

119. Organische Derivate des Silikagels mit Si-O-C-Bindung I¹⁾

von H. Deuel, J. Wartmann, K. Hutschneker, U. Schobinger und C. Güdel

(2. IV. 59)

Methoden der organischen Chemie sind bisher kaum zur Konstitutionsaufklärung von Silikaten verwendet worden. Einerseits sollten sich durch Umsetzungen an den aktiven Gruppen der Silikatoberflächen organische Derivate gewinnen lassen. Andererseits sollten sich die Silikate zu siliziumorganischen Verbindungen abbauen lassen.

In einer Reihe von Arbeiten wurde über die Herstellung und den Abbau organischer Derivate des Tonminerals Montmorillonit berichtet²⁾. Dieses Mineral schien wegen seiner grossen aktiven Oberfläche zunächst geeignet; wegen des komplizierten Aufbaus bereitet es jedoch bedeutende Schwierigkeiten. Die Reaktionsfähigkeit der SiOH-Gruppen und die Spaltbarkeit von Si-O-Si-, Si-O-Al- und anderen Bindungen durch organische Reagenzien sollten deshalb an nieder- und hochmolekularen Modellsubstanzen untersucht werden. Zunächst wurde die hochpolymere amorphe Kieselsäure, das Silikagel, gewählt. Über die Konstitution des Silikagels bestehen gut fundierte Anschauungen³⁾. Aus der Hydratation und Dehydratation der Oberflächen von Silikagel, Quarz und Silikaten⁴⁾ kann man mit einiger Sicherheit auf oberflächliche Silanolgruppen schliessen, ebenso aus der Bildung von organischen Derivaten des Silikagels. So hat man z. B. mit Diazomethan⁵⁾ und mit verschiedenen Alkoholen bei erhöhter Temperatur unter Druck⁶⁾ Alkoxyderivate des Silikagels gewonnen. Verschiedentlich¹⁾ wurde Silikagel mit Alkylchlorosilanen umgesetzt.

Die im folgenden beschriebenen organischen Derivate des Silikagels wurden aus dem gereinigten Silikagelpräparat HI-SIL X 303 der COLUMBIA-SOUTHERN CHEMICAL CORP., Barberton, Ohio, USA., gewonnen. Da die Umsetzungen vorzugsweise an oberflächlichen und anderen leicht zugänglichen Silanolgruppen des Silikagels statt-

¹⁾ Vgl. J. WARTMANN & H. DEUEL, *Chimia* **12**, 83 (1958); J. WARTMANN, Diss. ETH Zürich, 1958.

²⁾ Vgl. H. DEUEL, G. HUBER & R. IBERG, *Helv.* **33**, 1229 (1950); R. GENTILI & H. DEUEL, *Helv.* **40**, 106 (1957); H. DEUEL, *Agrochimica* **1**, 248 (1957).

³⁾ P. C. CARMAN, *Trans. Farad. Soc.* **36**, 964 (1940); R. K. ILER, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Ithaca 1955; J. H. DE BOER, *Angew. Chem.* **70**, 383 (1958).

⁴⁾ L. F. BRIGGS, *J. phys. Chemistry* **9**, 617 (1905); O. RUFF & B. HIRSCH, *Z. anorg. allg. Chem.* **173**, 14 (1928); P. C. CARMAN, *Trans. Farad. Soc.* **36**, 964 (1940); W. O. MILLIGAN & H. H. HACHFORD, *J. phys. Colloid Chemistry* **51**, 333 (1947); S. P. ZHDANOV, *Doklady Akad. Nauk U.S.S.R.* **68**, 99 (1949), ref. Chem. Abstr. **43**, 8790 (1949); V. A. DZIS'KO, A. A. VISHNEVSKAYA & V. S. CHESALOVA, *Zhur. Fiz. Khim.* **24**, 1416 (1950), ref. Chem. Abstr. **45**, 4123 (1951); G. A. MILLS & S. G. HINDEN, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5549 (1950); I. SHAPIRO & I. M. KOLTHOFF, *ibid.* **77**, 6 (1955); H. KAUTSKY & R. MICHEL, *Z. Naturforsch.* **7b**, 414 (1952); I. SHAPIRO & H. G. WEISS, *J. phys. Chemistry* **57**, 219 (1953); J. BASTICK, *Bull. Soc. chim. France* **20**, 437 (1953); *Chim. & Ind.* **78**, 9 (1957); W. STÖBER, *Kolloid-Z.* **145**, 17 (1956); W. STÖBER, G. BAUER & K. THOMAS, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 104 (1957); H. W. KOHLSCHÜTTER & G. KÄMPF, *Z. anorg. allg. Chem.* **292**, 298 (1957); G. J. JOUNG, *J. Colloid Sci.* **13**, 67 (1958).

⁵⁾ G. BERGER, *Chem. Weekblad* **38**, 42 (1941); C. r. Confér. Pédologie méditerr. Alger-Montpellier **1947**, 119; K. D. SACHER-BAKOVA & K. I. SLOVETSKAYA, *Doklady Akad. Nauk U.S.S.R.* **111**, 855 (1956), ref. Chem. Abstr. **51**, 10172 (1957); K. H. EBERT, *Mh. Chem.* **88**, 275 (1957).

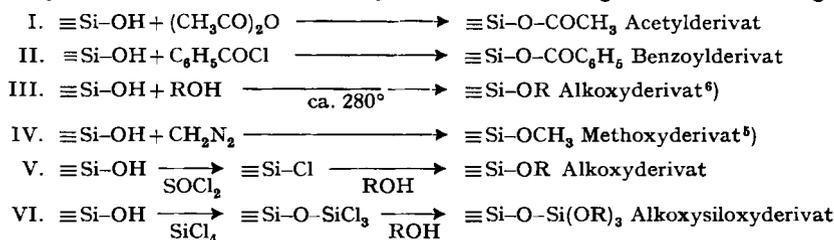
⁶⁾ J. S. KIRK, U. S. Pat. 2395880 (1946); R. K. ILER & P. S. PINKNEY, *Ind. Eng. Chemistry* **39**, 1379 (1947); E. DAUBACH, *Z. Naturforsch.* **8b**, 58 (1953); W. STÖBER, *Kolloid-Z.* **145**, 7 (1956); W. STÖBER, G. BAUER & K. THOMAS, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 104 (1957).

finden dürften, wurde zunächst versucht, diese Gruppen zu bestimmen. Die Methode nach ZEREWITINOFF ergab bisher keine reproduzierbaren Werte. Jedoch konnte der aktive Wasserstoff (berechnet als H_2O) durch Umsetzung mit $LiAlH_4$ ⁷⁾ bestimmt werden. Die Ergebnisse der verschiedenen Wasserbestimmungen stimmen gut überein (Tab. 1). 2,2% «gebundenes» Wasser entsprechen 244 mÄq. SiOH/100 g Silikagel.

Tabelle 1. Wassergehalt des luftgetrockneten Silikagels

Methode	Gesamtes H_2O		Adsorbiertes H_2O		«Gebundenes H_2O »	
	Glühen bei 1000°	$LiAlH_4$	Trocknen bei 105°	KARL-FISCHER-Titration	$LiAlH_4$ nach Trocknen	Ber. aus Diff. Gewichtsverluste bei 1000° u. 105°
H_2O %	7,6	7,2	5,4	5,4	2,2	2,2

Organische Derivate des Silikagels wurden mit folgenden Methoden gewonnen:



Einige organische Derivate des Silikagels sind in Tab. 2 charakterisiert.

Die nach den Methoden I und II gewonnenen Derivate sind organophil. Die Si-O-CO-Bindung wird bereits durch Luftfeuchtigkeit rasch hydrolysiert. Beim Acetylderivat entsprach der Acetylgehalt genau dem C-Gehalt. Die durch Erhitzen mit Alkohol im Bombenrohr erhaltenen Derivate (Methode III) sind stark organophil und hydrophob. Das mit Diazomethan erhaltene Methoxyderivat (Methode IV) hat einen sehr hohen C-Gehalt. Der Umsetzungsgrad wurde hier aus dem Methoxyl- (OCH_3 1,36%) und nicht dem C-Gehalt berechnet. Der viel zu hohe C-Gehalt ist wohl auf adsorbiertes Polymethylen zurückzuführen. Dies ergibt sich auch daraus, dass beim Abbau eines anderen Präparates mit 5-n. NaOH bei Zimmertemperatur ein unlöslicher Rückstand mit annähernd der Elementarzusammensetzung von Polymethylen zurückblieb.

Zur Gewinnung von Alkoxyderivaten nach der Methode V wurden $SOCl_2$ und Alkohol nacheinander einwirken gelassen, und zwar beim «nassen» Verfahren im flüssigen Zustand, beim «trockenen» Verfahren im gasförmigen Zustand bei ca. 200°. Das Produkt der Reaktion mit $SOCl_2$ nach dem «nassen» Verfahren ergab im Hydrolysat 50 bis 70 mÄq. Cl pro 100 g Silikagel, dagegen kein SO_2 . Es handelt sich also um Silikagelchlorid und nicht um Silikagel mit adsorbiertem $SOCl_2$. Das nach dem «trockenen» Verfahren gewonnene Silikagelchlorid enthielt 70 bis 80 mÄq. Cl pro 100 g Silikagel und manchmal Spuren $SOCl_2$. Wenn das Silikagelchlorid bei Temperaturen unter 200° hergestellt wird, ist es reicher an adsorbiertem $SOCl_2$. Durch $SOCl_2$ sind jedoch nur 20–30% der gesamten Silanolgruppen des Silikagels umgesetzt worden. Mit verzweigten Alkoholen wird wohl aus sterischen Gründen ein kleinerer

⁷⁾ J. A. KRIVNITSKY, J. E. JOHNSON & H. W. CARHART, J. Amer. chem. Soc. 70, 486 (1948).

Umsetzungsgrad erreicht als mit unverzweigten. Die hydrophoben Eigenschaften und auch die Stabilität der Alkoxyderivate gegenüber Wasser nehmen mit zunehmender Grösse der organischen Gruppen zu. So ist z. B. das Derivat mit 42 mÄq. Butoxygruppen pro 100 g nicht hydrophob, im Gegensatz zu dem mit n-Oktanol umgesetzten Silikagel, obwohl dieses nur 30 mÄq. Alkoxygruppen pro 100 g besitzt. Es wurden noch Umsetzungen des Silikagelchlorides mit zahlreichen anderen, auch ungesättigten Alkoholen studiert. Man erhält auch Alkoxyderivate, wenn man SOCl_2 und Alkohol gleichzeitig auf das Silikagel einwirken lässt.

Tabelle 2. Charakterisierung organischer Derivate des Silikagels mit Si-O-C-Bindung

Methode	Reagens	% C	Umsetzungsgrad mÄq. org. Gruppen pro 100 g aus C-Gehalt berechnet	Benetzungstest	
				organo- phil	hydro- phob
I	Acetanhydrid	2,19	43	+	-
II	Benzoylchlorid	2,01	10	+	-
III	Äthanol	4,13	172	++	++
	Butanol	3,36	70	++	++
IV	Diazomethan	8,38	43 (aus OCH_3 -Gehalt)	+	-
V «nass»	Methanol	1,24	74	+	-
	Äthanol	1,29	40	++	-
	n-Propanol	1,83	42	++	-
	n-Butanol	2,35	42	++	(+)
	n-Pentanol	2,38	34	++	++
	n-Hexanol	3,79	47	++	++
	n-Oktanol	3,22	30	++	++
	Benzylalkohol	3,04	32	++	++
	β -Phenyläthylalkohol	4,93	48	++	++
	Isopropanol	0,94	16	++	--
Isobutanol	1,32	20	++	--	
t-Butanol	0,61	5	++	--	
V «trocken»	n-Butanol	1,76	32	++	++
	n-Pentanol	2,38	36	++	++
	n-Hexanol	3,65	48	++	++
	n-Oktanol	3,82	38	++	++
VI «nass»	Methanol	1,86	113	++	(+)
	Äthanol	5,15	194	++	(+)
	n-Propanol	2,63	59	++	+
	n-Butanol	3,30	58	++	++
	Isopropanol	2,85	65	++	++
VI «trocken»	n-Butanol	1,76	32	+	+
	n-Pentanol	2,33	33	++	++

Mit SiCl_4 und Alkohol (Methode VI) wurden vor allem nach dem «nassen» Verfahren höhere Umsetzungsgrade erzielt als mit SOCl_2 . Alle Derivate waren extrem organophil. Allerdings wurden auch hier die Methoxy- und Äthoxyderivate in relativ

kurzer Zeit hydrolysiert, während das Butoxyderivat über längere Zeit stabil war. Mit verschiedenen Mengen SiCl_4 wurden Butoxyderivate verschiedenen Umsetzungsgrades gewonnen. Mit abnehmendem Umsetzungsgrad wurden die Derivate rascher hydrolysiert; dies zeigt sich an den im ENSLIN-Apparat⁸⁾ gemessenen Wasseraufnahmen (Fig. 1).

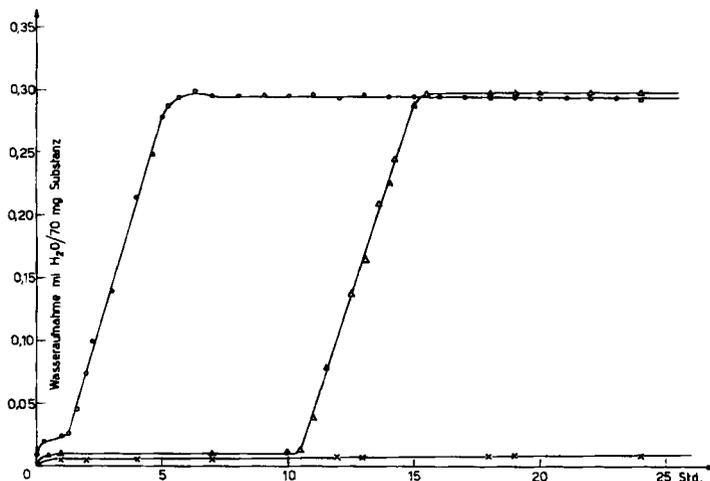


Fig. 1. Wasseraufnahme von Butoxyderivaten des Silikagels verschiedenen Umsetzungsgrades

- 49 mÄq. Butoxygruppen/100 g (5 ml SiCl_4)
- △ 56 mÄq. Butoxygruppen/100 g (8 ml SiCl_4)
- × 73 mÄq. Butoxygruppen/100 g (20 ml SiCl_4)

Die scheinbar grosse Stabilität der Si–O–C-Bindung gegen Hydrolyse in hoch substituierten Alkoxyderivaten des Silikagels ist wohl durch Abschirmung der Si–O–C-Bindung durch die wasserabstossenden Alkylreste bedingt, wie dies auch von anderen Autoren⁹⁾ beobachtet wurde. Ähnlich einer Korrosion schreitet die Hydrolyse rasch fort, sobald hydrophile Oberflächenstellen freigelegt sind.

Experimentelles. – *Silikagel.* Für alle Versuche wurde das Silikagel HI–SIL X 303 der COLUMBIA-SOUTHERN CHEMICAL CORP., Barberton, Ohio, USA., verwendet. Nach Angaben der Firma besitzt dieses Präparat eine Oberfläche von $150 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen mittleren Teilchendurchmesser von $22,5 \mu$. Unser Präparat enthielt 1–1,5% C. Vor der Verwendung wurde das Silikagel zuerst in Benzol unter Rückfluss gekocht und hierauf 48 Std. mit Äther extrahiert. Das so behandelte Silikagel wies noch einen C-Gehalt von 0,1–0,3% auf. Bei der Berechnung des Umsetzungsgrades wurde dieser C-Gehalt vom Analysenwert abgezogen. Vor der Umsetzung wurde das gereinigte Silikagel 24 Std. bei $60^\circ/0,01$ Torr getrocknet. Alle Derivate wurden auch nach der Herstellung 24 Std. im SOXHLET-Apparat mit Äther extrahiert und bei $60^\circ/0,01$ Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden stets abs. Lösungsmittel verwendet.

Gehalt an Wasser und Silanolgruppen. Der gesamte Wassergehalt des luftgetrockneten Silikagels wurde durch gravimetrische Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Glühen bei 1000° während 12 Std. und durch manometrische Bestimmung des H_2 , das durch Einwirkung von LiAlH_4 bei 0° freigesetzt wird⁷⁾, ermittelt. Das adsorbierte Wasser des luftgetrockneten Silikagels wurde durch gravimetrische Bestimmung des Gewichtsverlustes durch Trocknung bei $105^\circ/0,005$ Torr während

⁸⁾ H. FREUNDLICH, O. ENSLIN & G. LINDAU, Kolloid-Beihefte **37**, 243 (1933).

⁹⁾ R. AELION, A. LOEBEL & F. EIRICH, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 61 (1950); J. Amer. chem. Soc. **72**, 5705 (1950); G. BAUER & W. STÖBER, Kolloid-Z. **160**, 142 (1958).

12 Std. und durch Titration mit KARL-FISCHER-Reagens ermittelt. Das «gebundene» Wasser des bei 105° getrockneten Silikagels wurde durch Einwirkung von LiAlH_4 ermittelt und aus der Differenz der Wasserverluste beim Erhitzen auf 1000° und 105° berechnet. 1 mMol gebundenes Wasser = 2 mÄq. SiOH-Gruppen.

Acetylderivat (Methode I). 5 g Silikagel wurden in einer Spezialapparatur¹⁰⁾ unter Feuchtigkeitsausschluss 2 Std. bei 60° in einer Mischung von 20 ml Acetanhydrid, 20 ml Pyridin und 250 ml Formamid gerührt. Das Derivat wurde abzentrifugiert und gründlich mit Alkohol gewaschen.

Benzoylderivat (Methode II). 5 g Silikagel wurden 2 Std. in einer Mischung von 5 ml Benzoylchlorid, 5 ml Pyridin und 250 ml Dioxan unter Rückfluss und ständigem Rühren gekocht. Die weitere Behandlung erfolgte wie beim Acetylderivat.

Alkoxyderivate (Methode III). 5 g Silikagel wurden in 150 ml Äthanol bzw. Butanol aufgeschlämmt und im Bombenrohr 12 Std. auf 280° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Derivat abzentrifugiert und mit Methanol und Äther gewaschen.

Methoxyderivat (Methode IV). 5 g Silikagel (12 mÄq. Si-OH Gruppen) wurden in 200 ml ätherische Diazomethanlösung (50 mMol CH_2N_2) eingetragen. Es setzte sofort eine heftige N_2 -Entwicklung ein. Unter Feuchtigkeitsausschluss wurde diese Mischung 54 Std. bei Zimmertemperatur reagieren gelassen. Anschliessend wurde das Derivat abzentrifugiert, 48 Std. mit Äther im SOXHLET-Apparat extrahiert und vorsichtig bei 45°/0,001 Torr getrocknet.

Alkoxyderivate (Methode V, «nasses» Verfahren). Als Zwischenprodukt wurde zunächst Silikagelchlorid durch Einwirkung von SOCl_2 , das bei Silanolen -OH durch -Cl ersetzen kann¹¹⁾, gewonnen. 5 g Silikagel wurden in einer Mischung von 40 ml SOCl_2 und 80 ml Benzol 12 Std. unter ständigem Rühren gekocht. Das überschüssige SOCl_2 und das Benzol wurden im Vakuum abdestilliert und das so erhaltene Chlorid im gleichen Kolben 2 Std. bei 50°/11 Torr getrocknet. Zur Charakterisierung des Silikagelchlorides wurde es mit Wasser zersetzt. Im Hydrolysat wurde die gebildete HCl titriert. Das getrocknete Silikagelchlorid wurde mit 80 ml des betreffenden Alkohols und mit 40 ml Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Std. bei 60° bis 80° gerührt. Das Alkoxyderivat wurde abzentrifugiert und gründlich mit Methanol gewaschen.

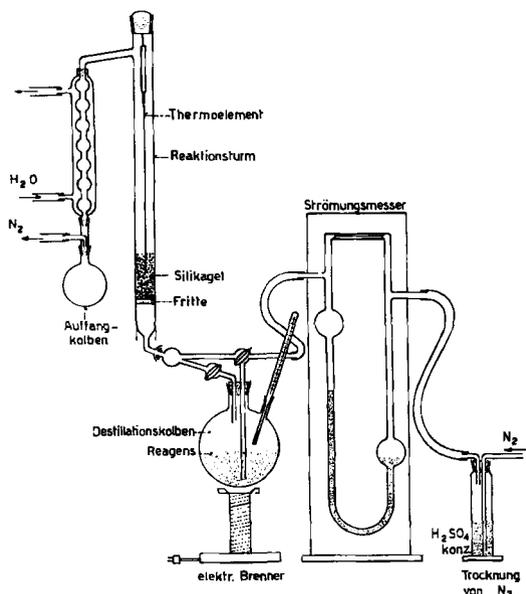


Fig. 2. Apparatur zur Herstellung von Alkoxyderivaten des Silikagels nach dem «trockenen» Verfahren

¹⁰⁾ R. GENTILI, Diss. ETH Zürich, 1957.

¹¹⁾ P. A. DIGIORGIO, L. H. SOMMER & F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 344 (1946).

Alkoxyderivate (Methode V, «trockenes» Verfahren). Apparatur s. Fig. 2. 5 g Silikagel wurden in den Reaktionsturm (Länge 90 cm, Durchmesser 4 cm) eingefüllt, so dass das Silikagel eine gleichmässige Schicht auf der Glasfritte bildete. Der Reaktionsturm wurde dann durch einen Heizmantel auf 200° erhitzt. Nun wurde der Reaktionsturm mit einem trockenen N₂-Strom (13 l/Std.) durchspült, wodurch das Silikagel aufgewirbelt wurde. Die Derivatbildung erfolgte bei 200°, indem man während 15–20 Min. den N₂-Strom vor dem Eintritt in den Reaktionsturm durch reines SOCl₂ perlen liess, das sich in dem auf 70° erwärmten Destillationskolben befand. Das gasförmige SOCl₂ reagierte mit dem Silikagel zu Silikagelchlorid. Nachher wurde der Reaktionsturm während 10–15 Min. mit trockenem N₂ zur Entfernung von SOCl₂, SO₂ und HCl gespült. Darauf wurde der N₂-Strom erneut während 15–20 Min. durch den nun mit siedendem Alkohol gefüllten Destillationskolben gepresst und auf diese Weise mit Alkoholdampf beladen, der dann mit dem Silikagelchlorid reagierte. Zum Schluss wurde erneut mit trockenem N₂ gespült. Zur Bestimmung des Cl-Gehaltes des Silikagelchlorids wurde nach der SOCl₂-Behandlung Wasser einwirken gelassen und das gebildete Cl⁻ bestimmt.

Alkoxysiloxyderivate (Methode VI). An Stelle von SOCl₂ wurde SiCl₄ verwendet. Im übrigen wurde beim «nassen» und «trockenen» Verfahren genau gleich vorgegangen wie bei Methode V. Beim «nassen» Verfahren (Tab. 2) wurden je 40 ml SiCl₄ und bei den in Fig. 1 dargestellten Versuchen 5 bis 20 ml SiCl₄ verwendet.

Eigenschaften der Derivate. Die Derivate werden als «organophil» bezeichnet, wenn sie nach kräftigem Schütteln mit einem Gemisch von Wasser und Benzol (1:1) in die Benzolphase wandern. Als «hydrophob» werden sie bezeichnet, wenn sie nach kräftigem Schütteln mit Wasser und Stehenlassen während 10 Min. nicht benetzt werden und auf der Wasseroberfläche schwimmen. Die Wasseraufnahme wurde im ENSLIN-Apparat⁸⁾ bestimmt. Organophile und hydrophobe Derivate nehmen weniger Wasser auf als das unbehandelte Silikagel. Nach beginnender Hydrolyse des Derivates steigt die Wasseraufnahme rasch bis zum Wert des Ausgangsproduktes.

Den Herren Dr. E. STRAIN und Dr. W. BISSINGER, COLUMBIA-SOUTHERN CHEMICAL CORP., Barberton, Ohio, USA., sind wir für zahlreiche, wertvolle Anregungen zu Dank verpflichtet. Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium am MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, Mülheim, Ruhr, ausgeführt. Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde durch Kredite der COLUMBIA-SOUTHERN CHEMICAL CORP., Barberton, Ohio, USA., ermöglicht, wofür wir bestens danken.

SUMMARY

The silanol groups of a silica preparation were determined by ignition and by reaction with LiAlH₄ (244 meq. ≡ SiOH per 100 g silica). Part of these groups reacted with organic reagents forming organic derivatives of silica with Si–O–C bonds.

Acetyl and benzoyl derivatives of silica were prepared which were organophilic and rapidly hydrolyzable by water.

Silica chlorides were prepared by treatment of silica with SOCl₂ (50 to 80 meq. ≡ SiCl per 100 g silica) or with SiCl₄ (≡ Si–O–SiCl₃ groups).

Alkoxy derivatives of silica were prepared by treatment of silica chlorides with different alcohols. These derivatives were organophilic and part of them hydrophobic. The stability of the derivatives towards water is increased with increasing degree of substitution and with increasing size of the organic substituents.

Agrikulturchemisches Institut
Eidg. Technische Hochschule, Zürich