

Darstellung und Charakterisierung oligomerer und polymerer Ethynylsilane mit Si₂–Si₄-Einheiten

U. Herzog und G. Roewer

Freiberg, Institut für Anorganische Chemie, TU Bergakademie

A. Moll, W. Habel, T. Windmann und P. Sartori

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

Eingegangen am 14. Mai bzw. 30. Juli 1997

Preparation and Characterization of Oligomeric as well as Polymeric Ethynylsilanes Containing Si₂–Si₄ Units

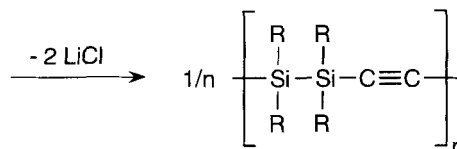
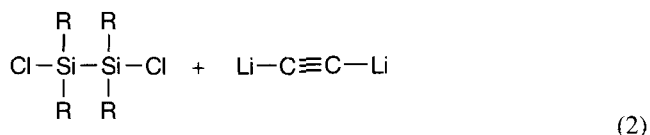
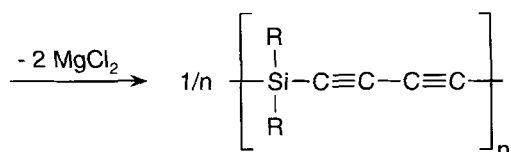
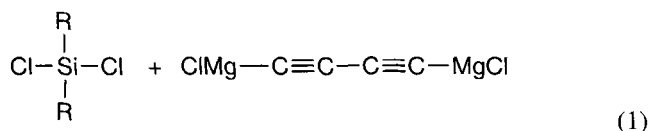
Abstract. The treatment of methylchlorodisilanes with ethynylmagnesium bromide (BrMgC≡CMgBr) resulted in oligomeric as well as polymeric ethynylsilanes. The kind of these products is related to the chloro functionality of the starting disilane. The

reaction of SiClMe(SiCl₂Me)₂ as well as SiMe(SiCl₂Me)₃ yielded polymers beside small amounts of the monomeric products (HC≡C)MeSi[SiMe(C≡CH)₂]₂ and MeSi[SiMe(C≡CH)₂]₃.

Neben Polycarbosilanen mit der klassischen Sequenz [-SiR₂-CR'₂]_n wurden in den letzten Jahren auch zunehmend Polymere mit anderen Skelettsequenzen dargestellt. Besonders interessant – auch im Hinblick auf optische und elektronische Eigenschaften – sollten Polycarbosilane mit alternierenden Oligosilan- und ungesättigten C–C-Einheiten sein.

Bekannt sind bisher eine Reihe von Poly-(silylen-co-ethynyl)en [-SiR₂-C≡C-]_n, Poly-(disilylen-co-ethynyl)en [-(SiR₂)₂-C≡C-]_n, Poly-(silylen-co-butadiinyl)en [-SiR₂-C≡C-C≡C-]_n sowie Poly-(disilylen-co-butadiinyl)en [-(SiR₂)₂-C≡C-C≡C-]_n [1, 2].

Die Darstellung dieser Verbindungen gelingt durch Umsetzung der entsprechenden Dichlorsilane bzw. Dichlordinisilane mit Dilithiumacetylid oder Dilithiumbutadiinid bzw. der analogen Grignard-Verbindungen, z. B.:

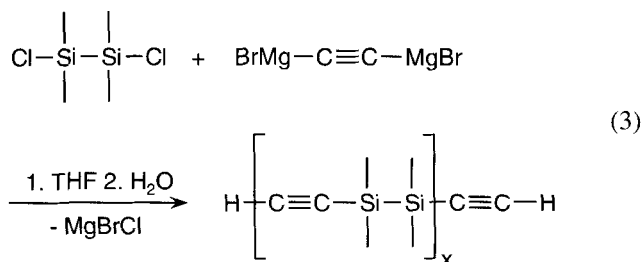


Unsere Untersuchungen zeigen, daß außer den Methylchloromonosilanen vor allem die Methylchlorodisilane der Disilanfraktion der Müller–Rochow-Synthese sowie daraus durch basekatalysierte Disproportionierung darstellbare höhere Methylchloroligosilane [3, 4] nützliche Bausteine zur Variation der Polymereigenschaften sind. Dazu wurden Modellpolymere synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die physikalischen Eigenschaften des Polymers verändern sich signifikant, wenn die Chlorfunktionalisierung der Disilankomponenten variiert wird.

Ergebnisse und Diskussion*Ethynylsilane reiner Disilane*

Wir untersuchten zunächst die Reaktion der reinen Di-

silane $\text{SiClMe}_2\text{-SiClMe}_2$ und $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$ mit $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$. $\text{SiClMe}_2\text{-SiClMe}_2$ lieferte ein öliges Produkt, dessen NMR-Spektren eindeutig die oligomere Natur seiner Komponenten zeigen:



Aus dem Vergleich der Integralhöhen der $^1\text{H-NMR}$ Signale bei 0,3 ppm (SiMe_2) und 2,4 ppm ($\text{C}\equiv\text{C-H}$) ist auf eine mittlere Kettenlänge von 2,1 Disilaneinheiten zu schließen. Dies entspricht einem Zahlenmittel der Molmasse von $M_n \approx 320$ g/mol. Über das ^{29}Si NMR-Spektrum sind eindeutig die ersten beiden Oligomere $\text{H-[C}\equiv\text{CSiMe}_2\text{SiMe}_2]_x\text{C}\equiv\text{CH}$, $x = 1, 2$ identifizierbar. Zusätzliche Signale im NMR-Spektrum, die das Vorliegen höherer Oligomere anzeigen, waren nicht exakt zuzuordnen.

Tab. 1 NMR-Daten der Verbindungen $\text{H-[C}\equiv\text{C-SiMe}_2\text{SiMe}_2]_x\text{C}\equiv\text{CH}$, $x = 1, 2$

Verbindung	^{29}Si NMR (ppm)	^{13}C NMR (ppm)	^1H NMR (ppm)
$\text{HC}\equiv\text{C-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	-36,6	-3,1 (SiCH_3) 87,0 (Si-CCH) 96,3 (Si-CCH)	0,3 (SiCH_3) 2,4 (SiCCH)
$[\text{HC}\equiv\text{C-Si}^A\text{Me}_2\text{-Si}^B\text{Me}_2\text{-C}\equiv]_2$	A: -33,5 B: -38,3	-2,7; -2,5 (SiCH_3) 87,5 (Si-CCH) 96,4 (Si-CCH) 114,1 (Si-CC-Si)	0,3 (SiCH_3) 2,4 (SiCCH)

Im Unterschied dazu lieferte die Reaktion von $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$ mit $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$ ein festes Polymer. GPC-Untersuchungen ergaben für die Molmasse ein Zahlenmittel von 1250 und ein Gewichtsmittel von 2150 g/mol (Polydispersität: 1,7; Kalibrierung mit Polystyrolstandards). Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse deuten auf ein Polymer der mittleren Zusammensetzung $[\text{-SiMe(C}\equiv\text{CH)-SiMe(C}\equiv\text{CH)-C}\equiv\text{C-}]_n$ ($n = 7\text{-}8$ laut GPC). Das Produkt enthält aber auch eine kleine Menge $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiMe-SiMe(C}\equiv\text{CH})_2$, welches sich durch scharfe Peaks auf den verbreiterten Signalen des Polymers in den NMR-Spektren zu erkennen gibt.

Die IR-Spektren der beiden Produkte sind oberhalb 1000 cm^{-1} weitgehend identisch. Lediglich die relativen Intensitäten der Banden unterscheiden sich entspre-

Tab. 2 NMR-Daten der Verbindungen $\text{H-[C}\equiv\text{CSiMe(C}\equiv\text{CH)-SiMe(C}\equiv\text{CH)}]_x\text{C}\equiv\text{CH}$ ($x = 1, n$)

Verbindung	^{29}Si NMR (ppm)	^{13}C NMR (ppm)	^1H NMR (ppm)
$(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiMe-SiMe(C}\equiv\text{CH})_2$	-57,0	-3,1 (SiCH_3) 83,2 (Si-CCH) 97,1 (Si-CCH)	0,5 (SiCH_3) 2,6 (Si-CCH)
$\text{H-[C}\equiv\text{C-SiMe(C}\equiv\text{CH)-SiMe(C}\equiv\text{CH)}]_n\text{C}\equiv\text{CH}$	-56...-59	3 (SiCH_3) 83 (Si-CCH) 97 (Si-CCH) 111 (Si-CC-Si)	0,5 (SiCH_3) 2,6 (Si-CCH)

chend den jeweiligen Anteilen an Si-CH_3 und $\text{Si-C}\equiv\text{C-H}$ bzw. $\text{Si-C}\equiv\text{C-Si}$ -Gruppierungen. So finden sich die charakteristischen Banden für die $\text{C}\equiv\text{C-H}$ -Valenzschwingung bei 3275 cm^{-1} , für die Si-CH_3 -Valenzschwingung bei 2965 und 2900 cm^{-1} sowie für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2120 cm^{-1} ($\text{Si-C}\equiv\text{C-Si}$) und 2030 cm^{-1} ($\text{Si-C}\equiv\text{C-H}$). Die Banden bei 1405 cm^{-1} und 1250 cm^{-1} wurden der antisymmetrischen und symmetrischen Si-CH_3 Deformationsschwingung zugeordnet.

Ethinylderivat der Disilanfraktion der Müller-Rochow-Synthese

Die Umsetzung einer Disilanfraktion, die hauptsächlich aus $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$, $\text{SiClMe}_2\text{-SiClMe}_2$ und $\text{SiCl}_2\text{Me-SiClMe}_2$ bestand, mit $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$ lieferte ebenfalls ein festes Polymer (Schmelzbereich: $90\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$). GPC-Messungen ergaben für die Molmasse ein Zahlenmittel $M_n \approx 1230$ g/mol und ein Gewichtsmittel $M_w \approx 2070$ g/mol (Polydispersität: 1,7)

Im $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum treten drei Signalgruppen auf, die auf der Basis der Untersuchungsergebnisse reiner Methylchloridisilane eindeutig zugeordnet werden konnten.

Tabelle 3 NMR-Daten der ethynlierten Disilanfraktion

$^{29}\text{Si-NMR}$ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm)	$^1\text{H-NMR}$ (ppm)
-18...-22 (SiMe_3)	-2...-5 (Si-CH_3)	0,1...0,6 (Si-CH_3)
-33...-39 ($\text{SiMe}_2(\text{C}\equiv\text{CR})$)	83...87 ($\text{Si-C}\equiv\text{CH}$)	2,4...2,7 ($\text{SiC}\equiv\text{CH}$)
-54...-61 ($\text{SiMe(C}\equiv\text{CR})_2$)	95...98 ($\text{Si-C}\equiv\text{CH}$)	
R = H, Si...	107...117 (Si-CC-Si)	

Ethinylierung höherer Oligosilane

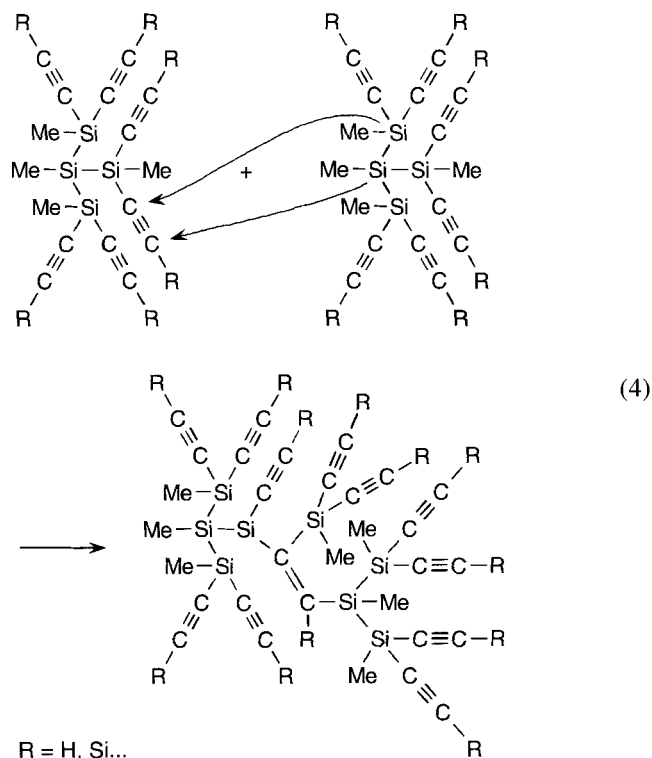
Durch Disproportionierung des aus der Disilanfraktion leicht rein erhältlichen $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$ [4] sind die Oligomere $\text{SiCl}_2\text{Me-SiClMe-SiCl}_2\text{Me}$ und $\text{SiMe(SiCl}_2\text{Me)}_3$ problemlos auch in größerer Menge verfügbar [3, 5] und somit auch interessante Ausgangsstoffe für Polymere mit Si-Si-Bindungen.

Die Umsetzung dieser beiden Verbindungen mit $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$ führte zu harzartigen Produkten, die nach ihrer Isolierung aus THF in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur unvollständig löslich waren. Vor allem im Falle des aus $\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$ dargestellten Produktes löste sich in CDCl_3 nur das "Monomer" $\text{SiMe}(\text{SiMe}(\text{C}\equiv\text{CH}))_2$.

Tab. 4 NMR-Daten der ethinylierten höheren Oligosilane

Verbindung	²⁹ Si-NMR (ppm)	¹³ C-NMR (ppm)
$\text{HC}^{\text{D}}\equiv\text{C}^{\text{C}}\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}[\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}(\text{C}^{\text{E}}\equiv\text{C}^{\text{F}}\text{H})_2]_2$	A: -62,6 B: -55,5	A: -8,2 (SiMe) B: -2,5 (SiMe) C, E: 83,4 D: 98,6 F: 97,8
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}[\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}(\text{C}\equiv\text{C}^{\text{D}}\text{H})_2]_3$	A: -82,4 B: -62,6	A: -12,9 (SiMe) B: -1,2 (SiMe) C: 84,3 D: 97,8

Das feste Produkt der Umsetzung von $\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$ wurde mittels ²⁹Si- und ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Neben Signalen in den Bereichen (wie sie auch im $\text{SiMe}[\text{SiMe}(\text{C}\equiv\text{CH})_2]_3$ auftreten sowie einem zusätzlichen breiten ¹³C-NMR-Peak um 113 ppm für die Si-C≡C-Si-Gruppierung) traten weitere Signale auf. Sie deuten darauf hin, daß neben dem erwünschten Einbau von -C≡C-Sequenzen bereits eine Additionsreaktion zwischen C≡C-Dreifachbindungen und Si-Si-Bindungen im Sinne der Gleichung (4) eingesetzt hat:



Nach einstündigem Tempern der Probe bei 100 °C war die Intensität der Signale sowohl bei 150–180 ppm für >C=C< im ¹³C-NMR als auch die der Signale bei -24 und -40 bis -65 ppm im ²⁹Si-NMR-Spektrum beträchtlich angestiegen. Die Vernetzungsreaktion zwischen der -C≡C- und der Si-Si-Gruppierung wird demzufolge thermisch intensiviert.

Diese Interpretation wird durch Untersuchungen von T. J. Barton *et al.* [6] bestätigt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Flüssig-NMR-Messungen wurden an einem Gerät der Firma BRUKER ausgeführt (¹H: 500,13 MHz, ¹³C: 125,76 MHz, ²⁹Si: 99,36 MHz). Die Proben wurden in CDCl_3 gelöst, die Eichung erfolgte extern mit TMS. Die MAS-NMR Spektren wurden an einem Bruker MSL 300 gemessen (¹³C: 75,47 MHz, ²⁹Si: 59,627 MHz, Rotor: 7 mm, Rotorfrequenz: 5000 Hz, 2000 Scans, Kontaktzeit: 5 ms, Wartezeit zwischen den Scans: 2,5 s). Die Eichung erfolgte extern mit Q_8M_8 .

Elementaranalysen für Wasserstoff und Kohlenstoff wurden an einem Detronik Coulorimeter Deltromat 500 und für Silicium an einem Elko-Photometer LQ2 ermittelt. IR-Spektren wurden an einem FT-IR 20 DXB der Firma Nicolet aufgenommen. GPC-Untersuchungen wurden an einer Perkin-Elmer HPLC-Einheit (Pumpe: LC 250, Injektor: Rheodyne 7125, Detektor: Perkin-Elmer UV/VIS bzw. ECR-Brechungsindexdetektor 7512) unter Verwendung einer Perkin-Elmer-Säule PL-Gel-mixed 5 µm durchgeführt.

Darstellung der Methylchloroligosilane

1,2-Dichlortetramethyldisilan wurde entsprechend der Vorschrift in [7] erhalten, *F.* 12 °C, *Kp.* 147,5 °C. 1,1,2-Tetrachlordimethyldisilan wurde aus der Disilanfraktion der Müller-Rochow-Synthese wie in [4] beschrieben gewonnen. $\text{SiClMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$ und $\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$ konnten daraus durch katalytische Disproportionierung gemäß der in [3] und [5] publizierten Methode dargestellt werden. Die eingesetzte Disilanfraktion hatte laut einem ²⁹Si-NMR-Spektrum die Zusammensetzung: $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$ 72%, $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiClMe}_2$ 8%, $\text{SiClMe}_2-\text{SiClMe}_2$ 19%, $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiMe}_3$ 1% (entspricht einem Gehalt an 77% SiCl_2Me -, 23% SiClMe_2 - und 0,5% SiMe_3 -Gruppen).

Ethinylierung

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden unter Argon 50 ml 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 THF gefüllt. Die Lösung wird unter Rühren so zu getropft, daß ein leichter Rückfluß zustande kommt. Nach Beendigung des Rückflusses wird die hellgraue Reaktionslösung noch 5 h unter Rühren belassen, mit 300 ml THF verdünnt und unter

Rühren 1 h Ethin eingeleitet. Das Reaktionsgemisch beginnt zu sieden, und das entstehende Ethinyldimagnesiumbromid fällt als hellgrauer Feststoff aus.

Tab. 5 Elementaranalysen der Poly-(methyldisilylen-co-ethinylene)

eingesetztes Disilan	Si (Masse-%)		C (Masse-%)		H (Masse-%)	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
SiClMe ₂ -SiClMe ₂	39,8	40,0	51,1	51,4	8,5	8,6
SiCl ₂ Me-SiCl ₂ Me	34,7	35,0	59,7	59,9	5,2	5,0
techn. Disilanfraktion	36,2	36,2	58,3	57,9	5,1	5,8

Die Suspension von Ethinyldimagnesiumbromid wird innerhalb von 90 min unter Rühren zu einer Lösung des entsprechenden Silans in 50 ml THF zu getropft. Die Silanmenge wird dabei so eingestellt, daß pro Mol Digignard-Verbindung zwei Äquivalente Si-Cl vorliegen. Nach 12 h Rühren wird das Produkt auf Eiswasser gegeben. Die organische Phase wird in Ether aufgenommen, filtriert, über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der verbleibende Rückstand wird im Falle des Einsatzes von Disilanen in Methylenchlorid aufgenommen, erneut filtriert, im Rotationsverdampfer eingengt und bei 60 °C 10 h im Vakuum getrocknet.

Literatur

- [1] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **95** (1995) 1443
- [2] R. M. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **5** (1993) 260
- [3] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **507** (1996) 221
- [4] R. Lehnert, M. Höppner, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **591** (1990) 209
- [5] U. Herzog, N. Schulze, K. Trommer, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* (1997) (im Druck)
- [6] T. J. Barton, Z. Ma, S. Ijadi-Magshoodi, XI th Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, Montpellier (1996)
- [7] H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe, M. Kumada, *Tetrahedron* **45** (1966) 5493

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. G. Roewer
 TU Bergakademie Freiberg
 Institut für Anorganische Chemie
 Leipziger Straße 29
 D-09596 Freiberg