

Synthese und Charakterisierung von Poly(silylen-co-ethynylen). I
Poly(dialkylsilylen-co-ethynylene)**Wolfgang Habel, André Moll und Peter Sartori**

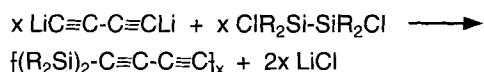
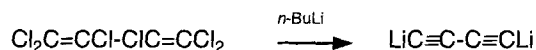
Duisburg, Fachbereich 6 (AOC) der Gerhard-Mercator-Universität-GH

Eingegangen am 19. August bzw. 04. Dezember 1996

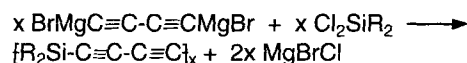
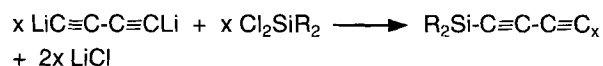
*Herrn Professor Dr. D. Döpp zum 60. Geburtstag gewidmet***Synthesis and Characterization of Poly(silylene-co-ethynylenes). I**
Poly(dialkylsilylene-co-ethynylenes)

Siliciumorganische, Poly(carbosilan)-ähnliche, ungesättigte Verbindungen, die sich durch interessante optische, elektrische und Precursor-Eigenschaften auszeichnen, lassen sich formal durch alternierende Kombination der Inkremente $-\text{SiR}_2-$ oder $-\text{SiR}_2\text{SiR}_2-$ mit den organischen Verbrückungen $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ aufbauen [1, 2]. Die hierbei resultierenden und in der Literatur beschriebenen Verbindungsgruppen sind Poly(silylen-co-ethynylene) $\{(\text{SiR}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}\}_x$, Poly(disilylen-co-ethynylene) $\{(\text{SiR}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}\}_x$, Poly(silylen-co-butadiinylene) $\{(\text{SiR}_2)_2-(\text{C}=\text{C})_2\}_x$ sowie Poly(disilylen-co-butadiinylene) $\{(\text{SiR}_2)_2-(\text{C}=\text{C})_2\}_x$.

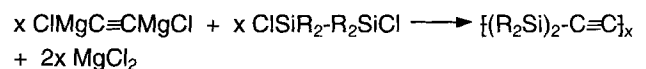
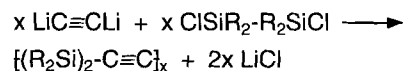
Die Synthese von Poly(disilylen-co-butadiinylene) gelingt durch Umsetzung von Dilithium-butadiinylene mit den entsprechenden Dichlordisilanen [3, 4].



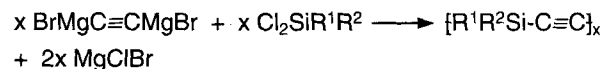
Weitgehend untersucht ist die Synthese von Poly(silylen-co-butadiinylene), die sich sowohl durch Lithium-organische Reaktionen als auch durch die Grignard-Methode realisieren läßt [3–8].



In Analogie zu den Synthesen von $\{(\text{R}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_x\}$ verlaufen die Darstellungswege der Poly(disilylen-co-ethynylene) über metallorganische Kondensationen [4, 9, 10].

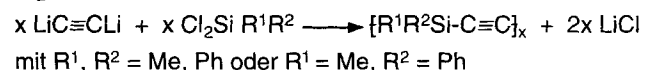
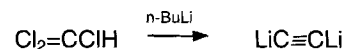


Die erste Darstellung eines Poly(silylen-co-ethynylen) geht auf *Korshak* zurück [11], der durch eine Di-Grignard-Umsetzung Verbindungen des Typs $\{\text{R}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\}_x$ synthetisieren konnte.



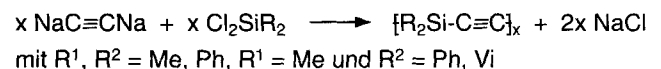
mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}$ oder $\text{R}^1 = \text{Me}$ und $\text{R}^2 = \text{Ph}$

Dieser allgemeine Syntheseweg führte im folgenden zu niedermolekularen Produkten mit $\text{R}^1 = \text{Me}$ und $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Vi}$ [12]. Durch quantitative Überführung von Trichlorethen in Lithiumacetylid eröffnete sich die Möglichkeit Poly(silylen-co-ethynylene) *in situ* darzustellen [3, 4, 9].



mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}$ oder $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}$

Eine zusätzliche Erweiterung der Synthesewege erfuhr die Darstellung von Poly(silylen-co-ethynylen) durch den Einsatz von Natriumacetylid [13].



mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{R}^1 = \text{Me}$ und $\text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Vi}$

Die bisher in der Literatur beschriebenen Poly(silylen-co-ethynylene) enthalten in der Hauptsache Phenyl- und Methyl-,

Tab. 1 Ausbeuten, Farbe, Konsistenz und Elementaranalysen der Poly(dialkylsilylen-co-ethinylene) I–VI

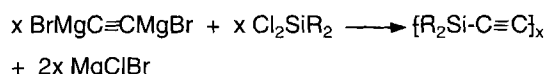
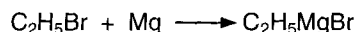
Poly(carbosilan)	Ausbeute (Gew.%)	Farbe/ Konsistenz	berechnet ^{a)} (experimentell ^{b)})		
			%C	%Si	%H
I $\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\}_x$	65,7	rotbraun/ viskos	58,54 (58,90)	34,15 (31,98)	7,31 (7,25)
II $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\}_x$	88,2	orange/ flüssig	65,38 (65,21)	25,48 (25,40)	9,14 (8,19)
III $\{(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\}_x$	88,4	orange/ flüssig	69,49 (71,29)	20,31 (19,18)	10,20 (9,08)
IV $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\}_x$	79,8	orange/ flüssig	72,21 (72,16)	16,88 (16,10)	10,91 (10,70)
V $\{(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\}_x$	83,3	honiggelb/ hochviskos	74,14 (74,08)	14,45 (13,75)	11,41 (11,40)
VI $\{(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\}_x$	90,2	braun/ hochviskos	75,59 (75,56)	12,63 (12,20)	11,78 (11,61)

^{a)} berechneter, auf der Summenformel basierender Wert, ^{b)} experimentell bestimmter Wert

seltener Vinyl- oder Wasserstoff-Substituenten. Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Variation der Silylen-Substituenten. Ein Grignard-Verfahren sollte zur Darstellung einer Reihe von Poly(dialkylsilylen-co-ethinylene) herangezogen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Als geeignete Methode zur Synthese Alkyl-substituierter Poly(silylen-co-ethinylene) hat sich, trotz der Bildung von Produkten mit niedriger mittlerer Molmasse, die Di-Grignard-Umsetzung erwiesen. So gelang nach



mit R = CH₃ (I), C₂H₅ (II), C₃H₇ (III), C₄H₉ (IV), C₅H₁₁ (V) oder C₆H₁₃ (VI)

die Darstellung einer Reihe Poly(dialkylsilylen-co-ethinylene). Das in der Literatur beschriebene Methyl-substituierte Produkt [9, 11, 13] wurde zum Vergleich ebenfalls dargestellt

Tab. 2 NMR-spektroskopische Daten der Poly(dialkylsilylen-co-ethinylene) I–VI in ppm

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	²⁹ Si-NMR
I	0,36 (SiCH ₃) 2,45 (C≡CH)	0,07 (SiCH ₃) 86,12 (HC≡CSi), 94,53 (HC≡CSi) 110,71 (-C≡C-)	-40,15 (C-SiMe ₂ -C) -41,28 (-SiMe ₂ C≡CH)
II	0,65 (CH ₂ Si) 1,04 (CH ₃) 2,42 (C≡CH)	5,86 (CH ₂ Si), 6,73 (CH ₃) 84,10 (HC≡CSi), 95,04 (HC≡CSi) 109,72 (-C≡C-)	-31,51 (C-SiEt ₂ -C) -32,55 (-SiEt ₂ C≡CH)
III	0,75 (CH ₂ Si) 1,07 (CH ₃) 1,55 (CCH ₂ C) 2,44 (C≡CH)	16,73 (CH ₂ Si), 17,30 (CH ₃) 17,58 (β-CH ₂ ^a) 84,92 (HC≡CSi), 94,86 (HC≡CSi) 110,57 (-C≡C-)	-35,87 (C-SiPr ₂ -C) -36,95 (-SiPr ₂ C≡CH)
IV	0,78 (CH ₂ Si), 0,95 (CH ₃) 1,3-1,5 (CCH ₂ C) 2,41 (C≡CH)	13,61 (CH ₃), 13,97 (CH ₂ Si) 25,71 (β-CH ₂), 26,02 (γ-CH ₂) 84,74 (HC≡CSi), 94,82 (HC≡CSi) 110,38 (-C≡C-)	-35,14 (C-SiBu ₂ -C) -36,23 (-SiBu ₂ C≡CH)
V	0,75 (CH ₂ Si) 0,94 (CH ₃) 1,34 (CCH ₂ C) 2,42 (C≡CH)	14,11 (CH ₃), 14,30 (CH ₂ Si) 22,55 (δ-CH ₂), 23,18 (β-CH ₂), 35,15 (γ-CH ₂), 85,11 (HC≡CSi) 94,99 (HC≡CSi), 110,53 (-C≡C-)	-35,11 (C-SiPe ₂ -C) -36,24 (-SiPe ₂ C≡CH)
VI	0,65 (CH ₂ Si) 0,86 (CH ₃) 1,30 (CCH ₂ C) 2,42 (C≡CH)	14,22 (CH ₃), 15,21 (CH ₂ Si) 22,74 (ε-CH ₂), 23,42 (β-CH ₂) 31,58 (δ-CH ₂), 33,10 (γ-CH ₂) 84,76 (HC≡CSi), 94,69 (HC≡CSi) 110,51 (-C≡C-)	-35,23 (C-SiHex ₂ -C) -36,28 (-SiHex ₂ C≡CH)

^{a)} CH₃-CH₂(ε)-CH₂(δ)-CH₂(γ)-CH₂(β)-CH₂(α)-Si

und charakterisiert. Die in guten Ausbeuten anfallenden Verbindungen **I–VI** sind in den gängigen Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, Acetonitril, Chloralkanen, Ethern und Aromaten, löslich (Tabelle 1).

Die symmetrische C≡C-Valenzschwingung der Verbindungen **I–VI**, die als Raman-aktive Schwingung im IR-Spektrum nur äußerst intensitätsschwach beobachtet werden kann, tritt im Raman-Spektrum mit großer Intensität zwischen 2110 und 2115 cm⁻¹ in Erscheinung. Für die in der Literatur beschriebenen Poly(dimethylsilylen-co-ethynylene) werden hingegen IR-Absorptionsbanden bei 2040 [9] und 2043 cm⁻¹ [13] angegeben, Wellenzahlen, die für die IR-aktive asymmetrische C≡C-Valenzschwingung der HC≡C-Endgruppe charakteristisch sind [14,15]. Diese Endgruppe des Inkrementes –SiR₂C≡CH ruft für die Verbindungen **I–VI** C≡C- und ≡C–H-Valenzschwingungen bei 2041, 3276 (**I**), 2040, 3277 (**II**), 2040, 3276 (**III**), 2038, 3286 (**IV**), 2038, 3289 (**V**) und 2040, 3295 cm⁻¹ (**VI**) hervor.

Die NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 2) spiegeln den alternierenden Aufbau der Verbindungen **I–VI** aus den Inkrementen –SiR₂- und –C≡C- wider und lassen keinen Einbau des Lösungsmittels (THF) erkennen. Die chemischen Verschiebungen des Methyl-substituierten Produktes **I** stimmen mit den hiervon existierenden Literaturdaten von (in ppm). –¹H-NMR: δ 0,33 [9] und 0,285 [13] (CH₃). –¹³C-NMR: δ 1,5 [9] und 0,09 [13] (CH₃), 112 [9] und 110,95 [13] (–C≡C–). –²⁹Si-NMR: δ –41,22 [13] (–SiMe₂–) überein. Beim Übergang vom Methyl- (**I**) zum Ethyl-Substituenten (**II**) verschiebt sich die Lage der Siliciumresonanzen im ²⁹Si-NMR-Spektrum von –40,15 ppm deutlich zu tiefem Feld nach –31,51 ppm. Ein vergleichbarer, für die Verbindung {SiEt₂–C≡C–C≡C}_x angegebener Literaturwert von –28,66 ppm [7] entspricht der gefundenen chemischen Verschiebung. Dieser Tieffeldeffekt der Ethyl-Gruppe läßt sich auch für die Poly(dialkylsilylen-co-methylene) [16] nachweisen. Die länger-kettigen Alkylsubstituenten führen im Vergleich zu **II** hingegen wieder zu einer Hochfeldverschiebung, und die chemischen Verschiebungen

Tab. 3 Mittlere Molmassen und Polydispersitäten der Poly(dialkylsilylen-co-ethynylene) **I–VI**

Verbindung	M _n ^{a)}	M _w ^{b)}	d ^{c)}
I	900	1820	2,02
II	1090	1890	1,73
III	1200	1710	1,43
IV	860	1095	1,27
V	1100	1320	1,20
VI	960	1125	1,17

a) Zahlen- und b) Gewichtsmittel in g mol⁻¹

c) Polydispersität $d = M_w/M_n$

der Verbindungen **III–VI** haben nahezu unveränderte Werte zwischen –35,11 und –35,87 ppm.

Die Ethynylen-Verbindungen weisen mittlere Molmassen auf, die sie als Oligomere charakterisieren. Die Werte der Polydispersitäten zeigen eine gute Einheitlichkeit der Verbindungen an.

Die gelungenen Synthesen Alkyl-substituierter Verbindungen der Form {SiR₂–C≡C}_x lassen die Darstellung interessanter Ethynylen-Derivate mit ungesättigten Substituenten am Si-

licium und Folgereaktionen an der Dreifachbindung erfolgreich erscheinen.

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

Beschreibung der Versuche

IR: FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet. –¹H-, ¹³C-NMR: WP-80-SY von Bruker. –²⁹Si-NMR: WM-300 von Bruker. Lösungsmittel: CDCl₃, Standard: TMS. –HPLC-Anlage: Pumpe LC 250 von Perkin Elmer mit Injektor 7125 von Rheodyne, UV/VIS-Detektor LC 95 von Perkin Elmer, Brechungsindexdetektor 7512 von ERC, Säule: PL-Gel mixed 5 μ von Perkin Elmer, Standard: Polystyrole. Siliciumbestimmung: Elko-Photometer LQ2. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen wurden nach literaturbekannten Methoden durchgeführt [17].

Synthesen der Poly(dialkylsilylen-co-ethynylene) (**I–VI**)

In einem 1 L Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden unter Schutzgas (Argon) 50 mL abs. THF und 9,72 g (0,4 mol) Magnesiumspäne vorgelegt. Der Tropftrichter wird mit einer Lösung aus 43,6 g (0,4 mol) Ethylbromid in 150 mL abs. THF beschickt. Die Lösung wird unter Rühren so zugetropft, daß ein leichter Rückfluß zustande kommt. Nach Beendigung der Zugabe wird die hellgraue Reaktionslösung noch 5 Stunden unter Rühren belassen.

In einer zweiten Apparatur des obigen Aufbaues wird das dargestellte Ethylmagnesiumbromid unter Schutzgas vorgelegt und mit 300 mL abs. THF verdünnt. Unter Rühren wird eine Stunde Acetylen eingeleitet. Das Reaktionsgemisch beginnt zu sieden, und im Reaktionsverlauf fällt die entstehende Di-Grignard-Verbindung als hellgrauer Feststoff aus.

In einer weiteren Apparatur des obigen Aufbaus werden 0,1 mol des entsprechenden Dialkyldichlorsilans (12,91 g (CH₃)₂SiCl₂, 15,71 g (C₂H₅)₂SiCl₂, 18,52 g (C₃H₇)₂SiCl₂, 21,32 g (C₄H₉)₂SiCl₂, 24,13 g (C₅H₁₁)₂SiCl₂, 26,93 g (C₆H₁₃)₂SiCl₂) und 50 mL abs. THF vorgelegt. Der Ethynylen-Grignard wird innerhalb von 90 Minuten unter Rühren zugetropft und anschließend die Reaktionslösung weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Das Reaktionsgemisch wird auf saures Eiswasser gegeben. Die organische Phase wird in Ether aufgenommen, filtriert, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, erneut filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und bei 60 °C 10 Stunden im Vakuum getrocknet.

Literatur

- [1] R. M. Laine, F. Babonneau, Chem. Mater. **5** (1993) 260
- [2] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, Chem. Rev. **95** (1995) 1443
- [3] S. Ijadi-Maghssoodi, T. J. Barton, Macromolecules **23** (1990) 4485
- [4] T. J. Barton, in Frontiers of Organosilicon Chemistry, A. R. Bassindale, P. P. Gaspar, Eds., Royal Society of

- Chemistry, Cambridge (UK) **1991**
- [5] R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, H. Mutin, *J. Organomet. Chem.* **396** (1990) C35
- [6] T. J. Barton, S. Ijadi-Maghsoodi, Y. Pang, *Macromolecules* **24** (1991) 1257
- [7] J. L. Bréfort, R. J. P. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, Th. Kuhlmann, F. Garnier, A. Yassar, *Organometallics* **11** (1992) 2500
- [8] R. J. P. Corriu, N. Devylder, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, *Organometallics* **13** (1994) 3194
- [9] S. Ijadi-Maghsoodi, Y. Pang, T. J. Barton, *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **28** (1990) 955
- [10] R. West, S. Hayase, T. Iwahara, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1** (1991) 545
- [11] V. V. Korshak, A. M. Sladkov, L. K. Luneva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1962**, 2251
- [12] D. Seyferth, G. H. Wiseman, Y.-F. Yu, T. S. Targos, C. A. Sobon, T. G. Wood, G. E. Koppetsch, in *Silicon Chemistry*, J. Y. Corey, E. R. Corey, P. P. Gaspar, Eds., Ellis Horwood, Chichester, England **1988**, 415.
- [13] S.-M. Jo, W.-S. Lee, H.-S. Lyu, *Polym. Bull. (Berlin)* **30** (1993) 621
- [14] H. Buchert, W. Zeil, *Z. Phys. Chem.* **29** (1961) 317
- [15] H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969
- [16] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **463** (1993) 47
- [17] F. Ehrenberger, *Quantitative organische Elementaranalyse*, VCH, Weinheim 1991

Korrespondenzanschrift:

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