

Synthese und Charakterisierung von Poly(diarylsilylen-co-diarylmethylenen)

Wolfgang Habel, Werner Haeusler und Peter Sartori

Duisburg, Fachbereich 6 (AOC) der Gerhard-Mercator-Universität-GH

Eingegangen am 14. Februar bzw. 29. April 1996

Synthesis and Characterization of Poly(diarylsilylene-co-diarylmethylenes)

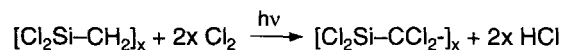
Das von Fritz und Matern [1] auf niedermolekulare Carbosilane angewandte Verfahren der photochemischen Chlorierung ließ sich ohne Schwierigkeiten auf die Photochlorierung von oligomeren Carbosilanen übertragen. Unter Erhalt der Si–C-Bindung konnte auf diesem Wege, ausgehend vom Poly(dichlorsilylen-co-methylen) der formalen Zusammensetzung $[\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2]_x$ [2], die perchlorierte Verbindung $[\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2]_x$ synthetisiert werden [3].

Folgereaktionen mit metallorganischen Verbindungen ermöglichten nun die Darstellung einer Reihe neuartiger, peralkylierter Poly(carbosilane) $[\text{R}_2\text{Si}-\text{CR}_2]_x$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ [3], C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} [4].

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese perarylierter Poly(carbosilane). Als Aryl-übertragende Verbindungen wurden Lithiumorganyl-Verbindungen gewählt.

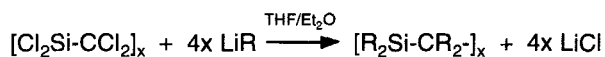
Ergebnisse und Diskussion

Das zur Photochlorierung eingesetzte Poly(dichlorsilylen-co-methylen) [2] weist in seiner Konstitution neben den Carbosilan-Inkrementen (C–SiCl₂–C), also der für Poly(carbosilane) typischen Si–C-Alternanz, Di-(Si–SiCl₂–C) und Oligosilylen-Einheiten (Si–SiCl₂–Si) auf. Im Verlauf der photochemischen Chlorierung nach:



werden die Oligosilylen-Strukturen, wie schon in [3] beschrieben, unter Bildung von Carbosilan- und den sehr stabilen Disilylen-Inkrementen abgebaut. Die elementaranalytischen Daten des dunkelbraunen, hochviskosen, hydrolyseempfindlichen und gut in Chloralkanen und mäßig in Ethern löslichen Produktes lauten in % (theor. Wert): C 7,8 (7,1), Si 14,3 (14,5), Cl 76,7 (78,4).

Durch Umsetzung des perchlorierten Produktes mit Aryllithium-Verbindungen gelang die Synthese einer Reihe neuartiger, perarylierter Poly(carbosilane) I–IV, deren elementaranalytischen Werte eine vollständige Chlorsubstitution, selbst bei sterisch anspruchsvolleren Gruppierungen, zeigen (Tab. I).



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (I), 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (II), 1,3-(CH_3)₂ C_6H_3 (III),
2,4,6-(CH_3)₃ C_6H_2 (IV)

Bei den Produkten I–IV handelt es sich um dunkelbraune Feststoffe, die gut in den gängigen Aromaten, Ethern und Chloralkanen löslich sind und mit Ausnahme der Mesityl-substituierten Verbindung IV in zufriedenstellenden Ausbeuten anfallen. Die geringe Ausbeute des Poly(carbosilans) IV läßt sich auf die raumfüllende Mesityl-Gruppe zurückführen. In den IR-Spektren dominieren neben den Banden der für Poly(carbosilane) typischen Gerüstschwingungen zwischen 1020 und 1140 cm^{-1} sowie zwischen 720 und 850 cm^{-1} die bekannten Absorptionsbanden der Arylsysteme.

Mit wachsender Zahl der Methylgruppen am aromatischen System verschieben sich die Resonanzsignale der Aryl-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum zu höheren Feldern, während die chemischen Verschiebungen der Methylwasserstoffatome untereinander vergleichbare Werte aufweisen (Tab. 2).

Die Kohlenstoffresonanzen der Methylgruppen treten im ¹³C-NMR-Spektrum um 21 ppm in Erscheinung. Die Kohlenstoffatome der Strukturen Si–CR₂–C bzw. C–CR₂–C lassen sich vor allem im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung IV im Resonanzbereich von 30 bis 43 ppm nachweisen. Die chemischen Verschiebungen der Aryl-Kohlenstoffatome sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Neben den alternierenden Carbosilan-Strukturen und Disilylen-Inkrementen sind wie bei allen Folgeprodukten der Photochlorierung nur noch sehr geringe Oligosilylen-Anteile nachweisbar. Die Lagen der ²⁹Si-NMR-Signale gibt Tab. 4 wieder.

Der oligomere Charakter der Verbindungen I–IV wird durch die Werte der mittleren Molmassen (Tab. 5) deutlich.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Tab. 1 Ausbeuten und Elementaranalysen der Poly(diarylsilylen-co-diarylmethylene)

Poly(carbosilan)	Ausbeute (%)	Ber. ^{a)} /Gef. % Si	% C	% H
I Poly(diphenylsilylen-co-diphenylmethylen)	62,0	8,1/7,0	86,2/86,9	5,8/5,6
II Poly(di- <i>p</i> -tolylsilylen-co-di- <i>p</i> -tolylmethylen)	86,0	6,9/6,7	86,1/86,0	7,0/7,0
II Poly(di- <i>m</i> -xylylsilylen-co-di- <i>m</i> -xylylmethylen)	63,7	6,1/5,8	86,0/86,2	7,9/7,4
IV Poly(dimesitylsilylen-co-dimesitylmethylen)	31,7	5,4/4,8	86,0/85,6	8,6/8,7

^{a)} Berechneter, auf der Summenformel basierender Wert

Tab. 2 ¹H-NMR-Daten der Poly(diarylsilylen-co-diarylmethylene) in ppm

Poly(carbosilan)	CH ₃	Max.CH ₃ ^{a)}	H _{Aryl}	Max.H _{Aryl} ^{b)}
I	–	–	6,6→7,9	7,5
II	2,2→2,8	2,5	6,5→7,8	7,3
III	1,9→2,5	2,3	6,7→7,4	7,1
IV	1,9→2,9	2,3	6,5→7,1	6,9

^{a)} Maximum des CH₃-Signals ^{b)} Maximum des Arylprotonensignals

Tab. 3 ¹³C-NMR-Daten der Poly(diarylsilylen-co-diarylmethylene) in ppm

Poly(carbosilan)	C _{ipso} am C ^{a)}	C _{ipso} am Si ^{b)}	C _{ortho}	C _{meta} , C _{para}
I	136,4→137,2	134,8→135,8	128,8→130,1	126,7→128,7
II	136,3→139,1	134,4→135,4	129,3→131,1	126,7→128,6
III	136,7→139,9	132,8→135,2	130,9→132,0	146,6→128,0
IV	140,6→141,9	135,2→137,0	128,0→129,3	125,7→127,3

^{a)} Kohlenstoff-gebundene Arylgruppe ^{b)} Silicium-gebundene Arylgruppe

Tab. 4 ²⁹Si-NMR-Daten der Poly(diarylsilylen-co-diarylmethylene) in ppm

Poly(carbosilan)	C–SiR ₂ –C ^{a)}	C–SiR ₂ –Si ^{b)}	Si–SiR ₂ –Si ^{c)}
I	1,0→–13,0	–18,0→–23,0	–35,0→–37,0 ^{d)}
II	1,0→–12,0	–14,0→–25,0	–35,0→–37,0 ^{d)}
III	2,0→–10,0	–15,0→–24,0	–
IV	2,0→–12,0	–15,0→–25,0	–

^{a)} Carbosilan- ^{b)} Disilylen- ^{c)} Oligosilylen-Bereich ^{d)} geringe Signalintensität

Tab. 5 Zahlen-, Gewichtsmittel und Polydispersitäten der Poly(diarylsilylen-co-diarylmethylene)

Poly(carbosilan)	M _n ^{a)}	M _w ^{b)}	M _w /M _n ^{c)}
I	935	2405	2,57
II	915	2530	2,80
III	1310	3465	2,64
IV	1400	5195	3,71

^{a)} Zahlen- und ^{b)} Gewichtsmittel in g/mol ^{c)} Polydispersität

Beschreibung der Versuche

IR: FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet. – ^1H -, ^{13}C -NMR: WP-80-SY von Bruker. ^{29}Si -NMR: WM-300 von Bruker. Lösungsmittel: CDCl_3 , Standard: TMS. – HPLC-Anlage: Pumpe LC 250 von Perkin Elmer mit Injektor 7 125 von Rheodyne, UV/VIS-Detektor LC 95 von Perkin Elmer, Brechungsindexdetektor 7512 von ERC, Säule: PL-Gel mixed $5\ \mu$ von Perkin Elmer, Standard: Polystyrole. Siliciumbestimmung: Elko-Photometer LQ2. Chlorbestimmung: Potentiograph E 436 von Metrohm. Photochlorierung: Quecksilberhochdruckdampfstrahler TQ 150 (150 Watt) von Heraeus Noblelight.

Die elementaranalytische Bestimmung von C und H basiert auf einer Modifizierung des klassischen Verfahrens von Pregl und Dumas [5]. Die Si-Bestimmung erfolgte nach [2]. Die Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes wurde über den Wickbold-Aufschluß durchgeführt (ca. 200 mg Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylen)). Die dabei entstehenden Gase werden in 100 ml NaOH ($c = 0,1\ \text{mol/l}$) absorbiert. Die Lösung wird auf 500 ml mit dest. Wasser verdünnt. 10 ml der Lösung werden in 150 ml dest. Wasser aufgenommen, abgekühlt und potentiometrisch vermessen.

Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylens)

10 g Poly(dichlorsilylen-co-methylen) werden in 500 ml Tetrachlormethan unter Schutzgas gelöst. Die Lösung wird unter Argon in ein 1 l Reaktionsgefäß eingebracht und auf 750 ml aufgefüllt. Nach dem Zünden des Quecksilberhochdruckdampfstrahlers wird unter Rühren Chlor (Durchsatz = $0,25\ \text{mol/h}$) eingeleitet. Nach 6 Stunden wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und 12 Stunden bei $80\ ^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 15 g (89,3%).

Synthese der Poly(diarylsilylen-co-diarylmethylene) I–IV

In einem 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler werden 4,56 g (657 mmol) Lithium in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren eine Lösung aus 394 mmol des entsprechenden Arylhalogenids (61,9 g Brombenzol, 67,4 g 4-Bromtoluol, 72,9 g 2-Brom-1,3-dimethylbenzol, 78,4 g 1-Brom-2,4,6-trimethylbenzol) in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran so zugetropft, daß die Lösung siedet. Nach erfolgter Zugabe wird die Reaktionslösung 3 Stunden unter Rückfluß belassen.

Nach Abkühlung der Reaktionsmischung werden 12,5 g (274 mmol Chlor) des Poly(dichlorsilylen-co-methylens), suspendiert in 150 ml abs. Diethylether, innerhalb von einer Stunde zugetropft. Die anschließende Nachreaktionszeit beträgt 8 Stunden. Nicht umgesetztes Lithium und nicht reagierte Lithiumaryle werden unter Eiskühlung mit 100 ml Ethanol und anschließend mit 100 ml Wasser zur Reaktion gebracht. Die etherische Phase wird nach 30 Minuten im Scheidetrichter abgetrennt, mehrfach mit 100 ml Salzsäure ($c(\text{HCl}) = 2\ \text{mol/l}$) ausgeschüttelt und anschließend mehrmals mit dest. Wasser salzfrei gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und die isolierte Verbindung bei $150\ ^\circ\text{C}$ 16 Stunden im Hochvakuum und anschließend weitere 12 Stunden bei $150\ ^\circ\text{C}$ im Öldiffusionspumpenvakuum getrocknet.

Ausbeuten: **I** 14 g (62%), **II** 22,65 g (86%),
III 20,38 g (63,7%) **IV** 10,56 g (31,7%)

Literatur

- [1] G. Fritz, E. Matern, Carbosilanes, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1986
- [2] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, EP 0400465 (5.12.1990); (Chem. Abstr. **114**: 165181v); W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, Chem.-Ztg. **115** (1991) 301
- [3] W. Habel, W. Haeusler, P. Sartori, J. Organomet. Chem. **483** (1994) 183
- [4] W. Habel, W. Haeusler, P. Sartori, J. Organomet. Chem. **492** (1995) 225
- [5] F. Ehrenberger, Quantitative organische Elementaranalyse, VCH, Weinheim 1991

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. P. Sartori
Gerhard-Mercator-Universität-GH Duisburg
Postfach 101 503
D-47048 Duisburg