

CHLORSILOXANE:

HYDROLYTISCHE BILDUNG, CHROMATOGRAPHISCHE TRENnung UND MASSENSPEKTROMETRISCHE CHARAKTERISIERUNG

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Heike Quellhorst

geboren am 16. März 1969

in Rahden

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. H. Willner

Tag der Promotion: 02.02.1998

Inhaltsübersicht

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

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

Die Chlorsiloxane können im Gegensatz zu den Methylanaloga durch den Einsatz der Sonochemie nicht modifiziert werden. Bei Methylsiloxanen $((\text{CH}_3)\text{SiO})_n$ ($n = 3, 4$) finden Ringerweiterungs- und -öffnungsreaktionen statt. Im Rahmen von Stabilitätsuntersuchungen von Lösemitteln gegenüber der Sonolyse wird die Bildung von C_3S_2 aus Schwefelkohlenstoff mittels GC-MS nachgewiesen. Gebildete Stoffmengen von C_3S_2 , S_6 , S_7 und S_8 nehmen mit der Zeit linear zu.

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

Die partielle Hydrolyse zur Darstellung von höhermolekularen Siloxanen wird ausgehend von Si_2OCl_6 , $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ und $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ untersucht. Mit Hilfe der ersten drei Edukte gelingt die Kondensation zu Verbindungen mit ganzzahligem Vielfachen der Siliciumatome der Edukte. Neben der einfachen Kettenverlängerung wird im Gegensatz zu früheren Arbeiten eine höhere Vernetzung der Chlorsiloxane beobachtet. Während in Diethylether als Lösemittel zusätzlich eine Vielzahl von Chlorethoxysiloxanen gebildet wird, entsteht in acetonitrilhaltigem Hexan eine weniger große Produktvielfalt.

Schlagworte: Chlorsiloxane GC-MS Sonochemie

Abstract

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

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

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

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

In contrast to methyl analogues chlorosiloxanes cannot be modified by sonochemical techniques. However, it is possible to reach ring-opening or ring-expanding reactions if methylsiloxanes $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n$ ($n = 3,4$) are used. By exploring the stability of solvents while sonolysis the formation of C_3S_2 could be proved by GC-MS, if CS_2 as solvent is used. The amounts of C_3S_2 such as further products (S_6 , S_7 and S_8) increase with time linearly.

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

It was intended to synthesize higher molecular kinds of siloxanes due to partially hydrolysis of Si_2OCl_6 , $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ and $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$. The use of the first three educts leads to molecules that contain whole-numbered multiples of silicon atoms occuring in educt molecules. In opposite to elder publications a higher grade of network of chlorosiloxanes in addition to simple lengthening of chains could be observed.

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

Keywords: Chlorosiloxanes
GC-MS
Sonochemie

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

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

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

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

Inhaltsverzeichnis

TEIL I: GRUNDLAGEN

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

TEIL II: ASPEKTE DER ANALYTIK

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

TEIL III: EXPERIMENTELLE ASPEKTE UND AUSWERTUNG

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

6 DIE SONOCHEMIE VON SILOXANEN	47
6.1 Organosubstituierte Siloxane als Modellsubstanzen für Perchlorsiloxane	47
6.2 Das Verhalten von Perchlorsiloxanen unter dem Einfluß von Ultraschall	50
6.3 Ergebnisse	51
6.4 Zusammenfassung und Diskussion	54
7 DIE PARTIELLE HYDROLYSE ZUR DARSTELLUNG VON PERCHLORSILOXANEN	57
7.1 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan	57
7.2 Hydrolysen von Octachlortrisiloxan	60
7.3 Molekularsieb zur Übertragung von Wasser	62
7.4 Die Wirkung von Ultraschall bei der partiellen Hydrolyse	63
7.5 Hydrolysen der cyclischen Verbindung $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	65
7.6 Hydrolysen der cyclischen Verbindung $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	66
7.7 Kinetische Untersuchungen am Beispiel von Si_2OCl_6	68
7.8 Ergebnisse	69
7.9 Diskussion	93
8 DIE DERIVATISIERUNG VON PERCHLORSILOXANEN	99
8.1 Die Methylierung	99
8.2 Die Fluorierung	104
8.3 Die Hydrierung	107
8.4 Zusammenfassung und Diskussion	110
9 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
<hr/> TEIL IV: LITERATURVERZEICHNIS	115
<hr/> TEIL V: ANHANG	121
Anhang A: Abkürzungsverzeichnis	121
Anhang B: Benutzte Geräte	122
GC-Geräte	123
Verwendete Chemikalien	125
Anhang C: Datenanhang	126

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Bisher bekannte Röntgen-Strukturen von Chlorsiloxanen	7
Abb. 3.1	Reaktionsgefäß und Ultraschallgeber (Immersionshorn) mit Generator	19
Abb. 3.2	Ultraschallgeber und Reaktionsgefäß mit umgebendem Kühlmantel und Probenahmestutzen	20
Abb. 4.1	Chromatogramm von Si_2OCl_6 , $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ und $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ in n-Hexan (GC-ECD)	25
Abb. 4.2	Kalibrierfunktion des ECD für niedermolekulare Chlorsiloxane	26
Abb. 4.3	Chromatogramm eines Perchlorsiloxangemisches am GC-MS (Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, vgl. Kap. 7.2.2, Versuch iv)	28
Abb. 4.4	Retentionszeiten von Perchlorsiloxanen für ein lineares Temperatur-Profil; chromatographische Parameter sind im Anhang B nachzulesen (V 1)	29
Abb. 4.5	Isotopenmuster überlagerter Siloxan-Fragmente oder auch verschiedener (M^+ -Cl)-Peaks am Beispiel von $\text{Si}_7\text{O}_7\text{Cl}_{13}^+$ und $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{11}^+$	31
Abb. 4.6 a)	Fragmentierung der Verbindungen $\text{Si}_9\text{O}_{10}\text{Cl}_{16}$ unter EI-MS-Bedingungen (70 eV)	32
Abb. 4.6 b)	Fragmentierung der Verbindungen $\text{Si}_9\text{O}_9\text{Cl}_{18}$ unter EI-MS-Bedingungen (70 eV)	32
Abb. 4.6 c)	Fragmentierung der Verbindungen $\text{Si}_9\text{O}_8\text{Cl}_{20}$ unter EI-MS-Bedingungen (70 eV)	33
Abb. 4.7	Relative Intensitäten der (M^+ -Cl)-Peaks für die homologen Reihen $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$, $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$ und $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{Cl}_{2n-2}$ (berücksichtigt sind Signale mit $m/z > 200$)	34
Abb. 5.1	Chromatogramm der Zerfallsprodukte S_8 , S_7 , S_6 und C_3S_2	39
Abb. 5.2 a)	Einfluß der Pulsdauer auf die Bildung der Zerfallsprodukte S_8 , S_6 und C_3S_2 ; nach 3 h	41
Abb. 5.2 b)	Einfluß der Pulsdauer auf die Bildung der Zerfallsprodukte S_8 , S_6 und C_3S_2 ; nach 6 h	41
Abb. 5.3	Zeitlicher Verlauf der Bildung von S_8 , S_7 , S_6 und C_3S_2 (angegeben sind relative Peakflächen)	42
Abb. 6.1	Sonochemische Behandlung von $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_3$ mit AlCl_3 ; Ausschnitt aus einem GC-MS-Lauf	52
Abb. 6.2	Sonochemische Behandlung von $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$ mit AlCl_3	53
Abb. 7.1	Isomere bei der Hydrolyse von Si_2OCl_6 der ersten drei Kondensationsschritte	70
Abb. 7.2	Hydrolyse von Si_2OCl_6 in Et_2O bei verschiedenen Konzentrationen	72
Abb. 7.3	Chromatogrammausschnitt aus der Hydrolyse von Si_2OCl_6 (Versuch i aus Tab. 7.4)	73
Abb. 7.4	Erniedrigung der Reaktionstemperatur bei der Si_2OCl_6 -Hydrolyse in Et_2O	74
Abb. 7.5	Verteilung der niederen Siloxanfraktionen in Äquivalenten von Si_2OCl_6	75
Abb. 7.6	Acetonitril als Lösemittel bei der Hydrolyse von Si_2OCl_6	76
Abb. 7.7	Wasserzufuhr über $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei der Hydrolyse von Si_2OCl_6	77
Abb. 7.8	Produkte des ersten Hydrolyseschrittes von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	79
Abb. 7.9	Produkte der Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ in Diethylether	79
Abb. 7.10	Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ in Acetonitril	81
Abb. 7.11	Isomere von $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$ bei der Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$; in Diethylether und in Acetonitril	82
Abb. 7.12	Temperaturerniedrigung bei der Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ in Acetonitril; Chromatogramm	82
Abb. 7.13	Wasserzufuhr durch Soda zu $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ in ACN/n-Hexan	83

Abb. 7.14 Molekularsieb-unterstützte Hydrolysen von Si_2OCl_6 und $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	84
Abb. 7.15 Bildung von $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ aus Si_2OCl_6 in acetonitrilhaltigem n-Hexan ($\sigma = 20\%$); Ausschnitt aus einem Chromatogramm	85
Abb. 7.16 Kondensation von $(\text{SiOCl}_2)_n$ mit $n = 3, 4$	86
Abb. 7.17 Reaktionsprodukte von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ unter Hydrolysebedingungen	87
Abb. 7.18 IR-Spektrum des Feststoffes der Hydrolyse von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ in acetonitrilhaltigem Hexan	88
Abb. 7.19 IR-Spektren von an Ge-Oberflächen adsorbiertem $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ [114]	88
Abb. 7.20 IR-Spektrum des Feststoffes der Hydrolyse von $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ in acetonitrilhaltigem Hexan	90
Abb. 7.21 Zeitlicher Verlauf der Komponenten Si_2OCl_6 , $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$, $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ unter Hydrolysebedingungen	91
Abb. 7.22 Kettenverlängerung und Cyclisierung für $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_9\text{OH}$	95
Abb. 7.23 Veresterung von Perchlorsiloxanen nach Etherspaltung am Beispiel von Disiloxan	95
Abb. 7.24 Hydrolyse von $\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$ zu Silsesquioxanen (schematische Darstellung)	96
Abb. 7.25 Mögliche Folgeschritte des Aufbaus hochkondensierter Siloxane	96

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1 Physikalische Größen einiger isolierter Chlorsiloxane	6
Tab. 5.1 Verhalten einiger aprotischer Lösemittel unter sonochemischen Bedingungen	37
Tab. 5.2 Massenspektren der bestimmten Spezies	39
Tab. 6.1 Sonochemische Behandlung einiger Modellsiloxane in n-Hexan	48
Tab. 6.2 Sonochemische Behandlung gemischter Siloxane	49
Tab. 6.3 Sonochemische Behandlung einiger Organosiloxane mit AlCl_3 als Lewis-Säure	49
Tab. 6.4 Beschallung einfacher Perchlorsiloxane	50
Tab. 6.5 Sonochemie einfacher Perchlorsiloxan-Mischungen mit Lewis-Säure AlCl_3	51
Tab. 6.6 Bindungsenergien von Si- und C-Verbindungen im Vergleich [100]	54
Tab. 7.1 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit feuchtem Diethylether ($0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$)	58
Tab. 7.2 ECD-Untersuchungen der Hydrolyseprodukte von Si_2OCl_6 mit Et_2O ($0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$)	58
Tab. 7.3 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit feuchtem Acetonitril ($2,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$)	59
Tab. 7.4 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit Soda	60
Tab. 7.5 GC-ECD-Ergebnisse der Hydrolyse von Si_2OCl_6 mit Soda in Diethylether und Hexan	60
Tab. 7.6 Hydrolysen von Octachlortrisiloxan mit feuchtem Diethylether ($0,536 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$)	61
Tab. 7.7 Hydrolysen von Octachlortrisiloxan mit feuchtem Acetonitril ($2,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$)	61
Tab. 7.8 Hydrolysen von Hexachlordisiloxan mit befeuchtetem Molekularsieb	62
Tab. 7.9 Hydrolysen von Octachlortrisiloxan mit befeuchtetem Molekularsieb	62
Tab. 7.10 Hydrolysen von Siloxanen mit feuchtem Molekularsieb in acetonitrilhaltigem Hexan ($\sigma = 20\%$)	63
Tab. 7.11 Beschallung während der Hydrolyse mit n-Hexan/feuchtem Acetonitril	64
Tab. 7.12 Beschallung während der Hydrolyse mit Soda in n-Hexan	65
Tab. 7.13 Schwingungsspektren von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ und dessen Hydrolyseprodukte	87
Tab. 7.14 Schwingungsspektren von $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ und dessen Hydrolyseprodukte	90
Tab. 8.1 Versuche zur Fluorierung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ mit $\text{NEt}_3\cdot 2,8 \text{ HF}$	105

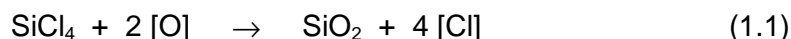
1 Einleitung und Zielsetzung

Die technischen Verfahren zur Darstellung von pyrogenen und gefällten Kieselsäuren ausgehend von Siliciumtetrachlorid sind vielgenutzte Prozesse in der chemischen Industrie. Allein in der westlichen Hemisphäre wurden 1990 ca. 10^6 Tonnen synthetische Kieselsäuren hergestellt. Durch die Flammenhydrolyse von SiCl_4 mit Sauer- und Wasserstoff erhält man die pyrogenen Kieselsäuren, die - z. B. unter dem Namen Aerosil® bekannt - als Füll- und feinste Schleifkörper dienen. Die gefällten Kieselsäuren oder auch Kieselgele entstehen über organische Kieselsäureester aus Siliciumtetrachlorid durch Hydrolyse in alkoholischer Lösung. Sie sind als Rieselhilfen, Lack-Zusätze und Trägermaterialien nutzbar [1, 2]. In beiden Prozessen entsteht aus der Molekülverbindung SiCl_4 der dreidimensional verknüpfte Verband des Festkörpers SiO_2 .

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

Wie die Synthese von Kieselsäuren fällt auch die Darstellung von Lichtwellenleitern über die Abscheidung von Oxiden der 13. bis 16. Gruppe aus ihren Chloriden bei hohen Temperaturen in diesen Bereich [3, 4]. Der Hauptbestandteil dieser Lichtwellenleiter, das SiO_2 , läßt sich in seinen kristallinen Normaldruck-Phasen Quarz, Christobalit und Tridymit mit dreidimensionalen Gitterstrukturen, in denen Silicium von Sauerstoff tetraedrisch umgeben ist, beschreiben. SiCl_4 , mit tetraedrischer Chlor-Umgebung des Siliciums, liegt

molekular vor. Die Bildung von SiO_2 aus SiCl_4 ist folglich ein weiteres Beispiel einer Reaktion vom Molekül zum Festkörper (1.1).



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

Ein zur Sauerstoffübertragung geeignetes Medium ist molekularer Sauerstoff, der bei der Plasmalyse oder der Hochtemperaturverbrennung von SiCl_4 bzw. Silicium mit Chlor zum Einsatz kommt [5 - 13]. Alternativ finden weitere Sauerstoffüberträger wie Metall- und Nichtmetalloxide Anwendung [14]. Die partielle Hydrolyse von SiCl_4 kann als ein spezieller Fall der Sauerstoffzufuhr angesehen werden. Hier sind im Gegensatz zu den obigen Verfahren niedrige Temperaturen - Raumtemperatur und darunter - hinreichend [8, 9, 15 - 17].

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

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

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

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

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