

Synthese und Charakterisierung von Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylen) und Poly(dimethylsilylen-co-2,2-propylen) ☆

Wolfgang Habel, Werner Haeusler, Peter Sartori *

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

Eingegangen an 24. Februar 1994

Abstract

The synthesis of poly(dichlorosilylene-co-dichloromethylene) was achieved through photochlorination of poly(dichlorosilylene-co-methylene). The dependence on reaction time and extent of the chlorination was determined. The perchlorinated product was investigated by elemental analysis and IR spectroscopy. A permethylated compound was afforded by the reaction of poly(dichlorosilylene-co-dichloromethylene) with methyllithium. The poly(dimethylsilylene-co-2,2-propylene) obtained was characterized spectroscopically and by elemental analysis. The number and weight averages M_N and M_w were determined by gel permeation chromatography.

Zusammenfassung

Durch Photochlorierung des Poly(dichlorsilylen-co-methylens) gelang die Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylens). Der Grad der Chlorierung konnte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt werden. Das perchlorierte, elementaranalytisch und IR-spektroskopisch untersuchte Produkt ließ sich durch Umsetzung mit Methyllithium in das Poly(dimethylsilylen-co-2,2-propylen) überführen. Spektroskopische, elementaranalytische und gelpermeationschromatographische Untersuchungen dienten zur Charakterisierung der permethylierten Verbindung.

Keywords: Polymers; Silicon; Chlorination; Photochemistry; Poly(carbosilanes); Chloropoly(carbosilanes)

1. Einleitung

Durch eine Wurtz-analoge Synthese gelingt die Darstellung des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) [1]. Eine Folgereaktion mit HCl unter der Wirkung des Lewis-Katalysators $AlCl_3$ führt zum Poly(dichlorsilylen-co-methylen) [2], dessen Umsetzung mit metallorganischen Reagentien eine Vielzahl modifizierter Polycarbosilane ergibt [3].

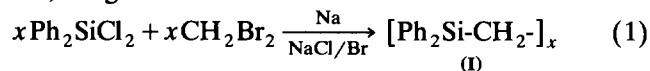
Weitere Variationen am Poly(carbosilan)-Gerüst sind durch Substitution der Methylenwasserstoffe in der Carbosilan-Brücke gegeben. Eine Möglichkeit Reaktionen an der Methylen-Gruppe durchzuführen, besteht im Einsatz der Photohalogenierung. So

beschreiben Fritz und Matern [4] für niedermolekulare Carbosilane die Darstellung perchlorierter Verbindungen durch Photochlorierung unter Erhalt der Si-C Bindung. Eine Übertragung dieser Methode auf Poly(carbosilane), insbesondere auf das Poly(dichlorsilylen-co-methylen), läßt interessante perchlorierte Produkte erwarten, deren metallorganische Folgereaktionen neuartige Poly(carbosilane) liefern.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylen)

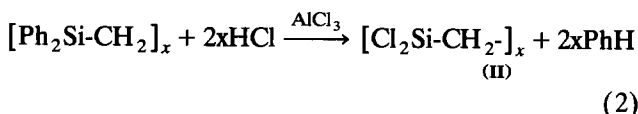
Nach [1] wurde das Poly(diphenylsilylen-co-methylen) dargestellt.



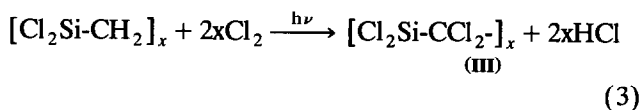
* Professor Ekkehard Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding author.

Die modifizierte Friedel-Crafts-Reaktion führte nach:



zum Poly(dichlorsilylen-co-methylen) [2]. Die elementaranalytischen Werte von **II** lauten in Gew.% (theor. Wert): C 12,1 (10,6), Si 24,3 (24,9), H 2,2 (1,8), Cl 60,0 (62,7). Die Photochlorierung von **II** verlief nach:



Der Chlorierungsgrad konnte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei sonst gleichbleibenden Versuchsparametern bestimmt werden. Damit ist die Möglichkeit gegeben eine gezielte Chlorsubstitution der Methylen-Gruppen zu erreichen und die Eigenschaften von Folgeprodukten kontinuierlich zu variieren.

Schon nach einer Photochlorierungsdauer von 6 Std sind sämtliche Methylenwasserstoffe durch Chlor substituiert. Neben der Elementaranalyse (Tab. 1) bietet sich zur Verfolgung des Chlorierungsverlaufes die ¹H-NMR-Spektroskopie an. Mit steigendem Chlorgehalt verschieben sich die Resonanzen der Methylen-Gruppen zu tieferem Feld und unter Signalverbreiterung und -überlappung sinkt die Intensität. Nach 6 Std sind schließlich keine Methylenwasserstoffe mehr nachweisbar.

Beim perchlorierten Endprodukt, dem Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylen) **III** handelt es sich um eine dunkelbraune, hochviskose und hydrolyseempfindliche Verbindung, die gut in Chloralkanen, Aromaten und Ethern löslich ist und in einer Ausbeute von 89,3% anfällt.

Im IR-Spektrum von **III** (Abb. 1) treten die Absorptionsbanden der SiCl₂-Gruppen bei 1116 (SiCl₂-deformation), 702 (SiCl₂-stretching) sowie bei 603, 595, und 490 cm⁻¹ (SiCl₂-stretching) in Erscheinung. Die

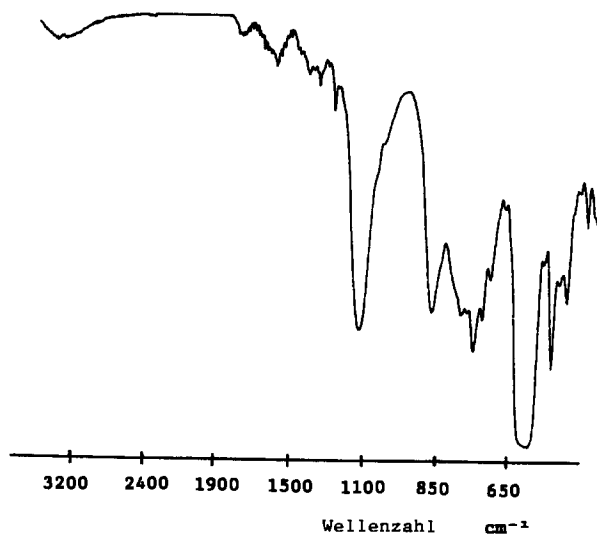


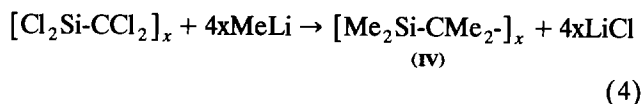
Abb. 1. IR-Spektrum des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylen) **III**.

Schwingungsbanden der CCl₂-Gruppen liegen im Bereich der SiC-stretching bei 781 (CCl-stretching) und 747 cm⁻¹ (CCl₂-stretching).

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren waren aus messtechnischen Gründen nicht aussagekräftig.

2.2. Poly(dimethylsilylen-co-2,2-propylen)

Während eine Grignard-Reaktion von **III** mit CH₃MgI nur zu einer Teilmethylierung führt, läßt sich mit dem stärkeren Alkylierungsmittel Methyllithium eine vollständige Chlorsubstitution erreichen und das permethylierte Poly(carbosilan) **IV** synthetisieren.



Das dunkle, viskose und in Alkanen, Chloralkanen, Aromaten und Ethern gut lösliche Poly(dimethylsilylen-co-2,2-propylen) fällt in einer Ausbeute von 65,3% an. Die Werte der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten, auf die Analysendaten von **III** bezogenen gut überein und bestätigen eine vollständige Chlorsubstitution.

Das IR-Spektrum (Abb. 2) ist mit dem des Poly(dimethylsilylen-co-methylens) [3] vergleichbar. Neben den Alkyl-2959, 2901, 1457, 1405, 1259 cm⁻¹) und Gerüstschwingungen (1094–1024, 838–799 cm⁻¹) tritt zusätzlich zwischen 1094–1024 cm⁻¹ die C–C-stretching der Propylen-Gruppe in Erscheinung.

Die SiMe₂-Gruppierung in **IV** ruft im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Signal bei 0 ppm hervor. Zwischen –3 und 3 ppm treten die Methylkohlenstoffe im ¹³C-NMR-Spektrum in Resonanz. In diesem ppm-Bereich ruft eine zunehmende Zahl von Kohlen-

Tabelle 1
Elementaranalytische Werte (in Gew.%) der photochlorierten Poly(carbosilane) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Polycarbosilan	Reaktionszeit (h)	C	H	Si	Cl ^a	Cl _{Si} ^b
II ^c	0	12,1	2,2	24,3	60,0	60,0
III _{0,25}	0,25	10,4	1,4	21,4	66,1	54,6
III _{0,5}	0,5	9,1	0,8	17,6	71,2	47,2
III ₁	1	8,6	0,5	15,7	73,8	44,7
III ₂	2	7,6	0,3	14,8	75,8	40,2
III ₃	3	7,5	0,1	14,8	76,5	38,9
III ₄	4	7,5	0,1	14,6	77,1	38,4
III ₆ ^d	6	7,4	0	14,4	77,6	37,5
^e		7,1	0	14,5	78,4	36,6

^a Gesamtchlor. ^b Chlor am Silicium. ^c Poly(dichlorsilylen-co-methylen). ^d Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylen). ^e Theoretische Werte von **III**, auf die Elementaranalyse von **II** bezogen.

stoffatomen in der Umgebung des SiMe_2 -Inkrement eine Tieffeld-Verschiebung hervor. Während nahe -3 ppm Methylkohlenstoffe von SiSiMe_2C -Strukturen in Resonanz treten, wird die Signalflanke bei 3 ppm durch $\text{C}_x\text{SiMe}_2\text{C}_x$ -Einheiten bestimmt. Die nur sehr geringe Signalintensität zwischen -3 und -7 ppm weist auf einen nur geringen Anteil von Polysilylen-Sequenzen in IV im Gegensatz zum Poly(dimethylsilylen-co-methylen) [3] hin.

Das breite Signal der Propylenprotonen liegt um 1 ppm. Die Propylenkohlenstoffe führen zu einem breiten, wenig strukturierten Signal zwischen 10 und 25 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt die deutlich getrennten Signalbereiche von SiC_4 - und SiC_3 -Strukturen zwischen 10 und 0 bzw. zwischen -10 und -20 ppm. SiC_2 , also Polysilylen-Einheiten, sind nur in sehr geringem Maße zwischen -35 und -48 ppm nachweisbar. Im Gegensatz hierzu weist das Vergleichsspektrum (Abb. 3) des Poly(dimethylsilylen-co-methylen) intensive Signale von Si_x -Strukturelementen auf. Der geringe Anteil polysilylenischer Inkremente in IV findet durch einen radikalischen Abbau derartiger Strukturen im Verlauf der Photochlorierung seine Erklärung.

Ein quantitatives ^{29}Si -NMR-Spektrum der Ausgangsverbindung I ermöglicht die Bestimmung der nahezu statistisch im Molekülgerüst verteilten Strukturelemente in Mol% zu: SiC_4 24, SiC_3 56,5 und SiC_2 19,5. Bei der Reaktion von I mit HCl (Gl. 2) findet keine Si–C- oder Si–Si-Bindungsspaltung statt, wie eine sich anschließende Grignard-Reaktion mit MeMgI oder eine Umsetzung mit MeLi zeigt. In beiden Fällen weist das resultierende Poly(dimethylsilylen-co-methylen) unveränderte Anteile der genannten SiC_{2-4} -Strukturen auf. Erst durch die Photochlorierung wird der überwiegende Teil der Si_x -Strukturen mit $x \geq 3$ aufgebrochen und unter Abspaltung niedermolekularer Pro-

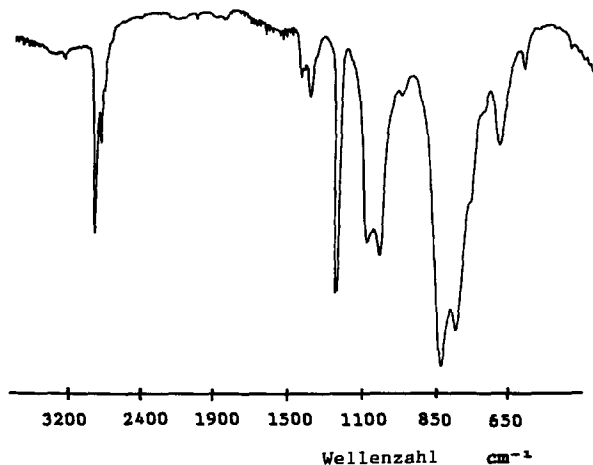


Abb. 2. IR-Spektrum des Poly(dimethylsilylen-co-2,2-propylens) IV.

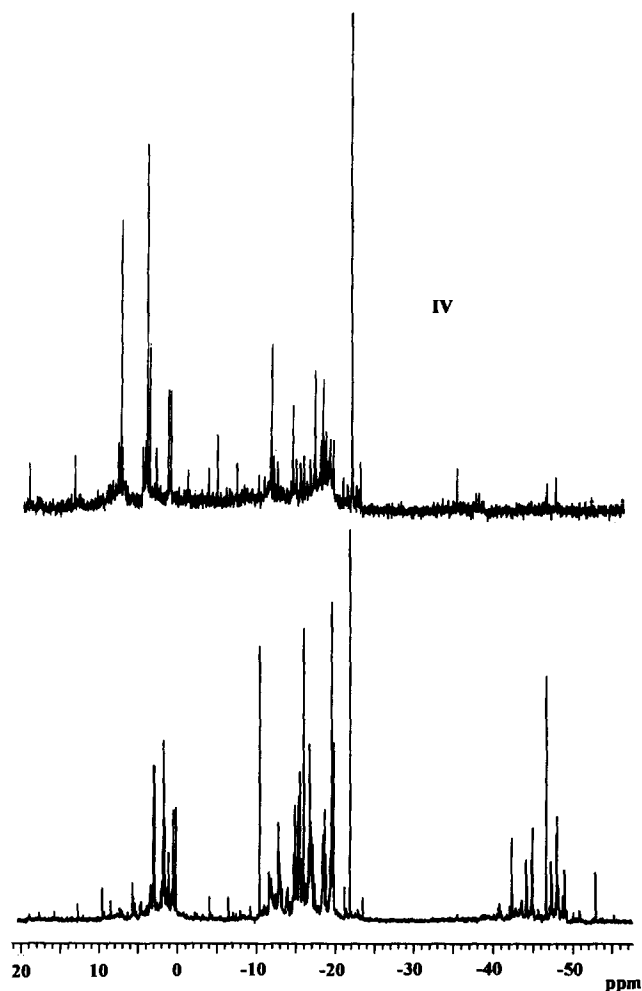


Abb. 3. ^{29}Si -NMR-Spektrum von Poly(dimethylsilylen-co-2,2-propylen) und Poly(dimethylsilylen-co-methylen).

dukte sowie unter Umlagerung unter Si–C-Bindungsbildung abgebaut. Über den genauen Mechanismus kann noch keine Aussage getroffen werden. Eine quantitative ^{29}Si -NMR-spektroskopische Bestimmung ergibt für IV die folgenden Werte in Mol%: SiC_4 38,5, SiC_3 55,8 und SiC_2 5,7. Für den Silicium-Gehalt bedeutet das einen Wert von 25,1 Gew.% (elementaranalytisch 25,2 Gew.%). Im Vergleich zum Edukt I sind 13,8 Mol% Silicium aus Polysilylen-Strukturen im Verlauf der Photochlorierung abgebaut und in SiC_4 -Einheiten überführt worden. Im Gegensatz dazu bleiben die stabilen Disilylen-Gruppierungen erhalten. Da in den SiC_3 -Anteil auch die endständigen Siliciumatome der Polysilylen-Inkreme C-Si-Si_x eingehen, läuft der Si_x -Abbau nur bis zur Disilylen-Einheit ab.

IV stellt mit einem Zahlenmittel von 980 g mol^{-1} , einem Gewichtsmittel von 2270 g mol^{-1} und einer Polydispersität von $d = 2,32$ eine oligomere Verbindung relativ großer Einheitlichkeit dar.

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 INM-PMX 6051 von Jeol, einem WP-80-SY von Bruker (^1H , ^{13}C) und einem WM-300 von Bruker (^{29}Si). Die Proben wurden in CDCl_3 gelöst und gegen den Standard TMS vermessen. Die quantitative ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Messungen erfolgten ebenfalls gegen TMS als inneren Standard. 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: Polystyrol $450\text{--}1663000\ \text{g mol}^{-1}$). Die Chlorbestimmung erfolgte mit einem Potentiograph E 436 von Metrohm. Für die Photochlorierung wurde ein Quecksilberhochdruckdampfstrahler TQ 150 (150 Watt) der Firma Heraeus Noblelight eingesetzt.

Bei der selektiven elementaranalytischen Bestimmung des siliciumgebundenen Chlors werden 200 mg der Verbindung **III** in einem Gemisch aus 100 ml Ethanol und 100 ml dest. Wasser hydrolysiert. Das Filtrat wird mit dest. Wasser auf 500 ml aufgefüllt. 20 ml der Lösung werden in 150 ml dest. Wasser aufgenommen, abgekühlt und potentiometrisch vermessen.

Die Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes erfolgt über den Wickbold-Aufschluß. Die dabei entstehenden Gase werden in 100 ml NaOH ($0,1\ \text{mol l}^{-1}$) absorbiert. Die Lösung wird auf 500 ml mit dest. Wasser verdünnt. 10 ml der Lösung werden in 150 ml dest. Wasser aufgenommen, abgekühlt und potentiometrisch vermessen.

Die elementaranalytische Bestimmung von C und H basiert auf einer Modifizierung des klassischen Verfahrens von Pregl und Dumas [5]. Die Si-Bestimmung erfolgte nach [1].

3.1. Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-methylens) **II**

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

3.2. Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-dichlormethylens) **III**

10 g Poly(dichlorsilylen-co-methylen) werden in 500 ml Tetrachlormethan unter Schutzgas gelöst. Die Lösung wird unter Argon in ein 1 l Reaktionsgefäß eingebracht und auf 750 ml aufgefüllt. Nach dem Zünden des Quecksilberhochdruckdampfstrahlers wird

unter Rühren Chlor ($0,25\ \text{mol h}^{-1}$) eingeleitet. Nach 6 Std wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und 12 Std bei $80\ ^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet.

Die Ausbeute betrug 15 g (89,3%).

3.3. Synthese des Poly(dimethylsilylen-co-2,2-propylens) **IV**

In einem 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler werden 829 mmol (5,75 g) Lithium in 200 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Zu dieser Mischung werden innerhalb von 2 Std. 452 mmol (64,2 g) Iodmethan in 100 ml trockenem Diethylether unter Eiskochsalzkühlung bei $-10\ ^\circ\text{C}$ zugetropft. Anschließend wird eine Stunde bei $-10\ ^\circ\text{C}$ und schließlich eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Abkühlung der Lösung werden 17,4 g von **III**, suspendiert in 150 ml abs. Diethylether, innerhalb von einer Stunde zugetropft und anschließend 60 Std bei Raumtemperatur gerührt.

Nicht umgesetztes Lithium und Methyllithium werden mit 100 ml Ethanol zur Reaktion gebracht. Zur dunkelbraunen Lösung werden nach 1 Std 100 ml Wasser getropft. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 100 ml HCl ($2\ \text{mol l}^{-1}$) neutralisiert, zweimal mit dest. Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Der dunkelbraune, viskose Rückstand wird in Hexan aufgenommen, durch Filtration von Restsalzen befreit, eingengt und im Hochvakuum 8 Std bei $80\ ^\circ\text{C}$ getrocknet.

Die Ausbeute betrug 6,3 g (65,3%).

Dank

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

Literatur

- [1] B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, EP 0 375 994, 1990. B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 367.
- [2] W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, EP 0 400 465, 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] G. Fritz und E. Matern, *Carbosilanes*, Springer, Berlin, 1986.
- [5] F. Ehrenberger, *Quantitative organische Elementaranalyse*, VCH, Weinheim, 1991.