

Über die dünnschichtchromatographische Trennung trimethylsilylierter Kieselsäuren

Von D. HOEBBEL und W. WIEKER

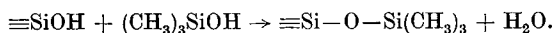
Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie gelingt es, trimethylsilylierte Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Cyclotri-, Cyclotetra-, Tricyclohepta- und Doppelvier-ringkieselsäuren zu trennen und nebeneinander nachzuweisen.

On the Thin-layer Chromatographic Separation of Trimethylsilyl Esters of Silicic Acids

Abstract. By means of thin-layer chromatography it is possible to separate and identify trimethylsilylated mono-, di-, tri-, tetra-, cyclotri-, cyclotetra-, tricyclohepta- and double-fourring silicic acids.

Zur Untersuchung des Aufbaus und der Reaktionen von Silicaten und Kieselsäuren wird in der letzten Zeit häufig die von LENTZ¹⁾ und GÖTZ²⁾ ausgearbeitete Methode der Trimethylsilylierung eingesetzt¹⁻¹²⁾. Diese Methode beruht auf der Reaktion der aus den Silicaten durch Ansäuern in Freiheit gesetzten Kieselsäuren mit Trimethylchlorsilan bzw. Trimethylsilanol unter Bildung eines Trimethylsilylesters nach der Gleichung



¹⁾ C. W. LENTZ, *Inorg. Chem.* [Washington] **3**, 574 (1964).

²⁾ J. GÖTZ u. C. R. MASSON, *J. chem. Soc.* [London] Sect. A **1970**, 2683.

³⁾ F. F. H. WU, J. GÖTZ, W. D. JAMIESON u. C. R. MASSON, *J. Chromatogr.* [Amsterdam] **48**, 515 (1970).

⁴⁾ K. E. KOLB u. K. W. HANSEN, *J. Amer. ceram. Soc.* **48**, 439 (1965).

⁵⁾ S. E. FRAZIER, J. A. BEDFORD, J. HOWER u. M. E. KENNEY, *Inorg. Chem.* [Washington] **6**, 1693 (1967).

⁶⁾ M. F. BECHTOLD, R. D. VEST u. L. PLAMBECK, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4590 (1968).

⁷⁾ J. J. FRIPIAT u. E. MENDELIVICI, *Bull. Soc. chim. France* **1968**, 483.

⁸⁾ J. GÖTZ u. C. R. MASSON, *J. chem. Soc.* [London] **1971**, 686.

⁹⁾ D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **384**, 43 (1971).

¹⁰⁾ J. B. SMITH u. C. R. MASSON, *Canad. J. Chem.* **1971**, 683.

¹¹⁾ B. R. CURRELL, M. G. MIDGLEY u. M. A. SEABORNE, *Inorg. Chem.* [Washington] **1972**, 490.

¹²⁾ D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **405**, 267 (1974).

Im Gegensatz zu den sehr instabilen Kieselsäuren, die leicht Kondensations- und Hydrolysereaktionen eingehen, sind ihre Trimethylsilylester hydrolytisch wie auch thermisch außerordentlich stabil und lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln, wie CCl_4 und Benzol. Diese Eigenschaften ermöglichen Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe der Massenspektroskopie und kryoskopischer Methoden, wodurch es möglich wird, Beiträge zur Konstitutionsermittlung bisher unbekannter Silicattypen zu erbringen.

Die Trennung und Identifizierung einiger trimethylsilylierter Kieselsäuren (Mono-, Di-, Tri-, Cyclotri- und Cyclotetra-) wurde bereits von LENTZ und GÖTZ mit Hilfe der Gaschromatographie und Massenspektroskopie durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wird über ein einfaches dünnschichtchromatographisches Verfahren zur Trennung und Identifizierung trimethylsilylierter Kieselsäuren berichtet.

Dünnschichtchromatographie trimethylsilylierter Kieselsäuren

Als Adsorptionsmittel wurde eine Mischung aus Aluminiumoxid und Kieselgel verwendet.

Hierzu wurden zwei Gewichtsteile Aluminiumoxid G (Fa. Merck, Darmstadt) oder Aluminiumoxid D (VEB Chemiewerke Greiz-Döhlau) mit einem Gewichtsteil Kieselgel G (Fa. Merck) gemischt, mit 6 Gewichtsteilen Wasser geschüttelt und auf Glasplatten in einer Schichtdicke von 0,5 mm aufgetragen. Die Aktivierung der Schicht erfolgte eine Stunde bei 125°C . Als Lösungs- und Laufmittel der trimethylsilylierten Kieselsäuren wurde n-Heptan verwendet.

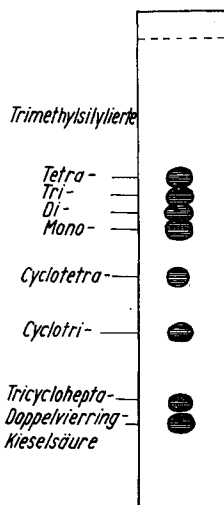


Abb.1. Dünnschichtchromatogramm trimethylsilylierter Kieselsäuren unterschiedlicher Konstitution

Nach der Chromatographie wurden die Platten an der Luft getrocknet, mit einer 0,02proz. alkoholischen Bromphenolblaulösung und anschließend mit Wasser besprüht. Die getrennten Ester ergeben dann dunkelblaue Flecke auf hellblauem Grund.

Abb.1 zeigt die dünn-schichtchromatographische Trennung der trimethylsilylierten Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Cyclotri-, Cyclotetra-, Tricyclohepta- und Doppelvierringkieselsäure. In Tab.1 sind die mittleren R_F -Werte und P_K -Werte der trimethylsilylierten Kieselsäuren bei Verwendung von Aluminiumoxid G und Kieselgel G eingetragen (P_K Cyclotetrakieselsäureester = 1,0). Da die R_F - und auch die P_K -Werte stark von einer guten Durchmischung der Schichtkomponenten, von der Aktivierung der Schicht, der Schichtdicke und weiteren, z. T. nicht direkt erfaßbaren Einflüssen abhängen, empfiehlt es sich jeweils, Testsubstanzen mitlaufen zu lassen.

Tabelle 1 P_K - und R_F -Werte trimethylsilylierter Kieselsäuren

Trimethylsilylierte Kieselsäure	ermit- telte Massenzahlen	theore- tische Massenzahlen	Formel	P_K	R_F
Mono-	—	—	$[(CH_3)_3Si]_4SiO_4$	1,25	0,56
Di-	606	606	$[(CH_3)_3Si]_6[Si_2O_7]$	1,35	0,60
Tri-	828	828	$[(CH_3)_3Si]_8[Si_3O_{10}]$	1,44	0,65
Tetra-	1050	1050	$[(CH_3)_3Si]_{10}[Si_4O_{13}]$	1,51	0,68
Cyclotri-	666	666	$[(CH_3)_3Si]_6[Si_3O_9]$	0,71	0,31
Cyclotetra-	888	888	$[(CH_3)_3Si]_8[Si_4O_{12}]$	1,00	0,44
Tricyclohepta-	1230	1230	$[(CH_3)_3Si]_{10}[Si_7O_{19}]$	0,38	0,16
Doppelvierring-	1129	1129	$[(CH_3)_3Si]_8[Si_5O_{20}]$	0,26	0,11

Mit einem Adsorptionsmittel aus zwei Gewichtsteilen Aluminiumoxid D und einem Gewichtsteil Kieselgel H (Fa. Merck) und Heptan als Elutionsmittel lassen sich die genannten Kieselsäureester mit Hilfe der Säulenchromatographie auch präparativ trennen.

Zur Herstellung der trimethylsilylierten Kieselsäuren

Die Herstellung der untersuchten Kieselsäureester erfolgte nach der Methode von Götz²⁾.

Zu einer Mischung aus 90 ml Hexamethyldisiloxan (HMDS), 45 ml Trimethylchlorsilan und 9 ml i-Propanol wurden nach 30minütigem Stehen unter kräftigem Schütteln 20 mM des fein gemahlene Silicats (bezogen auf SiO_2) portionsweise hinzugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 20–25°C gehalten. Bei dem Umsatz von wasserfreien Silicaten und Chlorsiloxanen wurden zur Reaktionsmischung noch etwa 80 mM Wasser hinzugesetzt. Nach 30 Minuten Schütteln wurde die HMDS-Phase von der wäßrigen Phase getrennt, mit Wasser ausgewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das HMDS wurde bei einer Badtemperatur von 130°C abdestilliert. Anschließend wurde das Silylierungs-

produkt mit dem Ionenaustauscherharz Amberlyst-15 2 Stunden in HMDS Lösung gerührt, um eine vollständige Silylierung der Reaktionsprodukte zu erreichen. Die Silylierungsprodukte wurden durch Umkristallisieren, fraktionierte Fällung oder mit Hilfe der Dünnschicht- und Säulenchromatographie gereinigt und anschließend analysiert.

Für die Synthese der Trimethylsilylester wurden folgende Ausgangsverbindungen verwendet:

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; Ca_2SiO_4	für den Monokieselsäureester
$\text{Na}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$	für den Dikieselsäureester
$\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{13}$	für den Triokieselsäureester
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}^{14}$ (Decachlortetra-siloxan)	für den Tetrakieselsäureester
$[\text{CaSiO}_3]_3^{15}$ (Pseudowollastonit)	für den Cyclotriokieselsäureester
$[\text{KHSiO}_3]_4^{16}$	für den Cyclotetrakieselsäureester
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}[\text{Si}_7\text{O}_{19}] \cdot \text{aq.}^{12}$ (Gemisch mit TMAS)	für den Tricycloheptakieselsäureester
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 69 \text{H}_2\text{O}$ (TMAS) ⁹ ; $[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 30 \text{H}_2\text{O}^{17,18}$	für den Doppelvierringkieselsäureester

Die trimethylsilylierten Kieselsäuren wurden durch Analyse, Protonenresonanz und Massenspektrum charakterisiert.

Den Herren Dr. P. FRANKE, Dr. H. A. OTTO, Zentralinstitut für Molekularbiologie, und Dr. H. PREISS, Zentralinstitut für Physikalische Chemie der AdW der DDR, danken wir für die massenspektrometrischen Untersuchungen und Herrn Dr. H. STADE für die Herstellung des Chlorsiloxans.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1973.

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

¹³ M. A. SIMONOV, JU. K. JEGOROV-TRISMENKO u. N. V. BELOV, Doklady Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **179**, 1329 (1968).

¹⁴ W. C. SHUMB, A. J. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3178 (1950).

¹⁵ F. J. TROJER, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **130**, 185 (1969).

¹⁶ W. HILMER, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1063 (1964).

¹⁷ JU, J. SMOLIN, JU. F. SCHEPELJEV u. J. K. BUTIKOVA, Kristallografija [UdSSR] **17**, 15 (1972).

¹⁸ D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. Chem. **12**, 295 (1972).