

JOM 23790

# Synthese und Charakterisierung von Poly(dialkylsilylen-co-methylen) \*

Wolfgang Habel, Andreas Oelschläger und Peter Sartori

Fachbereich 6 (AOC), Universität-GH-Duisburg, Postfach 101503, 47048 Duisburg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 14. April 1993)

## Abstract

Starting with poly(dichlorosilylene-co-methylene)  $(\text{SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-})_x$  the synthesis of new poly(dialkylsilylene-co-methylenes) was achieved by the Grignard method. The oligomeric products of the general composition  $(\text{SiR}_2\text{-CH}_2\text{-})_x$  (with  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$  and  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) were characterized by IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy and elemental analysis. The number and weight averages  $M_n$  and  $M_w$  were determined by gel permeation chromatography.

## Zusammenfassung

Ausgehend vom Poly(dichlorsilylen-co-methylen)  $(\text{SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-})_x$  gelang die Synthese neuer Poly(dialkylsilylen-co-methylen) durch Grignard-Reaktion. Die oligomeren Verbindungen der allgemeinen Form  $(\text{SiR}_2\text{-CH}_2\text{-})_x$  (mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$  und  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) wurden elementaranalytisch und IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - sowie  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert und ihre Zahlen- und Gewichtsmittel  $M_n$  und  $M_w$  durch Gelpermeationschromatographie bestimmt.

## 1. Einleitung

Poly(dialkylcarbosilane) sind bisher in der Literatur nur für Methyl-haltige Verbindungen beschrieben. Während das komplex aufgebaute Yajima-Polycarbosilan [1] neben Verzweigungen und Vernetzungen auch SiH-Gruppen enthält, ist das katalytisch aus 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan gewonnene Produkt ein lineares Poly(dimethylcarbosilan) [2]. Die Wurtz-analoge Reaktion des  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  mit Natrium führt zu einer weiteren Dimethylsilylen-Einheiten enthaltenden copolymeren Verbindung mit annähernd gleichen Anteilen an Carbo-, Di- und Oligosilan-Strukturen [3]. Polycarbosilane mit länger-kettigen Alkylgruppen am Silicium sind bisher noch nicht bekannt.

Durch die in [3] beschriebene Methode gelingt die Synthese des Poly(diphenylcarbosilans), einer oligo-

meren Verbindung, die in der Hauptsache aus Silylen- und Disilylen-Einheiten mit Methylen und Ethylen-Gruppierungen als organischen Verbrückungen aufgebaut ist [4]. Die funktionellen Phenylgruppen lassen sich in Folgereaktionen leicht durch Halogene substituieren. Die Umsetzung des Poly(diphenylcarbosilans) mit HCl und  $\text{AlCl}_3$  als Lewis-Katalysator führt unter Erhalt des Molekülgerüsts zu einer am Silicium vollständig chlorierten oligomeren Verbindung [5]. Die Reaktivität der SiCl-Bindung erlaubt eine Vielzahl interessanter Folgereaktionen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, ausgehend vom Poly(dichlorsilylen-co-methylen), die Darstellung einer Reihe neuartiger Poly(dialkylsilylen-co-methylen) durch die Grignard-Methode.

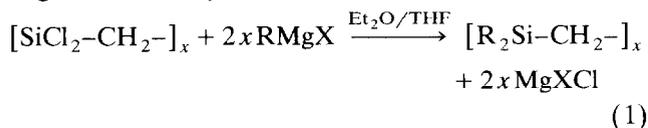
## 2. Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung des Poly(dichlorsilylen-co-methylen) D-PCIC der elementaren Zusammensetzung Si, 23,90; C, 15,20; H, 2,01; Cl, 55,00% gelingt mit den entsprechenden Grignard-Reagenzien die Synthese

Correspondence to: Professor Dr. P. Sartori.

\* Professor Dietrich Mootz zum 60. Geburtstag gewidmet.

oligomerer Dialkylcarbosilane nach Gl. (1).



(mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>;  
X = Cl, Br, I)

Die gelben bis braunen viskosen Produkte lösen sich gut in den gängigen Aromaten und Chloralkanen.

Weder bei der Synthese des D-PCIC noch bei den anschließenden Grignard-Reaktionen wird das Molekülgerüst durch Si-Si- oder Si-C-Spaltungen bzw. Verzweigungsreaktionen an den Carbosilanbrücken oder am Silicium verändert. So führt eine anschließende Phenylierung des D-PCIC mit dem Grignard-Reagenz PhMgCl wiederum zum Edukt Poly(diphenylsilylen-co-methylen).

Repräsentativ für die Reihe der Poly(dialkylsilylen-co-methylene) sind die IR-Spektren der Verbindungen I und VI in Abb. 1 wiedergegeben. Neben den Schwingungsbanden der Alkylgruppen sind die Gerüstschwingungen zwischen 1000 und 1100 cm<sup>-1</sup> sowie zwischen 700 und 970 cm<sup>-1</sup> charakteristisch.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Tab. 2 stellen die Maxima der wenig strukturierten und breiten Protonenresonanzen dar. Weiter verdeutlichen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einen äußerst geringen und vernachlässigbaren Einbau von Ether bzw. THF-Fragmenten im Reaktionsverlauf.

Die Resonanzsignale der Methylengruppen in den C-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-C-Strukturen sind bei den länger-kettigen Alkylgruppen nicht unterscheidbar.

Das Resonanzsignal der Methylgruppen in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen I und II wird durch die verschiedenen Si-Nachbarn stark verbreitert. Die unterschiedliche chemische Umgebung in den Strukturen C<sub>x</sub>SiR<sub>2</sub>C<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>SiR<sub>2</sub>C, CSiR<sub>2</sub>C, SiSiR<sub>2</sub>C und schließlich SiSiR<sub>2</sub>Si (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) führt in der aufgeführten Reihenfolge zu einer Tieffeldver-

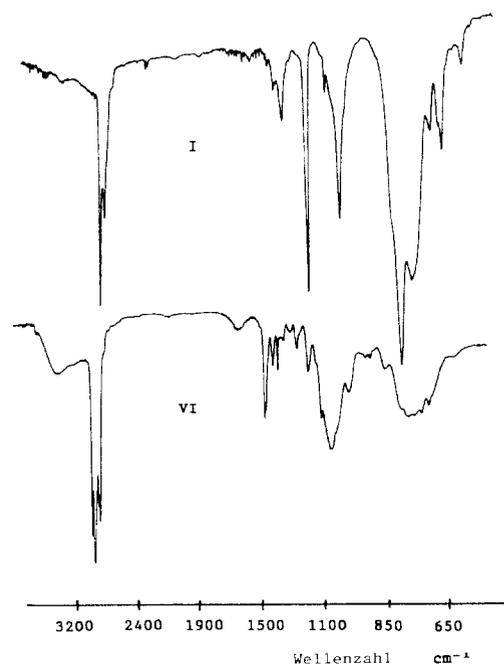


Abb. 1. IR-Spektren von Poly(dimethylsilylen-co-methylen) (I) und Poly(dihexylsilylen-co-methylen) (VI).

schiebung der Signale der Methylkohlenstoffe, die auch noch im Falle der Ethylgruppe eine Rolle spielt. Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale der Alkylgruppen von III-VI erfolgt im Einklang mit den Literaturwerten für Poly(dialkylsilane) [6]. Für die Carbosilanbrücken der Struktureinheiten SiCH<sub>2</sub>Si, Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si und Si(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>Si liegen die Resonanzbereiche um 0, zwischen 10 und 14 sowie zwischen 18 und 45 ppm. Nicht auszuschließen, vor allem im Tieffeldbereich zwischen 40 und 45 ppm, sind geringe Anteile verzweigter Strukturen der Form =CH-CH<sub>2</sub>-.

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der Abb. 2 zeigen die drei Signalbereiche der SiC<sub>4</sub>-, SiC<sub>3</sub>- und SiC<sub>2</sub>-Strukturen in unveränderten molaren Anteilen im Vergleich zur Ausgangsverbindung D-PCIC. Während der Übergang von der Methyl- zur Ethyl-substituierten Verbindung

TABELLE 1. Ausbeuten, Konsistenz und Elementaranalysen der Poly(dialkylsilylen-co-methylene)

Verbindung	Polycarbosilan	Ausbeute (%)	Konsistenz	Elementaranalysen (ex. <sup>a</sup> (th. <sup>b</sup> ) (%))		
				Si	C	H
I	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>x</sub>	73,9	viskos	29,40 (38,91)	56,34 (49,92)	10,60 (11,17)
II	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>x</sub>	78,2	viskos	25,00 (28,02)	59,94 (59,91)	11,09 (12,07)
III	[(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>x</sub>	66,9	hochviskos	19,90 (21,89)	64,55 (65,54)	11,43 (12,57)
IV	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>x</sub>	63,3	viskos	17,92 (17,96)	66,36 (69,14)	11,88 (12,90)
V	[(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>x</sub>	66,7	viskos	16,34 (15,23)	68,40 (71,65)	12,15 (13,12)
VI	[(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>x</sub>	63,7	viskos	13,20 (13,22)	73,38 (73,50)	12,28 (13,28)

<sup>a</sup> Experimentell bestimmter Wert.

<sup>b</sup> Theoretischer, auf der Summenformel basierender Wert.

TABELLE 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Poly(dialkylsilylen-co-methylenen) ( $\delta$  in ppm)

Polycarbosilan	$\text{CH}_3$	$\text{C-CH}_2\text{-C}$	$\text{C-CH}_2\text{-Si}$	$\text{Si-CH}_2\text{-Si}$
I	0,19	—	—	0
II	1,03	—	0,79	0
III	1,06	1,36	0,93	0
IV	0,96	1,38	0,86	0
V	0,95	1,34	0,84	0
VI	0,93	1,38	0,84	0

TABELLE 3.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Poly(dialkylsilylen-co-methylenen) ( $\delta$  in ppm)

Poly-carbo-silan	$\text{CH}_3$	$\text{-CH}_2$	$\text{-CH}_2$	$\text{-CH}_2$	$\text{-CH}_2$	$\text{-CH}_2$	$\text{-Si}$
I	-6,9 → 1,6	—	—	—	—	—	—
II	5,6 → 10,0	—	—	—	—	—	2,3 → 4,7
III	18,5	—	—	—	20,5	—	16,8
IV	13,7	—	—	27,0	25,6	—	14,8
V	14,0	—	22,4	36,2	24,6	—	15,0
VI	14,1	22,7	31,7	33,8	25,0	—	15,2

zu einer Tieffeldverschiebung der Signalbereiche führt, nimmt die weitere Verlängerung der Alkylkette keinen Einfluß mehr auf die Werte der chemischen Verschiebungen.

Die durch Gelpermeationschromatographie ermittelten mittleren Molmassen der Poly(dialkylsilylen-co-methylenen) (Tab. 4) verdeutlichen den oligomeren Charakter dieser Verbindungen.

### 3. Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet aufgenommen. Die Auf-

TABELLE 4. Zahlen-, Gewichtsmittel und Polydispersitäten der Poly(dialkylsilylen-co-methylenen)

Polycarbosilan	$M_n^a$	$M_w^b$	$M_w/M_n^c$
I	744	1458	1,96
II	788	1560	1,98
III	967	1915	1,98
IV	969	1686	1,74
V	1179	2110	1,79
VI	1250	2062	1,65

<sup>a</sup> Zahlenmittel g/mol.

<sup>b</sup> Gewichtsmittel in g/mol.

<sup>c</sup> Polydispersität.

nahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem INM-PMX 6051 von JEOL, einem WP-80-SY von Bruker ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) und einem WM-300 von Bruker ( $^{29}\text{Si}$ ). Die Proben wurden in  $\text{CDCl}_3$  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 450-1663000 g/mol).

Die elementaranalytische Bestimmung von C und H basiert auf einer Modifizierung des klassischen Verfahrens von Pregl und Dumas [7]. Die Si-Bestimmung erfolgte nach [3].

#### 3.1. Synthese der Poly(dialkylsilylen-co-methylenen)

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer wird die jeweilige Menge Magnesium (Tab. 5) unter Argon in 150 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Das in 50 ml Diethylether gelöste Halogenalkan wird vorsichtig zugetropft. Zur vollständigen Abreaktion verbleibt die Reaktionslösung 18 h unter Rühren bei Raumtemperatur.

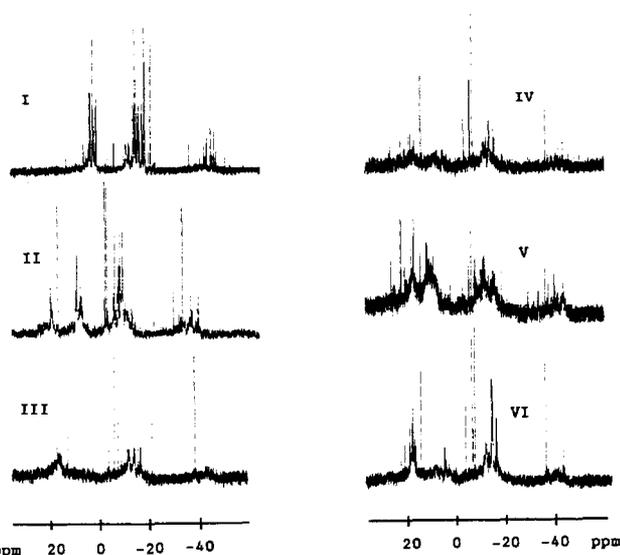
Anschließend erfolgt die langsame Zugabe des in 50 ml Diethylether gelösten Poly(dichlorcarbosilans). Nach 3 h bei Raumtemperatur wird eine Mischung aus 100 ml Diethylether und 100 ml THF zugegeben und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Schließ

TABELLE 5. Ansatzmengen und Reaktionszeiten

Polycarbosilan	D-PCIC <sup>a</sup> (g)	Alkylhalogenid (g (mmol))	Magnesium (g (mmol))	Reaktionszeit (h)
I	6,78	27,78 (196 <sup>b</sup> )	4,32 (178)	8
II	10,93	32,14 (295 <sup>c</sup> )	6,52 (268)	6
III	10,85	36,30 (296 <sup>d</sup> )	6,55 (269)	20
IV	10,49	41,54 (303 <sup>e</sup> )	6,68 (275)	20
V	9,13	28,03 (263 <sup>f</sup> )	5,81 (239)	20
VI	9,53	45,38 (275 <sup>g</sup> )	6,08 (250)	20

<sup>a</sup> Poly(dichlorsilylen-co-methylen).

<sup>b</sup>  $\text{CH}_3\text{I}$ ; <sup>c</sup>  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ; <sup>d</sup>  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ; <sup>e</sup>  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ; <sup>f</sup>  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ ; <sup>g</sup>  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ .

Abb. 2.  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren der Poly(dialkylsilylen-co-methylenen).

lich wird die Reaktionsmischung unter Rückfluß gekocht.

Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung auf 700 ml eisgekühlte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegeben, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das isolierte Produkt wird in Pentan, Hexan oder Cyclohexan aufgenommen und restliche Salze werden durch erneute Filtration abgetrennt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und das verbleibende Produkt bei  $80^\circ\text{C}$  im Hochvakuum 10 h getrocknet.

#### Dank

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

#### Literatur

- 1 S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi und M. Limura, *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 2569.
- 2 D.R. Weyenberg und L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 2618.
- 3 B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, **115** (1991) 277.
- 4 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, **114** (1990) 367.
- 5 W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, **115** (1991) 301.
- 6 F.C. Schilling, F.A. Bovey und J.M. Zeigler, *Macromolecules*, **19** (1986) 2309.
- 7 F. Ehrenberger, *Quantitative organische Elementaranalyse*, VCH, Weinheim, 1991.