

FREQUENZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DES  
LÖSUNGSMITTELEFFEKTES AN EINIGEN SILOXANEN

VON R. KONOPKA

Lehrstuhl für Molekularphysik an der Adam Mickiewicz Universität in Poznań\*

(Eingegangen am 24. Januar, 1967)

Zum Studium des Lösungsmiteleinflusses auf die SiOSi-Bindung wurden IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen des Lösungsmiteleffektes an einigen Siloxanen (Hexamethyldisiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan) unternommen. Die Messresultate wurden in Tabellen und Diagrammen dargestellt. Eine qualitative Diskussion der Ergebnisse ist durchgeführt worden. Die theoretische Auswertung, verbunden mit weiteren experimentellen Untersuchungen, ist vorgesehen.

## 1. Einleitung

Die Untersuchungen intermolekularer Wechselwirkungen zwischen Molekülen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz haben auf dem Gebiet der Infrarot- und Raman-spektroskopie zur zahlreichen theoretischen und experimentellen Veröffentlichungen geführt. So haben zum Beispiel IR-spektroskopische Arbeiten [1—3] unter anderem recht überzeugende Aussagen über den Lösungsmiteleinfluss auf die OH-Banden ergeben. Nicht weniger aufschlussreich sind Ergebnisse, die aus Raman-spektroskopischen Untersuchungen hervorgehen [4—6]. In vielen Fällen ermöglicht das Studium des Lösungsmiteleinflusses auf Lage, Intensität und Form der Spektren des gelösten Stoffes — unabhängig von der Natur dieser Wechselwirkung — die Feststellung verschiedener empirischer Verhältnisse und die Lösung praktischer Aufgaben [7—9].

In der vorliegenden Arbeit wurde der Lösungsmiteleinfluss auf die Frequenz der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der SiOSi-Gruppe einiger Siliciumverbindungen geprüft, für die bereits Kriegsmann [10], [11], auf Grund der IR- und Raman-Spektren eine genaue Schwingungsanalyse vorgenommen hat. Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen des Lösungsmiteleffektes sind mit Hilfe der Raman- und IR-Spektroskopie durchgeführt worden, wobei der Einfluss von Benzol  $C_6H_6$ , Toluol  $C_6H_5CH_3$ , (bzw. Tetrachlorkohlenstoff  $CCl_4$ ), Schwefelkohlenstoff  $CS_2$ , Chloroform  $CHCl_3$

\* Adresse: Katedra Fizyki Molekularnej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Grunwaldzka 6, Polska.

und *n*-Hexan  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  auf die Frequenz der symmetrischen  $\nu_s$  (Raman-Untersuchungen) und antisymmetrischen  $\nu_{as}$  (*IR*-Untersuchungen) Valenzschwingung der SiOSi-Gruppe in Hexamethyldisiloxan  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  ( $M_2$ ), Hexamethylcyclotrisiloxan  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$  ( $D_3$ ) und Octamethylcyclotetrasiloxan  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$  ( $D_4$ ) gemessen wurde. Die durch das Lösungsmittel verursachte Frequenzverschiebung

$$\Delta\nu = \nu^L - \nu^R$$

$\nu^R$  — Frequenzwert in Wellenzahlen der SiOSi-Valenzschwingung im reinen Siloxan,  $\nu^L$  — Frequenzwert in Wellenzahlen der SiOSi-Valenzschwingung im binären Gemisch, wurde — wenn möglich — bei verschiedener molaren Konzentration  $C$  der gelösten Substanz im Lösungsmittel gemessen und so eine Abhängigkeit  $\Delta\nu$  von  $C$  gefunden. Um eine theoretische Verwertung erhaltener Messergebnisse nicht von vornherein in Frage zu stellen, wurden vor allem Lösungsmittel mit nicht sehr unterschiedlichen DK-Werten gewählt. Ausserdem durften sie im Bereich der symmetrischen SiOSi-Valenzschwingung weder eigene Raman-Linien noch auf dem Gebiet der antisymmetrischen SiOSi-Valenzschwingung der untersuchten Siloxane eine starke Eigenabsorption aufweisen.

## 2. Ergebnisse

Die Aufnahme der *IR*-Spektren erfolgte mittels eines mit zwei NaCl-Prismen bestückten Beckman *-IR-4*-Zweistrahlspektralphotometers. Die Frequenzzeichnung der SiOSi-Absorptionsbanden wurde mit Hilfe der Polystyrolfrequenzen  $906,7\text{ cm}^{-1}$ ,  $1028,0\text{ cm}^{-1}$ ,  $1069,1\text{ cm}^{-1}$  und  $1154,3\text{ cm}^{-1}$  unternommen. Für sämtliche Messungen sind KBr-Küvetten mit Schichtdicken von  $0,1\text{ mm}$  bis  $0,01\text{ mm}$  verwendet worden.

Die Frequenzverschiebungen im Ramaneffekt wurden mit dem gitterbestückten Cary-81-Raman-Spektrophotometer gemessen indem jeweils Spektren der reinen Substanz und der Lösung übereinander registriert wurden.  $\Delta\nu_s$  konnte dann direkt aus der Differenz der Maxima der SiOSi-Linien in Lösung und reiner Substanz entnommen werden. Die Anregung erfolgte mittels der  $\text{Hg}_\alpha$ -Linie eines Niederdruckbrenners vom Typ Toronto, der die  $5\text{ ml}$ -Substanzküvette bestrahlte.

Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen sind vor Beginn der Messungen gereinigt worden, wobei  $M_2$ ,  $D_3$ , und  $D_4$  noch zusätzlich gaschromatographisch geprüft wurden. Die Reinheitskontrolle der verwendeten Lösungsmittel erfolgte unter besonderer Beachtung der Wasserfreiheit. Ausserdem wurden von allen Substanzen *IR*- und Raman-Übersichtspektren aufgenommen.

Sämtliche Messergebnisse sind in den Tabellen I und II und den Diagrammen Ia—Id, 2a—2d zusammengestellt. Alle zitierten  $\nu_s$  SiOSi- bzw.  $\nu_{as}$  SiOSi-Werte der reinen Substanzen sind Mittelwerte von über 20 Messungen. Die  $\Delta\nu$  Werte konnten aus 5 bis 7 Messergebnissen mit einer Genauigkeit von  $ca\ 0,5\text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden.

Tabelle I enthält Werte der *IR*-Frequenzverschiebung  $\Delta\nu_{as} = \nu_{as}^L - \nu_{as}^R$  der antisymmetrischen SiOSi-Valenzschwingung, gemessen in dem Konzentrationsbereich ( $0,5\text{ molar}$  bis  $0,1\text{ molar}$ ), wo eine Verringerung der Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösung keine messbare Frequenzverschiebung hervorruft. Wie aus Tabelle I hervorgeht, er-

TABELLE I

*IR*-Frequenzverschiebung der antisymmetrischen SiOSi-Valenzschwingung einiger Siloxane in verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungs-<br>mittel                            | [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sub>2</sub> O<br>$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi} = 1059,5$<br>[cm <sup>-1</sup> ] |  | [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>3</sub><br>$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi} = 1013,0$<br>[cm <sup>-1</sup> ] |  | [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>4</sub><br>$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi} = 1075,4$<br>[cm <sup>-1</sup> ] |  |
|---|--|--|---|--|---|--|
|   | $\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$<br>[cm <sup>-1</sup> ]   | $\Delta\nu_{\text{as}}$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$<br>[cm <sup>-1</sup> ]  | $\Delta\nu_{\text{as}}$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$<br>[cm <sup>-1</sup> ]  | $\Delta\nu_{\text{as}}$<br>[cm <sup>-1</sup> ] |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                 | 1052,0   | -7,5   | 1016,4  | 3,4  | 1077,3  | 1,9  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | 1052,5   | -7,0   | 1016,9  | 3,9  | 1082,6  | 7,2  |
| CS <sub>2</sub>                               | 1052,5   | -7,0   | 1015,7  | 2,7  | 1077,8  | 2,4  |
| CHCl <sub>3</sub>                             | 1057,0   | -2,5   | 1020,2  | 7,2  | 1081,8  | 6,4  |

TABELLE II

Raman-Frequenzverschiebung der symmetrischen SiOSi-Valenzschwingung einiger Siloxane in verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungs-<br>mittel                            | [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sub>2</sub> O<br>$\nu_{\text{s}}\text{SiOSi} = 519,5 \text{ cm}^{-1}$ |   | [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>3</sub><br>$\nu_{\text{s}}\text{SiOSi} = 582,5 \text{ cm}^{-1}$ |   | [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>4</sub><br>$\nu_{\text{s}}\text{SiOSi} = 476,0 \text{ cm}^{-1}$ |   |
|---|---|---|--|---|--|---|
|   | $\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$<br>[cm <sup>-1</sup> ]   | $\Delta\nu_{\text{s}}$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$<br>[cm <sup>-1</sup> ]  | $\Delta\nu_{\text{s}}$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$<br>[cm <sup>-1</sup> ]  | $\Delta\nu_{\text{s}}$<br>[cm <sup>-1</sup> ] |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                 | 524,0   | 4,5   | 587,0  | 4,5   | 477,5  | 1,5   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | —   | —   | 587,0  | 4,5   | 477,3  | 1,3   |
| CS <sub>2</sub>                               | 522,3   | 2,8   | 585,5  | >3,0  | 476  | +0  |
| CHCl <sub>3</sub>                             | 522,5   | 3,0   | 586,8  | 4,3   | 476  | +0  |
| CCl <sub>4</sub>                              | 522,0   | 2,5   | —  | —   | —  | —   |
| <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>      | 519,5   | 0   | 585,6  | 3,1   | —  | —   |

folgt nur für  $M_2$  in allen vier Lösungsmitteln eine Frequenzverschiebung in Richtung niederer Frequenzen. Der in Tabelle I zitierte  $\Delta\nu_{\text{as}}$ -Wert von  $D_3$  in Chloroform ist höchstwahrscheinlich durch die Deformierung der SiOSi-Bande im Lösungsmittel verfälscht.

Tabelle II enthält Werte der Raman-Frequenzverschiebung  $\Delta\nu_{\text{s}} = \nu_{\text{s}}^L - \nu_{\text{s}}^R$  der symmetrischen SiOSi-Valenzschwingung, gemessen unter den gleichen Konzentrationsbedingungen wie bei den *IR*-Untersuchungen. Da die im Toluol auftretenden Linien es nicht erlauben, die symmetrische SiOSi-Valenzschwingung von  $M_2$  im Toluol zu messen, wurde an Stelle von Toluol Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet. In allen drei Substanzen erfolgte eine Frequenzverschiebung in den benutzten Lösungsmitteln in Richtung höherer Frequenzen. *n*-Hexan verursacht im  $M_2$  keine Frequenzverschiebung der SiOSi-Linie. Da ja *n*-Hexan bekanntlich zu den inerten Lösungsmitteln zählt, könnte man daraus schließen, dass die durch Lösungsmittel verursachten Frequenzverschiebungen nur das Einwirken der Lösungsmittelmoleküle auf die  $M_2$ -Moleküle, und nicht etwa die Änderung (Abschwächung) der Wechselwirkung gelöster Moleküle untereinander veranschaulichen. In  $D_3$  liegen die Verhältnisse anders. Da  $D_3$  bei 25°C ein Festkörper ist, wurde — im Gegensatz zur  $M_2$

und  $D_4$ , die in flüssiger Phase gemessen worden sind — die symmetrische SiOSi-Schwingungsfrequenz von  $D_3$  im festen Zustande gemessen. Bei den Untersuchungen von  $D_3$  in Lösungen sollte also die Aggregatänderung des  $D_3$  berücksichtigt werden. Darauf könnte man eventuell die hohe Frequenzverschiebung der SiOSi-Linie im  $n$ -Hexan zurückführen. Die Frequenz von  $D_3$  in  $CS_2$  konnte nur bis zu einer Konzentration von 1-molar gemessen werden, da die SiOSi-Linie auf der Schulter einer  $CS_2$ -Linie liegt.

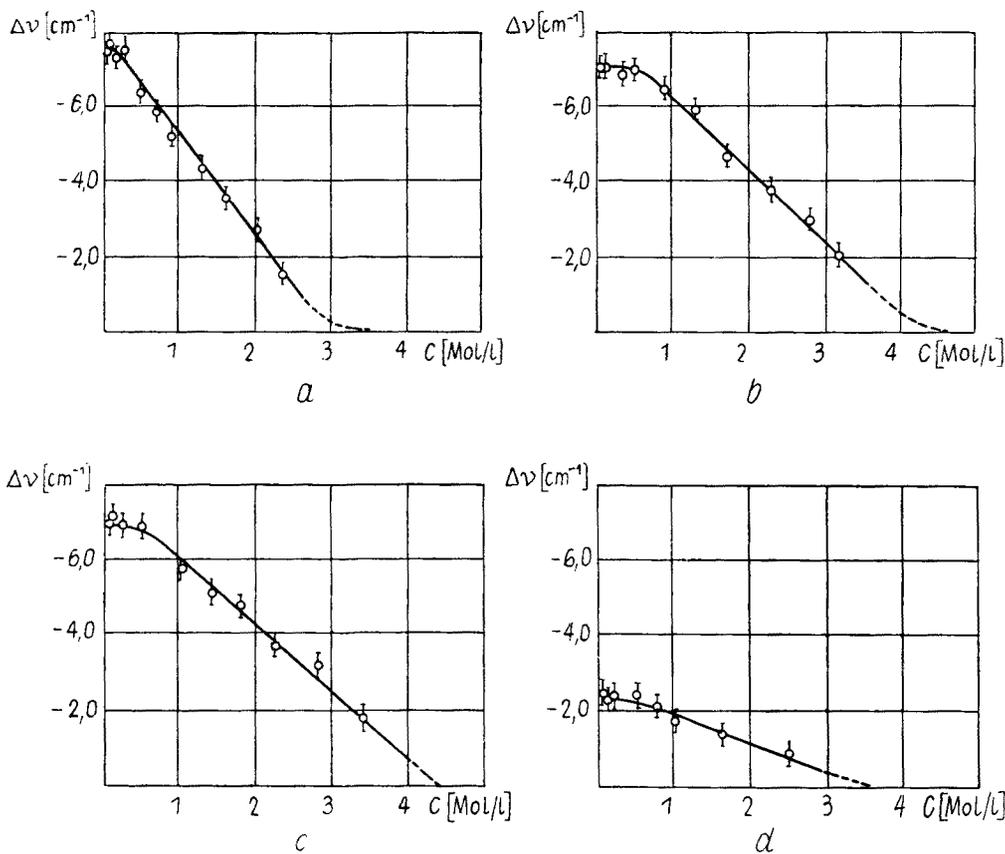


Abb. 1. Frequenzverschiebungen  $\Delta\nu_{as}$  der antisymmetrischen Valenzschwingung der SiOSi-Gruppe von Hexamethyldisiloxan in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in Abhängigkeit von der Konzentration  $C$  des  $M_2$  im Lösungsmittel. a.  $[(CH_3)_3Si]_2O$  in  $C_6H_6$ . b.  $[(CH_3)_2Si]_2O$  in  $C_6H_5CH_3$ . c.  $[(CH_3)_3Si]_2O$  in  $CS_2$ . d.  $[(CH_3)_3Si]_2O$  in  $CHCl_3$ .

Die Diagramme 1a bis 1d enthalten die Konzentrationsabhängigkeit der Frequenzverschiebung antisymmetrischer SiOSi-Valenzschwingung von  $M_2$  in  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_6H_5CH_3$  und  $CS_2$ , die Diagramme 2a bis 2d entsprechend die Konzentrationsabhängigkeit der symmetrischen SiOSi-Valenzschwingung von  $M_2$  in  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  und  $CS_2$ .

Wie aus den Diagrammen hervorgeht, ist der Konzentrationsbereich, in dem eine Änderung der Konzentration der gelösten Substanz keinen sichtbaren Einfluss auf die Frequenzverschiebung mehr hat, von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden. In sämtlichen

Lösungsmitteln verläuft die Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  sowohl der symmetrischen SiOSi- als auch der antisymmetrischen SiOSi-Valenzschwingung in Abhängigkeit von der Anzahl gelöster Moleküle in der Lösung in grossem Konzentrationsbereich nahezu linear. Weitere Untersuchungen sollen zeigen [12], inwiefern anhand des Lösungsmiteleinflusses auf die Frequenz der SiOSi-Schwingungen, Aussagen über den Wechselwirkungsmechanismus zwischen Lösungsmittel und Gelöstem gemacht werden können.

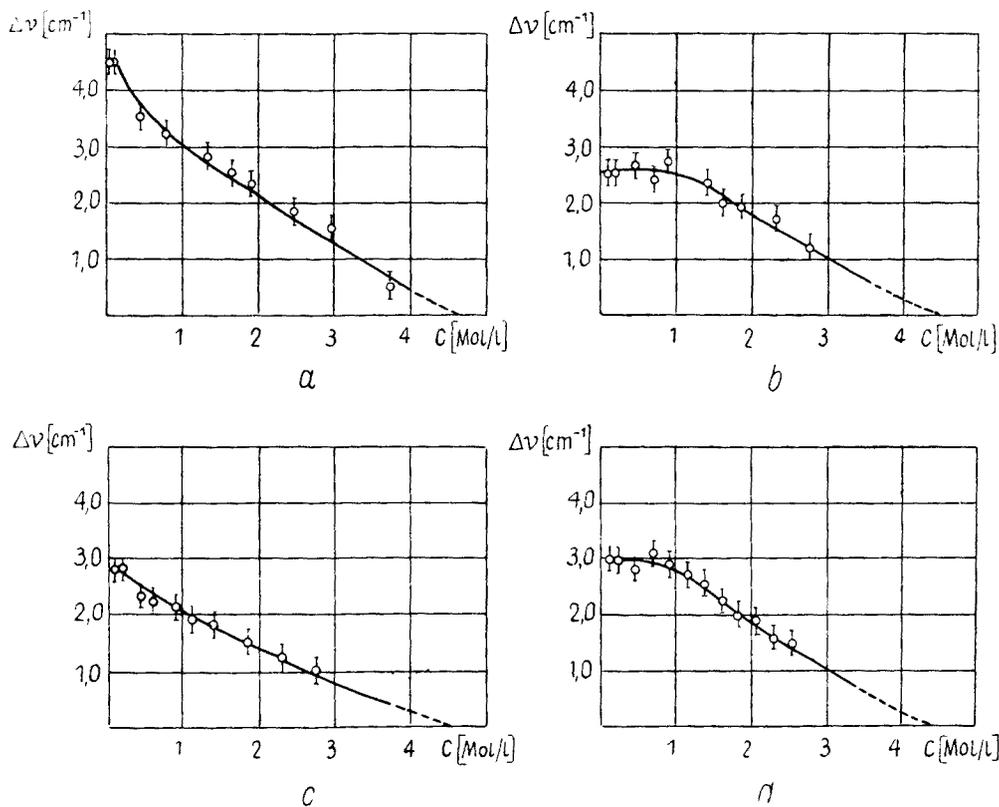


Abb. 2. Frequenzverschiebungen  $\Delta\nu_s$  der symmetrischen Valenzschwingung der SiOSi-Gruppe von Hexamethyldisiloxan in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in Abhängigkeit von der Konzentration  $C$  des  $M_2$  im Lösungsmittel. a.  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , b.  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$ , c.  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  in  $\text{CS}_2$ , d.  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  in  $\text{CHCl}_3$ .

An dieser Stelle möchte ich dem Leiter des Arbeitsbereichs für Physikalische Methoden der Analytischen Chemie am Institut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin Herrn Professor Dr. H. Kriegsmann für das Ermöglichen der Durchführung sämtlicher Messungen und für die ständige Förderung dieser Arbeit herzlich danken. Gleich zeitig möchte ich auch dem polnischen Ministerium für Hochschulwesen und den Behörden der Adam Mickiewicz Universität in Poznań für das Stipendium das mir den Studienaufenthalt in Berlin ermöglicht hatte, meinen Dank aussprechen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Allerhand and P. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 371 (1963).
- [2] L. J. Bellamy, K. J. Morgan and R. J. Pace, *Spectrochim. Acta*, **22**, 525 (1966); **22**, 535 (1966).
- [3] M. Horak, J. Moravec and J. Pliva, *Spectrochim. Acta*, **21**, 911 (1965); **21**, 919 (1965).
- [4] S. Minc, Z. Kęcki and T. Gulik-Krzywicki, *Spectrochim. Acta*, **19**, 353 (1963).
- [5] Z. Kęcki and T. Gulik-Krzywicki, *Ann. Soc. Chim. Polonorum*, **38**, 277 (1964).
- [6] N. Riezaiew, K. Szczepaniak, *Optika i Spektroskopia*, **16**, 436 (1964).
- [7] O. Nillius, *Dissertation*, Humboldt-Universität, Berlin 1965.
- [8] R. J. Gillespie and E. A. Robinson, *Can. J. Chem.*, **39**, 2189 (1961).
- [9] O. Hirin i N. Bachszijew, *Uspekhi Fiz. Nauk* (USSR), **79**, 235 (1963).
- [10] H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.*, **61**, 1088 (1957).
- [11] H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **298**, 223 (1959); **298**, 232 (1959).
- [12] R. Konopka, *Veröffentlichung in Vorbereitung*, *Acta Phys. Polon.* (1968).