

## <sup>29</sup>Si-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METHYL- UND METHYL-PHENYL-SILOXANEN UND IHRE ANWENDUNG IN DER SILIKONANALYTIK

G. ENGELHARDT

Zentralinstitut für physikalische Chemie der DAW zu Berlin, Bereich physikalische Methoden der analytischen Chemie, 1199 Berlin-Adlershof (DDR)

M. MÄGI und E. LIPPMAN

Institut für Kybernetik der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR, Lenini Puiestee 10, Tallinn (UdSSR)

(Eingegangen den 3. Oktober 1972)

### SUMMARY

The <sup>29</sup>Si NMR chemical shifts of some methyl- and methylphenyl-siloxanes were measured and are discussed with regard to their structure correlations. Depending on the number of oxygen atoms and phenyl groups connected with the silicon atom 9 different units of the siloxane framework show very characteristic and non-overlapping shift ranges. Within these ranges further systematic shift differences exist, which are caused by neighbouring group effects. The application of these results to the analytical investigations of polysiloxanes and several technical products are discussed from a general point of view.

### ZUSAMMENFASSUNG

Von einer grösseren Zahl an Methyl- bzw. Methyl-phenyl-siloxanen werden die <sup>29</sup>Si-NMR-chemischen Verschiebungen bestimmt und hinsichtlich ihrer Strukturkorrelation diskutiert. In Abhängigkeit von der Zahl am Si-Atom gebundener Sauerstoffatome und Phenylgruppen ergeben sich für 9 verschiedene Baugruppen des Siloxangerüsts charakteristische, nicht überlappende Verschiebungsbereiche. Innerhalb dieser Bereiche lassen sich weitere systematische Änderungen der chemischen Verschiebungen durch Nachbargruppeneffekte feststellen. Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die analytische Untersuchung von Polysiloxanen werden allgemein und anhand einiger spezieller technischer Produkte diskutiert.

---

### EINFÜHRUNG

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> über die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von Methylsiloxanen konnten wir zeigen, dass sich für die mono- (M = Me<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>), di- (D = Me<sub>2</sub>Si(O<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>), tri- (T = MeSi(O<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>) und tetra- (Q = Si(O<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub>) sauerstofffunktionellen Siliciumatome scharf voneinander abgegrenzte Bereiche der <sup>29</sup>Si-NMR-

chemischen Verschiebungen ergeben, die eine eindeutige Unterscheidung dieser Baugruppen in Siloxanmolekülen verschiedenster Struktur gestatten. Die vorliegende Arbeit soll anhand einer detaillierteren Betrachtung der früheren und neuer Messergebnisse zeigen, dass innerhalb der einzelnen Verschiebungsbereiche weitere Aussagen über die Struktur des Methylsiloxangrundgerüsts möglich sind und über analoge Untersuchungen an gemischtsubstituierten Methyl-phenyl-siloxanen berichten.

#### EXPERIMENTELLES

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Universal-NMR-Spektrometer<sup>2</sup> bei 11.9 MHz Grundfrequenz unter Anwendung des time-sharing-Verfahrens i.a. an den reinen Flüssigkeiten bzw. konzentrierten Lösungen in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Falls erforderlich, wurde zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses die Methode der Spektrenakkumulation über einen Vielkanalanalysator LP 4050 der Finska Kabelfabriken AB eingesetzt. Auf eine Entkopplung durch  $^{29}\text{Si}$ - $\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanz wurde wegen der Verschlechterung des Signal/Rauschverhältnisses durch den am  $^{29}\text{Si}$ -Kern negativen Kern-Overhauser-Effekt verzichtet, die beobachteten Linienbreiten lagen deshalb bei 15–25 Hz. Der Durchmesser der nicht-rotierenden Probenröhrchen betrug 15 mm. Als Standard wurde Tetramethylsilan verwendet, dessen Signallage jeweils vor und nach der Messung des Siloxanes an einer gesonderten Probe vermessen wurde. Der Messfehler beträgt  $\pm 0.3$  ppm. Alle Verschiebungen sind in ppm nach der  $\delta$ -Skale angegeben und auf  $\delta(\text{TMS})=0$  bezogen, positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherer Frequenz (tieferem Feld).

#### MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

##### (1) Methylsiloxane

###### (a) Die $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen und ihre Interpretation

In Tabelle 1 sind die  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen der M-, D-, T- und Q-Einheiten der untersuchten Methylsiloxanverbindungen angegeben. Wie bereits früher<sup>1</sup> festgestellt, lassen sich deutlich voneinander getrennte Bereiche unterscheiden:  $\delta(\text{M})$ : +9.3 bis +6.1;  $\delta(\text{D})$ : -20.0 bis -23.0\*;  $\delta(\text{T})$ : -65.0 bis -66.2;  $\delta(\text{Q})$ : -105.2 bis -106.5 ppm. Bei Vorliegen von weiteren Messwerten ist zu erwarten, dass diese Bereiche geringfügig nach oben oder unten erweitert werden müssen, eine gegenseitige Überlappung ist für rein methylsubstituierte Siloxane jedoch bereits aufgrund der vorliegenden Ergebnisse auszuschliessen.

Ein detailliertere Betrachtung der individuellen Verschiebungswerte innerhalb der einzelnen Gruppen führt zu der Feststellung, dass eine geringe, jedoch charakteristische Abhängigkeit für  $\delta$  von der Funktionalität der dem betrachteten Si-Atom benachbarten Strukturgruppe auftritt. Dabei führt für die M-Einheit eine zunehmende Zahl an Sauerstoffatomen in der Nachbargruppe zu einer Verschiebung nach tieferem Feld (positiverer  $\delta$ -Wert!), wie beim Übergang von  $\text{M}_2\text{D}$  zu  $\text{M}_3\text{T}$  und  $\text{M}_4\text{Q}$  ersichtlich ist, der gleiche Effect wird beim Vergleich  $\text{M}_3\text{T}-\text{M}_4\text{T}_2$  und  $\text{M}_4\text{Q}-\text{M}_6\text{Q}_2$  er-

\* Ausnahme: Hexamethylcyclotrisiloxan  $\text{D}_3$  mit  $\delta$  -9.2 ppm, Siehe Ref. 1.

TABELLE 1

<sup>29</sup>Si-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON METHYLSILOXANEN

(in ppm, relativ zu Tetramethylsilan)

	$\delta(M)$	$\delta(D)$	$\delta(T)$	$\delta(Q)$
M <sub>2</sub>	+6.3			
M <sub>2</sub> D	+6.1	-22.1		
M <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	+6.7	-22.3		
M <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	+6.4	-22.9		
M <sub>3</sub> T	+6.7		-65.0	
M <sub>4</sub> T <sub>2</sub>	+7.3		-66.2	
M <sub>4</sub> Q	+8.0			-105.2
M <sub>6</sub> Q <sub>2</sub>	+9.3			-106.5
D <sub>3</sub>		-9.2		
D <sub>4</sub>		-20.0		
D <sub>5</sub>		-22.8		
D <sub>6</sub>		-23.0		

kennbar. Für die D-, T- und Q-Siliciumatome wird dagegen bei Kettenverlängerung bzw. Ringvergrößerung ein entgegengesetzter Effekt, d.h. Verschiebung nach höherem Feld (negativere  $\delta$ -Werte!) beobachtet (vgl.: M<sub>2</sub>D-M<sub>2</sub>D<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>D<sub>6</sub>; D<sub>4</sub>-D<sub>5</sub>-D<sub>6</sub>; M<sub>3</sub>T-M<sub>4</sub>T<sub>2</sub> und M<sub>4</sub>Q-M<sub>6</sub>Q<sub>2</sub>).

In Ref. 1 wurde ein vereinfachtes Modell zur Interpretation der <sup>29</sup>Si-chemischen Verschiebung diskutiert, nach dem eine steigende Besetzung der im  $\sigma$ -Bindungssystem verwendeten Si(3p)-Orbitale als auch der durch dative ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Bindungsanteile besetzten Si(3d)-Orbitale zu einer zunehmenden Abschirmung des <sup>29</sup>Si-Kerns (abnehmenden  $\delta$ -Werten) führt. Auf der Grundlage dieser Betrachtung können die beobachteten Effekte geringfügig geänderten Gesamtladungsdichten der Si- $p\sigma$ -Orbitale zugeschrieben werden, da Änderungen der ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Überlappung für die verschieden gebundenen M-, D-, T- und Q-Einheiten sicher keine merkliche Rolle spielen. Für die Si-Atome der M-Einheiten wäre damit auf eine Verringerung der  $p\sigma$ -Ladungsdichte durch die in der Reihenfolge D-T-Q ansteigende  $\sigma$ -Elektro negativität der benachbarten Siliciumatome zu schliessen. In ähnlicher Weise kann die zunehmende Abschirmung der T- bzw. Q-Si-Atome beim Übergang von M<sub>3</sub>T zu M<sub>4</sub>T<sub>2</sub> bzw. M<sub>4</sub>Q zu M<sub>6</sub>Q<sub>2</sub> als Folge einer geringfügig erhöhten  $p\sigma$ -Elektronendichte interpretiert werden, die durch die Aufteilung des  $\sigma$ -induktiven Effekts des Brückensauerstoffatoms auf zwei gegenüber der M-Gruppe elektroneivere T- bzw. Q-Siliciumatome bedingt ist. Die Ursache für die steigende Abschirmung der D-Si-Atome bei Kettenverlängerung bzw. Ringvergrößerung ist nur schwer zu erklären, u.U. spielen hier Konformationseinflüsse eine Rolle.

*(b) Analytische Anwendung*

Unabhängig von der theoretischen Deutung lassen sich die empirischen Befunde vorteilhaft für analytische Untersuchungen von Methylsilikonprodukten einsetzen. Zunächst lassen sich mittlere Kettenlängen sowie Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrade anhand der Intensitäten der M-, D-, T- und Q-Signale bestimmen. Einschränkungen ergeben sich hierbei u.U. für die Analytik sehr grosser Moleküle,

bei denen aus Gründen der vertikalen Auflösung im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ein von nur wenig terminalen M-Gruppen hervorgerufen schwaches M-Signal neben einem starken D-Signal einer langen Kette aus D-Einheiten nicht mehr beobachtet bzw. mit genügender Genauigkeit integriert werden kann. Für extreme Fälle kann jedoch dieser Schwierigkeit durch Anwendung von z.B. CAT-Verfahren (Signal averaging) in Digitalspeichern grosser Wortlänge (16 bzw. 20 bit) und getrennter Akkumulation der einzelnen Spektrenbereiche entgegnet werden.

Als Beispiele für die analytische Anwendung seien die Ergebnisse an zwei technischen Methylsilikonölen angeführt, deren  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren entsprechend ihrer linearen Struktur nur M- und D-Signale zeigen. Chemische Verschiebungen  $\delta$  und relative Intensitäten  $I$  der Signale, sowie die daraus abgeleitete mittlere Zusammensetzung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Untersuchung eines anderen technischen Produkts, als "Silikongummi BC" bezeichnet, zeigt, dass auch sehr hochviskose Öle bzw. gummiartige Silikonpolymere keine wesentlichen Verbreiterungen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale aufweisen, wie sie z.B. in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren solcher Verbindungen aufgrund direkter Spin-Spin-Wechselwirkungen typisch sind. Offensichtlich wird letztere durch die geringe natürliche Konzentration des  $^{29}\text{Si}$ -Isotops von nur 4.7% bzw. hohe konformative Beweglichkeit des Siloxangerüsts nicht wirksam. Gleiches wurde auch für die in "plastischen Kristallen" vorliegende Verbindung  $\text{M}_4\text{T}_2^{\text{Ph}}$  (siehe Tabelle 3)

TABELLE 2

 $^{29}\text{Si}$ -NMR-DATEN ZWEIER METHYLSILIKONÖLE

Produkt	M		D		Mittlere Zusammensetzung
	$\delta(\text{ppm})$	$I$	$\delta(\text{ppm})$	$I$	
OE 4018	+6.3	8	-22.7	82	$\text{M}_2\text{D}_{20}$
SF 96	+6.5	5	-22.8	84	$\text{M}_2\text{D}_{34}$

TABELLE 3

 $^{29}\text{Si}$ -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON METHYL-PHENYL-SILOXANEN

(in ppm, relativ zu Tetramethylsilan)

	$\delta(\text{M})$	$\delta(\text{M}^{\text{Ph}})$	$\delta(\text{M}^{\text{Ph}_2})$	$\delta(\text{D})$	$\delta(\text{D}^{\text{Ph}})$	$\delta(\text{D}^{\text{Ph}_2})$	$\delta(\text{T})$	$\delta(\text{T}^{\text{Ph}})$
$\text{M}_2^{\text{Ph}}$		-1.8						
$\text{M}_2^{\text{Ph}_2}\text{D}$			-12.5	-19.4				
$\text{M}_2^{\text{Ph}_2}\text{D}^{\text{Ph}}$			-11.1		-32.4			
$\text{M}_2^{\text{Ph}_2}\text{D}^{\text{Ph}_2}$			-10.5			-46.1		
$\text{M}_3^{\text{Ph}_2}\text{T}$			-11.5				-64.7	
$\text{M}_3^{\text{Ph}_2}\text{T}^{\text{Ph}}$			-10.3					-78.0
$\text{M}_2\text{D}^{\text{Ph}}$	+7.2				-34.9			
$\text{M}_3\text{T}^{\text{Ph}}$	+8.1							-77.5
$\text{M}_4\text{T}_2^{\text{Ph}}$	+8.8							-79.2
$\text{D}_3^{\text{Ph}_2}$						-33.8		

beobachtet, die im festen Zustand ebenfalls relativ schmale Signale mit 15 Hz ( $T^{\text{Ph}}$ ) bzw. 20 Hz ( $M$ ) Linienbreite zeigt, die sich auch im Spektrum der in  $\text{CCl}_4$  gelösten Substanz nicht merklich ändert. Im Falle des "Silikongummi BC" wurde nur 1 Signal mit einer Halbwertsbreite von ca. 16 Hz im für D-Einheiten typischen Verschiebungsbereich gefunden ( $\delta -22.0$  ppm), was charakteristisch für das Vorliegen langer D-Ketten ist. Das Signal für die terminalen M-Gruppen konnte aufgrund deren geringer Konzentration nicht beobachtet werden.

Durch Auswertung der oben diskutierten Verschiebungsänderungen innerhalb der einzelnen Strukturgruppen aufgrund von Nachbarschaftseinflüssen können oft weitere Aussagen gewonnen werden. So wurde ein Siloxangemisch analysiert, das im wesentlichen aus cyclischen Verbindungen bestand. Es wurden 2 Signale im D-Bereich bei  $\delta -19.7$  ppm und  $\delta -22.1$  ppm im Intensitätsverhältnis 13/9 registriert, von denen ersteres dem Octamethyl-cyclotetrasiloxan ( $D_4$ , siehe Tabelle 1), letzteres höheren Ringen zugeordnet werden kann. Aus den relativen Intensitäten lässt sich ein Konzentrationsverhältnis  $D_4/D_6$  (mittleres Molekül!) von etwa 2/1 ableiten.

## (2) Methyl-phenyl-siloxane

### (a) Die $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen und ihre Interpretation

Ersetzt man in den methylsubstituierten Siloxanen schrittweise Methylgruppen durch Phenylreste, so werden charakteristische Änderungen in den  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen der M-, D- und T-Einheiten beobachtet. In Tabelle 3 sind diese Werte für eine Reihe von definierten Methyl-phenyl-siloxanen verschiedenster Struktur zusammengestellt. Wiederum ergeben sich für die einzelnen phenylsubstituierten Strukturgruppen ( $M^{\text{Ph}} = (\text{Ph})(\text{Me}_2)\text{SiO}_{0.5}$ ;  $M^{\text{Ph}_2} = (\text{Ph}_2)(\text{Me})\text{SiO}_{0.5}$ ;  $D^{\text{Ph}} = (\text{Ph})(\text{Me})\text{Si}(\text{O}_{0.5})_2$ ;  $D^{\text{Ph}_2} = \text{Ph}_2\text{Si}(\text{O}_{0.5})_2$ ;  $T^{\text{Ph}} = \text{PhSi}(\text{O}_{0.5})_3$ ) deutlich voneinander getrennte Bereiche der  $\delta$ -Werte:  $\delta(M^{\text{Ph}}) -1.8$ ;  $\delta(M^{\text{Ph}_2}) -10.3$  bis  $-12.5$ ;  $\delta(D^{\text{Ph}}) -32.4$  bis  $-34.9$ ;  $\delta(D^{\text{Ph}_2}) -46.1^*$ ;  $\delta(T^{\text{Ph}}) -77.5$  bis  $-79.2$  ppm.

Bei einem Vergleich mit den Verschiebungen der methylsubstituierten M-, D- und T-Siliciumatome stellt man fest, dass die Einführung einer Phenylgruppe jeweils eine Änderung des  $\delta$ -Wertes um ca. 10–12 ppm nach höherem Feld bewirkt. Eine Interpretation dieses Befundes kann im Rahmen der in Ref. 1 diskutierten Grundlagen der  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebung nur durch eine steigende Besetzung der Si-3d-Orbitale aufgrund von ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Phenylring und dem substituierten Si-Atom gegeben werden<sup>3</sup>. Im  $\sigma$ -Bindungsgerüst sollte die erhöhte Elektronegativität des  $sp^2$ -hybridisierten Aryl-Kohlenstoffatoms am Silicium zu einer paramagnetischen Verschiebung führen, die jedoch durch den  $\pi$ -Effekt deutlich überkompensiert wird. Die im Vergleich zur SiO-Bindung in der SiPh-Bindung schwächer ausgeprägten  $\pi$ -Bindungsanteile finden ihren Ausdruck in der Tatsache, dass der Ersatz einer  $\text{CH}_3$ - durch eine Phenylgruppe nur etwa 10–12 ppm high-field-shift ergibt, gegenüber ca. 30–40 ppm bei der Substitution von  $\text{CH}_3$  durch Sauerstoff (vgl. Tabelle 1).

Der in den Methyl-phenyl-siloxanen gemessene Verschiebungsbeitrag pro Phenylgruppe von  $\Delta\text{Ph} = 10\text{--}12$  ppm liegt dabei deutlich höher, als der in sauerstoff-

\* Das Signal der  $D^{\text{Ph}_2}$ -Gruppen im  $D_3^{\text{Ph}_2}$  ist im Vergleich zum linearen  $M_2^{\text{Ph}_2}$   $D^{\text{Ph}_2}$  um etwa 12 ppm nach tieferem Feld verschoben, ein analoger durch die spezifische Struktur des trimeren Ringes bedingter Effekt wurde für  $D_3$  beobachtet<sup>1</sup>.

TABELLE 4

<sup>29</sup>Si-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON METHYL-PHENYL-SILANEN<sup>a</sup>

	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\Delta\text{Ph}$
Me <sub>4</sub> Si	0	
Me <sub>3</sub> SiPh	- 5.1	-5.1
Me <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	- 9.4	-4.3
MeSiPh <sub>3</sub>	-11.9	-2.5

<sup>a</sup> SiPh<sub>4</sub> konnte wegen zu geringer Löslichkeit bisher nicht vermessen werden.

freien Methyl-phenyl-silanen beobachtete von  $\Delta\text{Ph}=2.5\text{--}5$  ppm: (siehe Tabelle 4).

Dieser unterschiedliche Substituenteneffekt der Phenylgruppen kann durch die Annahme erklärt werden, dass in den Siloxanen durch den elektronegativen Sauerstoffs substituenten die ursprünglich diffusen 3d-Orbitale des Si-Atoms eine Konzentrierung erfahren<sup>4</sup>, die zu einer verbesserten (p-d) $\pi$ -Überlappung mit der Phenylgruppe führt als in den Methyl-phenyl-silanen.

Analog zu den Methylsiloxanen werden auch bei den phenyl-substituierten Verbindungen innerhalb der für die einzelnen Baugruppen typischen Verschiebungsbereiche geringe, aber systematische Änderungen in Abhängigkeit von der Art der Nachbargruppen gefunden. Neben dem bereits diskutierten Einfluss der Sauerstoff-funktionalität der Nachbareinheiten spielt hier jedoch zusätzlich die Zahl der am benachbarten Si-Atom substituierten Phenylgruppen eine Rolle. Mit guter Konstanz wird für M- und D-Si-Atome durch jede Phenylgruppe in der Nachbareinheit eine low-field-shift um  $1.3 \pm 0.2$  ppm erzeugt, unabhängig davon, ob das betrachtete Si-Atom selbst phenylsubstituiert ist oder nicht (siehe z.B. für M: M<sub>2</sub>D-M<sub>2</sub>D<sup>Ph</sup>; M<sub>3</sub>T-M<sub>3</sub>T<sup>Ph</sup>; M<sub>4</sub>T<sub>2</sub>-M<sub>4</sub>T<sub>2</sub><sup>Ph</sup>; für M<sup>Ph<sub>2</sub></sup>: M<sup>Ph<sub>2</sub></sup>D-M<sup>Ph<sub>2</sub></sup>D<sup>Ph</sup>; M<sup>Ph<sub>2</sub></sup>T-M<sup>Ph<sub>2</sub></sup>T<sup>Ph</sup>; für D: M<sub>2</sub>D-M<sup>Ph<sub>2</sub></sup>D; für D<sup>Ph</sup>: M<sub>2</sub>D<sup>Ph</sup>-M<sup>Ph<sub>2</sub></sup>D<sup>Ph</sup>). Als Ursache für diesen Effekt kann eine geringfügige Abnahme der  $\sigma$ -Elektronendichte am betrachteten Si-Atom über eine induktive Polarisierung der  $\sigma$ -Elektronen durch den im Vergleich zur Methylgruppe elektronegativeren Phenylrest am Nachbar-Si-Atom angenommen werden.  $\pi$ -Delokalisierungseffekte der Phenyl-p $\pi$ -Elektronen bis in das 3 Bindungen entfernte Si-Atom können bei der ohnehin nur geringen (p-d) $\pi$ -Wechselwirkung in der SiPh-Bindung weitgehend ausgeschlossen werden.

*(b) Analytische Anwendung*

In Fig. 1 sind die Bereiche der <sup>29</sup>Si-chemischen Verschiebungen der methyl- und phenyl-substituierten Baueinheiten der untersuchten Siloxane übersichtsmässig dargestellt, wobei auch die Ergebnisse an den Methylsiloxanen mit einbezogen wurden. Da in keinem Falle eine gegenseitige Überlappung einzelner Bereiche festgestellt wird, lassen sich die M-, D-, T-, Q-, M<sup>Ph</sup>-, M<sup>Ph<sub>2</sub></sup>-, D<sup>Ph</sup>-, D<sup>Ph<sub>2</sub></sup>- und T<sup>Ph</sup>-Baugruppen mit Hilfe der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie eindeutig nebeneinander nachweisen und anhand ihrer relativen Signal-Intensitäten quantitativ bestimmen. So können z.B. ohne Schwierigkeiten in polymeren Methyl-phenyl-siloxanen Aussagen über die Verteilung der Phenylsubstituenten auf die M-, D- bzw. T-Si-Atome eines gemittelten Moleküls erhalten werden.

Darüber hinaus lassen die oben diskutierten Regelmässigkeiten innerhalb der

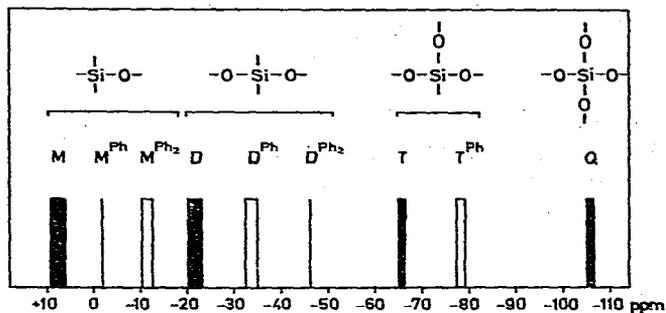


Fig. 1. <sup>29</sup>Si-Chemische Verschiebungen von Methyl- und Methyl-Phenyl-Siloxanen (δ(TMS)=0).

TABELLE 5

<sup>29</sup>Si-NMR-DATEN ZWEIER METHYL-PHENYL-SILIKONÖLE

Produkt	M		D		D <sup>Ph</sup>		Mittlere Zusammensetzung
	δ(ppm)	I	δ(ppm)	I	δ(ppm)	I	
OE 4011			-21.1	14	-31.8/ -34.3	29	D/D <sup>Ph</sup> = 1/2.1
DC 703	+6.4	4	-21.2	12	-31.7/ -34.1	27	M/D/D <sup>Ph</sup> = 1/3/7 M <sub>2</sub> D <sub>6</sub> D <sub>14</sub> <sup>Ph</sup>

einzelnen Verschiebungsbereiche weitere Aussagen über die Art der Nachbargruppen zu, so z.B. über die Frage, ob in einer linearen Kette aus D- und D<sup>Ph</sup>-Einheiten eine statistische Verteilung vorliegt, oder ob grössere Kettensegmente aus nur D- oder D<sup>Ph</sup>-Einheiten auftreten.

Als Beispiel sei kurz auf die Untersuchungen an zwei technischen Methylphenylsilikonölen eingegangen, deren Ergebnisse in Tabelle 5 wiedergegeben sind.

Beide Produkte zeigten keine T- oder Q-Signale, besitzen demnach eine lineare Struktur, die aus D- und D<sup>Ph</sup>-Gruppen sowie terminalen M-Einheiten gebildet wird. Beim OE 4011 konnten keine M-Signale aufgefunden werden, offensichtlich liegen hier längere Ketten und damit nur eine geringe Zahl an M-Gruppen vor. Neben den etwas verschiedenen Kettenlängen unterscheiden sich die Silikonöle leicht im Konzentrationsverhältnis der D- und D<sup>Ph</sup>-Gruppen, im DC 703 liegt ein etwas höherer Phenylgehalt vor. Für ein mittleres D/D<sup>Ph</sup>-Verhältnis von 1/2 sind vorwiegend Ketten der Art



zu erwarten, bei weiter erhöhtem D<sup>Ph</sup>-Gehalt treten dann zusätzlich einige Triaden von D<sup>Ph</sup>-Einheiten in der Kette auf. Die dadurch bedingten Unterschiede in der Umgebung der D<sup>Ph</sup>-Gruppen führen bei beiden Proben zu einer deutlichen Aufspaltung des D<sup>Ph</sup>-Signals in eine stärkere Komponente A bei ca. -34.2 ppm und eine schwächere B bei ca. -31.8 ppm, die den zwei D<sup>Ph</sup>-Gruppen mit unterschiedlicher Nachbarschaft zugeordnet werden können: Signal A für D<sup>Ph</sup> mit einer D- und einer D<sup>Ph</sup>-Nachbargruppe:



bzw. Signal B für  $D^{Ph}$  mit zwei  $D^{Ph}$ -Nachbargruppen:

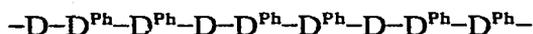


Entsprechend der etwas höheren  $D^{Ph}$ -Konzentration in DC 703 ist das B-Signal im Vergleich zu A etwas intensiver als in OE 4011. Alle D-Baugruppen sind dagegen von zwei  $D^{Ph}$ -Einheiten benachbart, was zu der oben diskutierten low-field shift im Vergleich zu einer D-D-D-Gruppierung führt:



$$(\delta = -21.1 \text{ ppm}) \quad (\delta = -22.9 \text{ ppm})$$

Aus den Ergebnissen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchung kann demnach geschlossen werden, dass die D- und  $D^{Ph}$ -Gruppen in den Siloxanmolekülen der analysierten Produkte vorwiegend in Ketten der Form



angeordnet sind, in die einzelne Triaden von  $D^{Ph}$ -Gruppen eingebaut sind.

DANK

Herrn Dr. H. Rotzsche danken wir für die Überlassung von Substanzen, Herrn Prof. Dr. H. Kriegsmann für laufende Förderung und Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pehk und E. Lippmaa, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 293.
- 2 E. Lippmaa, T. Pehk und J. Past, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Füüs.-Mat. Tehnikatead. Seer.*, 16 (1967) 345.
- 3 J. Nagy and J. Reffy, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 71.
- 4 D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, *J. Chem. Soc. (London)*, (1954) 332; D. P. Craig and C. Zauli, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 601.