

HEINZ SAUKEL

## Zur Frage der Anordnung der Alkoxygruppen in lepidoiden Kiesel säureestern

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 17. Dezember 1963)

Die lepidoiden Kiesel säure  $(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}^{6/2}(\text{OH})_6$  läßt sich mit den geradkettigen Alkoholen der Reihe Methyl bis n-Octyl verestern. Es entstehen lepidoiden Kiesel säureester der Zusammensetzung  $(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}^{6/2}(\text{OH})_4(\text{OR})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) und  $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}^{6/2}(\text{OH})_{4.5}(\text{OR})_{1.5}]$  ( $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$  bis  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ), in denen bei den erstgenannten Estern jede dritte und bei den höheren Gliedern der Reihe jede vierte  $\text{>SiOH}$ -Gruppe verestert ist. — Auf Grund des Flächenbedarfes der Alkoxyreste ist eine Veresterung aller  $\text{>SiOH}$ -Gruppen aus räumlichen Gründen nicht möglich. Die Alkoxyreste sind sehr wahrscheinlich nach einem bestimmten Schema auf der Kiesel säureoberfläche angeordnet.

Durch Ionenaustausch werden basische Farbstoffe auf der Oberfläche der lepidoiden Kiesel säure gerichtet in dichtester Packung fixiert. Methyleneblau moleküle ordnen sich je nach dem pH-Wert der Reaktionslösung flach, längskant oder hochkant zur Kiesel säureoberfläche an<sup>1)</sup>. Bei Kristallviolett ist nur flache Lagerung möglich<sup>2)</sup>. In diesen lepidoiden Farbstoffsilikaten ist die gesamte Kiesel säureoberfläche mit einer monomolekularen Farbstoffschicht bedeckt. Der Flächenbedarf der Farbstoffmoleküle hängt von ihrer Stellung zur Oberfläche ab (Methyleneblau:  $30 \text{ \AA}^2$  bei Hochkant-,  $70 \text{ \AA}^2$  bei Längskantstellung und  $135 \text{ \AA}^2$  bei flacher Anordnung; Kristallviolett:  $210 \text{ \AA}^2$  bei flacher Lagerung).

Ebenso wie bei diesen Farbstoffmolekeln mit ihrem großen Flächenbedarf ergeben sich auch für organische, kettenförmige Moleküle verschiedener Länge analoge Probleme.

Einfache Versuchsbedingungen zur Klärung derselben bietet die Veresterung der  $\text{>SiOH}$ -Gruppen der Kiesel säure mit geradkettigen und verzweigten Alkoholen unterschiedlicher Kettenlänge. Vom Silicagel und Aerosil ist bekannt, daß sich die  $\text{>SiOH}$ -Gruppen mit aliphatischen Alkoholen bis zu einer Kettenlänge von  $\text{C}_{18}$  unter verschiedenen Bedingungen verestern lassen<sup>3-5)</sup>. Von solchen Kiesel säuregelelen erhält man jedoch keine Ester definierter Struktur und Zusammensetzung.

Die lepidoiden Kiesel säure ist dagegen eine chemisch und strukturell definierte Verbindung mit bekannter Oberflächengröße. Sie baut sich aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, die

1) H. KAUTSKY und H. SAUKEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 355 [1959].

2) H. SAUKEL, Z. Naturforsch. **18b**, 332 [1963].

3) E. I. du Pont de Nemours & Co. (R. K. ILER), Amer. Pat. 2657149 [1953], C. A. **48**, 2336b [1954]; The colloid chemistry of silica and silicates, S. 170, Cornell Univ. Press 1955.

4) W. STÖBER, G. BAUER und K. THOMAS, Liebigs Ann. Chem. **604**, 104 [1957].

5) J. WARTMANN und H. DEUEL, Chimia [Aarau, Schweiz] **12**, 83 [1958]; H. DEUEL, J. WARTMANN, K. HUTSCHNECKER, U. SCHOBINGER und C. GÜDEL, Helv. chim. Acta **42**, 1161 [1959].

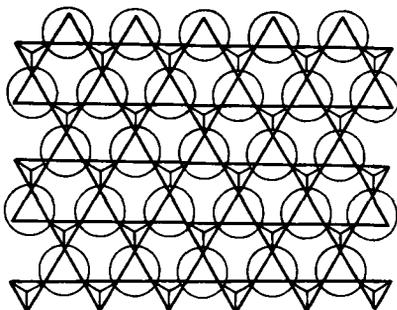
zu sechsgliedrigen Ringen kondensiert sind, auf. Die Spitzen der Tetraeder, an denen die zur Veresterung befähigten  $\text{>SiOH}$ -Gruppen sitzen, zeigen alle nach einer Seite. Die Anlagerung der Alkoxyreste kann nicht wie bei einer physikalischen Adsorption an jeder beliebigen Stelle der Kieselsäureoberfläche stattfinden, sondern nur an diesen veresterbaren Stellen. Der Abstand der einzelnen  $\text{>SiOH}$ -Gruppen beträgt, bei senkrechter Projektion des  $\text{Si-O-Si}$ -Abstandes in die Ebene,  $2,99 \text{ \AA}$ .

Da der Radius der Alkoxygruppen größer als  $1,5 \text{ \AA}$  (die Hälfte des  $\text{Si-O-Si}$ -Abstandes) ist, läßt sich im günstigsten Falle die Hälfte aller  $\text{>SiOH}$ -Gruppen verestern.

Versucht man, im Modell Alkoxygruppen geordnet, bis zur Erreichung eines Sättigungszustandes anzulagern, dann zeigt sich, daß diese Art der Sättigung nicht mit der dichtesten Oberflächenbedeckung Langmuirscher Schichten identisch zu sein braucht. Vielmehr existieren mehrere Sättigungszustände geordnet angelagerter Alkoxygruppen, die sich durch die Anzahl derselben sowie deren Stellung zueinander unterscheiden.

In Abbild. 1–3 sind solche Sättigungszustände für die Verhältnisse  $\text{Si:OR} = 1,0:0,5$  (Abbild. 1),  $1,0:0,33$  (Abbild. 2a, b) und  $1,0:0,25$  (Abbild. 3) dargestellt. Die Kreise symbolisieren schematisch die angelagerten Alkoxygruppen. Man erkennt deutlich, daß bei den jeweiligen Anordnungen zwischen den einzelnen Estergruppen zwar genügend Platz für weitere RO-Reste vorhanden ist, daß sich aber keine weiteren Alkoxygruppen an ein Si-Atom (Tetraederspitze) fixieren lassen, ohne daß Überlappung mit den bereits vorhandenen Resten eintritt. Derartige Sättigungszustände sind vom lepidoiden Kieselsäurechlorid<sup>6)</sup> und vom Diäthylendiamin-Kupfer(II)-hydroxyd-Silikat<sup>7)</sup> bekannt.

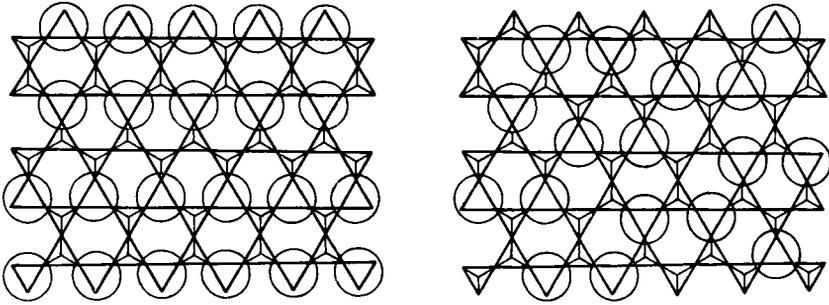
Abbild. 1  
Schematische Darstellung des  
Sättigungszustandes beim Verhältnis  
 $\text{Si:OR} = 1,0:0,5$



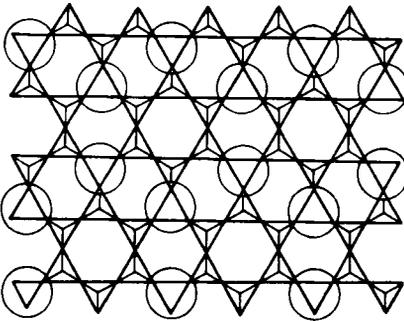
Zur Darstellung der lepidoiden Kieselsäureester wurde die Kieselsäure mit den entsprechenden Alkoholen so lange unter Rückfluß erhitzt, bis sich das Verhältnis  $\text{Si:OR}$  nicht mehr änderte. Nach 24 Stunden war in jedem Falle die Veresterung abgeschlossen. Auf diese Weise erhielt man den Methyl- bis n-Octyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- sowie tert.-Butylester. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

<sup>6)</sup> H. SAUKEL, Kolloid-Z., erscheint demnächst.

<sup>7)</sup> H. GRUPE, Dissertat. Univ. Marburg 1962.



Abbild. 2a, b. Schematische Darstellung des Sättigungszustandes  
beim Verhältnis Si:OR = 1.0:0.33



Abbild. 3  
Schematische Darstellung des  
Sättigungszustandes beim Verhältnis  
Si:OR = 1.0:0.25

Tab. 1. Veresterungsgrad der lepidoiden Kieselsäure

-alkohol	Alkoxygruppen pro Si-Atom	-alkohol	Alkoxygruppen pro Si-Atom
Methyl-	0.32	n-Heptyl-	0.25
Äthyl-	0.30	n-Octyl-	0.22
n-Propyl-	0.22	Isopropyl-	0.14
n-Butyl-	0.23	Isobutyl-	0.16
n-Amyl-	0.23	Isoamyl-	0.17
n-Hexyl-	0.24	tert.-Butyl-	0.02

Die Kieselsäureester der geradkettigen Alkohole lassen sich nach der Anzahl der Alkoxyreste in zwei Gruppen einteilen, in die des Methyl- und Äthylesters und die des n-Propyl- bis n-Octylesters. Methanol und Äthanol verestern ein Drittel der  $\text{>SiOH}$ -Gruppen, während die höheren Alkohole nur mit einem Viertel der  $\text{>SiOH}$ -Gruppen reagieren.

Beim lepidoiden Methyl- und Äthylkieselsäureester sind 32 bzw. 30% der  $\text{>SiOH}$ -Gruppen verestert. Diese Werte liegen beim Methylester um 3 und beim Äthylester um 10% unter dem berechneten Verhältnis Si:OR = 1.0:0.33, das der Anordnung der Alkoxyreste in der Abbild. 2a, b entspricht und auch durch die Formel

$[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}^{6/2}] (\text{OH})_4(\text{OR})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) zum Ausdruck kommt. Abweichungen in der Größenordnung von 10% findet man auch bei anderen Oberflächenreaktionen lepidoider Verbindungen<sup>8)</sup>.

Bei den Estern der höheren Alkohole bewegen sich die gefundenen Werte für das Verhältnis Si : OR zwischen 0.22 und 0.25 und liegen somit innerhalb der Fehlergrenze für das berechnete Verhältnis 1.0 : 0.25 (s. Abbild. 3). Die Zusammensetzung des *n*-Propyl- bis *n*-Octylesters läßt sich durch die Formel  $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}^{6/2}] (\text{OH})_{4.5}(\text{OR})_{1.5}$  ( $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$  bis  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ) wiedergeben. Die Annahme, daß in den lepidoiden Kieselsäureestern die Alkoxyreste in einer bestimmten Anordnung und nicht statistisch auf der Kieselsäureoberfläche gebunden sind, findet im Modellversuch eine Stütze<sup>9,7)</sup>.

Bestimmt man die der Veresterung zugänglichen  $\text{>SiOH}$ -Gruppen durch das Los<sup>\*</sup>), dann erhält man eine völlig ungeordnete Verteilung der Alkoxyreste auf der Oberfläche. Das Verhältnis von Si : OR beträgt bei dieser statistischen Verteilung der Estergruppen im Durchschnitt 1.0 : 0.40. Dieses Verhältnis ist aber bei der Veresterung der lepidoiden Kieselsäure niemals erreicht worden. Eine statistische Verteilung der Alkoxyreste auf der lepidoiden Kieselsäure läßt sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen.

Die Alkoxygruppen stehen sämtlich, unabhängig von der Kettenlänge, aufrecht auf der Kieselsäureoberfläche. Über den Winkel, den die Kohlenstoffkette mit der Kieselsäureoberfläche einschließt, läßt sich aus diesen Messungen keine Aussage machen. Eine flache Lagerung ist ausgeschlossen, denn die Zahl der veresterten  $\text{>SiOH}$ -Gruppen ist, unabhängig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette, für alle untersuchten geradkettigen Alkohole gleich groß und folglich auch der von einer Kohlenstoffkette beanspruchte Platzbedarf. Würden die RO-Reste auf der Oberfläche liegen, dann müßte mit steigender Kettenlänge die Anzahl der Estergruppen kleiner werden.

Die verzweigten Alkohole haben einen größeren Flächenbedarf als die entsprechenden geradkettigen Alkohole. Aus diesem Grund ist die Zahl der veresterten  $\text{>SiOH}$ -Gruppen hier kleiner.

Wie zu erwarten, lassen sich mit tert.-Butylalkohol noch weniger  $\text{>SiOH}$ -Gruppen verestern als mit verzweigten Alkoholen.

Die lepidoide Kieselsäure setzt sich auch mit Diazomethan um. Der dabei erhaltene Kieselsäure-methylester hat die Zusammensetzung  $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}^{6/2}] (\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_2$ . Die Methoxyreste sind sehr wahrscheinlich, wie in dem aus Methanol und Kieselsäure erhältlichen Produkt nach dem Schema der Abbild. 2a, b auf der Oberfläche der Kieselsäure angeordnet.

Der schuppenförmige Habitus der lepidoiden Kieselsäure bleibt bei den farblosen Kieselsäureestern erhalten. Durch die Alkoxyreste sind die einzelnen Schichten stark auseinandergedrängt; die einzelnen, sehr locker übereinanderliegenden Kieselsäureblättchen verschmieren sehr leicht beim Verreiben. Die Kieselsäureester sind hydrophobe Substanzen. Diese Eigenschaft ist bei den Estern der höheren Alkohole besonders stark ausgeprägt.

<sup>\*</sup>) Man numeriert alle  $\text{>SiOH}$ -Gruppen im Kieselsäurenetz durch und bestimmt durch das Los die Reihenfolge der Veresterung. Hierbei ist darauf zu achten, daß benachbarte  $\text{>SiOH}$ -Gruppen niemals verestert werden können.

<sup>8)</sup> H. KAUTSKY und R. IRNICH, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 198 [1958].

<sup>9)</sup> W. OTTO, Dissertat. Univ. Marburg 1961.

Tab. 2. Bestimmung des Kohlenstoff- und Siliciumgehaltes der Kieselsäureester

-ester	Einwaage I (mg)	Auswaage mg CO <sub>2</sub>	mMol C (·10 <sup>-2</sup> )	mMol OR (·10 <sup>-2</sup> )	Einwaage II (mg)	Auswaage mg SiO <sub>2</sub>	mMol Si, bez. auf Einwaage I (·10 <sup>-2</sup> )	RO-Gruppen/Si-Atom Ber.	Gef.
Methyl-Äthyl-	4.665	0.915	2.08	2.08	9.565	8.070	6.56	0.33	0.32
n-Propyl-	5.010	1.915	4.35	2.18	9.030	7.760	7.17	0.33	0.30
n-Butyl-	4.634	1.720	3.91	1.30	9.455	7.250	5.92	0.25	0.22
n-Amyl-	4.924	2.405	5.46	1.37	5.605	4.080	5.97	0.25	0.23
n-Hexyl-	4.052	2.515	5.71	1.14	10.481	7.881	5.07	0.25	0.22
n-Heptyl-	5.159	3.825	8.71	1.45	10.050	7.132	6.09	0.25	0.24
n-Octyl-	4.708	2.803	6.37	0.91	26.103	12.210	3.67	0.25	0.25
Isopropyl-	4.565	3.940	8.95	1.12	22.810	15.100	5.03	0.25	0.22
Isobutyl-	4.781	1.045	2.37	0.79	9.786	6.860	5.58	0.25	0.14
Isoamyl-	4.798	1.735	3.94	0.99	9.189	7.250	6.30	0.25	0.16
tert.-Butyl-	3.135	1.547	3.52	0.70	20.962	16.578	4.13	0.25	0.17
	3.309	0.215	0.49	0.12	27.699	24.996	4.97	0.25	0.02
<i>Umsetzung mit Diazomethan</i>									
Methyl-	4.767	1.171	2.66	2.66	13.640	11.690	6.80	0.33	0.39*)

\*) Das höhere Verhältnis von Si:OR im Vergleich zur Methoxygruppenbestimmung ist auf den Gehalt des Produktes an Polymethylen zurückzuführen, das sich während der Reaktion aus Diazomethan gebildet hat.

Tab. 3. Bestimmung der Methoxy- bzw. Äthoxygruppen

-ester	Einwaage I (mg)	Auswaage mg AgJ	mMol OR (·10 <sup>-2</sup> )	Einwaage II (mg)	Auswaage mg SiO <sub>2</sub>	mMol Si, bez. auf Einwaage I (·10 <sup>-2</sup> )	RO-Gruppen/Si-Atom Ber.	Gef.
Methyl-Äthyl-	2.912	2.950	1.26	9.262	7.720	4.04	0.33	0.31
<i>Umsetzung mit Diazomethan</i>	3.103	2.900	1.23	9.431	7.490	4.10	0.33	0.30
Methyl-	2.885	3.150	1.34	7.568	6.450	4.09	0.33	0.33

Mein Dank gebührt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, die diese Arbeit finanziell unterstützten.

Herrn Prof. Dr. H. KAUTSKY danke ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen, Herrn Prof. Dr. MAX SCHMIDT für Überlassung von Institutsmitteln.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung der lepidoiden Kieselsäureester:* Die in Wasser aufgeschlämmte *Kieselsäure*, wie sie nach dem Ausfrieren und Wiederauftauen vorliegt, wird scharf abgesaugt und bei der Umsetzung mit Methanol bis n-Butanol mit dem jeweiligen Alkohol gut nachgewaschen, um anhaftendes Wasser möglichst quantitativ zu entfernen. Anschließend kocht man die alkoholfeuchte Kieselsäure 24 Stdn. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit einem Überschuß des betreffenden *Alkohols*. Der Alkohol wird abgesaugt, der Kieselsäureester mit absol. Äther gut nachgewaschen und 8 Stdn. bei 120° i. Hochvak. getrocknet.

Bei der Veresterung mit n-Amyl- bis n-Octylalkohol erhitzt man die Kieselsäure, nach Absaugen des Wassers, 30–45 Min. mit dem jeweiligen Alkohol unter Rückfluß, destilliert danach restliches Wasser azeotrop ab, gibt Alkohol im Überschuß zu und kocht unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 24 Stdn.; Aufarbeitung wie oben.

*Veresterung der Kieselsäure mit Diazomethan:* Die feuchte Kieselsäure wird bei 40°/12 Torr („Rotavapor“) vorgetrocknet und anschließend i. Hochvak. 5 Stdn. auf 50° erwärmt. Man gibt die trockene Kieselsäure zu einer äther. Diazomethanlösung<sup>10)</sup> und läßt bei Raumtemperatur stehen. Sobald sich die Lösung entfärbt hat, dekantiert man den Äther und versetzt mit frischer Diazomethanlösung. Wenn die gelbe Farbe mehrere Stdn. bestehen bleibt, ist die Umsetzung beendet. Man saugt ab, wäscht mit Äther nach und trocknet 8 Stdn. bei 120° i. Hochvak.

*Analysen:* Die Anzahl der Estergruppen läßt sich durch Verbrennungsanalyse (s. Tab. 2) bestimmen. Beim Methyl- und Äthylester wurde außerdem eine Alkoxybestimmung (s. Tab. 3) durchgeführt. Den Siliciumgehalt ermittelt man nach CARIUS.

Zur Bestimmung des Verhältnisses Silicium : Alkoxyrest wurde die gefundene Menge Silicium auf die Einwaage der Kohlenstoffbestimmung bezogen und aus diesen Werten das Verhältnis Si : OR = 1 : x berechnet.

<sup>10)</sup> TH. J. DE BOER und H. J. BAKER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 229 [1954].