

## **<sup>29</sup>Si-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR AUFKLÄRUNG DER STRUKTUR VON SILIKONHARZEN**

### **I. MODELLVERBINDUNGEN**

H. JANCKE, G. ENGELHARDT\*,

*Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für physikalische Chemie, 1199 Berlin, Rudower Chaussee (D.D.R.)*

und H. GROSSE-RUYKEN

*Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstrasse (D.D.R.)*

(Eingegangen den 22. November 1982)

### **Summary**

Compounds of the type  $M_xT_yD_z^{OH}$  ( $M = (CH_3)_3SiO$ ;  $T = CH_3Si(O_{0.5})_3$ ;  $D^{OH} = HOSiCH_3(O_{0.5})_2$ ) were investigated by <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy in order to deduce the average molecular structure of silicon resins from the dependence of chemical shifts on the structural properties of the oligomeric model compounds. Silicon resins were found to consist of mainly polycyclic connected tetrameric silicone rings containing a certain proportion of  $D^{OH}$  and  $T_{cy-3}$  units.

### **Zusammenfassung**

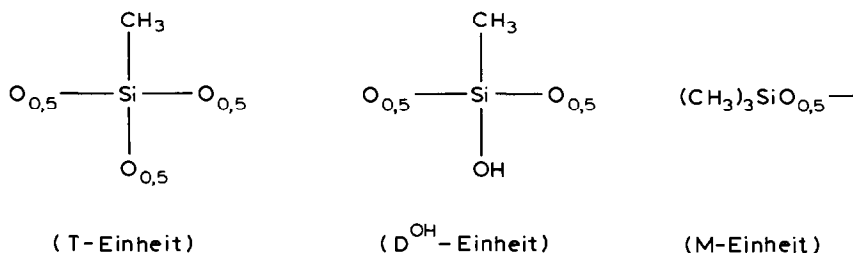
Verbindungen des Typs  $M_xT_yD_z^{OH}$  ( $M = (CH_3)_3SiO$ ;  $T = CH_3Si(O_{0.5})_3$ ;  $D^{OH} = HOSiCH_3(O_{0.5})_2$ ) wurden mit der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie untersucht mit dem Ziel, anhand der Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von den strukturellen Eigenschaften der oligomeren Modellverbindungen auf die mittlere Molekülstruktur von Silikonharzen schliessen zu können. Die NMR-Spektren wurden unter Berücksichtigung der Substitutions- und Konfigurationsverhältnisse diskutiert. Silikonharze bestehen zum überwiegenden Teil aus polycyclisch verknüpften tetrameren Siloxanringen mit Anteilen von  $T_{cy-3}$  und  $D^{OH}$ -Strukturen.

### **Einleitung**

Methylsilikonharze sind Verbindungen, in denen eine polymere Verknüpfung von Silikon-T-Einheiten vorliegt. Trotz der vielfältigen technischen Anwendungen dieser wichtigen Verbindungsklasse ist über den molekularen Aufbau des polymeren

Grundgerüsten wenig bekannt. Mit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie steht eine Methode zur Verfügung, mit deren Hilfe derartige Aussagen zu erhalten sein sollten, da die  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen sehr empfindlich auf Änderungen der chemischen Umgebung eines beobachteten Si-Atoms reagieren, wie bei der Analyse der molekularen Struktur oligomerer und polymerer Silikonöle [1,2] und der Bestimmung der Anionenstruktur löslicher Silikate [3,4] gezeigt worden ist.

Um die zu erwartende Strukturvielfalt T-verknüpfter Verbindungen mit auftretenden Verschiebungseffekten korrelieren zu können, wurde eine Reihe von Modellverbindungen synthetisiert und ihre  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren aufgenommen.



Silikonharze werden durch Hydrolyse entsprechender Alkyltrialkoxysilane hergestellt. Da bei unvollständiger Kondensation D<sup>OH</sup>-Gruppen im Endprodukt vorliegen können, haben auch wir bei der Synthese der Modellverbindungen derartige Strukturelemente berücksichtigt. Über die Herstellung der Verbindungen wird an anderer Stelle [5] berichtet, die Untersuchung der zu Harzbildung führenden Reaktionsmechanismen bleibt einer folgenden Mitteilung vorbehalten [6].

## Messergebnisse

In Tab. 1 sind die synthetisierten und untersuchten Modellverbindungen zusammen mit den  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen zusammengestellt. Die untersuchte Stoffklasse umfasst T-Strukturen mit linearer, verzweigter und cyclischer Verknüpfung. Einige Derivate, die D<sup>OH</sup>-Einheiten enthalten, sind in Tab. 2 aufgenommen. Für alle diese Verbindungen gilt, dass der Grundkörper mit Trimethylsiloxy-Einheiten (M) abgeschlossen wurde. Damit liegen definierte oligomere Siloxane vor, die in ihren chemischen Eigenschaften eindeutig beschrieben werden können und deren Spektren im allgemeinen gut zuzuordnen sind. An diesen Verbindungen können die interessierenden Substituenteneffekte studiert werden, bei der Übertragung auf die Silikonharze muss jedoch berücksichtigt werden, dass in letzteren im allgemeinen keine M-Gruppen enthalten sind.


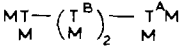
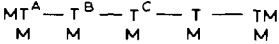
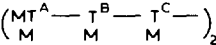
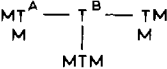
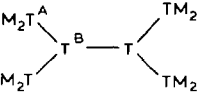
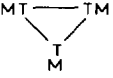

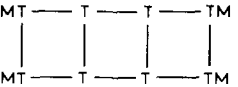
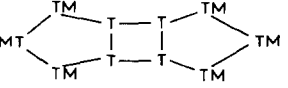
Die Zuordnung der Signale erfolgte aufgrund charakteristischer Regelmäßigkeiten in den  $\delta$ -Werten, den Intensitäten der Signale und den Symmetriebeziehung der Moleküle.

Aus Tab. 1 und 2 geht hervor, dass charakteristische Signallagen in drei gut voneinander getrennten Spektrenbereichen auftreten:

- + 6 ... + 8 ppm    M-Gruppen
- 55 ... - 58 ppm    D<sup>OH</sup>-Gruppen
- 64 ... - 70 ppm    T-Gruppen (Ausnahme 7)

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN  $\delta(^{29}\text{Si})$  (ppm) VON  $\text{M}_x\text{T}_y$ -SILOXANEN

Struktur	M	T
1 	7.34	-66.03
2 	7.71; 7.37	A: -65.91 B: -67.42
3 	7.66; 7.35	A: -65.94 B: -67.34 C: -67.42
4 	7.68; 7.31	A: -66.03 B: -67.45 C: -67.51
5 	7.42	A: -65.88 B: -68.91
6 	7.34	A: -65.82 B: -68.65
7 	8.94; 8.77 8.52	-57.02; -57.70
8 	8.39; 8.34 7.17; 8.10 7.88; 7.85	-65.41; -65.74 -65.90; -66.19 -66.73; -67.06
9 	8.8 ... 7.5	-64.8 ... -65.6
10 	8.4 ... 7.2	-65.6 ... -68.6

Innerhalb der angegebenen Spektrenbereiche können weitere Differenzierungen beobachtet werden, die auf eine ausgeprägte strukturelle Abhängigkeit der  $\delta$ -Werte hinweisen. Dieser Zusammenhang geht aus Tab. 3 hervor, wo für einzelne Strukturfragmente die Verschiebungsdaten der individuellen Verbindungen zusammengefasst wurden. Die chemische Verschiebung einer T-Einheit hängt deutlich von der Art der Substituenten an diesem Zentrum ab. Der Wechsel von M- über  $\text{D}^{\text{OH}}$ - zu T-Gruppen als Substituenten hat für die beobachtete T-Einheit eine systematische Verschiebung von bis zu 4 ppm zu hohem Feld zur Folge. Ein gleicher Effekt wird für die  $\text{D}^{\text{OH}}$ -Gruppe beobachtet, für die M-Einheit ist die Verschiebung nach tiefem Feld gerichtet.

Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit früher erhaltenen Ergebnissen [7] und theoretischen Betrachtungen [8], wonach auch D- und Q-Gruppen ( $\text{Si}(\text{O}_{0.5})_4$ )

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN  $\delta(^{29}\text{Si})$  (ppm) VON  $\text{M}_x\text{T}_y\text{D}_z^{\text{OH}}$ -SILOXANEN

Struktur	M	$\text{D}^{\text{OH}}$	T
11 $\text{M}-\text{D}^{\text{OH}}-\text{M}$	7.58	-56.08	
12 $\begin{array}{c} \text{MT} \\   \\ \text{M} \end{array} - \text{D}^{\text{OH}} - \text{M}$	7.68; 7.40	-57.13	-65.60
13 $\begin{array}{c} \text{MT} \\   \\ \text{M} \end{array} - \text{D}^{\text{OH}} - \begin{array}{c} \text{TM} \\   \\ \text{M} \end{array}$	7.65; 7.58	-57.83	-65.33
14 $\begin{array}{c} \text{MT}^{\text{A}} \\   \\ \text{M} \end{array} - \begin{array}{c} \text{T}^{\text{B}} \\   \\ \text{M} \end{array} - \text{D}^{\text{OH}} - \text{M}$	8.0...7.7	-56.31; -56.41	A: -65.60 -65.72 B: -66.97 -67.09
15 $\begin{array}{c} \text{MT}^{\text{A}} \\   \\ \text{M} \end{array} - \begin{array}{c} \text{T}^{\text{B}} \\   \\ \text{D}^{\text{OH}} \\   \\ \text{M} \end{array} - \begin{array}{c} \text{TM} \\   \\ \text{M} \end{array}$	8.01; 7.85 8.23	-55.93	A: -65.22 -65.45 B: -68.14
16 $\left( \begin{array}{c} \text{MT} \\   \\ \text{M} \end{array} - \begin{array}{c} \text{T} \\   \\ \text{M} \end{array} \right)_2 \text{D}^{\text{OH}}$	8.2...7.8	-56.96 -57.00 -57.07	A: -65.33; -65.36 -65.56; -65.58 B: -66.60; -66.66 -66.76; -66.81
17 $\begin{array}{c} \text{MT} \\   \\ \text{M} \end{array} \begin{array}{c} \text{MT} \\   \\ \text{M} \end{array} \rangle \text{T} - \text{D}^{\text{OH}} - \begin{array}{c} \text{TM} \\   \\ \text{M} \end{array}$	8.54; 8.28 8.00; 7.81 7.51; 7.43	-56.93	-64.98; -65.39 -65.42; -67.88

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN  $\delta(^{29}\text{Si})$  (ppm)

$\text{M}-\text{M}$	6.2	$\begin{array}{c} \text{M}-\text{T}-\text{T} \\   \\ \text{M} \end{array}$	-65.3... -66.2
$\text{M}-\text{D}^{\text{OH}}$	7.4...7.6	$\begin{array}{c} \text{M}-\text{T}-\text{D}^{\text{OH}} \\   \\ \text{T} \end{array}$	-66.7
$\text{M}-\text{T}$	7.3...8.2	$\begin{array}{c} \text{M}-\text{T}-\text{T} \\   \\ \text{T} \end{array}$	-67.4
$\text{M}-\text{D}^{\text{OH}}-\text{M}$	-56.1	$\begin{array}{c} \text{OH D}-\text{T}-\text{T} \\   \\ \text{T} \end{array}$	-67.9... -68.1
$\text{M}-\text{D}^{\text{OH}}-\text{T}$	-55.9... -57.1	$\begin{array}{c} \text{T}-\text{T}-\text{T} \\   \\ \text{T} \end{array}$	-68.6... -68.9
$\text{T}-\text{D}^{\text{OH}}-\text{T}$	-57.1... -57.8	$\begin{array}{c} \text{M} \\   \\ \text{T} \\ / \quad \backslash \\ \text{MT} \quad \text{TM} \end{array}$	8.5...8.9 -57.0... -57.7
$\begin{array}{c} \text{M}-\text{T}-\text{M} \\   \\ \text{M} \end{array}$	-64.4		
$\begin{array}{c} \text{M}-\text{T}-\text{D}^{\text{OH}} \\   \\ \text{M} \end{array}$	-65.0... -65.6	$\begin{array}{c} \text{MT}-\text{TM} \\   \quad   \\ \text{MT}-\text{TM} \end{array}$	7.9...8.4 -65.4... -67.1

zu hohem Feld verschoben werden, wenn die Si-Funktionalität des Substituenten erhöht wird.

Innerhalb der in Tab. 3 angegebenen Verschiebungsbereiche werden zusätzliche Unterschiede in den Signallagen für die individuellen Verbindungen beobachtet. Dies weist auf einen Einfluss weiter entfernt stehender Substituenten hin, dieser Zusammenhang kann aus den bisher vorliegenden Daten noch nicht schlüssig systematisiert werden.

Neben den elektronischen Substituenteneffekten treten eine Reihe sterisch bedingter Verschiebungs- bzw. Aufspaltungseffekte auf, die sowohl für die analytische Charakterisierung der untersuchten Verbindungen von Bedeutung sind, als auch eine vertiefte Einsicht in die methodischen Aspekte der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie gestatten. Im folgenden sollen diese sterische Effekte im einzelnen besprochen werden.

### 1. Einfluss der Ringgrösse

Bei Vorliegen kleiner Siloxanringe (< 5 Si-O-Einheiten) werden Verschiebungen der Resonanzsignale zu tiefem Feld, verglichen mit dem Resonanzsignal grosser Ringe bzw. den Mittelgruppen langer Ketten beobachtet. Für den Ring mit drei Si-O-Einheiten ("Dreiring") erfolgt die Resonanz bei ca. -57 ppm, das entspricht einer Tieffeldverschiebung von etwa 9 ppm. Für den "Vierring" ist die Verschiebungsdifferenz kleiner und beträgt ca. 1-2 ppm. Entsprechende, und auch in ihrer Grösse vergleichbare Verschiebungseffekte wurden auch in den Systemen der D- und Q-verknüpften Siloxane gefunden [3,7].

### 2. Chemische Nichtäquivalenz

Sowohl T- als auch  $\text{D}^{\text{OH}}$ -Gruppen können Anlass zur Bildung asymmetrischer Zentren in Molekül geben. Damit werden weitere Fragmente des Moleküls chemisch nichtäquivalent, so dass im Spektrum für solche Gruppen Signalaufspaltungen auftreten. In Fig. 1 ist für die Verbindung 13 gezeigt, dass die beiden M-Gruppen sich in ihrer Stellung bezüglich der Substituenten an der zentralen  $\text{D}^{\text{OH}}$ -Gruppe unterscheiden. Die Verschiebungsdifferenz ist mit 0,07 ppm relativ klein, aber im Spektrum bei genügend guter Auflösung deutlich nachweisbar.

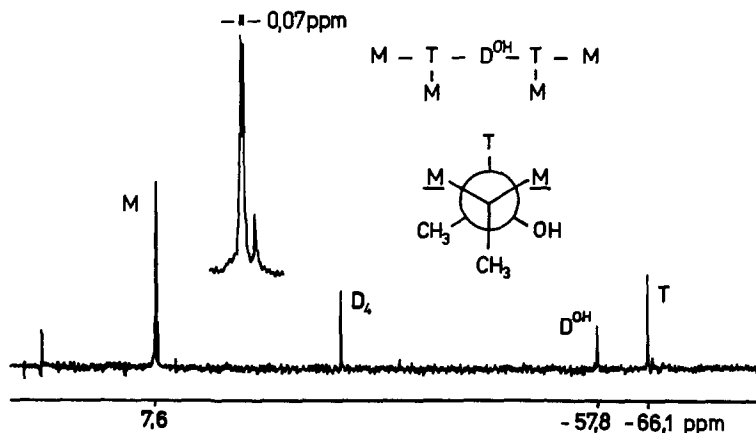


Fig. 1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von 13, Nichtäquivalenz der M-Gruppen.

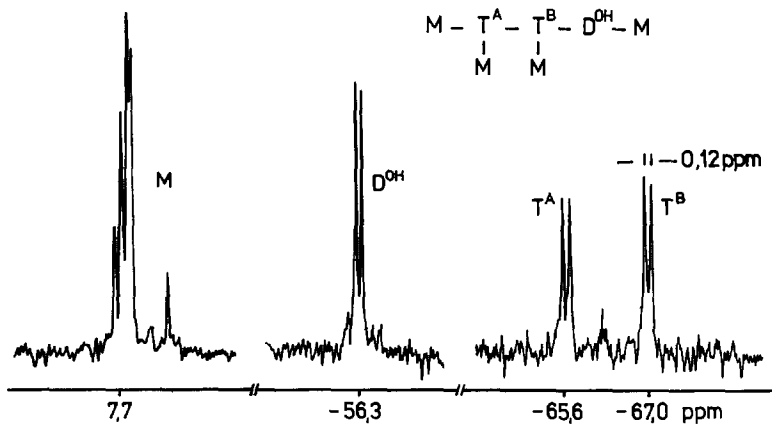


Fig. 2.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von 14.

### 3. Diastereoisomerie

Liegen mehrere Asymmetriezentren im Molekül vor, wie das bei den grösseren oligomeren Strukturen auftritt, so werden diastereoisomere Verbindungen gebildet, die zu weiteren Signalaufspaltungen im Spektren Anlass geben. Das aufgrund zweier Asymmetriezentren auftretende Spektrenmuster veranschaulicht die Fig. 2 am Beispiel der Verbindungen 14. Die Verdoppelung des  $\text{D}^{\text{OH}}$  und der T-Signale ist der Bildung eines Diastereoisomerenpaares zuzuschreiben, die Aufspaltung beträgt etwa 0.1 ppm. Im M-Signal überlagern sich Effekte chemisch unterschiedlicher Gruppen mit Nichtäquivalenz und Diastereoisomerie, so dass das Signal nicht mehr vollständig aufgelöst wird.

Ein interessantes Spektrenbild wird für 16 gefunden. Hier liegen zwei asymmetrische (T) und ein pseudoasymmetrisches ( $\text{D}^{\text{OH}}$ ) Zentrum in einem Molekül vor. Die daraus im achiralen Medium resultierende Aufspaltung demonstriert die Fig. 3. Die Substituentenverhältnisse führen zur Bildung von vier diastereoisomeren Formen,

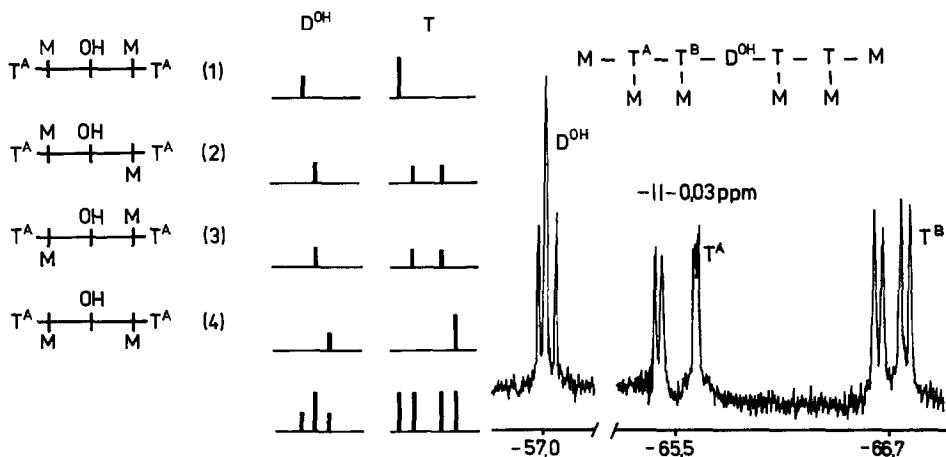


Fig. 3. Schematische Darstellung der Konfiguration der Diastereoisomeren von 16 und Ausschnitte aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum.

wobei (2) und (3) ein Enantiomerenpaar darstellen. Als Ergebnis dieser Molekülasymmetrie sind für  $D^{OH}$  drei (1/2/1), und für  $T^A$  und  $T^B$  je vier Signale zu erwarten. Das experimentelle Spektrum weist das erwartete Signalbild auf und beweist, dass die einzelnen stereoisomeren Formen bei der Synthese in statistischer Häufigkeit gebildet werden. Die Verschiebungseffekte liegen mit ca. 0.03 ppm an der Grenze der Auflösbarkeit. Die Signale sind nicht ohne weiteres den einzelnen Stereoisomeren zuzuordnen.

#### 4. Konfigurationsisomerie cyclischer MT-Siloxane

Aus T-Gruppen gebildete cyclische Siloxane sind in ihrem Aufbau vergleichbar mit Cyclosiloxanen, die D-Verknüpfungen enthalten. Für letztere konnte das Vorliegen isomerer Strukturen mit der  $^1H$ - und  $^{29}Si$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden [9–12]. Bei Anwendung analoger Vorstellung auf  $(MT)_4$  ist entsprechend der relativen Häufigkeit der Isomeren ein Gesamtspektrum zu erwarten, wie es in Fig. 4 dargestellt ist. Der Vergleich mit dem experimentellen Spektrum zeigt deutlich die Übereinstimmung sowohl im Bereich der M- als auch der T-Signale. Die  $\delta$ -Werte für die T-Signale umfassen einen Bereich von etwa 2 ppm. Bei den M-Signalen umfasst der Gesamtbereich 0.5 ppm. Die Linienzuordnung wird nahegelegt durch die Zuordnung im  $^1H$ -NMR-Spektrum der analogen Cyclotetrasiloxane [11]. Wie für die  $D_n^x$ -Siloxane nachgewiesen [12], besteht auch bei  $(MT)_4$  keine strenge Additivität der Verschiebungseffekte. Die dargestellten Intensitätsverhältnisse entsprechen der Häufigkeit der stereoisomeren Formen bei statistischer Bildung bzw. der Anzahl unterschiedlicher Si-Atome. Das Spektrum des Cyclotrisiloxans 7 kann in ganz analoger Weise interpretiert werden. Bei statistischer Bildung von *cis/cis*- bzw. *cis/trans*-verknüpften Ringen muss im M- und im T-Bereich je ein Dreilinienspektrum in 1/2/1-Verteilung auftreten. Im M-Bereich wird dies auch gefunden, im T-Teil fallen bei  $-57.7$  ppm zwei Signale zusammen.

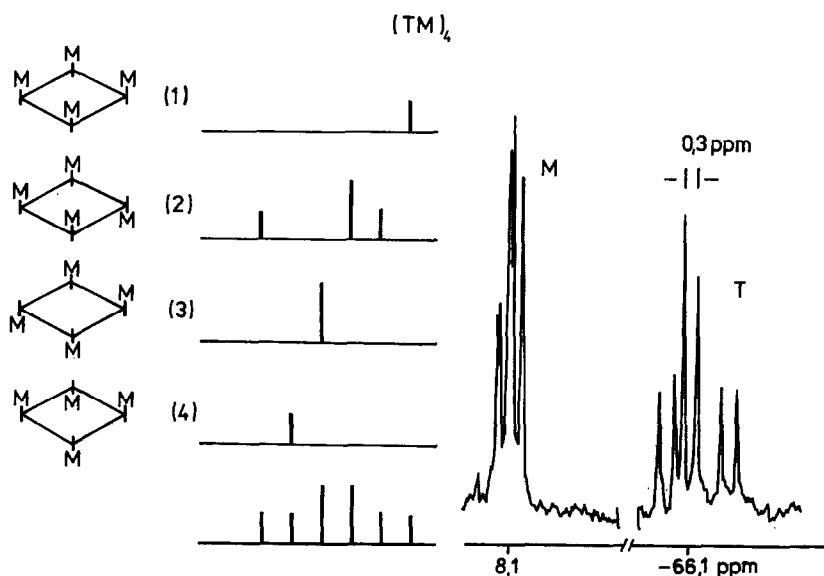


Fig. 4. Schematische Darstellung der Konfigurationsisomeren von 8 und Vergleich von Erwartungs- und experimentellem  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum.

## Diskussion

Die Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen in Tab. 1 und 2 zeigt in überzeugender Weise die hohe Strukturauflösung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie, die sie zu einem wertvollen Hilfsmittel zur Strukturuntersuchung kondensierter Siloxane macht. In allen wesentlichen Merkmalen sind die Verschiebungseffekte qualitativ und zum Teil auch quantitativ vergleichbar mit den entsprechenden Ergebnissen bei Untersuchungen linearer substituierter Siloxane und entsprechender Silikate.

Von besonderer Bedeutung bei den durch Verknüpfung von T-Baueinheiten erhaltenen Siloxansystemen ist das Auftreten stereoisomerer Formen und die grosse Empfindlichkeit, mit der die sterischen Effekte im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nachweisbar sind. Da alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Siloxane durch Hydrolyse/Kondensation, also auf nicht stereospezifischem Wege hergestellt worden sind [5], können die Stereoisomeren nur im Gemisch entsprechend ihrer statistischen Häufigkeit auftreten. Damit ist, wie gezeigt wurde, die Linienvielfalt zu interpretieren, eine Zuordnung der Signale zu bestimmten räumlichen Anordnungen ist derzeit jedoch noch nicht möglich.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von typischen Methyl-Silikonharzen sind sowohl für den gelösten als auch für den festen Zustand bekannt [13]. Figur 5 zeigt ein solches Spektrum an dem Beispiel eines handelsüblichen Produktes. Die Mehrzahl der von uns untersuchten Silikonharze unterschiedlicher Provinienz ergeben Spektren, die im wesentlichen mit dem abgebildeten übereinstimmen. Wichtigste Charakteristika sind ein intensives breites Signal von  $-60$  ppm bis  $-70$  ppm mit einem ausgeprägten Maximum bei  $-65$  ppm und im Bereich von  $-50$  bis  $-60$  ppm innerhalb eines breiten Signalberges einzelne scharfe Linien. Die Einzelsignale sind  $\text{D}^{\text{OR}}$ - bzw.  $\text{D}^{\text{OH}}$ -Gruppen ( $-59$  ppm) sowie T-Einheiten in Dreiring- ( $-55$  ppm) und in Doppeldreiringstrukturen ( $-53$  ppm) zuzuordnen, der breite Signalberg entsteht durch die Überlagerung von Signalen einzelner dieser Strukturfragmente in stereochemisch unterschiedlicher Umgebung.

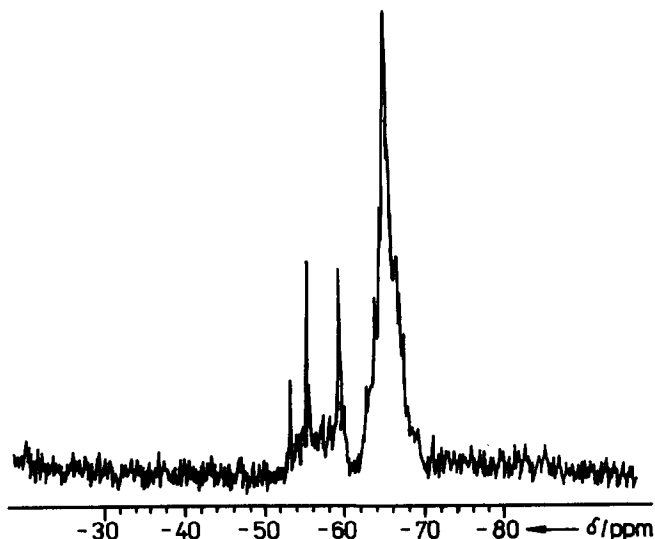


Fig. 5.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum eines technischen Silikonharzes.



Mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kann der Gehalt an  $\text{SiCH}_3$ , SiOR und SiOH-Anteilen quantitativ bestimmt werden, so dass eine weitgehende Strukturgruppenanalyse von Silikonharzen ermöglicht wird.

Für ein typisches Silikonharz wurde eine Zusammensetzung gemäss folgender Übersicht ermittelt:

$^{29}\text{Si-NMR}$ : 77%  $T_{\text{poly}}$ , 23%  $D^{\text{OR}} + D^{\text{OH}} + T_{\text{cy-3}}$

$^1\text{H-NMR}$ : 90.4% T, 7.0%  $D^{\text{OEt}}$ , 2.6  $D^{\text{OH}}$

Strukturgruppen: 77%  $T_{\text{poly}}$ , 13.4%  $T_{\text{cy-3}}$ , 2.6%  $D^{\text{OH}}$ , 7.0%  $D^{\text{OEt}}$

Bemerkenswert ist die Lage des Hauptsignals bei etwa  $-65$  ppm. Verglichen mit dem Wert aus Tab. 3 für "unendliche" T-Verknüpfung ( $-68.8$  ppm) wird im Harz für  $T_{\text{poly}}$  eine signifikante Tieffeldverschiebung um ca. 3 ppm beobachtet. Aus den Untersuchungen an den Modellverbindungen sind im wesentlichen zwei Effekte zu betrachten, die zu Signalverschiebungen beitragen können:

- Der  $\delta$ -Wert einer T-Gruppe ist in einem T-T-Fragment gegenüber dem T-M-Fragment um ca. 1.5 ppm zu hohem Feld verschoben.
- Eine Signalverschiebung zu tiefem Feld wird hervorgerufen durch eine Verknüpfung zu Ringstrukturen, d.h. T-Einheiten sind in Cyclotetrastrukturen um ca. 1.5 ppm, in Cyclotristrukturen um ca. 9 ppm zu tiefem Feld verschoben.

Die beobachtete Tieffeldverschiebung von  $-69$  ppm auf  $-65$  ppm für das Hauptsignal des Harzes sollte nach (b) durch eine Ringverknüpfung zu einem Tetrasiloxan zu erklären sein. Tatsächlich liegen die Signale für  $(\text{TM})_4$  in dem erwarteten Bereich. Die Substitution von M-Gruppen durch T in **8**, wodurch eine polymere Raumstruktur entstände, muss nach (a) zu einer Hochfeldverschiebung führen und ist nur durch eine weitere Cyclisierung in einem Vierring zu kompensieren. Die dargestellte Ableitung zeigt, dass nur die Annahme einer doppelten Vierringverknüpfung in der Lage ist, den  $\delta$ -Wert von  $-65$  ppm im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von Silikonharzen zu erklären.

Polycyclische Strukturen sind als Bauprinzip von Silikaten seit langem bekannt und wurden auch für die Harze in Betracht gezogen [14]. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass im wesentlichen nicht einfache Vierring-Leiterstrukturen vorliegen, sondern käfigartige Untereinheiten, die die besonderen thermischen und mechanischen Eigenschaften der Produkte erklären. Strukturen dieser Art können aber aufgrund des amorphen Zustandes mit den Methoden der Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden.

Eine Schlüsselfunktion nehmen in dieser Betrachtung die Verbindungen **9** und **10** ein, die synthetisiert wurden mit dem Ziel, polycyclische T-Verknüpfungen als ein Grundelement des Harzaufbaus zu realisieren. Im Spektrum von **9** wird ein breites Signal im Bereich von  $-64.8$  bis  $-65.6$  ppm gefunden, was als gute Bestätigung der abgeleiteten Vorstellung gewertet werden kann. Die Anellierung fünfgliedriger Siloxanringe in **10** ergibt bereits deutlich zu hohe  $\delta$ -Werte, woraus das Vorliegen vorwiegend tetracyclischer Grundgerüste im Silikonharz definitiv hervorgeht.

Die Breite des Signals von etwa 2 ppm ergibt sich hier wie auch in den Harzspektren als Folge der vielfältigen, sterisch unterschiedlichen Konfiguration der Ringverknüpfungen.

## Experimentelles

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der reinen Substanzen wurden in der üblichen Art in FT-Technik gemessen. Das verwendete Gerät PS 100/PFT 100 (JEOL, Japan) arbeitet bei 19.87 MHz für  $^{29}\text{Si}$ , 100 MHz für  $^1\text{H}$  (Invers-gated-Entkopplung) und 94.1 MHz für  $^{19}\text{F}$  (Lock auf  $\text{CF}_3\text{COOH}$ -Kapillare). Im Falle der Silikonharze wurden Lösungen in  $\text{CCl}_4$  untersucht, denen zur Verkürzung von  $\text{T}_1\text{Cr}(\text{acac})_3$  zugesetzt wurde.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Signalaufspaltungen wurden einige der Substanzen mit einem WP-200 NMR-Spektrometer (Bruker) untersucht. Die chemischen Verschiebungen wurden auf internes Octamethylcyclotetrasiloxan  $\delta$  - 19.72 ppm bezogen auf Tetramethylsilan  $\delta$  0 ppm umgerechnet.

## Danksagung

Für die Aufnahme von Spektren am Bruker-Spektrometer der Martin-Luther-Universität, Halle, danken wir Herrn Doz. Dr. A. Zschunke.

## Literatur

- 1 R.K. Harris und M.L. Robins, *Polymer*, 19 (1978) 1123.
- 2 G. Engelhardt und H. Jancke, *Polymer Bulletin*, 5 (1981) 577.
- 3 D. Hoebbel, G. Garzó, G. Engelhardt, H. Jancke, P. Franke und W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 424 (1976) 115.
- 4 R.K. Harris und R.H. Newman, *Org. magn. Reson.*, 9 (1977) 426.
- 5 H. Grosse-Ruyken, in Vorbereitung.
- 6 G. Engelhardt, W. Altenburg und H. Jancke, in Vorbereitung.
- 7 G. Engelhardt, M. Mägi und E. Lippmaa, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 115.
- 8 G. Engelhardt, R. Radeaglia, H. Jancke, E. Lippmaa und M. Mägi, *Org. magn. Reson.*, 5 (1973) 561.
- 9 D.E. Williams, G.M. Ronk und D.E. Spielvogel, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 69.
- 10 V.A. Pestunovich, M.F. Larin, M.G. Voronkov, G. Engelhardt, H. Jancke, W.P. Mileskevic und Ju.A. Jushelevski, *Zh. Strukt. Khim.*, 18 (1977) 578.
- 11 H. Jancke, Dissertation A, Berlin, 1969; H. Jancke, G. Engelhardt, R. Radeaglia und H. Kriegsmann, *Spectrochim. Acta*, 25A (1968) 85.
- 12 R.K. Harris, B.J. Kimber, M.D. Wood und H. Holt, *J. Organometal. Chem.* 116 (1976) 291.
- 13 G. Engelhardt, H. Jancke, E. Lippmaa und A. Samoson, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) 295.
- 14 G. Rossmly, *Chem. Ztg.*, 98 (1974) 178.