

Synthese und Charakterisierung von Poly(dialkylsilylen-co-alkylenen)

Wolfgang Habel, Werner Haeusler, Peter Sartori *

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

Eingegangen den 7. Oktober 1994

Abstract

The synthesis of a series of new poly(dialkylsilylene-co-alkylenes) $[(\text{SiR}_2-\text{CR}_2-)]_x$ with $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}$) was afforded through the reaction of the perchlorinated poly(carbosilane) $[\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2-]_x$ with alkyllithium agents. The oligomeric products were characterized by elemental analysis, IR, ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopy. Furthermore the number and weight averages M_n and M_w were determined by gel permeation chromatography.

Zusammenfassung

Durch die Umsetzung des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylens) $[\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2-]_x$ mit Alkyllithium-Verbindungen gelang die Synthese einer Reihe neuartiger Poly(dialkylsilylen-co-alkylenen) $[(\text{SiR}_2-\text{CR}_2-)]_x$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}$. Die oligomeren Produkte wurden durch ihre elementaranalytischen Daten sowie durch IR, ^1H - ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Die mittleren Molmassen M_n und M_w ließen sich durch gelpermeationschromatographische Untersuchungen bestimmen.

Keywords: Silicon; Poly(carbosilanes); Poly(dialkylsilylene co-alkylenes); Photochlorination; ^{29}Si -NMR spectroscopy

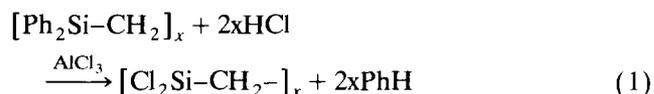
1. Einleitung

Die Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-methylens) **I** durch eine Retro-Friedel-Crafts Reaktion des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) mit HCl unter der katalytischen Wirkung der Lewisäure AlCl_3 [1,2] ermöglichte die Darstellung einer Vielzahl neuartiger Verbindungen. So gelang durch metallorganische Reaktionen die Synthese von Poly(dialkylsilylen-co-methylenen) [3] und Poly(dialkenylsilylen-co-methylenen) [4]. Weiterführende Substitutionen an der Methylen-Brücke eröffneten sich durch die von Fritz [5] an Carbosilanen beschriebene photochemische Chlorierung von **I**. Hierbei bildete sich unter Erhalt des Poly(carbosilan)-Gerüsts eine perchlorierte Verbindung der formalen Zusammensetzung $[\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2-]_x$ [6]. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuartiger Poly(dialkylsilylen-co-alkylene) durch

vollständige Chlorsubstitution des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylens) **II** mit Alkyllithium-Verbindungen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) konnte **I** mit der elementaren Zusammensetzung in Gew.% (theor. Wert): C 12,1 (10,6), Si 24,3 (24,9), H 2,2 (1,8), Cl 60,0 (62,7) nach:

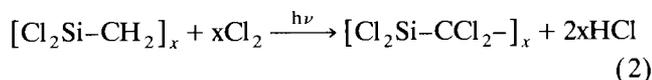


synthetisiert werden [2].

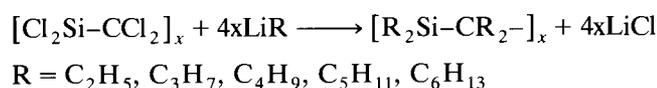
Das Poly(dichlorsilylen-co-methylen) ist aus den Strukturelementen SiC_4 - (Si-C-Alternanz), SiC_3 - (Disilylen) und SiC_2 -Strukturen (Polysilylen) aufgebaut. Im Verlauf der anschließenden Photochlorierung werden unter Abspaltung niedermolekularer Verbindungen und unter Umlagerungen des Molekülgerüsts nach

* Corresponding author.

einem noch nicht näher bekannten Mechanismus die Polysilylen-Strukturen nahezu vollständig abgebaut und in Carbosilan- und Disilylen-Einheiten umgewandelt. Es bildet sich die dunkelbraune, hydrolyseempfindliche und hochviskose Verbindung **II** in 89,3%iger Ausbeute [6].



Für das gut in Alkanen, Chloralkanen und Ethern lösliche Produkt wurden die elementaranalytischen Daten in Gew.% (theor. Wert): C 7,8 (7,1), Si 14,3 (14,5), Cl 76,7 (78,4) ermittelt. Durch Umsetzung von **II** mit Lithiumalkylen gelang die Synthese einer Reihe von dunkelbraunen, hochviskosen Poly(dialkylsilylen-co-alkylenen).



Die peralkylierten Produkte sind gut in Alkanen, Chloralkanen und Ethern löslich.

Die typischen Gerüstschwingungen der Poly(carbosilane) treten zwischen 1040 cm⁻¹ und 1100 cm⁻¹ sowie zwischen 720 cm⁻¹ und 850 cm⁻¹ in Erscheinung (Abb. 1). Hinzu kommen die bekannten Schwingungsbanden der Alkylgruppierungen.

In den ¹H-NMR-Spektren sind die CH₂-Gruppen der Inkremente C-CH₂-C nicht unterscheidbar, unabhängig davon, ob sie zu den Alkylen- oder den Si-gebundenen Alkylgruppierungen gehören. Die in der Tabelle 2 aufgeführten chemischen Verschiebungen stellen die Maxima der breiten Signale dar. In allen ¹H-NMR-Spektren sind bei 0,08 ppm intensitätsschwache Resonanzen zu beobachten, die durch Methylprotonen von ≡Si-CH₃-Endgruppen hervorgerufen werden.

Ihre Bildung führt in den ¹³C-NMR-Spektren zu einem Signal geringer Intensität bei 1,0 ppm (Abb. 2). Der Methylkohlenstoff der Inkremente -CH₂-CH₃ ruft Resonanzen zwischen 9,34 (**III**) und 18,72 ppm (**IV**) hervor. Die Signale der Methylenkohlenstoffe, deren genaue Zuordnung nicht möglich ist, erscheinen zwischen 4,46 (Si-CH₂) und 36,29 ppm (C-CH₂-C).

Die ²⁹Si-NMR-Spektren zeigen die beiden Signaltbereiche der SiC₄- (Si-C-Alternanz) und SiC₃-Strukturen (Disilylen). Im Gegensatz zu den Poly(dialkylsilylen-co-methylenen) [3] sind keine SiC₂-Einheiten (Polysilylen) mehr zu beobachten. Die Polysilylen-Einheiten werden im Verlauf der Photochlorierung in SiC₄- und SiC₃-Strukturen umgewandelt. Während für Verbindung **III** die Peaks der SiC₄-Einheiten zwischen 5 ppm und -2 ppm und die der SiC₃-Inkremente zwischen -13 ppm und -18 ppm in Erscheinung treten, findet beim Übergang zu **IV** eine Tieffeldverschiebung statt. Die entsprechenden Resonanzen liegen zwischen 12 und 0 (SiC₄) sowie zwischen -10 ppm und -16 ppm (SiC₃). Die Verlängerung der Alkylgruppen bis hin zum Hexylrest nimmt keinen weiteren Einfluß auf die chemischen Verschiebungen.

Bei den Poly(dialkylsilylen-co-alkylenen) handelt es sich, wie die durch Gelpermeationschromatographie bestimmten mittleren Molmassen zeigen, um oligomere Verbindungen relativ guter Einheitlichkeit.

3. Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem WP-80-SY von Bruker (¹H, ¹³C) und einem WM-300 von Bruker (²⁹Si). Die Proben wurden in CDCl₃ 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 μ von Perkin Elmer (Standard: Polystyrole 450–1663000 g mol⁻¹). Die Chlorbestimmung erfolgte mit einem Potentiograph E 436 von Metrohm.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgte nach der Methode von Wickbold. Die Elementaranalyse von C und H basiert auf einer Modifizierung des klassischen Verfahrens von Pregl und Dumas [7]. Die Si-Bestimmung wurde analog zu [2] durchgeführt.

Tabelle 1
Ausbeuten und Elementaranalysen der Poly(dialkylsilylen-co-alkylenen)

Verbindung	Polycarbosilan	Ausbeute (Gew.%)	Elementaranalysen (Gew.%)					
			Si		C		H	
			ex. ^a	th. ^b	ex.	th.	ex.	th.
III	Poly(diethylsilylen-co-3,3-pentylen)	55,5	15,7	18,0	70,1	69,1	12,1	12,9
IV	Poly(dipropylsilylen-co-4,4-heptylen)	54,6	11,7	13,2	74,7	73,5	13,3	13,3
V	Poly(dibutylsilylen-co-5,5-nonylen)	47,3	9,2	10,5	76,8	76,0	13,2	13,5
VI	Poly(dipentylsilylen-co-6,6-undecylen)	45,3	8,9	8,7	74,8	77,7	13,7	13,7
VII	Poly(dihexylsilylen-co-7,7-tridecylen)	39,3	7,2	7,4	77,6	78,9	13,2	13,8

^a Experimentell bestimmter Wert. ^b Theoretischer, auf der Summenformel basierender Wert.

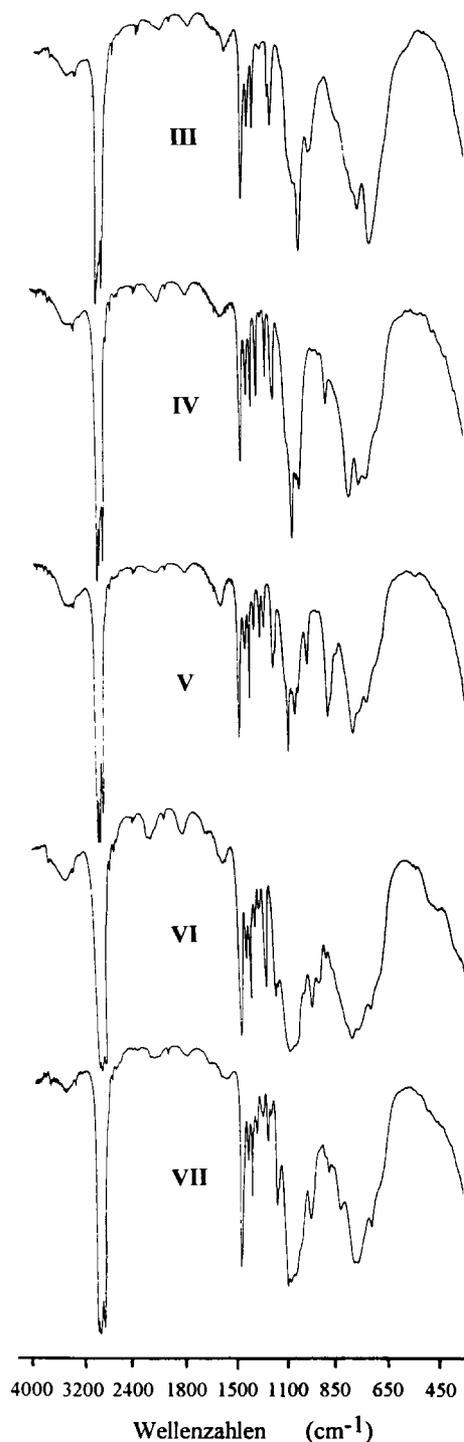


Abb. 1. IR-Spektren der Poly(dialkylsilylen-co-alkylene).

3.1. Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-methylens) I

Die Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-methylens) erfolgte nach [2].

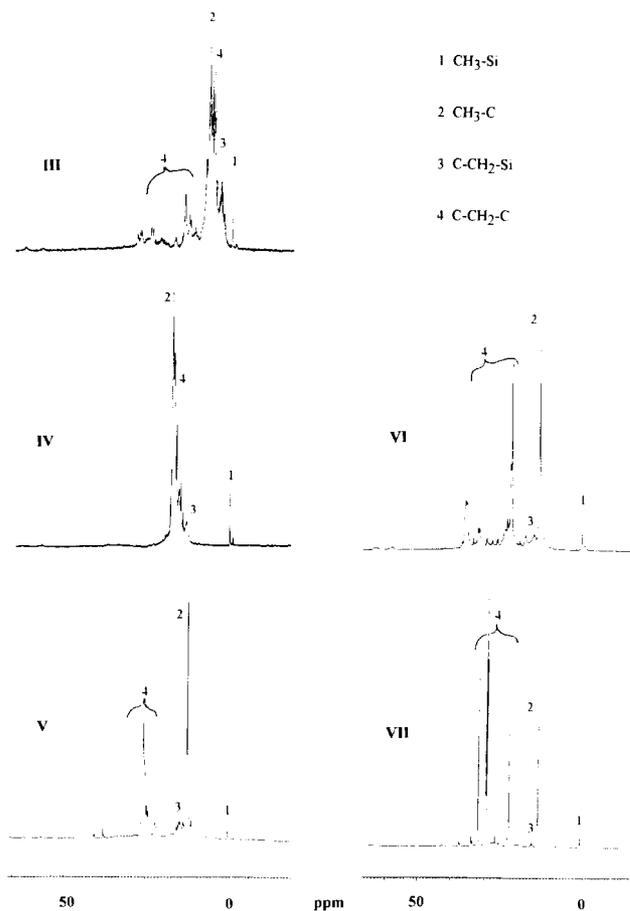
3.2. Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylens) II

Die Synthesemethode des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylens) entsprach der in [6] beschriebenen.

Tabelle 2
¹H-NMR-Daten der Poly(dialkylsilylen-co-alkylene) in ppm

Polycarbosilan	CH ₃ -	C-CH ₂ -C	C-CH ₂ -Si
III	1,00	1,24 sh	0,81 sh
IV	0,97	1,34	0,68 sh
V	0,90	1,33	0,70 sh
VI	0,88	1,30	0,65 sh
VII	0,89	1,30	0,65 sh

sh = Schulter des CH₃-Signals.

Abb. 2. ¹³C-NMR-Spektren der Poly(dialkylsilylen-co-alkylene).

3.3. Synthese der Poly(dialkylsilylen-co-alkylene) III–VII

In einem 1l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler wird eine entsprechende

Tabelle 3

Zahlen-, Gewichtsmittel und Polydispersitäten der Poly(dialkylsilylen-co-alkylene)

Polycarbosilan	M_n^a	M_w^b	M_w / M_n^c
III	830	1420	1,71
IV	960	1520	1,58
V	1080	2250	2,08
VI	1610	3930	2,44
VII	1660	3280	1,96

^a Zahlen- und ^b Gewichtsmittel in g mol⁻¹. ^c Polydispersität.

Tabelle 4
Ansatzgrößen zur Darstellung der Poly(dialkylsilylen-co-alkylene)

Verbindung	Lithium		Bromalkan		Polycarbosilan II
	g	mol	g	mol	
III	7,5	1,07	70,2	0,64	20,7
IV	4,4	0,63	46,6	0,38	12,2
V	6,5	0,94	77,5	0,57	18,1
VI	6,2	0,89	92,3	0,60	15,9
VII	5,1	0,73	70,8	0,42	12,9

Menge an Lithium (Tabelle 4) in 200 mL trockenem Diethylether vorgelegt.

Zu dieser Mischung wird unter Rühren und Trockeneiskühlung (bzw. Eiskühlung) eine Lösung aus Halogenalkan in 100 mL trockenem Diethylether so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 0°C ansteigt. Nach erfolgter Zugabe wird die Reaktionslösung 30 Min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 St. unter Rückfluß belassen.

Zu der nunmehr trüben Lösung wird eine Suspension von II in 150 mL trockenem Diethylether unter erneuter Eiskühlung zugetropft, wobei die Temperatur nicht über 10°C ansteigen sollte. Nach beendeter Zugabe erfolgt eine 30 min Weiterreaktion bei Raumtemperatur und eine 8 st Umsetzung unter Rückfluß.

Nicht umgesetztes Lithium und nicht abreagierte Lithiumalkyle werden unter Eiskühlung zuerst mit 100 mL Ethanol und anschließend mit 100 mL Wasser zur Reaktion gebracht. Die wäßrige Phase wird nach 30 Min abgetrennt und die etherische Phase mehrfach mit

100 ml 2 mol HCl ausgeschüttelt und im Anschluß mehrmals mit 100 ml dest. Wasser salzfrei gewaschen. Die organische Phase wird danach über Na₂SO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeeengt und die verbleibenden Produkte werden bei 80°C ca. 16 St im Hochvakuum getrocknet.

Die Ausbeuten der Poly(dialkylsilylen-co-alkylene) betragen: III: 9,9 g (55,5%), IV: 7,7 g (54,6%), V: 12,6 g (47,3%), VI: 12,7 g (45,3%), VII: 10,6 g (39,3%).

Dank

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

Literatur

- [1] G. Fritz, J. Grobe und D. Ksinsik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 302 (1959) 175.
- [2] W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *EP 0 400 465* (5.12.1990); W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 115 (1991) 301.
- [3] P. Sartori, W. Habel und A. Oelschläger, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 47.
- [4] W. Habel, A. Oelschläger und P. Sartori, *J. Organomet. Chem.*, 486 (1995) 267.
- [5] G. Fritz, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1150.
- [6] W. Habel, W. Haeusler und P. Sartori, *J. Organomet. Chem.*, 483 (1994) 183.
- [7] F. Ehrenberger, *Quantitative Organische Elementaranalyse*, VCH, Weinheim, 1991.