt, M. Noltemeyer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1994**, *91*, 241-249.
- [122] G.V. Gibbs, *American Mineralogist* **1982**, *67*, 421-450.
- [123] F. Liebau, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1103-1109.
- [124] W.H. Baur, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, *36*, 2198-2201.
- [125] B.A. Grigor, C.J. Wilkins, *Inorganic Synthesis* **1963**, *7*, 23-28.
- [126] M. Jerzembeck, Dissertation, Universität Hannover **1993**.
- [127] W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, R. Pikel, U. Posset, W. Kiefer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5622-5627.
- [128] R.B. King, M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 15-37.
- [129] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [130] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.

7 Anhang

7.1 Retentionszeiten der Ethoxysiloxane und –siloxanole

Tabelle 7-1: Retentionszeiten $t_{\text{Ret.}}$ / min der ersten Hydrolyseprodukte von $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

$t_{\text{Ret.}}$ / min	Substanz	$t_{\text{Ret.}}$ / min	Substanz
01:23	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	06:24/06:31	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_6(\text{OH})_2$
01:26	$\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$	06:39/06:48	$\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$
01:29	$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OH})_2$	07:06	$\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_9\text{OH}$
02:22	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$	07:24/07:45	$\text{Si}_5\text{O}_5(\text{OEt})_{10}$
02:33	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_5\text{OH}$	07:28	$\text{Si}_5\text{O}_6(\text{OEt})_8$
02:48	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_4(\text{OH})_2$	08:08	$\text{Si}_6\text{O}_8(\text{OEt})_8$
03:50	$\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OEt})_6$	08:14/08:18	$\text{Si}_5\text{O}_5(\text{OEt})_9\text{OH}$
04:04	$\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OEt})_5\text{OH}$	08:17	$\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{10}$
04:20	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_8$	08:45/09:03/09:18	$\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OEt})_{12}$
04:21	$\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OEt})_4(\text{OH})_2$	08:48/08:55	$\text{Si}_5\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$
04:40/04:48	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_7\text{OH}$	09:32	$\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OEt})_{10}$
04:52/05:01/05:04	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_6(\text{OH})_2$	09:45/09:55	$\text{Si}_7\text{O}_8(\text{OEt})_{12}$
05:41	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_8$	10:26	$\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OEt})_{12}$
06:05	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_7\text{OH}$		

7.2 Massenspektren der Ethoxysiloxane und -siloxanole

Die folgenden Tabellen enthalten die nach Elektronenstoßionisation erhaltenen Massenspektren. Fragmente werden in der Reihenfolge abnehmender Ionenmasse aufgeführt. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf das intensitätsstärkste Signal im jeweiligen Spektrum. Verschiedene Isotopenpeaks eines Fragments wurden in den relativen Intensitäten berücksichtigt.

7.2.1 EI-Massenspektren

Si(OEt)₂(OH)₂

Fragmention	rel. Intensität
Si(OEt) ₂ (OH) ₂ ⁺	3
Si(OEt) ₂ (OH)O ⁺	9
Si(OEt)(OH) ₂ OCH ₂ ⁺	100
Si(OEt)(OH) ₂ O ⁺	14
Si(OEt)(OH) ₂ ⁺	28

Si(OEt)₃OH:

Fragmention	rel. Intensität
Si(OEt) ₃ OH ⁺	4
Si(OEt) ₃ O ⁺	6
Si(OEt) ₂ (OH)OCH ₂ ⁺	100
Si(OEt) ₂ (OH)O ⁺	24
Si(OEt)(OH) ₂ OCH ₂ ⁺	28
Si(OEt) ₂ OH ⁺	31
Si(OEt)(OH) ₂ O ⁺	11
Si(OEt)OHOMe ⁺	41
Si(OEt)(OH) ₂ ⁺	14
Si(OEt)(OMe)H ⁺	1

Si(OEt)₄:

Fragmention	rel. Intensität
Si(OEt) ₄ ⁺	9
Si(OEt) ₃ OC ₂ H ₄ ⁺	4
Si(OEt) ₃ OCH ₂ ⁺	100
Si(OEt) ₃ O ⁺	35
Si(OEt) ₃ ⁺	47
Si(OEt) ₂ OMe ⁺	73
Si(OEt) ₂ OH ⁺	13
Si(OEt) ₂ H ⁺	19
Si(OEt)(OH) ₂ ⁺	6
Si(OEt)(OMe)H ⁺	3

Si₂O(OEt)₄(OH)₂

Fragmention	rel. Intensität
Si ₂ O(OEt) ₄ O ⁺	43
Si ₂ O(OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	100
Si ₂ O(OEt) ₂ (OH) ₂ OMe ⁺	14
Si ₂ O(OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	28
Si ₂ O(OEt) ₂ (OH) ₂ H ⁺	13
Si ₂ O ₂ (OEt) ₂ OH ⁺	1
Si ₂ O(OEt)(OH) ₄ ⁺	12
Si ₂ O(OEt)(OH) ₃ H ⁺	7
Si ₂ O ₂ (OEt)(OH) ₂ ⁺	2
Si ₂ O(OH) ₅ ⁺	55
Si ₂ O(OH) ₄ H ⁺	17
Si ₂ O ₂ (OH) ₃ ⁺	30

Si₂O(OEt)₃OH

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₂ O(OEt) ₃ OH ⁺	1
Si ₂ O(OEt) ₄ OC ₂ H ₄ ⁺	13
Si ₂ O(OEt) ₄ (OH) ⁺	100
Si ₂ O(OEt) ₃ (OH)OMe ⁺	3
Si ₂ O(OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	23
Si ₂ O(OEt) ₃ (OH)H ⁺	20
Si ₂ O(OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	6
Si ₂ O(OEt) ₂ (OH) ₂ H ⁺	10
Si ₂ O ₂ (OEt) ₂ (OH) ⁺	1
Si ₂ O(OEt)(OH) ₄ ⁺	6
Si ₂ O(OEt)(OH) ₃ H ⁺	5
Si ₂ O ₂ (OEt)(OH) ₂ ⁺	2
Si ₂ O(OH) ₅ ⁺	24
Si ₂ O(OH) ₄ H ⁺	12
Si ₂ O ₂ (OH) ₃ ⁺	15

Si₂O(OEt)₆

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₂ O(OEt) ₆ ⁺	2
Si ₂ O(OEt) ₅ ⁺	100
Si ₂ O(OEt) ₄ OMe ⁺	2
Si ₂ O(OEt) ₄ OH ⁺	19
Si ₂ O(OEt) ₄ H ⁺	28
Si ₂ O(OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	5
Si ₂ O(OEt) ₃ (OMe)H ⁺	3
Si ₂ O(OEt) ₃ (OH)H ⁺	10
Si ₂ O ₂ (OEt) ₃ ⁺	1
Si ₂ O(OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	3
Si ₂ O(OEt) ₃ H ₂ ⁺	3
Si ₂ O(OEt) ₂ (OH) ₂ H ⁺	6
Si ₂ O ₂ (OEt) ₂ (OH) ⁺	2
Si ₂ O(OEt)(OH) ₄ ⁺	3
Si ₂ O(OEt) ₂ (OH)H ₂ ⁺	3
Si ₂ O(OEt)(OH) ₃ H ⁺	3
Si ₂ O(OH) ₅ ⁺	14
Si ₂ O(OH) ₄ H ⁺	9
Si ₂ O ₂ (OH) ₃ ⁺	9

Si₃O₂(OEt)₆(OH)₂

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₃ O ₂ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	32
Si ₃ O ₂ (OEt) ₄ (OH) ₂ OC ₂ H ₄ ⁺	12
Si ₃ O ₂ (OEt) ₄ (OH) ₃ ⁺	34
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ (OH)O ⁺	100
Si ₃ O ₂ (OEt) ₃ (OH) ₄ ⁺	39
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	74
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	24
Si ₃ O ₂ (OH) ₇ ⁺	63
Si ₃ O ₃ (OH) ₅ ⁺	20
Si ₃ O ₃ (OH) ₄ H ⁺	15
Si ₃ O ₄ (OH) ₂ H ⁺	5

Si₃O₂(OEt)₇OH

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₃ O ₂ (OEt) ₆ (OH) ⁺	24
Si ₃ O ₂ (OEt) ₅ (OH)OC ₂ H ₄ ⁺	23
Si ₃ O ₂ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	12
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ O ⁺	100
Si ₃ O ₂ (OEt) ₄ (OH) ₃ ⁺	5
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ (OH)O ⁺	20
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ OH ⁺	54
Si ₃ O ₂ (OEt) ₃ (OH) ₄ ⁺	15
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	34
Si ₃ O ₂ (OEt) ₂ (OH) ₅ ⁺	8
Si ₃ O ₂ (OEt)(OH) ₆ ⁺	15
Si ₃ O ₂ (OH) ₇ ⁺	36
Si ₃ O ₃ (OH) ₅ ⁺	18
Si ₃ O ₃ (OH) ₄ H ⁺	7
Si ₃ O ₄ (OH) ₂ H ⁺	5

Si₃O₂(OEt)₈

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₃ O ₂ (OEt) ₇ ⁺	36
Si ₃ O ₂ (OEt) ₆ (OH) ⁺	37
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ OC ₂ H ₄ ⁺	100
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ OCH ₂ ⁺	6
Si ₃ O ₂ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	10
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ O ⁺	25
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ ⁺	85
Si ₃ O ₂ (OEt) ₄ (OH) ₃ ⁺	8
Si ₃ O ₂ (OEt) ₅ H ₂ ⁺	12
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ OH ⁺	56
Si ₃ O ₂ (OEt) ₃ (OH) ₄ ⁺	11
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ H ⁺	41
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	24
Si ₃ O ₂ (OEt) ₂ (OH) ₅ ⁺	9
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH)H ⁺	19
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	11
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ H ₂ ⁺	6
Si ₃ O ₂ (OEt)(OH) ₆ ⁺	14
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₂ H ⁺	10
Si ₃ O ₂ (OH) ₇ ⁺	64
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ H ₃ ⁺	3
Si ₃ O ₃ (OH) ₅ ⁺	49
Si ₃ O ₃ (OH) ₄ H ⁺	25
Si ₃ O ₄ (OH) ₃ ⁺	22
Si ₃ O ₄ (OH) ₂ H ⁺	13
Si ₃ O ₄ (OH)H ₂ ⁺	4

Si₃O₃(OEt)₄(OH)₂

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ (OH) ₂ ⁺	5
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH) ₂ OC ₂ H ₄ ⁺	9
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH) ₂ OCH ₂ ⁺	79
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH) ₂ O ⁺	100
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	19
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₂ (OMe) ⁺	86
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	38
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₂ H ⁺	7
Si ₃ O ₃ (OEt)(OH) ₄ ⁺	9
Si ₃ O ₃ (OMe)(OH) ₄ ⁺	26
Si ₃ O ₃ (OH) ₅ ⁺	21
Si ₃ O ₄ (OH) ₃ ⁺	18

Si₃O₃(OEt)₅(OH)

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ (OH) ⁺	3
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ (OH)OC ₂ H ₄ ⁺	4
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ (OH)OCH ₂ ⁺	42
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ (OH)O ⁺	65
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ OH ⁺	25
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH)(OMe) ⁺	100
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	30
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH)H ⁺	15
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	18
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₂ H ⁺	9
Si ₃ O ₃ (OEt)(OH) ₄ ⁺	10
Si ₃ O ₃ (OMe)(OH) ₄ ⁺	9
Si ₃ O ₃ (OH) ₅ ⁺	7

Si₃O₃(OEt)₆

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₃ O ₃ (OEt) ₆ ⁺	6
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ OC ₂ H ₄ ⁺	6
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ OCH ₂ ⁺	42
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ O ⁺	65
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ ⁺	23
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ OMe ⁺	100
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ OH ⁺	74
Si ₃ O ₃ (OEt) ₄ H ⁺	28
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	37
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OMe)H ⁺	25
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ (OH)H ⁺	16
Si ₃ O ₄ (OEt) ₃ ⁺	2
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	12
Si ₃ O ₃ (OEt) ₃ H ₂ ⁺	9
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH) ₂ H ⁺	11
Si ₃ O ₄ (OEt) ₂ OH ⁺	6
Si ₃ O ₃ (OEt)(OH) ₄ ⁺	11
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ (OH)H ₂ ⁺	6
Si ₃ O ₃ (OMe)(OH) ₄ ⁺	10
Si ₃ O ₃ (OEt) ₂ H ₃ ⁺	5
Si ₃ O ₃ (OH) ₅ ⁺	16
Si ₃ O ₄ (OH) ₃ ⁺	42
Si ₃ O ₄ (OH) ₂ H ⁺	21
Si ₃ O ₄ (OH)H ₂ ⁺	6

Si₄O₃(OEt)₉OH

Fragmention	rel. Intensität
Si ₄ O ₃ (OEt) ₈ OH ⁺	1
Si ₄ O ₃ (OEt) ₇ (OH)OC ₂ H ₄ ⁺	1
Si ₄ O ₄ (OEt) ₇ ⁺	24
Si ₄ O ₄ (OEt) ₆ OH ⁺	17
Si ₄ O ₅ (OEt) ₅ ⁺	47
Si ₄ O ₅ (OEt) ₄ OH ⁺	33
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	52
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₂ OMe ⁺	9
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	44
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₃ OMe ⁺	2
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₄ ⁺	16
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ OMe ⁺	6
Si ₄ O ₅ (OH) ₅ ⁺	100
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ H ⁺	8

Si₄O₃(OEt)₁₀

Fragmention	rel. Intensität
Si ₄ O ₃ (OEt) ₉ ⁺	6
Si ₄ O ₃ (OEt) ₈ OC ₂ H ₄ ⁺	1
Si ₄ O ₃ (OEt) ₈ OMe ⁺	1
Si ₄ O ₄ (OEt) ₇ ⁺	43
Si ₄ O ₄ (OEt) ₆ OH ⁺	5
Si ₄ O ₅ (OEt) ₅ ⁺	88
Si ₄ O ₅ (OEt) ₄ OH ⁺	21
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH)OMe ⁺	1
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	37
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₂ OMe ⁺	6
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	31
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₃ OMe ⁺	3
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₄ ⁺	21
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ OMe ⁺	9
Si ₄ O ₅ (OH) ₅ ⁺	100
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ H ⁺	10

Si₄O₄(OEt)₆(OH)₂

Fragmention	rel. Intensität
Si ₄ O ₄ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	36
Si ₄ O ₄ (OEt) ₄ (OH) ₂ OC ₂ H ₄ ⁺	19
Si ₄ O ₅ (OEt) ₄ OH ⁺	36
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH)OMe ⁺	1
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	62
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₂ OMe ⁺	2
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	48
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₃ OMe ⁺	3
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₄ ⁺	34
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ OMe ⁺	18
Si ₄ O ₅ (OH) ₅ ⁺	100
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ H ⁺	12
Si ₄ O ₅ (OH) ₃ H ₂ ⁺	1

Si₄O₄(OEt)₇OH

Fragmention	rel. Intensität
Si ₄ O ₄ (OEt) ₆ OH ⁺	45
Si ₄ O ₄ (OEt) ₅ (OH)OC ₂ H ₄ ⁺	30
Si ₄ O ₅ (OEt) ₅ ⁺	22
Si ₄ O ₅ (OEt) ₄ OMe ⁺	3
Si ₄ O ₅ (OEt) ₄ OH ⁺	64
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH)OMe ⁺	5
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	49
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₂ OMe ⁺	6
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	42
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₃ OMe ⁺	7
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₄ ⁺	29
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ OMe ⁺	16
Si ₄ O ₅ (OH) ₅ ⁺	100
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ H ⁺	16
Si ₄ O ₅ (OH) ₃ H ₂ ⁺	2

Si₄O₄(OEt)₈

Fragmention	rel. Intensität
Si ₄ O ₄ (OEt) ₇ ⁺	55
Si ₄ O ₄ (OEt) ₆ OC ₂ H ₄ ⁺	38
Si ₄ O ₄ (OEt) ₆ (OH) ⁺	1
Si ₄ O ₅ (OEt) ₅ ⁺	67
Si ₄ O ₅ (OEt) ₄ OMe ⁺	3
Si ₄ O ₅ (OEt) ₄ (OH) ⁺	33
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH)OMe ⁺	4
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	28
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₂ OMe ⁺	3
Si ₄ O ₅ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	20
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₃ OMe ⁺	3
Si ₄ O ₅ (OEt)(OH) ₄ ⁺	16
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ OMe ⁺	17
Si ₄ O ₅ (OH) ₅ ⁺	100
Si ₄ O ₅ (OH) ₄ H ⁺	15
Si ₄ O ₅ (OH) ₃ H ₂ ⁺	1

Si₅O₄(OEt)₁₂

Fragmention	rel. Intensität
Si ₅ O ₄ (OEt) ₁₀ OC ₂ H ₄ ⁺	6
Si ₅ O ₅ (OEt) ₉ ⁺	100
Si ₅ O ₆ (OEt) ₇ ⁺	67
Si ₅ O ₆ (OEt) ₆ OH ⁺	17
Si ₅ O ₇ (OEt) ₅ ⁺	19
Si ₅ O ₇ (OEt) ₄ OH ⁺	15
Si ₅ O ₇ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	39
Si ₅ O ₇ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	24
Si ₅ O ₆ (OEt)(OH) ₆ ⁺	42
Si ₅ O ₇ (OH) ₅ ⁺	8
Si ₅ O ₇ (OH) ₄ H ⁺	9

Si₅O₅(OEt)₉OH

Fragmention	rel. Intensität
Si ₅ O ₅ (OEt) ₈ OH ⁺	9
Si ₅ O ₅ (OEt) ₇ (OH)OC ₂ H ₄ ⁺	9
Si ₅ O ₆ (OEt) ₇ ⁺	23
Si ₅ O ₆ (OEt) ₆ (OH) ⁺	67
Si ₅ O ₆ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	76
Si ₅ O ₇ (OEt) ₅ ⁺	60
Si ₅ O ₆ (OEt) ₄ (OH) ₃ ⁺	32
Si ₅ O ₇ (OEt) ₄ OH ⁺	66
Si ₅ O ₆ (OEt) ₃ (OH) ₄ ⁺	10
Si ₅ O ₇ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	64
Si ₅ O ₆ (OEt) ₂ (OH) ₅ ⁺	13
Si ₅ O ₇ (OEt) ₂ (OH) ₂ OMe ⁺	24
Si ₅ O ₇ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	82
Si ₅ O ₆ (OEt)(OH) ₆ ⁺	53
Si ₅ O ₇ (OEt)(OH) ₄ ⁺	36
Si ₅ O ₆ (OH) ₇ ⁺	15
Si ₅ O ₇ (OH) ₄ OMe ⁺	11
Si ₅ O ₇ (OH) ₅ ⁺	100
Si ₅ O ₇ (OH) ₄ H ⁺	40
Si ₅ O ₇ (OH) ₃ H ₂ ⁺	10

Si₅O₃(OEt)₁₀

Fragmention	rel. Intensität
Si ₅ O ₃ (OEt) ₉ ⁺	40
Si ₅ O ₅ (OEt) ₈ OC ₂ H ₄ ⁺	15
Si ₅ O ₆ (OEt) ₇ ⁺	100
Si ₅ O ₆ (OEt) ₆ OH ⁺	81
Si ₅ O ₆ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	13
Si ₅ O ₇ (OEt) ₅ ⁺	64
Si ₅ O ₆ (OEt) ₄ (OH) ₃ ⁺	7
Si ₅ O ₇ (OEt) ₄ OMe ⁺	21
Si ₅ O ₇ (OEt) ₄ OH ⁺	81
Si ₅ O ₆ (OEt) ₃ (OH) ₄ ⁺	14
Si ₅ O ₇ (OEt) ₃ (OH)OMe ⁺	19
Si ₅ O ₇ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	82
Si ₅ O ₆ (OEt) ₂ (OH) ₅ ⁺	23
Si ₅ O ₇ (OEt) ₂ (OH) ₂ OMe ⁺	22
Si ₅ O ₇ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	47
Si ₅ O ₆ (OEt)(OH) ₆ ⁺	19
Si ₅ O ₇ (OEt)(OH) ₃ OMe ⁺	10
Si ₅ O ₇ (OEt)(OH) ₄ ⁺	54
Si ₅ O ₆ (OH) ₇ ⁺	15
Si ₅ O ₇ (OH) ₄ OMe ⁺	8
Si ₅ O ₇ (OH) ₅ ⁺	100
Si ₅ O ₇ (OH) ₄ H ⁺	45
Si ₅ O ₇ (OH) ₃ H ₂ ⁺	7

Si₅O₆(OEt)₈

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₅ O ₆ (OEt) ₇ ⁺	100
Si ₅ O ₇ (OEt) ₅ ⁺	66
Si ₅ O ₇ (OEt) ₄ OH ⁺	57
Si ₅ O ₇ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	46
Si ₅ O ₇ (OH) ₅ ⁺	32

Si₆O₆(OEt)₁₂

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₆ O ₇ (OEt) ₉ ⁺	22
Si ₆ O ₈ (OEt) ₇ ⁺	22
Si ₆ O ₈ (OEt) ₆ OH ⁺	11
Si ₆ O ₉ (OEt) ₅ OC ₂ H ₄ ⁺	17
Si ₆ O ₉ (OEt) ₅ OCH ₂ ⁺	2
Si ₆ O ₈ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	3
Si ₆ O ₉ (OEt) ₅ O ⁺	8
Si ₆ O ₈ (OEt) ₄ (OH) ₃ ⁺	4
Si ₆ O ₈ (OEt) ₃ (OH) ₄ ⁺	4
Si ₆ O ₉ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	2
Si ₆ O ₈ (OEt) ₂ (OH) ₅ ⁺	5
Si ₆ O ₉ (OEt) ₂ (OH) ₃ ⁺	1
Si ₆ O ₈ (OEt)(OH) ₆ ⁺	10
Si ₆ O ₉ (OH) ₅ OC ₂ H ₄ ⁺	13
Si ₆ O ₈ (OH) ₆ OMe ⁺	11
Si ₆ O ₈ (OH) ₇ ⁺	100
Si ₆ O ₉ (OH) ₅ OC ₂ H ₄ ⁺	29
Si ₆ O ₉ (OH) ₄ H ⁺	4

Si₆O₇(OEt)₁₀

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₆ O ₈ (OEt) ₇ ⁺	17
Si ₆ O ₈ (OEt) ₆ OMe ⁺	13
Si ₆ O ₈ (OEt) ₆ OH ⁺	18
Si ₆ O ₉ (OEt) ₅ OC ₂ H ₄ ⁺	38
Si ₆ O ₉ (OEt) ₅ OMe ⁺	18
Si ₆ O ₉ (OEt) ₅ O ⁺	11
Si ₆ O ₈ (OEt) ₂ (OH) ₄ OMe ⁺	11
Si ₆ O ₈ (OEt) ₂ (OH) ₅ ⁺	19
Si ₆ O ₈ (OH) ₆ OMe ⁺	17
Si ₆ O ₉ (OEt)(OH) ₄ ⁺	9
Si ₆ O ₈ (OH) ₇ ⁺	100
Si ₆ O ₉ (OH) ₅ ⁺	39
Si ₆ O ₉ (OH) ₄ H ⁺	14
Si ₆ O ₉ (OH) ₃ H ₂ ⁺	22

Si₆O₈(OEt)₈

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₆ O ₈ (OEt) ₇ O ⁺	

Si₇O₈(OEt)₁₂

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₇ O ₉ (OEt) ₉ ⁺	54
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₇ ⁺	100
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₆ OMe ⁺	4
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₆ OH ⁺	100
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₅ (OH)OMe ⁺	6
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	25
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₄ (OH) ₂ OMe ⁺	5
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₄ (OH) ₃ ⁺	11
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₃ (OH) ₃ OMe ⁺	2
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₃ (OH) ₄ ⁺	10
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₂ (OH) ₄ OMe ⁺	5
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₂ (OH) ₅ ⁺	2
Si ₇ O ₁₀ (OEt)(OH) ₅ OMe ⁺	2
Si ₇ O ₁₀ (OH) ₇ ⁺	8
Si ₇ O ₁₀ (OH) ₆ H ⁺	7
Si ₇ O ₁₁ (OH) ₅ ⁺	4
Si ₇ O ₁₀ (OH) ₅ H ₂ ⁺	7

7.2.2 CI-Massenspektren

Die Aufnahme der CI-Massenspektren erfolgte nach gaschromatographischer Trennung mit einem Massenspektrometer der Firma Finnigan MAT, Typ SSQ 7000. Reagensgas: 8000mTorr Methan, ionisiert mit 70 eV (EI).

Si(OEt)₄

Fragmention	rel. Intensität
(Si(OEt) ₄ +C ₃ H ₅) ⁺	3
(Si(OEt) ₄ +C ₂ H ₅) ⁺	11
(Si(OEt) ₄ +H) ⁺	100
Si(OEt) ₃ OCH ₂ ⁺	13
Si(OEt) ₃ OH ₂ ⁺	24
Si(OEt) ₃ ⁺	4
Si(OEt) ₂ (OH) ₂ H ⁺	9
Si(OH) ₃ ⁺	26

Si₂O(OEt)₆

Fragmention	rel. Intensität
(Si ₂ O(OEt) ₆ +C ₃ H ₅) ⁺	1
Si ₂ O(OEt) ₆ H ⁺	9
Si ₂ O(OEt) ₅ OH ₂ ⁺	1
Si ₂ O(OEt) ₅ ⁺	100
Si ₂ O(OEt) ₄ OH ⁺	2
Si ₂ O(OEt) ₄ H ⁺	1
Si ₂ O(OEt) ₃ H ₂ ⁺	1

Si₃O₂(OEt)₈

Fragmention	rel. Intensität
(Si ₃ O ₂ (OEt) ₈ +C ₂ H ₅) ⁺	1
Si ₃ O ₂ (OEt) ₇ ⁺	100
Si ₃ O ₂ (OEt) ₆ OH ⁺	42
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ OC ₂ H ₄ ⁺	6
Si ₃ O ₂ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	3
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ O ⁺	1
Si ₃ O ₃ (OEt) ₅ ⁺	1

Si₃O₃(OEt)₆

Fragmention	rel. Intensität
(Si ₃ O ₃ (OEt) ₆ +C ₃ H ₅) ⁺	5
(Si ₃ O ₃ (OEt) ₆ +C ₂ H ₅) ⁺	19
Si ₃ O ₃ (OEt) ₆ H ⁺	100

Si₄O₃(OEt)₁₀

Fragmention	rel. Intensität
Si ₄ O ₃ (OEt) ₉ ⁺	100
Si ₄ O ₄ (OEt) ₇ ⁺	6
Si ₄ O ₅ (OEt) ₅ ⁺	2

Si₄O₄(OEt)₈

Fragmention	rel. Intensität
Si ₄ O ₄ (OEt) ₇ ⁺	100
Si ₄ O ₄ (OEt) ₆ OH ⁺	1
Si ₄ O ₅ (OEt) ₅ ⁺	7
Si ₄ O ₅ (OEt) ₄ OH ⁺	1
Si ₄ O ₅ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	1
Si ₄ O ₅ (OH) ₅ ⁺	1

Si₅O₄(OEt)₁₂

Fragmention	rel. Intensität
Si ₅ O ₄ (OEt) ₁₁ +H ⁺	100
Si ₅ O ₄ (OEt) ₁₁ ⁺	52
Si ₅ O ₅ (OEt) ₉ ⁺	35
Si ₅ O ₆ (OH) ₇ ⁺	14

Si₅O₅(OEt)₁₀

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₅ O ₅ (OEt) ₉ ⁺	100
Si ₅ O ₆ (OEt) ₇ ⁺	7
Si ₅ O ₆ (OEt) ₆ OH ₂ ⁺	2
Si ₅ O ₇ (OEt) ₅ ⁺	1
Si ₅ O ₇ (OEt) ₃ (OH) ₂ ⁺	1
Si ₅ O ₆ (OH) ₇ ⁺	2

Si₅O₆(OEt)₈

Fragmentation	rel. Intensität
(Si ₅ O ₆ (OEt) ₈ +C ₂ H ₅) ⁺	1
Si ₅ O ₆ (OEt) ₈ H ⁺	2
Si ₅ O ₆ (OEt) ₇ ⁺	100
Si ₅ O ₆ (OEt) ₆ OH ⁺	4

Si₆O₆(OEt)₁₂

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₆ O ₆ (OEt) ₁₁ ⁺	4
Si ₆ O ₇ (OEt) ₉ ⁺	100
Si ₆ O ₇ (OEt) ₈ OH ⁺	32
Si ₆ O ₈ (OEt) ₇ ⁺	17
Si ₆ O ₈ (OEt) ₆ OH ⁺	4
Si ₆ O ₈ (OH) ₇ ⁺	4

Si₆O₇(OEt)₁₀

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₆ O ₇ (OEt) ₉ H ⁺	4
Si ₆ O ₇ (OEt) ₉ ⁺	5
Si ₆ O ₇ (OEt) ₈ OH ⁺	9
Si ₆ O ₈ (OEt) ₇ ⁺	100
Si ₆ O ₈ (OEt) ₆ OH ⁺	36
Si ₆ O ₈ (OEt) ₅ (OH) ₂ ⁺	5

Si₆O₈(OEt)₈

Fragmentation	rel. Intensität
(Si ₆ O ₈ (OEt) ₈ +C ₃ H ₅) ⁺	9
Si ₆ O ₈ (OEt) ₈ +C ₂ H ₅) ⁺	4
Si ₆ O ₈ (OEt) ₈ H ⁺	100
Si ₆ O ₈ (OEt) ₇ OCH ₂ ⁺	22
Si ₆ O ₈ (OEt) ₇ OH ₂ ⁺	9

Si₇O₈(OEt)₁₂

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₇ O ₈ (OEt) ₁₁ H ⁺	1
Si ₇ O ₈ (OEt) ₁₁ ⁺	1
Si ₇ O ₉ (OEt) ₉ ⁺	100
Si ₇ O ₉ (OEt) ₈ OH ⁺	5
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₇ ⁺	2
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₆ OH ⁺	3
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₃ (OH) ₄ ⁺	1
Si ₇ O ₁₀ (OEt)(OH) ₆ ⁺	1

Si₇O₉(OEt)₁₀

Fragmentation	rel. Intensität
(Si ₇ O ₉ (OEt) ₉ +CH ₂) ⁺	7
Si ₇ O ₉ (OEt) ₉ H ⁺	10
Si ₇ O ₁₀ (OEt) ₈ H ⁺	100

Si₈O₁₀(OEt)₁₂

Fragmentation	rel. Intensität
Si ₈ O ₁₀ (OEt) ₁₁ H ⁺	5
Si ₈ O ₁₁ (OEt) ₁₀ H ⁺	100
Si ₈ O ₁₁ (OEt) ₉ ⁺	2

7.3 Konzentrationsbestimmung für die Kinetik der Startreaktion

7.3.1 GC-Peakflächen zur Bestimmung der Kalibrationsgeraden

$$c_{\text{Ref.}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c_{\text{Si}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$A_{\text{Si},1}$	$A_{\text{Si},2}$	$A_{\text{Si},3}$	$A_{\text{Ref.},1}$	$A_{\text{Ref.},2}$	$A_{\text{Ref.},3}$	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$A_{\text{rel.}} = I$
0.05	$6.40 \cdot 10^7$	$5.71 \cdot 10^7$	$6.16 \cdot 10^7$	$3.55 \cdot 10^6$	$3.11 \cdot 10^6$	$3.35 \cdot 10^6$	$6.09 \cdot 10^7$	$3.33 \cdot 10^6$	18
0.10	$1.22 \cdot 10^8$	$1.15 \cdot 10^8$	$1.25 \cdot 10^8$	$3.27 \cdot 10^6$	$3.15 \cdot 10^6$	$3.26 \cdot 10^6$	$1.21 \cdot 10^8$	$3.23 \cdot 10^6$	37
0.15	$1.92 \cdot 10^8$	$1.78 \cdot 10^8$	$1.72 \cdot 10^8$	$3.51 \cdot 10^6$	$3.29 \cdot 10^6$	$3.15 \cdot 10^6$	$1.81 \cdot 10^8$	$3.32 \cdot 10^6$	54
0.20	$2.40 \cdot 10^8$	$2.57 \cdot 10^8$	$2.55 \cdot 10^8$	$3.15 \cdot 10^6$	$3.29 \cdot 10^6$	$3.03 \cdot 10^6$	$2.51 \cdot 10^8$	$3.16 \cdot 10^6$	79
0.25	$2.77 \cdot 10^8$	$2.79 \cdot 10^8$	$3.37 \cdot 10^8$	$3.22 \cdot 10^6$	$3.36 \cdot 10^6$	$3.25 \cdot 10^6$	$2.98 \cdot 10^8$	$3.28 \cdot 10^6$	91

$$c_{\text{Ref.}} = 0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c_{\text{Si}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$A_{\text{Si},1}$	$A_{\text{Si},2}$	$A_{\text{Si},3}$	$A_{\text{Ref.},1}$	$A_{\text{Ref.},2}$	$A_{\text{Ref.},3}$	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$A_{\text{rel.}} = I$
0.25	$5.82 \cdot 10^7$	$5.77 \cdot 10^7$	$5.43 \cdot 10^7$	$3.65 \cdot 10^6$	$3.43 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^6$	$5.67 \cdot 10^7$	$3.39 \cdot 10^6$	17
0.50	$1.37 \cdot 10^8$	$1.36 \cdot 10^8$	$1.24 \cdot 10^8$	$3.91 \cdot 10^6$	$3.58 \cdot 10^6$	$3.29 \cdot 10^6$	$1.32 \cdot 10^8$	$3.59 \cdot 10^6$	37
0.75	$1.92 \cdot 10^8$	$2.06 \cdot 10^8$	$2.10 \cdot 10^8$	$3.48 \cdot 10^6$	$3.67 \cdot 10^6$	$3.47 \cdot 10^6$	$2.03 \cdot 10^8$	$3.54 \cdot 10^6$	57
1.00	$2.67 \cdot 10^8$	$2.74 \cdot 10^8$	$3.03 \cdot 10^8$	$3.77 \cdot 10^6$	$3.41 \cdot 10^6$	$3.78 \cdot 10^6$	$2.81 \cdot 10^8$	$3.65 \cdot 10^6$	77
1.25	$3.17 \cdot 10^8$	$3.46 \cdot 10^8$	$3.58 \cdot 10^8$	$3.85 \cdot 10^6$	$3.33 \cdot 10^6$	$3.42 \cdot 10^6$	$3.40 \cdot 10^8$	$3.53 \cdot 10^6$	96

$$c_{\text{Ref.}} = 0.48 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c_{\text{Si}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$A_{\text{Si},1}$	$A_{\text{Si},2}$	$A_{\text{Si},3}$	$A_{\text{Ref.},1}$	$A_{\text{Ref.},2}$	$A_{\text{Ref.},3}$	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$A_{\text{rel.}} = I$
0.5	$5.55 \cdot 10^7$	$4.89 \cdot 10^7$	$4.99 \cdot 10^7$	$3.07 \cdot 10^6$	$2.69 \cdot 10^6$	$2.55 \cdot 10^6$	$5.14 \cdot 10^7$	$2.77 \cdot 10^6$	19
1.0	$1.21 \cdot 10^8$	$1.19 \cdot 10^8$	$1.00 \cdot 10^8$	$3.21 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^6$	$2.59 \cdot 10^6$	$1.13 \cdot 10^8$	$2.96 \cdot 10^6$	38
1.4	$1.64 \cdot 10^8$	$1.68 \cdot 10^8$	$1.47 \cdot 10^8$	$3.00 \cdot 10^6$	$3.12 \cdot 10^6$	$2.66 \cdot 10^6$	$1.60 \cdot 10^8$	$2.93 \cdot 10^6$	55
1.7	$1.98 \cdot 10^8$	$2.17 \cdot 10^8$	$2.00 \cdot 10^8$	$2.88 \cdot 10^6$	$3.31 \cdot 10^6$	$2.95 \cdot 10^6$	$2.05 \cdot 10^8$	$3.05 \cdot 10^6$	67
2.0	$2.29 \cdot 10^8$	$2.66 \cdot 10^8$	$2.37 \cdot 10^8$	$3.42 \cdot 10^6$	$3.50 \cdot 10^6$	$2.99 \cdot 10^6$	$2.44 \cdot 10^8$	$3.30 \cdot 10^6$	74

$$c_{\text{Ref.}} = 0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c_{\text{Si}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$A_{\text{Si},1}$	$A_{\text{Si},2}$	$A_{\text{Si},3}$	$A_{\text{Ref.},1}$	$A_{\text{Ref.},2}$	$A_{\text{Ref.},3}$	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$A_{\text{rel.}} = I$
0.5	$4.57 \cdot 10^7$	$3.93 \cdot 10^7$	$5.26 \cdot 10^7$	$4.30 \cdot 10^6$	$3.41 \cdot 10^6$	$3.86 \cdot 10^6$	$4.59 \cdot 10^7$	$3.86 \cdot 10^6$	12
1	$9.72 \cdot 10^7$	$1.09 \cdot 10^8$	$1.08 \cdot 10^8$	$4.67 \cdot 10^6$	$4.01 \cdot 10^6$	$3.89 \cdot 10^6$	$1.05 \cdot 10^8$	$4.19 \cdot 10^6$	25
1.5	$1.67 \cdot 10^8$	$1.63 \cdot 10^8$	$1.62 \cdot 10^8$	$4.06 \cdot 10^6$	$3.83 \cdot 10^6$	$3.61 \cdot 10^6$	$1.64 \cdot 10^8$	$3.83 \cdot 10^6$	43
2.5	$3.04 \cdot 10^8$	$2.71 \cdot 10^8$	$2.81 \cdot 10^8$	$3.86 \cdot 10^6$	$3.61 \cdot 10^6$	$3.81 \cdot 10^6$	$2.85 \cdot 10^8$	$3.76 \cdot 10^6$	76
3	$4.09 \cdot 10^8$	$3.90 \cdot 10^8$	$3.63 \cdot 10^8$	$4.49 \cdot 10^6$	$4.12 \cdot 10^6$	$3.94 \cdot 10^6$	$3.87 \cdot 10^8$	$4.19 \cdot 10^6$	93

7.3.2 Ermittlung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten zur Bestimmung der Kinetik

Variation der Silan-Anfangskonzentration $c_{0,\text{Si}}$; $c_{0,\text{H}_2\text{O}} = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$c_{0,\text{Si}}$ t / min	$0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			$1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0.0	$3.13\cdot 10^8$	$3.58\cdot 10^6$	0.23	$3.74\cdot 10^8$	$4.21\cdot 10^6$	1.15
0.7	$1.88\cdot 10^8$	$2.71\cdot 10^6$	0.18	$2.57\cdot 10^8$	$3.72\cdot 10^6$	0.90
4.5	$6.15\cdot 10^7$	$2.88\cdot 10^6$	0.06	$1.96\cdot 10^8$	$3.79\cdot 10^6$	0.69
9.0	$5.74\cdot 10^7$	$2.99\cdot 10^6$	0.05	$2.33\cdot 10^8$	$4.62\cdot 10^6$	0.67

$c_{0,\text{Si}}$ t / min	$1.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			$2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0.0	$2.93\cdot 10^8$	$3.50\cdot 10^6$	2.19	$3.21\cdot 10^8$	$4.00\cdot 10^6$	2.64
0.7	$2.71\cdot 10^8$	$4.00\cdot 10^6$	1.77	$3.18\cdot 10^8$	$4.22\cdot 10^6$	2.49
4.5	$3.15\cdot 10^8$	$5.22\cdot 10^6$	1.57	$2.50\cdot 10^8$	$3.65\cdot 10^6$	2.27
9.0	$2.42\cdot 10^8$	$3.93\cdot 10^6$	1.61	$2.92\cdot 10^8$	$4.18\cdot 10^6$	2.32

Variation der Wasser-Anfangskonzentration $c_{0,\text{H}_2\text{O}}$; $c_{0,\text{Si}} = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$c_{0,\text{H}_2\text{O}}$ t / min	$0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			$0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0.0	$3.19\cdot 10^8$	$3.49\cdot 10^6$	0.24	$2.91\cdot 10^8$	$3.36\cdot 10^6$	0.23
0.7	$2.45\cdot 10^8$	$3.24\cdot 10^6$	0.20	$2.33\cdot 10^8$	$3.31\cdot 10^6$	0.18
4.5	$1.28\cdot 10^8$	$3.13\cdot 10^6$	0.11	$1.08\cdot 10^8$	$3.25\cdot 10^6$	0.09
9.0	$1.22\cdot 10^8$	$3.36\cdot 10^6$	0.10	$1.20\cdot 10^8$	$3.70\cdot 10^6$	0.09

$c_{0,\text{H}_2\text{O}}$ t / min	$0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			$0.35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0.0	$2.82\cdot 10^8$	$3.22\cdot 10^6$	0.23	$3.27\cdot 10^8$	$3.76\cdot 10^6$	0.23
0.7	$1.79\cdot 10^8$	$2.54\cdot 10^6$	0.18	$2.20\cdot 10^8$	$3.15\cdot 10^6$	0.18
4.5	$9.65\cdot 10^7$	$3.54\cdot 10^6$	0.07	$6.95\cdot 10^7$	$3.36\cdot 10^6$	0.06
9.0	$7.92\cdot 10^7$	$2.93\cdot 10^6$	0.07	$7.05\cdot 10^7$	$3.08\cdot 10^6$	0.06

$c_{0,\text{H}_2\text{O}}$ t / min	$0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			$0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A_{Si}	$A_{\text{Ref.}}$	$c_{t,\text{Si}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0.0	$3.13\cdot 10^8$	$3.58\cdot 10^6$	0.23	$3.15\cdot 10^8$	$3.61\cdot 10^6$	0.23
0.7	$1.88\cdot 10^8$	$2.71\cdot 10^6$	0.18	$2.16\cdot 10^8$	$3.20\cdot 10^6$	0.18
4.5	$6.15\cdot 10^7$	$2.88\cdot 10^6$	0.06	$1.86\cdot 10^7$	$3.55\cdot 10^6$	0.02
9.0	$5.74\cdot 10^7$	$2.99\cdot 10^6$	0.05	$1.57\cdot 10^7$	$3.62\cdot 10^6$	0.01

7.4 Entwicklung der Produktzusammensetzung bei der Hydrolyse der Kieselsäureethylester

Die folgenden Tabellen zeigen die Produktzusammensetzung der Reaktionsgemische zur systematischen Untersuchungen der Hydrolyse verschiedener Kieselsäureester. Die Numerierung der Ansätze erfolgte in Anlehnung an Kapitel 5. Die Reaktionszeit t / h wurde vor der Darstellung logarithmiert (erste Zeile). Die nachgewiesenen Zwischenprodukte der allgemeinen Form $\text{Si}_a\text{O}_b(\text{OEt})_c(\text{OH})_d$ werden schematisch als a-b-c-d abgekürzt (erste Spalte). Die Zahlenwerte entsprechen der gemäß Gleichung 2-12 berechneten Intensität I .

7.4.1 Versuche zur sauer katalysierten Hydrolyse von Tetraethoxysilan

V09:

log t		-1.3	-0.9	-0.7	-0.6	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6
1-0-4-0	4561	2264	2153	2223	2024	2527	2001	2223	1972	2026	1808	1935	1557	1490
1-0-3-1	0	880	929	990	810	1093	735	1023	992	662	698	816	548	524
2-1-6-0	0	7	18	60	71	144	162	237	274	344	472	532	740	959
2-1-5-1	0	16	25	45	53	82	104	137	174	195	236	289	423	604
2-1-4-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	11
3-3-6-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	8	8
3-3-5-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	6
3-2-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	8	16	22	41	95
3-2-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	16	17	25	66
4-4-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
4-4-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4-3-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4-3-9-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5-5-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5-5-9-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6-6-12-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7-8-12-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
log t	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.1	3.3	3.5
1-0-4-0	1271	987	673	551	418	302	197	167	175	147	59	25	2	0
1-0-3-1	398	304	246	157	164	84	38	32	18	23	8	0	0	0
2-1-6-0	1213	1420	1573	1428	1414	1390	1157	1000	1362	823	222	66	2	0
2-1-5-1	680	719	806	678	597	521	361	384	258	45	27	12	0	0
2-1-4-2	20	10	34	18	4	2	5	13	0	0	0	0	0	0
3-3-6-0	22	20	39	43	51	54	56	42	44	43	11	4	0	0
3-3-5-1	14	20	27	29	28	29	21	30	11	0	0	0	0	0
3-2-8-0	184	266	421	496	588	685	653	649	1226	774	185	44	0	0
3-2-7-1	107	162	255	286	294	324	252	310	298	62	21	5	0	0
4-4-8-0	5	19	49	87	147	202	247	290	737	568	223	163	65	3
4-4-7-1	7	15	39	70	102	122	121	191	203	91	52	83	8	3
4-3-10-0	8	13	30	30	35	31	25	28	47	44	4	0	0	0
4-3-9-1	0	0	7	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5-5-10-0	0	0	10	19	42	77	81	125	298	294	82	73	13	0
5-5-9-1	0	0	0	0	4	15	11	35	21	0	0	0	0	0
6-6-12-0	0	0	0	0	0	0	8	21	57	86	30	39	12	0
7-8-12-0	0	0	0	0	0	0	0	8	19	5	9	3	0	0

V10:

log t	-2.0	-1.8	-1.6	-1.4	-1.2	-1.0	-0.8	-0.6	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4	0.6	
1-0-4-0	3838	4038	2794	2449	2488	2666	2686	2308	2174	1966	1597	1133	877	787	
1-0-3-1	6	5	1037	1048	1080	903	948	949	939	1116	1121	1233	820	468	
1-0-2-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
2-1-6-0	0	3	3	9	13	26	57	120	200	289	407	535	654	767	
2-1-5-1	0	9	26	48	112	129	232	304	330	421	462	590	636	709	
2-1-4-2	0	0	0	0	0	0	0	3	2	5	6	7	5	6	
3-3-6-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	4	7	12	
3-3-5-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	4	9	
3-2-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	9	20	47	90	
3-3-4-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
3-2-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	6	15	15	
3-2-6-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	6	8	
4-4-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	
4-4-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
5-5-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
5-6-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
6-6-12-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
log t	0.8	1.4	2.1	2.8	3.0	3.2	3.4								
1-0-4-0	528	132	33	5	6	1	2								
1-0-3-1	386	50	9	0	0	0	0								
1-0-2-2	1	0	0	0	0	0	0								
2-1-6-0	774	538	194	14	7	1	0								
2-1-5-1	714	311	65	0	0	0	0								
2-1-4-2	6	3	0	0	0	0	0								
3-3-6-0	21	21	9	0	0	0	0								
3-3-5-1	14	16	3	0	0	0	0								
3-2-8-0	137	227	152	6	2	0	0								
3-3-4-2	3	2	0	0	0	0	0								
3-2-7-1	25	47	17	0	0	0	0								
3-2-6-2	13	17	0	0	0	0	0								
4-4-8-0	10	75	145	49	38	11	17								
4-4-7-1	2	40	54	7	0	0	0								
5-5-10-0	0	5	29	6	9	2	2								
5-6-8-0	0	0	0	0	5	1	1								
6-6-12-0	0	0	8	2	6	1	3								

V11:

log t	-1.7	-1.0	-0.7	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.2	0.0	0.2	0.4	0.6	0.9	1.5
1-0-4-0	1895	760	972	852	925	623	544	532	578	873	580	149	106	46
1-0-3-1	250	1965	1878	1829	1715	1626	1571	1558	1131	533	312	199	89	0
2-1-6-0	0	4	16	36	51	79	97	107	141	187	193	210	196	227
2-1-5-1	0	4	15	28	47	79	94	122	165	215	214	213	156	0
2-1-4-2	0	0	0	0	0	0	0	1	3	2	2	2	0	0
3-3-6-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	84
3-3-5-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	3	3	0
3-2-8-0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	5	13	25	32	75
3-2-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2	0
4-4-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	44
4-4-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0
5-5-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5-6-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6-8-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6-6-12-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
log t	1.5	1.7	2.0	2.2	2.4	2.6	2.9	3.0	3.2					
1-0-4-0	44	28	24	10	6	5	2	2	1					
1-0-3-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
2-1-6-0	213	130	78	34	14	7	1	1	0					
2-1-5-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
2-1-4-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
3-3-6-0	85	71	46	9	1	0	0	0	0					
3-3-5-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
3-2-8-0	71	55	42	15	5	2	0	0	0					
3-2-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
4-4-8-0	46	53	56	35	18	17	11	25	11					
4-4-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
5-5-10-0	0	2	5	5	4	3	3	2	1					
5-6-8-0	0	2	4	3	3	3	0	0	0					
6-8-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
6-6-12-0	0	0	0	0	0	3	1	3	1					

V12:

log t	-1.8	-1.1	-0.7	-0.5	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.4	1.5	1.7
1-0-4-0	4138	2683	2675	2923	2439	2114	1680	1564	1194	1034	687		83	54
1-0-3-1	337	666	453	525	506	215	219	243	300	211	128		15	12
2-1-6-0	0	10	56	136	186	312	482	647	825	1038	916	633	373	326
2-1-5-1	0	0	4	6	5	7	9	10	10	17	12	6	3	13
3-3-6-0	0	0	0	0	0	0	7	11	27	46	84	116	78	62
3-2-8-0	0	0	0	0	0	2	5	14	37	72	132	193	121	131
4-4-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	65	45	60
4-4-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4-3-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
5-5-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	2	3
5-6-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3
6-8-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6-7-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6-6-12-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7-8-12-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8-10-12-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

log t	1.9	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.1
1-0-4-0	29	28	50	47	35	18	9
1-0-3-1	10	7	17	8	6	6	0
2-1-6-0	251	183	346	200	138	66	9
2-1-5-1	12	5	12	12	3	9	0
3-3-6-0	56	29	97	66	42	9	0
3-2-8-0	115	91	251	173	101	53	2
4-4-8-0	63	46	213	231	204	234	91
4-4-7-1	0	0	0	2	0	3	0
4-3-10-0	0	0	1	2	1	3	0
5-5-10-0	5	4	44	55	54	86	7
5-6-8-0	4	3	23	33	33	49	0
6-8-8-0	0	0	0	0	0	3	0
6-7-10-0	0	0	0	3	4	10	0
6-6-12-0	0	1	10	13	19	42	3
7-8-12-0	0	0	0	2	5	13	0
8-10-12-0	0	0	0	0	0	1	0

V13:

log t	-2.0	-1.1	-0.7	-0.5	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4	0.7	1.3	1.4	1.6	
1-0-4-0	7728	3996	1933	1706	1796	1594	1787	1254	916	925	577	152	120	84
1-0-3-1	0	47	361	363	259	785	413	166	187	187	120	47	14	16
2-1-6-0	0	0	4	27	64	97	189	292	441	513	653	499	411	394
2-1-5-1	0	0	0	1	1	6	5	5	6	7	14	15	5	12
3-3-6-0	0	0	0	0	0	0	0	1	6	9	32	56	62	84
3-2-8-0	0	0	0	0	0	0	0	3	5	13	45	134	116	163
4-4-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	26	31	68
4-3-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5-5-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	5
5-6-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	4
6-8-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6-7-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6-6-12-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7-8-12-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

log t	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2
1-0-4-0	75	39	16	41	21	19	0	5
1-0-3-1	13	3	1	5	6	2	0	0
2-1-6-0	408	314	84	147	93	39	10	3
2-1-5-1	6	2	1	4	2	0	0	0
3-3-6-0	120	84	28	38	38	6	1	0
3-2-8-0	192	181	49	115	77	20	3	0
4-4-8-0	112	148	58	180	240	131	92	72
4-3-10-0	0	0	0	0	2	0	0	0
5-5-10-0	10	25	2	46	72	25	7	3
5-6-8-0	6	16	8	31	29	9	0	0
6-8-8-0	0	0	0	0	1	0	0	0
6-7-10-0	0	0	0	2	4	1	0	0
6-6-12-0	0	0	0	12	38	13	5	3
7-8-12-0	0	0	0	0	11	3	1	0

V14:

log t	0.0	-2.0	-1.2	-0.7	-0.5	-0.4	-0.3	-0.1	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
1-0-4-0	4423	1998	346	283	284	285	193	133	152	74	55	50	50	35
1-0-3-1	0	440	1172	1118	1010	850	754	457	433	341	313	224	166	126
1-0-2-2	0	8	213	323	132	244	204	166	3	72	89	61	35	30
2-1-6-0	0	0	3	22	39	53	64	79	79	86	95	84	78	63
2-1-5-1	0	0	44	153	223	289	309	359	315	390	374	356	320	274
2-1-4-2	0	0	23	73	171	192	238	304	73	330	330	283	277	193
3-3-6-0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	3	6	8	9	6
3-3-5-1	0	0	0	0	0	4	8	24	26	35	50	47	55	58
3-2-8-0	0	0	0	0	0	0	12	15	8	20	24	17	21	15
3-3-4-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27	28	27	28	29
3-2-7-1	0	0	0	0	0	10	15	27	26	44	48	60	66	62
3-2-6-2	0	0	0	0	0	0	0	17	4	37	37	40	47	50
4-4-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	4
4-4-7-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	8	13	22	30
4-4-6-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	16	23	26	35
4-3-9-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
log t	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.9	2.0	2.2	2.4				
1-0-4-0	19	16	4	3	2	2	0	0	0	0				
1-0-3-1	90	45	23	12	6	7	4	1	1	0				
1-0-2-2	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
2-1-6-0	60	44	27	19	11	7	3	3	0	0				
2-1-5-1	265	176	103	76	46	30	11	2	1	0				
2-1-4-2	216	102	54	27	13	7	2	0	0	0				
3-3-6-0	9	5	4	3	4	3	1	0	0	0				
3-3-5-1	57	47	44	32	19	12	4	0	0	0				
3-2-8-0	32	14	12	14	11	9	4	0	0	0				
3-3-4-2	39	35	25	15	11	5	0	0	0	0				
3-2-7-1	65	56	46	34	22	15	6	1	0	0				
3-2-6-2	48	31	22	14	7	4	2	0	0	0				
4-4-8-0	6	7	9	7	9	7	10	7	3	2				
4-4-7-1	42	46	60	54	55	43	49	15	14	0				
4-4-6-2	53	55	73	66	58	51	57	13	17	0				
4-3-9-1	0	0	0	0	0	0	2	1	1	0				

V15:

log t	-2.0	-0.9	-0.6	-0.4	-0.2	-0.1	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
1-0-4-0	5669	3535	241	125	74	45	29	24	12	8	4	2	1
1-0-3-1	0	340	496	257	146	100	58	43	27	19	10	6	3
1-0-2-2	0	0	5	7	5	4	4	2	1	1	0	0	0
2-1-6-0	0	0	74	137	118	99	82	74	67	53	40	34	28
2-1-5-1	0	0	357	390	354	300	253	225	189	148	118	94	73
2-1-4-2	0	0	103	128	97	101	85	80	68	49	38	28	19
3-3-6-0	0	0	0	3	6	6	8	8	9	8	7	5	5
3-3-5-1	0	0	5	22	35	43	42	48	45	40	35	27	24
3-2-8-0	0	0	6	18	24	23	22	22	23	20	20	16	13
3-3-4-2	0	0	5	18	21	21	20	27	23	23	19	16	15
3-2-7-1	0	0	26	55	63	64	62	68	64	61	54	46	37
3-2-6-2	0	0	11	22	24	26	25	29	28	25	19	17	12
4-4-8-0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	6	7	9	12
4-4-7-1	0	0	0	1	3	8	10	24	31	38	48	50	57
4-4-6-2	0	0	0	3	9	16	19	32	39	41	48	49	50
4-3-9-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	3	5
5-5-10-0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	1	1	4
5-6-8-0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	3	3	3
5-5-9-1	0	0	0	0	0	0	0	2	1	2	3	2	4
log t	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.9	2.0	2.2					
1-0-4-0	0	0	0	0	0	0	0	0					
1-0-3-1	2	1	0	0	0	0	0	0					
1-0-2-2	0	0	0	0	0	0	0	0					
2-1-6-0	16	8	4	2	1	0	0	0					
2-1-5-1	43	13	7	2	1	0	0	0					
2-1-4-2	11	2	0	0	0	0	0	0					
3-3-6-0	5	3	2	1	0	0	0	0					
3-3-5-1	23	9	6	2	1	0	0	0					
3-2-8-0	16	9	5	3	1	0	0	0					
3-3-4-2	11	3	2	0	0	0	0	0					
3-2-7-1	40	17	12	5	2	0	0	0					
3-2-6-2	16	6	4	0	0	0	0	0					
4-4-8-0	22	14	16	11	9	9	7	7					
4-4-7-1	97	62	54	34	26	15	20	6					
4-4-6-2	85	45	36	22	16	4	14	0					
4-3-9-1	7	3	2	0	0	0	0	0					
5-5-10-0	7	4	2	3	3	0	0	0					
5-6-8-0	6	0	0	0	0	0	0	0					
5-5-9-1	7	5	6	4	3	0	0	0					

V16:

log t	-2.0	-1.2	-0.8	-0.5	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4	0.6
1-0-4-0	7436.9	5512.0	92.4	17.7	7.1	3.4	1.0	0.1	0.0	0.0
1-0-3-1	0.0	24.3	48.6	13.2	3.5	1.8	1.5	0.3	0.0	0.0
2-1-6-0	0.0	0.0	13.7	16.5	8.7	6.4	4.0	2.5	1.1	1.1
2-1-5-1	0.0	0.0	1.7	2.9	1.6	1.1	0.9	0.2	0.4	0.0
3-3-6-0	0.0	0.0	0.0	3.3	2.1	2.0	2.0	0.9	0.5	0.0
3-2-8-0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.2	0.6	0.5	0.4	0.4	0.1
4-4-8-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.4	0.3

7.4.2 Versuche zur sauer katalysierten Hydrolyse der Oligokieselsäureester

V18:

log t	-2.2	-2.0	-1.0	-0.7	-0.6	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.5	0.6	0.8	1.0	1.2
1-0-4-0	0.0	0.0	0.0	1.3	2.7	4.1	9.2	14.4	15.4	32.4	39.7	51.0	61.3	59.7
1-0-3-1	0.0	0.0	1.9	2.3	7.4	6.2	8.4	11.4	16.4	31.9	33.6	38.7	26.9	12.3
2-1-6-0	20495.9	18690.6	6251.6	5007.6	5079.2	4938.5	4760.0	4835.4	4469.7	4457.3	4127.7	4086.9	3283.9	2846.0
2-1-5-1	2253.1	1745.1	6546.5	7787.9	8104.6	7818.4	8016.9	7471.0	7390.9	7183.1	6254.3	5907.5	3493.0	2395.1
2-1-4-2	90.3	91.6	1914.1	2408.5	2464.8	2328.9	2496.7	2250.4	2104.5	2141.9	1730.0	1564.1	332.5	4.1
3-3-6-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	3.3	5.6	14.4	23.4
3-3-5-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	7.4	9.5	5.1	4.1
3-2-8-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	8.2	24.7	54.7	172.0	169.6
3-2-7-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	11.1	26.1	63.5	54.3	66.9
4-4-8-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.1	18.2	73.1	135.5	338.3	457.4	718.8
4-4-7-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	4.6	17.2	57.6	190.1	340.8	737.7	681.8	819.3
4-4-6-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	18.0	13.1	102.7	149.8	290.7	146.3	98.4
4-3-10-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	7.5	16.0	22.9	39.6	34.6	43.6	28.7	29.1
4-3-9-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	7.3	15.4	31.9	58.0	45.4	66.6	23.0	9.5
5-5-10-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.2	23.1
6-8-8-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5-5-9-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0
6-6-12-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	16.3
7-9-10-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7-8-12-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	2.1
log t	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.6	2.9	3.0	3.3	3.5				
1-0-4-0	44.8	62.5	52.4	33.1	22.2	31.8	6.8	8.7	1.9	0.0				
1-0-3-1	17.9	23.4	15.9	7.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
2-1-6-0	2188.2	1424.8	1183.9	607.0	306.4	71.2	12.8	13.4	2.5	0.0				
2-1-5-1	1647.9	1228.2	811.0	195.4	30.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
2-1-4-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
3-3-6-0	33.5	33.0	34.3	28.2	11.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
3-3-5-1	5.3	9.5	13.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
3-2-8-0	266.2	259.5	304.5	261.7	140.7	68.1	9.7	20.1	0.0	0.0				
3-2-7-1	116.0	140.0	153.0	76.7	12.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
4-4-8-0	994.5	855.8	1052.0	1041.6	635.5	511.3	335.3	461.8	191.1	0.9				
4-4-7-1	1101.0	1146.4	1234.0	853.1	462.9	262.7	168.1	237.2	45.6	1.5				
4-4-6-2	106.5	133.5	130.1	39.1	19.5	0.0	7.0	10.3	0.0	0.0				
4-3-10-0	25.3	17.3	16.0	18.0	11.3	0.0	5.5	7.7	0.0	0.0				
4-3-9-1	8.9	3.4	2.7	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
5-5-10-0	71.4	77.8	138.0	198.5	129.8	155.2	87.8	105.0	19.3	0.0				
6-8-8-0	3.4	3.2	9.1	13.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
5-5-9-1	5.8	10.5	18.7	25.5	8.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
6-6-12-0	45.6	57.0	90.5	148.5	79.4	103.1	77.2	104.1	23.8	0.0				
7-9-10-0	0.0	2.2	7.9	10.2	5.1	0.0	2.2	3.4	0.0	0.0				
7-8-12-0	3.1	7.8	23.1	0.0	16.0	42.0	29.1	46.2	9.2	0.0				

V19:

log t	-2.2	-2.0	-1.1	-0.6	-0.4	-0.3	-0.1	0.1	0.2	0.5	0.7	0.8	1.0	1.2
1-0-4-0	0.0	0.0	0.0	2.1	2.8	4.7	9.9	9.7	12.7	10.8	13.0	13.5	15.1	11.7
1-0-3-1	0.0	0.0	5.4	11.1	11.9	19.2	26.7	24.8	32.9	34.0	31.0	30.7	29.5	34.1
1-0-2-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.2	2.3	8.3	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0
2-1-6-0	24654.3	20692.0	5129.6	1936.4	1650.2	1731.5	1469.6	1324.8	1396.8	1174.4	959.5	791.2	535.6	386.2
2-1-5-1	3.6	1832.0	4660.8	5367.8	5437.6	5673.8	4967.8	4435.0	4777.3	3432.5	2918.3	2315.1	1293.5	1027.2
2-1-4-2	0.0	45.2	1897.6	2937.8	3111.8	3562.5	2906.4	2408.1	2602.1	1842.7	1502.3	1236.8	472.0	404.5
3-3-6-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.7	7.3	4.7	6.5
3-3-5-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	6.3	16.1	25.8	20.3	26.4
3-2-8-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.3	12.3	8.3	11.8
3-3-4-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	5.7	11.7	18.6	18.3	22.5
3-2-7-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	12.6	30.8	45.2	43.0	57.9
3-2-6-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2	14.0	10.8	14.8
4-4-8-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	8.9	18.2	52.9	128.0	172.2	188.7	182.3
4-4-7-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	19.5	65.4	125.4	291.3	650.5	814.7	798.8	842.0
4-4-6-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.0	31.7	77.1	132.7	275.4	532.6	632.5	522.3	556.0
4-3-10-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	1.6	6.3	6.9	30.3	8.8	2.5	0.0
4-3-9-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.4	52.4	23.7	45.2	17.2	28.7
5-5-10-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7	11.6
5-5-9-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	13.6
6-6-12-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.2	2.9
log t	1.4	1.6	1.8	1.9	2.4	2.6								
1-0-4-0	11.4	9.3	6.5	3.7	0.0	0.0								
1-0-3-1	21.7	2.2	3.3	2.8	0.0	0.0								
1-0-2-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0								
2-1-6-0	223.8	172.0	64.5	33.0	0.0	0.0								
2-1-5-1	537.4	8.5	21.9	24.0	0.0	0.0								
2-1-4-2	200.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0								
3-3-6-0	4.8	5.3	4.9	2.9	0.0	0.0								
3-3-5-1	20.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0								
3-2-8-0	10.0	0.0	17.0	9.5	0.0	0.0								
3-3-4-2	20.0	24.7	0.0	0.0	0.0	0.0								
3-2-7-1	52.0	0.0	3.3	5.1	0.0	0.0								
3-2-6-2	12.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0								
4-4-8-0	222.3	297.5	194.5	180.0	6.8	13.1								
4-4-7-1	909.3	298.3	367.7	456.7	11.8	13.5								
4-4-6-2	642.0	42.3	59.8	142.0	1.9	0.0								
4-3-10-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0								
4-3-9-1	22.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0								
5-5-10-0	12.6	14.6	13.1	15.2	0.0	0.0								
5-5-9-1	8.9	0.0	3.0	8.3	0.0	0.0								
6-6-12-0	19.5	24.2	18.9	25.4	0.0	0.0								

V20:

log t	-2.2	-2.0	-0.8	-0.5	-0.3	-0.1	0.0	0.1	0.2	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
1-0-4-0	0.0	0.0	0.8	1.1	2.2	2.9	3.7	3.2	5.4	5.8	5.9	10.3	16.9	24.5
2-1-6-0	28.3	27.6	7.8	9.0	10.1	10.8	14.3	13.5	13.6	15.4	18.0	26.9	40.0	66.1
3-3-6-0	1083.4	1405.8	1681.8	1604.4	1535.2	1481.5	1559.2	1584.3	1609.7	1585.5	1702.2	1673.8	1575.4	1431.8
3-2-8-0	18012.4	14470.9	3098.2	2706.0	2774.0	2655.8	2863.2	2898.7	2764.6	2751.3	3085.1	3017.1	2908.5	2598.0
4-4-8-0	77.2	68.8	36.4	23.0	18.0	14.3	14.2	10.7	10.8	10.4	9.3	10.2	11.7	18.6
4-3-10-0	4.5	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5-5-10-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5-6-8-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6-7-10-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	5.3
6-6-12-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.6	12.7	2.8	4.2	4.7	5.2	10.2	19.7
5-4-12-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7-8-12-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8-10-12-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
log t	1.3	1.4	1.6	1.8	2.0	2.4	2.7	2.8	3.0	3.2				
1-0-4-0	29.3	31.0	27.2	35.0	39.7	40.5	31.3	45.1	22.4	19.0				
2-1-6-0	106.4	117.4	156.3	215.9	233.9	186.0	146.5	198.5	86.8	34.4				
3-3-6-0	1398.3	1126.3	823.3	667.1	424.9	114.4	32.1	23.7	2.7	0.0				
3-2-8-0	2628.8	2326.5	2019.2	1713.2	1375.2	580.7	277.9	244.1	87.1	17.7				
4-4-8-0	39.1	42.5	90.7	156.4	201.2	240.4	258.4	433.3	319.7	252.5				
4-3-10-0	0.0	0.0	1.4	1.7	2.4	2.1	2.4	2.2	3.2	3.0				
5-5-10-0	0.0	0.0	6.8	14.0	20.9	39.2	52.3	39.1	76.0	53.5				
5-6-8-0	0.6	1.1	4.5	7.2	11.2	16.4	16.1	16.6	11.6	10.6				
6-7-10-0	9.2	9.9	16.2	20.7	22.6	16.7	14.7	7.8	9.1	8.5				
6-6-12-0	41.9	37.5	71.4	102.3	125.9	157.6	150.6	90.6	180.2	128.4				
5-4-12-0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
7-8-12-0	1.6	0.0	0.0	0.0	5.0	16.0	26.2	17.2	46.1	43.6				
8-10-12-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.1	4.7	10.0	10.4				

V21:

log t	-2.2	-2.0	-0.8	-0.4	-0.3	-0.1	-0.1	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.9	1.3
1-0-4-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	1.5	1.9	3.3	2.1	3.1	3.2	3.8	4.9	3.3
2-1-6-0	26.5	21.5	0.0	0.0	1.9	2.1	2.9	2.4	3.1	2.8	4.2	7.0	15.1	16.2
3-3-6-0	828.0	1120.6	677.9	224.2	396.3	315.5	309.9	283.7	265.2	272.2	309.0	300.4	279.8	96.4
3-2-8-0	16211.9	12135.2	581.6	190.6	230.8	272.0	206.3	193.0	191.8	194.6	203.2	193.7	171.5	93.8
4-4-8-0	65.7	49.2	20.2	4.2	5.8	3.8	2.0	0.5	0.5	0.0	0.0	0.6	1.9	5.3
6-7-10-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6-6-12-0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
log t	1.4	1.7	1.9	2.1	2.2	2.6	2.8	3.0	3.2					
1-0-4-0	3.7	3.7	2.8	1.6	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0					
2-1-6-0	16.1	10.7	6.8	3.7	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0					
3-3-6-0	89.8	32.8	12.9	6.8	2.2	0.0	0.0	0.0	0.0					
3-2-8-0	73.8	24.1	8.0	3.7	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0					
4-4-8-0	5.4	6.0	5.0	5.3	3.8	2.6	1.8	1.6	0.7					
6-7-10-0	0.0	0.0	0.7	1.5	1.6	0.8	0.7	0.0	0.0					
6-6-12-0	0.0	0.0	2.5	3.9	2.6	1.2	0.8	0.5	0.0					

7.5 Spektroskopische Daten zur Darstellung und Umsetzung Metallfragment-substituierter Chlorsiloxane

7.5.1 Spektroskopische Daten zur Kondensation metallierter Silanole mit Perchlorsiloxanen

(3) $FpSiMe_2OSi_2OCl_5$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.04$ (s, 5 H, H_5C_5), 0.63 ppm [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]. - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 214.21$ (s, CO), 83.62 (s, C_5H_5), 10.62 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 73.47$ (s, α -Si), -46.79 (s, ϵ -Si), -74.45 (s, γ -Si). - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2003$ (vs), 1949 (vs) cm^{-1}

(4) $[FpSiMe_2OSiCl_2]_2O$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.17$ (s, 5 H, H_5C_5), 0.68 ppm [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]. - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 214.38$ (s, CO), 83.75 (s, C_5H_5), 10.68 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 71.70$ (s, α -Si), -75.14 ppm (s, γ -Si). - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2003$ (vs), 1949 (vs) cm^{-1}

(5) $FpSiMe_2OSi_2O(\text{OMe})_5$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.33$ (s, 5H, H_5C_5), 3.56 (s, 6H, OCH_3), 3.54 (s, 9H, OCH_3), 0.78 ppm [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]. - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 215.46$ (s, CO), 83.85 (s, C_5H_5), 51.02 (s, OCH_3), 50.88 (s, OCH_3), 10.83 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 60.26$ (s, α -Si), -85.50 (s, ϵ -Si), -92.71 (s, γ -Si). - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2003$ (vs), 1949 (vs) cm^{-1}

(6) $[FpSiMe_2OSi(\text{OMe})_2]_2O$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.36$ (s, 5H, H_5C_5), 3.58 (s, 6H, OCH_3), 0.77 ppm [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]. - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 215.48$ (s, CO), 83.88 (s, C_5H_5), 50.90 (s, OCH_3), 10.90 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 60.33$ (s, α -Si), -57.65 ppm (s, γ -Si). - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2003$ (vs), 1949 (vs) cm^{-1}

7.5.2 Spektroskopische Daten zur Substitution der Chloratome in Perchlorsiloxanen durch metallorganische Fragmente

(10a) $FpSi_2OCl_5$

1H -NMR: $\delta = 3.95$ ppm (s, 5 H, C_5H_5). - **^{13}C -NMR:** $\delta = 210.6$ (s, CO), 84.9 ppm (s, C_5H_5). - **^{29}Si -NMR:** $\delta = 38.5$ (s, α -Si), -59.1 ppm (s, γ -Si). - **IR** (cyclohexane): $\tilde{\nu} = 1992$ (s), 1948 (vs) cm^{-1} [vCO].

(10b) $FpSi_4O_3Cl_9$

1H -NMR: $\delta = 1.26$ ppm (s, 15 H, $(H_3C)_5C_5$). - **^{13}C -NMR:** $\delta = 215.1$ (s, CO), 96.5 [s, $C_5(H_3C)_5$], 9.5 ppm [s, $(H_3C)_5C_5$]. - **^{29}Si -NMR:** $\delta = 39.6$ ppm (s, α -Si), -42.7 ppm (s, γ -Si), -65.9 ppm (s, χ -Si). - **IR** (cyclohexane) $\tilde{\nu} = 2017$ (s), 1927 (vs) cm^{-1} [vCO], 1046 cm^{-1} [$\nu_{as}(SiOSi)$].

(11) $[W(CO)_2(PMe_3)Cp]Si_2OCl_5$

1H -NMR ($[D_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.58$ (s, C_5H_5), 0.91 ppm [d, $^2J_{(HCP)} = 9.7$ Hz, 9 H, PCH_3]. - **^{13}C -NMR** ($[D_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 223.00$ (d, $^2J_{(CWP)} = 21$ Hz, CO), 89.79 (s, C_5H_5), 20.32 ppm (d, $^1J_{(CP)} = 35.9$ Hz). - **^{31}P -NMR** ($[D_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 17.35$ ppm [$^1J_{(PW)} = 238$ Hz] - **^{29}Si -NMR** ($[D_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 26.44$ (d, $^2J_{(SiWP)} = 20.9$ Hz, α -H), -52.29 ppm (s, γ -Si). - **IR** (Diethylether): $\nu(CO) = 2036$ (vs), 1991 (vs) cm^{-1}

(13) $FpSi_4O_4Cl_7$

1H -NMR: $\delta = 3.95$ ppm (s, 5 H, C_5H_5). - **^{13}C -NMR** ($[D_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 210.74$ (s, CO), 84.39 (s, C_5H_5) - **^{29}Si -NMR:** $\delta = 15.7$ (s, α -Si), -69.5 (s, γ -Si), -72.3 ppm (s, χ -Si). - **IR** (cyclohexane): $\tilde{\nu} = 2026$ (s), 1982 (vs) [vCO].

(14) $Fp_2Si_2OCl_4$

1H -NMR ($[D_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.21$ ppm (s, 5 H, H_3C_5). - **^{13}C -NMR** ($[D_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 211.57$ (s, CO), 85.09 ppm (s, C_5H_5). - **^{29}Si -NMR** ($[D_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 30.38$ ppm (s). - **IR** (Diethylether): $\nu(CO) = 2027$ (vs), 1977 (vs) cm^{-1}

(15) $Fp_2Si_4O_4Cl_6$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.07$ ppm (s, 5 H, H_5C_5). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 210.82$ (s, CO), 84.94 ppm (s, C_5H_5). - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2015$ (vs), 1960 (vs) cm^{-1}

7.5.3 Spektroskopische Daten zur Reaktivität Übergangsmetall-substituierter Polychlorsiloxane

(16) $FpSiCl_2OSi(\text{OMe})_3$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.23$ (s, 5 H, H_5C_5), 3.56 ppm (s, 9 H, OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 211.71$ (s, CO), 85.15 (s, C_5H_5), 51.23 ppm (s, OCH_3). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 32.74$ (s, Fe-Si), -87.17 ppm [s, $\text{Si}(\text{OMe})_3$]. - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2028$ (vs), 1980 (vs) cm^{-1} .

(17) $FpSi_2O(\text{OMe})_5$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.38$ (s, 5 H, H_5C_5), 3.65 (s, 6 H, FeSiOCH_3), 3.59 ppm (s, 9 H, SiOSiOCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 214.19$ (s, CO), 83.40 (s, C_5H_5), 51.02 (s, FeSiOCH_3), 50.33 ppm (SiOSiOCH_3). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 0.62$ (s, Fe-Si), -86.65 ppm [s, $\text{Si}(\text{OMe})_3$]. - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2014$ (vs), 1961 (vs) cm^{-1}

(18) $FpSi_4O_4(\text{OMe})_7$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.37$ (s, 5 H, C_5H_5), 3.71 (s, 3 H, $\alpha\text{-OMe}$), 3.61 (s, 6 H, $\gamma\text{-OMe}$), 3.59 (s, 6 H, $\gamma\text{-OMe}$), 3.57 (s, 3 H, $\varepsilon\text{-OMe}$), 3.57 ppm (s, 3 H, $\varepsilon\text{-OMe}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 213.84$ (s, CO), 83.56 (s, C_5H_5), 51.03-50.20 ppm (5xs, OCH_3). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = -7.20$ ppm (s, FeSi), -92.50 (s, $\varepsilon\text{-Si}$), -94.13 ppm (s, $\gamma\text{-Si}$) - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2009$ (vs), 1965 (vs) cm^{-1}

(19) $Fp_2Si_2O(\text{OMe})_4$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.50$ (s, 5 H, H_5C_5), 3.65 ppm (s, 6 H, OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 214.73$ (s, CO), 83.61 (s, C_5H_5), 50.23 ppm (s, OCH_3). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = -3.15$ ppm (s). - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2010$ (vs), 1960 (vs) cm^{-1} .

7.5.4 Spektroskopische Daten zu Hydrolysen und gezielten Konensationen Übergangsmetall-substituierter Polychlorsiloxane

(21) $Fp_2Si_2O(OH)_4$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 300.4 MHz): $\delta = 4.95$ (s, 5 H, H_5C_5), 4.08 ppm (bs, 2 H, OH). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 75.45 MHz): $\delta = 215.86$ (s, CO), 89.37 ppm (s, C_5H_5). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 59.58 MHz): $\delta = -4.10$ ppm (s). - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 1999$ (vs), 1948 (vs) cm^{-1}

(22) $Fp_2Si_2O(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 5.16$ [sept, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$] 4.54 (s, 5 H, H_5C_5), 0.38 ppm [d, $^3J_{(\text{HSiCH})} = 2.7$ Hz, 12 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$]. - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 214.99$ (s, CO), 83.81 (s, C_5H_5), 1.03 ppm [s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$]. - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = -9.46$ ppm (s, FeSi), -26.71 ppm [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$]. - **IR** (Diethylether): $\nu(\text{CO}) = 2010$ (vs), 1960 (vs) cm^{-1}

7.6 Massenspektren der Metallfragment-substituierten Siloxane

Die folgenden Tabeller enthalten die nach Elektronenstoßionisation erhaltenen Massenspektren. Fragmente werden in der Reihenfolge abnehmender Ionenmasse aufgeführt. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf das intensitätsstärkste Signal im jeweiligen Spektrum. Verschiedene Isotopenpeaks eines Fragments wurden in den relativen Intensitäten berücksichtigt.

[FpSiMe₂OSi(OMe)₂]₂ (6)

Fragmention	rel. Int.
Si ₄ O ₃ Me ₃ (OMe) ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄ ⁺	0.2
Si ₄ O ₃ Me ₄ (OMe) ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₃ ⁺	0.2
Si ₄ O ₃ Me ₄ (OMe) ₄ Fe ₂ CpC ₅ H ₄ (CO) ₃ ⁺	0.2
Si ₄ O ₃ Me ₄ (OMe) ₃ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₃ ⁺	0.9
Si ₄ O ₃ Me ₂ (OMe) ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₂ H ⁺	0.1
Si ₄ O ₃ Me ₄ (OMe) ₃ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₂ ⁺	0.2
Si ₄ O ₃ Me(OMe) ₃ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₃ H ⁺	0.8
Si ₄ O ₃ Me ₄ (OMe) ₄ Fe ₂ Cp ₂ ⁺	1.9
Si ₄ O ₃ Me ₄ (OMe) ₃ Fe ₂ Cp ₂ CO ⁺	0.8
Si ₄ O ₃ Me ₃ (OMe) ₄ Fe ₂ Cp ₂ ⁺	11.6
Si ₄ O ₃ Me ₂ (OMe) ₂ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₂ H ⁺	2.6
Si ₄ O ₃ Me ₄ (OMe) ₄ FeCp(CO) ₂ ⁺	100.0
Si ₄ O ₃ Me ₄ (OMe) ₄ FeCp ⁺	53.3

[W(CO)₂(PMe₃)Cp]Si₂OCl₅ (11)

Fragmention	rel. Int.
Si ₂ OCl ₃ ⁺	20.1
WCpCl ⁺	60.6
WCp(PMe)(CO)Cl ⁺	70.6
WCp(PMe ₃)Cl ⁺	47.1
W(C ₅ H ₄)(PMe ₂)(CO)Cl ⁺	14.1
WCp(PMe ₃)(CO)Cl ⁺	16.2
Si ₂ OCl ₂ WCp(PMe ₃)(CO) ⁺	2.4
Si ₂ OCl ₅ WCp ⁺	9.7
Si ₂ OCl ₄ WCp(PMe)(CO) ⁺	7.9
Si ₂ OCl ₄ WCp(PMe ₃) ⁺	2.0
Si ₂ OCl ₅ WCp(PMe)(CO) ⁺	100.0
Si ₂ OCl ₅ WCp(PMe ₃) ⁺	42.9
Si ₂ OCl ₄ WCp(PMe ₃)(CO) ₂ ⁺	22.0
Si ₂ OCl ₅ WCp(PMe ₃)(CO) ⁺	22.0
Si ₂ OCl ₅ WCp(PMe ₃)(CO) ₂ ⁺	49.3

FpSi₂OCl₅ (10a)

Fragmention	rel. Int.
FeCp ⁺	4.7
SiCl ₃ ⁺	3.3
FeSiOCl ⁺	2.7
FeCpCl ⁺	62.8
Si ₂ OCl ₃ ⁺	22.7
Si ₂ OCl ₃ Cp ⁺	3.7
Si ₂ OCl ₅ ⁺	1.6
*FeCpSi ₂ OCl ₄ ⁺	11.0
FeCpSi ₂ OCl ₅ ⁺	100.0
FeCp(CO) ₂ Si ₂ OCl ₄ ⁺	5.7
FeCp(CO)Si ₂ OCl ₅ ⁺	10.5
FeCp(CO) ₂ Si ₂ OCl ₅ ⁺	1.0

* Zusammengefasst mit dem Fragment, das durch Abspaltung eines weiteren Protons, vermutlich am Cp-Rest, entsteht.

FpSi₄O₄Cl₇ (13)

Fragmentation	rel. Int.
Si ₄ O ₄ Cl ₇ FeCp(CO) ⁺	2.6
Si ₄ O ₄ Cl ₆ FeCp(CO) ₂ ⁺	6.0
Si ₄ O ₄ Cl ₇ FeCp ⁺	84.9
Si ₄ O ₄ Cl ₆ FeC ₅ H ₄ ⁺	18.8
Si ₄ O ₄ Cl ₆ Fe(CO) ⁺	1.0
Si ₄ O ₄ Cl ₂ FeCp(CO) ₂ ⁺	1.8
Si ₄ O ₄ Cl ₅ Cp ⁺	10.3
Si ₄ O ₄ Fe ₂ Cp(CO) ⁺	2.8
Si ₄ O ₄ Cl ₅ ⁺	21.1
Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₃	0.2
Si ₄ O ₄ Cl ₄ ⁺	0.4
Si ₄ O ₃ ClFeCp ⁺	0.3
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	29.3
Si ₄ O ₄ Cl ₃ ⁺	2.1
Si ₃ O ₃ Cl ₄ ⁺	1.0
Si ₂ OCl ₃ Cp(CO) ⁺	0.4
Si ₂ OCl ₂ Fe(CO) ₂ H ⁺	1.6
Si ₃ O ₃ FeCp ⁺	1.9
Fe ₂ Cp ₂ ⁺	1.2
Si ₃ O ₃ Cl ₃ ⁺	6.7
Si ₂ OCl ₃ (CO) ⁺	0.8
Si ₂ OCp ₂ H ⁺	0.1
Si ₂ OCp ₂ ⁺	0.1
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	6.7
FeCp ₂ ⁺	3.2
Si ₂ OCl ₃ ⁺	0.8
FeCp(CO) ₂ ⁺	0.5
Si ₂ OClCpH ⁺	0.2
SiOFeCp ⁺	0.6
Si ₂ OClFe ⁺	0.9
FeClCp ⁺	100.0
SiCl ₃ ⁺	8.3
FeCp ⁺	20.7

Fp₂Si₂OCl₄ (14)

Fragmentation	rel. Int.
Si ₂ OCl ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄ ⁺	0.4
Si ₂ OCl ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₃ ⁺	14.1
Si ₂ OCl ₃ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄ ⁺	3.5
Si ₂ OCl ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₂ ⁺	100.0
Si ₂ OCl ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ⁺	2.1
Si ₂ OCl ₄ Fe ₂ Cp ₂ ⁺	67.9
Si ₂ OCl ₄ Fe ₂ C ₅ H ₄ ⁺	3.9
Si ₂ OCl ₂ FeCp ₂ (CO) ₂ ⁺	2.1
Si ₂ OCl ₃ FeCpC ₅ H ₄ ⁺	6.1
Si ₂ OCl ₂ FeCp ₂ (CO) ⁺	9.2
Si ₂ OCl ₂ FeCp ₂ ⁺	72.1
Si ₂ OCl ₂ FeCp(CO) ₂ ⁺	7.5
Si ₂ OCl ₄ Fe(CO) ⁺	31.1
Si ₂ OClFeCp(CO) ₂ ⁺	1.7
Si ₂ OCl ₂ FeCp ⁺	10.1
Si ₂ OCl ₂ FeC ₅ H ₄ ⁺	10.1
Fe ₂ Cp ₂ ⁺	6.5
Fe ₂ CpCl ⁺	2.2
FeCp ₂ ⁺	58.3
FeClCp ⁺	23.5
FeCp ⁺	41.5
Si ₂ OCl ⁺	20.9
CpCO ⁺	78.0
Cp ⁺	33.0

Fp₂Si₄O₄Cl₆ (15)

Fragmentation	rel. Int.
Si ₄ O ₄ Cl ₆ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄ ⁺	0.6
Si ₄ O ₄ Cl ₆ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₃ ⁺	2.1
Si ₄ O ₄ Cl ₅ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄ ⁺	4.5
Si ₄ O ₄ Cl ₆ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₂ ⁺	54.6
Si ₄ O ₄ Cl ₆ Fe ₂ Cp ₂ ⁺	21.1
Si ₄ O ₄ Cl ₆ Fe ₂ CpCO ⁺	5.9
Si ₄ O ₄ Cl ₆ Fe ₂ CpH ⁺	6.0
Si ₄ O ₄ Cl ₆ Fe ₂ Cp ⁺	6.0
Si ₄ O ₄ Cl ₃ Fe ₂ Cp(CO) ₃ ⁺	8.2
Si ₄ O ₄ Cl ₆ FeC ₅ H ₄ CO ⁺	6.7
Si ₄ O ₄ Cl ₄ FeCp ₂ ⁺	54.3
Si ₄ O ₄ Cl ₆ FeCO ⁺	15.6
Si ₄ O ₄ Cl ₄ FeCpCO ⁺	9.1
Si ₄ O ₄ Cl ₄ FeC ₅ H ₄ CO ⁺	3.9
Si ₄ O ₄ Cl ₄ FeCp ⁺	8.2
Si ₄ O ₄ Cl ₄ FeC ₅ H ₄ ⁺	15.3
Si ₂ OCl ₂ Fe ₂ Cp ₂ ⁺	3.9
Si ₂ OCl ₂ Fe ₂ CpC ₅ H ₄ ⁺	5.9
Si ₂ OCl ₅ FeC ₅ H ₄ ⁺	1.2
Si ₂ OClFe ₂ Cp(CO) ₃ ⁺	6.9
Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄ ⁺	23.0
Si ₂ OCl ₂ Fe ₂ CpHCO ⁺	6.4
Si ₂ OCl ₃ Fe ₂ (CO) ₂ ⁺	6.4
Si ₄ O ₃ Cl ₂ Fe ₂ ⁺	5.5
Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₃ ⁺	35.0
Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₂ ⁺	27.1
Fe ₂ Cp ₂ CO ⁺	23.3
Fe ₂ Cp ₂ ⁺	100.0

FpSi₂O(OMe)₅ (17)

Fragmentation	rel. Int.
Si ₂ O(OMe) ₄ Fe ₂ (CO) ₂ CpH ⁺	0.7
Si ₂ O(OMe) ₄ Fe ₂ (CO) ₂ Cp ⁺	6.4
Si ₂ O(OMe) ₄ Fe ₂ (CO)Cp ⁺	3.6
Si ₂ O(OMe) ₃ Fe ₂ (CO) ₂ CpH ⁺	0.9
Si ₂ O(OMe) ₅ Fe(CO)Cp ⁺	17.7
Si ₂ O(OMe) ₄ Fe(CO) ₂ Cp ⁺	4.4
Si ₂ O(OMe) ₅ FeCp ⁺	100.0
Si ₂ O(OMe) ₄ Fe(CO)CpH ⁺	33.3
Si ₂ O(OMe) ₄ Fe(CO)C ₅ H ₄ ⁺	16.7
Si ₂ O(OMe) ₃ Fe(CO) ₂ C ₅ H ₄ ⁺	16.7
Si ₂ O(OMe) ₃ Fe ₂ (CO) ₂ ⁺	20.1
Si ₂ O(OMe) ₄ FeC ₅ H ₄ ⁺	58.9
Si ₂ O(OMe) ₃ Fe(CO)Cp ⁺	6.5
Si ₂ O(OMe) ₂ Fe ₂ (CO) ₂ H ⁺	34.5
Si ₂ O(OMe)OCH ₂ Fe ₂ (CO) ₂ ⁺	11.5
Si ₂ O(OMe)OCH ₂ Fe ₂ (CO) ⁺	26.4
Si ₂ O(OMe) ₂ FeCp ⁺	16.5
Si ₂ O(OMe)Fe(CO)CpH ⁺	16.5
Si ₂ O(OMe) ₅ ⁺	57.5

FpSi₄O₄(OMe)₇ (18)

Fragmentation	rel. Int.
Si ₄ O ₄ (OMe) ₇ FeCp(CO) ⁺	1.6
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ FeCp(CO) ₂ ⁺	3.6
Si ₄ O ₄ (OMe) ₇ FeCp ⁺	100.0
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ FeCpH(CO) ⁺	5.3
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ OFeCp ⁺	32.1
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ FeC ₅ H ₄ ⁺	19.6
Si ₄ O ₄ (OMe) ₅ OFeC ₅ H ₄ ⁺	26.2
Si ₄ O ₄ (OMe) ₅ FeCp ⁺	5.5
Si ₄ O ₄ (OMe) ₄ FeCpH(CO) ⁺	2.4
Si ₄ O ₄ (OMe) ₃ Fe(CO) ₃ ⁺	5.0
Si ₄ O ₃ (OMe) ₅ FeC ₅ H ₄ ⁺	9.4
Si ₄ O ₄ (OMe) ₄ FeCp ⁺	3.3
Si ₄ O ₄ (OMe) ₃ FeCpH(CO) ⁺	62.1
Si ₄ O ₃ (OMe) ₄ FeCp ⁺	7.8
Si ₄ O ₃ (OMe) ₃ FeCpH(CO) ⁺	2.6
Si ₄ O ₄ (OMe) ₇ ⁺	66.3
Si ₄ O ₄ (OMe) ₃ FeC ₅ H ₄ ⁺	18.5
Si ₄ O ₃ (OMe) ₃ FeCpH ⁺	6.0
Si ₄ O ₃ (OMe) ₃ FeC ₅ H ₄ ⁺	14.0
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ H ⁺	15.9
Si ₄ O ₄ (OMe) ₂ FeCp ⁺	19.4
Si ₄ O ₃ (OMe) ₆ H ⁺	38.9
Si ₄ O ₃ (OMe) ₂ FeCp ⁺	15.1
Si ₂ O(OMe) ₄ FeCp ⁺	19.8
Si ₂ O(OMe) ₃ FeCpH ⁺	13.4
Si ₂ O(OMe) ₅ OCH ₂ ⁺	14.5

Fp₂Si₄O₄(OMe)₆ (20)

Fragmentation	rel. Int.
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₃ ⁺	2.8
Si ₄ O ₄ (OMe) ₅ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄ ⁺	1.5
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₂ ⁺	93.1
Si ₄ O ₃ (OMe) ₆ Fe ₂ Cp(CO) ₄ ⁺	3.0
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ⁺	16.8
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ Fe ₂ Cp ₂ ⁺	7.7
Si ₄ O ₄ (OMe) ₅ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ⁺	9.4
Si ₄ O ₄ (OMe) ₄ Fe ₂ Cp(CO) ₄ ⁺	61.8
Si ₄ O ₃ (OMe) ₆ Fe ₂ CpC ₅ H ₄ ⁺	10.9
Si ₄ O ₄ (OMe) ₅ Fe ₂ Cp ₂ ⁺	8.1
Si ₄ O ₃ (OMe) ₅ Fe ₂ Cp ₂ ⁺	13.1
Si ₂ O(OMe) ₆ Fe ₂ CpC ₅ H ₄ (CO) ₂ ⁺	5.6
Si ₄ O ₄ (OMe) ₄ Fe ₂ Cp ₂ ⁺	11.1
Si ₄ O ₄ (OMe) ₃ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ⁺	100.0
Si ₂ O(OMe) ₆ Fe ₂ Cp ₂ (CO)H ⁺	16.8
Si ₂ O(OMe) ₅ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₂ ⁺	10.3
Si ₄ O ₃ (OMe) ₆ Fe ₂ Cp ⁺	10.3
Si ₄ O ₄ (OMe) ₆ FeCp ⁺	87.9
Si ₄ O ₄ (OMe) ₂ Fe ₂ CpC ₅ H ₄ ⁺	44.4

Fp₂Si₂O(OH)₄ (2I)

Fragmentation	rel. Int.
Si ₂ O(OH) ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₃ ⁺	0.5
Si ₂ O(OH) ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₂ ⁺	7.4
Si ₂ O(OH) ₃ Fe ₂ CpC ₅ H ₄ (CO) ₂ ⁺	1.1
Si ₂ O(OH) ₄ Fe ₂ Cp ₂ (CO) ⁺	0.6
Si ₂ O(OH) ₃ Fe ₂ CpC ₅ H ₄ (CO) ⁺	2.1
Si ₂ O(OH) ₄ Fe ₂ (C ₅ H ₄) ₂ ⁺	12.4
Si ₂ O(OH) ₂ Fe ₂ Cp ₂ H ₂ (CO) ⁺	6.7
Si ₂ O(OH) ₃ Fe ₂ CpC ₅ H ₄ ⁺	1.6
Si ₂ OFe ₂ CpH(CO) ₄ ⁺	2.0
Si ₂ O(OH) ₄ Fe ₂ C ₅ H ₄ (CO) ⁺	0.6
Si ₂ O(OH) ₃ FeCp ₂ (CO) ⁺	0.2
Si ₂ O(OH) ₄ FeCp ₂ ⁺	0.5
Si ₂ O(OH) ₄ Fe(C ₅ H ₄) ₂ ⁺	0.3
Si ₂ O(OH) ₄ Fe ₂ Cp ⁺	20.8
Si ₂ O(OH) ₃ Fe ₂ C ₅ H ₄ ⁺	6.5
Si ₂ O(OH) ₄ FeCp(CO) ⁺	0.4
Si ₂ O(OH) ₄ FeC ₅ H ₄ (CO) ⁺	0.4
Fe ₂ Cp ₂ (CO) ⁺	0.6
Si ₂ O(OH) ₄ FeCp ⁺	12.3
Si ₂ O(OH) ₂ FeC ₅ H ₄ (CO) ⁺	6.1
Si ₂ O(OH) ₃ FeC ₅ H ₄ ⁺	7.3
Si ₂ O(OH) ₂ FeCpH ⁺	1.1
Si(OH)FeCpH(CO) ⁺	0.7
Si(OH)FeC ₅ H ₄ (CO) ⁺	1.4
FeCp ₂ ⁺	33.4
Fe ₂ CpH ⁺	11.0
Fe ₂ Cp ⁺	16.5
Si(OH)FeC ₅ H ₄ ⁺	1.3
FeCpH(CO) ⁺	15.4
FeCp(CO) ⁺	12.6
FeCpH ⁺	11.1
FeCp ⁺	100.0
CpH ⁺	23.2
Cp ⁺	34.8
Fe ⁺	45.81

7.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cp(CO)₂Fe]-Si₂OCl₅

Kristallographische Daten und Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von [Cp(CO)₂Fe]Si₂OCl₅

Summenformel	C ₇ H ₅ Cl ₅ FeO ₃ Si ₂	
Molmasse	426.39 g·mol ⁻¹	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Zellkonstanten	a = 860.22(19) pm	α = 100.028(4)°
	b = 980.9(2) pm	β = 111.835(4)°
	c = 1041.6(2) pm	γ = 97.185(4)°
Volumen	785.8(3) · 10 ⁶ pm ³	
Z, berechnete Dichte	1, 1.802 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	1.955 mm ⁻¹	
F(000)	420	
Kristallgröße	0.30 x 0.2 x 0.15 mm	
Messbereich θ	2.16 - 25.05°	
Gemessene Indices	-10 ≤ h ≤ 10	
	-11 ≤ k ≤ 11	
	-12 ≤ l ≤ 12	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	13874 / 2782 [R(int) = 0.0271]	
Vollständigkeit bis θ = 25.05°	99.5 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ² , 248 Parameter, 277 Einschränkungen (SHELXL93)	
Goodness-of-fit	1.133	
R [I > 2 σ(I)]	0.0377	
R _w [I > 2 σ(I)]	0.0902	
Wichtung	1 / [σ ² F _o ² + (0.0441 P) ² + 0.56 P]	
	P = (F _o ² + 2 F _c ²) / 3	
Höchste Restelektronendichte	0.461 Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und atomare Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) der Nicht-Wasserstoffatome

	x	y	Z	U(eq)
Fe(1)	7287(1)	6994(1)	8166(1)	33(1)
Si(1)	4740(1)	7159(1)	8147(1)	39(1)
Si(2)	2415(1)	8904(1)	6250(1)	47(1)
C(6)	7765(4)	8853(4)	8529(4)	43(1)
O(1)	8088(4)	10057(3)	8763(3)	64(1)
O(3)	3849(3)	8263(3)	7231(3)	62(1)
C(9)	8851(5)	6769(4)	10153(4)	59(1)
O(2)	5685(4)	6620(3)	5109(3)	68(1)
C(11)	8960(5)	5625(4)	8125(5)	57(1)
C(12)	6328(5)	6769(3)	6309(4)	44(1)
C(13)	7494(5)	4914(4)	8234(4)	55(1)
C(14)	9778(5)	6747(4)	9296(5)	58(1)
C(15)	7440(5)	5615(4)	9498(4)	56(1)
Cl(5)	2919(1)	5286(1)	7274(1)	62(1)
Cl(4)	4662(1)	7863(1)	10104(1)	63(1)
Cl(1)	3647(9)	10568(6)	5907(10)	83(2)
Cl(2)	984(6)	9578(6)	7295(5)	64(1)
Cl(3)	867(9)	7498(8)	4430(7)	91(2)
Cl(1A)	3281(9)	10827(6)	6061(11)	60(2)
Cl(2A)	597(8)	9080(9)	6988(9)	68(2)
Cl(3A)	1382(13)	7691(11)	4255(7)	88(3)
Cl(1B)	3370(30)	9960(30)	5150(30)	82(3)
Cl(2B)	1320(40)	10120(30)	7260(30)	72(3)
Cl(3B)	530(30)	7260(20)	4940(30)	84(4)
Cl(1C)	2920(30)	10986(8)	6380(30)	72(3)
Cl(2C)	161(14)	8370(20)	6360(20)	76(3)
Cl(3C)	2030(30)	8060(30)	4217(11)	83(3)

Anisotrope Auslenkungsparameter ($A^2 \cdot 10^3$)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	28(1)	35(1)	39(1)	12(1)	13(1)	9(1)
Si(1)	29(1)	47(1)	42(1)	13(1)	14(1)	11(1)
Si(2)	38(1)	50(1)	52(1)	18(1)	12(1)	18(1)
C(6)	31(2)	46(2)	47(2)	11(2)	12(1)	9(1)
O(1)	59(2)	35(2)	88(2)	10(1)	23(2)	9(1)
O(3)	42(1)	71(2)	71(2)	27(2)	12(1)	25(1)
C(9)	63(3)	58(2)	42(2)	16(2)	0(2)	30(2)
O(2)	99(2)	61(2)	39(2)	17(1)	23(2)	10(2)
C(11)	52(2)	54(2)	77(3)	20(2)	31(2)	30(2)
C(12)	51(2)	35(2)	51(2)	14(2)	26(2)	9(2)
C(13)	49(2)	35(2)	68(2)	20(2)	7(2)	13(2)
C(14)	30(2)	49(2)	82(3)	18(2)	6(2)	15(2)
C(15)	49(2)	66(2)	66(2)	42(2)	23(2)	26(2)
Cl(5)	42(1)	65(1)	71(1)	4(1)	24(1)	-6(1)
Cl(4)	61(1)	76(1)	58(1)	4(1)	36(1)	12(1)
Cl(1)	92(3)	93(3)	83(3)	44(3)	49(2)	10(2)
Cl(2)	40(2)	61(3)	94(2)	11(2)	33(2)	15(2)
Cl(3)	81(3)	78(3)	69(2)	-9(2)	-7(2)	18(2)
Cl(1A)	63(3)	61(2)	71(3)	39(2)	34(2)	20(2)
Cl(2A)	36(2)	78(5)	97(4)	30(3)	32(3)	11(3)
Cl(3A)	77(5)	71(4)	70(3)	-2(2)	-12(3)	17(3)
Cl(1B)	80(5)	78(5)	75(5)	18(4)	17(4)	15(4)
Cl(2B)	59(5)	71(5)	88(5)	23(5)	30(4)	17(4)
Cl(3B)	68(5)	78(5)	77(5)	7(5)	4(5)	11(5)
Cl(1C)	63(5)	73(5)	84(5)	25(4)	30(4)	16(4)
Cl(2C)	52(4)	74(5)	85(5)	14(4)	13(4)	13(4)
Cl(3C)	75(5)	78(5)	75(4)	11(4)	9(4)	17(4)

7.8 Abkürzungen und Symbole

A	Peakflächen in Chromatogrammen	MS	Massenspektrometrie
a, b	Reaktionsordnungen	n	Anzahl der Siliciumatome in Siloxanen
$b_{1/2}$	Halbwertsbreite der I gg. t -Kurven	n+m	Anzahl der Sauerstoffatome in Siloxanen
ϕ	Bindungswinkel	n_D^{20}	Brechungsindex bei 20 °C
$C_{(n)}$	Cyclisierungsgrad der Komponenten mit n Silicimatomen	NMR	Kernmagnetische Resonanz
δ	chemische Verschiebung	p	Druck
CI	Chemische Ionisation	Pr	Propyl
c_i	Konzentration der Komponente i	R	Alkyl
Cp	Cyclopentadienyl	R	Stoffmengenverhältnis Wasser/Silan
EI	Elektronenstoßionisation	r^2	Regressionskoeffizient
Et	Ethyl	T	Reaktionstemperatur
Fp	Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen	t	Reaktionszeit
GC	Gaschromatographie	t_{Gel}	Zeit bis zur Gel-Bildung
$H_{(n)}$	Hydrolysegrad der Komponenten mit n Silicimatomen	THF	Tetrahydrofuran
I	Intensität der GC-Signale	TMS	Tetramethylsilan
I_{CI}	Intensität eines Peaks in CI-MS	$t_{opt.}$	Lage der Maxima der I gg. t -Kurven
I_{EI}	Intensität eines Peaks in EI-MS	$t_{Ret.}$	Retentionszeit
ID	Innendurchmesser	W	Wahrscheinlichkeit
k	Geschwindigkeitskonstante; Indices: (H = Hydrolyse, K = Kondensation)	x	Anzahl der Hydroxysubstituenten in Sil(ox)anolen
L	Lösungsmittel	Z	Anzahl der Ringe im Si-O Gerüst
M^+	Molekülkation		
Me	Methyl		

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

Hannover, 04. Juni 2002

Nicola Söger

Lebenslauf

Nicola Söger

03.05.1971	geboren in Melle Eltern: Maria-Luise und Benno Söger
08/77 – 06/83	Grundschule und Orientierungsstufe
08/83 – 05/90	Gymnasium Ursulaschule, Osnabrück Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
08/90 – 06/92	Ausbildung zur Bankkauffrau, Dresdner Bank AG Osnabrück
10/92 – 11/98	Studium Chemie-Diplom an der Universität Hannover Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Thema: „Hydrolyse von Methylchlorsilanen“
01/99 – 09/99	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover
seit Oktober 1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover

Publikationen

- H. Quellhorst, A. Wilkening, N. Söger, M. Binnewies, „Hydrolytische Bildung von Perchlorsiloxanen“, *Z. Naturforsch* **1999**, 54 b, 577-582.
- N. Söger, M. Binnewies, „Hydrolyse und Kondensation von Si(OEt)₄: Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung der Zwischenprodukte“, *Z. anorg. allg. Chem.*, in Druck
- M. Binnewies, N. Söger, The Stepwise Formation of Si-O-Networks in „Silicon Chemistry – From Molecules to Extended Systems“ (Hrsg.: P. Jutzi, U. Schubert), in Vorbereitung.