

Synthese und Charakterisierung von Poly(dialkynylsilylen-co-dialkynylmethylenen)**Wolfgang Habel, Werner Haeusler und Peter Sartori**

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

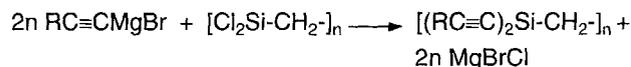
Eingegangen am 18. Juli 1996 bzw. 27. September 1996

Synthesis and Characterization of Poly(dialkynylsilylene-co-dialkynylmethylenes)

Die Einführung von ungesättigten organischen Gruppierungen in das Molekülgerüst eines Poly(carbosilans) schafft Polymerisationszentren, die großen Einfluß auf das pyrolytische Verhalten der Verbindungen ausüben. So gelang, ausgehend vom Poly(dichlorsilylen-co-methylen) und metallorganischen Reagenzien, unter vollständiger Chlorsubstitution die Synthese ungesättigter Poly(carbosilane) [1, 2].



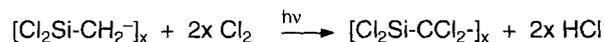
R = CH=CH₂, CH₂CH=CH₂, CH₂C(CH₃)=CH₂, (CH₂)₂CH=CH₂, (CH₂)₃CH=CH₂
X = Cl, Br



R = H, (CH₂)₂CH₃, (CH₂)₃CH₃, (CH₂)₄CH₃, C₆H₅

Einige dieser ungesättigten Produkte, vor allem die Dreifachbindungen enthaltenden Poly(carbosilane), erwiesen sich als Precursoren zur Herstellung von sauerstofffreien SiC-Fasern als besonders geeignet [3].

Da das von Fritz und Matern [4] für niedermolekulare Carbosilane beschriebene Verfahren der photochemischen Chlorierung ohne Schwierigkeiten auch auf die Photochlorierung von Poly(carbosilanen) übertragen werden konnte, gelang, wiederum vom Poly(dichlorsilylen-co-methylen) ausgehend, die Darstellung eines perchlorierten Oligomers [5].



Die Verbindung [Cl₂Si-CCl₂]_x bot sich als Edukt an, organische Dreifachbindungen enthaltende Substituenten nicht nur an das Silicium, sondern auch an den Kohlenstoff zu binden. Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen führten durch vollständige Chlorsubstitution zur Bildung neuartiger, perorganylierter Poly(carbosilane) [5–7].

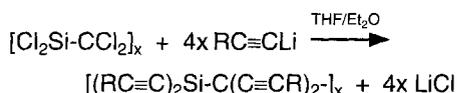
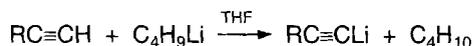


R = CH₃ [5], C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃ [6], C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 1,3-(CH₃)₂C₆H₃, 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂ [7]

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese einer Reihe peralkylierter Poly(carbosilane), die als Ausgangsverbindungen für eine Vielzahl interessanter Folgereaktionen an der Dreifachbindung in Frage kommen.

Ergebnisse und Diskussion

Durch die Umsetzung von [Cl₂Si-CCl₂]_x der elementaren Zusammensetzung (theor. Wert): C 7,8 (7,1), Si 14,3 (14,5), Cl 76,7 (78,4) Gew. % [5], mit Alkynyllithium-Verbindungen, die auf dem Wege der Umlithiierung von terminalen Alkinen und Butyllithium darstellbar waren, gelang die Synthese ungesättigter Poly(carbosilane).



R = C₃H₇ (I), C₄H₉ (II), C₅H₁₁ (III), C₆H₅ (IV), C(CH₃)₃ (V)

Bei den Poly(dialkynylsilylen-co-dialkynylmethylenen) I–V handelt es sich um dunkelbraune, viskose Verbindungen, die gut in Aromaten, Chloralkanen und Ethern löslich sind.

Mit steigender Kettenlänge der Gruppe R kommt es zu einem Rückgang der Produktausbeuten. Die durch tertiäre Butyl-Gruppen substituierte, sterisch anspruchsvolle Verbindung IV weist die geringste Ausbeute auf (Tab.1).

Die Bande der C≡C-Streckschwingung ist das charakteristische Merkmal in den IR-Spektren der Poly(carbosilane) I–V. Sie liegt für die linear-substituierten Verbindungen I–III bei 2182 cm⁻¹, für das verzweigt-substituierte Produkt IV bei 2157 cm⁻¹ sowie für das Poly(carbosilan) V bei 2162 cm⁻¹. Die bekannten Schwingungsbanden der Methyl- und Methylengruppen der Alkylreste lassen die Gerüstschwingungen zwischen 1000 und 1100 cm⁻¹ sowie zwischen 600 und 800 cm⁻¹ in den Hintergrund treten. Das IR-Spektrum von V zeigt die typischen Absorptionen der Phenylgruppe (3050–3080

Tab. 1 Ausbeuten und Elementaranalysen der Poly(dialkynylsilylen-co-dialkynylmethylenen) I–V

Poly(carbosilan)		Ausbeute (Gew.%)	Ber. ^{a)} /Gef. ^{b)} Si	(Gew.%) C	H
I	Poly(di-1-pentynylsilylen-co-di-1-pentynylmethylen)	55,9	7,9/7,0	84,2/85,0	7,9/7,7
II	Poly(di-1-hexynylsilylen-co-di-1-hexynylmethylen)	53,8	7,7/7,5	82,4/82,0	9,9/9,3
III	Poly(di-1-heptynsilylen-co-di-1-heptynlmethylen)	48,7	6,7/6,1	82,8/83,2	10,5/10,5
IV	Poly(bis(3,3-dimethylbutynyl)silylen-co-bis(3,3-dimethylbutynyl)methylen)	33,8	7,7/7,7	82,4/81,2	9,9/10,1
V	Poly(di(phenylethynyl)silylen-co-di(phenylethynyl)methylen)	41,5	6,3/6,1	89,2/88,8	4,5/4,5

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

Tab. 2 ¹H-NMR-Daten der Poly(dialkynylsilylen-co-dialkynylmethylenen) I–V

Poly- (carbosilan)	≡C-CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅
I	2,22	1,54	–	–	0,96	–
II	2,24	1,45	1,45	–	0,87	–
III	2,23	1,37	1,37	1,37	0,86	–
IV	–	–	–	–	1,21	–
V	–	–	–	–	–	6,8–7,6

cm⁻¹ C–H-stretching, 1597, 1574, 1488, 1422 cm⁻¹ C=C-stretching).

Die Lagen der ¹H-NMR-Signale stimmen mit denen der Poly(dialkynylsilylen-co-methylenen) [2] überein (Tab. 2).

Die chemischen Verschiebungen der Alkynyl- und Phenylkohlenstoffatome gibt Tab. 3 wieder. In den ¹³C-NMR-Spektren lassen sich die quartären Kohlenstoffatome aus meßtechnischen Gründen nicht beobachten.

Die breiten und wenig strukturierten Signalbereiche der alternierenden Carbosilan-Strukturen, der Disilylen-Einheiten und endständigen Siliciumatome der Oligosilylen-Inkrementen sowie der sehr geringen Oligosilylen-Anteile liegen in den ²⁹Si-NMR-Spektren in der obigen Reihenfolge zwischen –30 und –48 (C–SiR₂–C), –50 und –72 (C–SiR₂–Si–C, C–SiR₂–Si_x) sowie zwischen –78 und –90 (Si–SiR₂–Si) ppm. Die chemischen Verschiebungen stimmen, wie schon die der ¹H- und

Tab. 3 ¹³C-NMR-Daten der Poly(dialkynylsilylen-co-dialkynylmethylenen) I–V

Poly(carbosilan)	C–C≡	≡C–C	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅
	Si–C≡							
I	78,3	108,5	21,9	21,4	–	–	13,2	–
II	78,1	108,6	19,6	29,8	21,7	–	13,4	–
III	78,1	108,7	20,0	27,7	30,9	22,1	13,8	–
IV	77,8	116,2	–	–	–	–	27,5–31,0	–
V	90,7	106,0	–	–	–	–	–	122–133 ^{a)}

^{a)} C_{ipso} 122,7; C_{ortho} 132,2; C_{meta} 128,3; C_{para} 128,3

Tab. 4 Zahlen-, Gewichtsmittel, Polydispersitäten und pyrolytische Ausbeuten der Poly(dialkynylsilylen-co-dialkynylmethylenen) I–V

Poly (carbosilan)	M _n ^{a)}	M _w ^{b)}	M _w /M _n ^{c)}	pyr. Ausb. ^{d)}
I	1585	17090	10,79	27,7
II	1680	20070	11,97	26,8
III	1770	16770	9,47	25,9
IV	1000	9200	9,17	22,6
V	1045	2235	2,14	59,5

^{a)} Zahlen- und ^{b)} Gewichtsmittel in g/mol ^{c)} Polydispersität ^{d)} Pyrolytische Ausbeute bei 1000 °C

¹³C-NMR-Signale, gut mit denen der Poly(dialkynylsilylen-co-methylenen) [2] überein.

Die mittleren Molmassen und hier vor allem die Zahlenmittel M_n zeigen den oligomeren Charakter der Verbindungen I–V deutlich an (Tab. 4). Die Gewichtsmittel M_w und die dadurch bedingten Polydispersitäten weisen darauf hin, daß im Verlauf der präparativen Isolierung der Produkte ein geringes Maß an Polymerisation der Dreifachbindungen zu höhermolekularen Anteilen geführt hat. Eine Ausnahme bildet die Phenyl-haltige Verbindung V.

Die pyrolytischen Ausbeuten der Poly(carbosilane) I–V bei 1000 °C liegen, bedingt durch die Abspaltung der massereichen Alkyl- aus den Alkynylgruppen, niedrig und versprechen als SiC-Precursoren im Vergleich zu den am Silicium substituierten Produkten [2] keine Verbesserung.

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

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem WP-80-SY-Gerät der Firma Bruker (^1H , ^{13}C) und einem WM-300-Gerät ebenfalls der Firma Bruker (^{29}Si). Die Proben wurden in CDCl_3 gelöst und gegen den Standard TMS vermessen. Die HPLC-Anlage bestand aus einer Pumpe LC 250 von Perkin Elmer mit Injektor 7125 von Rheodyne, einem UV-/VIS-Detektor LC 95 von Perkin Elmer und einem Brechungsindexdetektor 7512 von ERC mit einer Säule PL-Gel mixed $5\ \mu$ von Perkin Elmer (Standard: Polystyrole). Die Pyrolysen erfolgten in einem Nabertherm-Hochtemperatur-Rohröfen Typ Supertherm RHT 08/17 mit Programmregler Eurotherm Typ 818.

Die elementaranalytische Bestimmung von C und H basiert auf einer Modifizierung des klassischen Verfahrens von Pregl und Dumas [8]. Die Si-Bestimmung erfolgte nach [2].

Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylens)

Die Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylens) erfolgte nach [5].

Synthese der Poly(dialkynilsilylen-co-dialkynylmethylene) (I–V)

In einem 1 L Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler werden 188,4 mL (300 mmol BuLi) einer Lösung von Butyllithium in Hexan ($c(\text{BuLi}) = 1,6\ \text{mol/L}$) und 100 mL trockenes Tetrahydrofuran vorgelegt. Unter Rühren wird eine Lösung aus 329 mmol des entsprechenden Alkylins (22,4 g Pent-1-in, 27,0 g Hex-1-in, 31,6 g Hept-1-in, 27,0 g 3,3-Dimethylbut-1-in, 33,6 g Phenylethin) in 100 mL trockenem Tetrahydrofuran so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch leicht siedet. Nach erfolgter Zugabe wird die Reaktionslösung 3 Stunden unter Rückfluß belassen.

Nach Abkühlung der Reaktionsmischung werden 12,5 g des Poly(dichlorsilylen-co-methylens) (enthält 274 mmol Chlor), suspendiert in 150 mL abs. Diethylether, innerhalb von einer Stunde zugetropft. Die anschließende Nachreaktionszeit beträgt 8 Stunden.

Nicht umgesetztes Lithium und nicht reagierte Lithiumorganyle 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 (Badtemperatur max. $60\ ^\circ\text{C}$) eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung filtriert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und die isolierte Verbindung bei max. $60\ ^\circ\text{C}$ 8 Stunden im Hochvakuum und anschließend weitere 8 Stunden bei $60\ ^\circ\text{C}$ im Öldiffusionspumpenvakuum getrocknet.

Literatur

- [1] P. Sartori, W. Habel, A. Oelschläger, J. Organomet. Chem. **486** (1995) 267
- [2] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, J. Organomet. Chem. **494** (1995) 157
- [3] W. Habel, B. Harnack, H. Krämer, H. P. Martin, E. Müller, A. Oelschläger, R. Richter, G. Roewer, P. Sartori, P 44 05 603.6 (22.2.1994) (Chem. Abstr. **123**: 235936g)
- [4] G. Fritz, E. Matern, Carbosilanes, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986
- [5] W. Habel, W. Haeusler, P. Sartori, J. Organomet. Chem. **483** (1994) 183
- [6] W. Habel, W. Haeusler, P. Sartori, J. Organomet. Chem. **492** (1995) 225
- [7] W. Habel, W. Haeusler, P. Sartori, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 756
- [8] F. Ehrenberger, Quantitative organische Elementaranalyse, VCH, Weinheim, 1991

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