

**Organosilicium-Chemie: Vom Molekül zum Werkstoff**

*N. Auner\*, O. Nuyken\*, B. Biebl*

*Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching*

**1. Einleitung**

Die Verwendung von 2-Neopentyl-1-silacyclobutanen bzw. -butenen (**A** und **B**) als Monomereinheiten ist für den Aufbau neuer polymerer Materialien aus mehreren Gründen außerordentlich interessant:

Zum einen ist die Synthese präparativ einfach und einstufig durchführbar, zum anderen sind die Ausbeuten nahezu quantitativ. Darüberhinaus sind die Startmaterialien großtechnisch verfügbar; d. h., die Produkte werden kostengünstig erzeugt.[1-4]

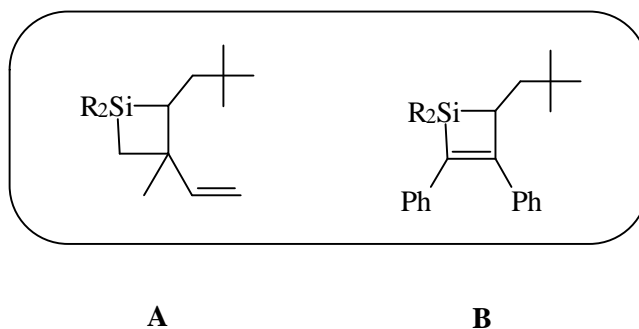


Abb. 1: Auswahl der synthetisierbaren Silaheterocyclen

Die Silacyclen **A** und **B** verfügen über eine hohe Ringstabilität, denn sie verhalten sich gegenüber elektrophilen oder nukleophilen Agenzien inert und auch in Gegenwart von Übergangsmetallen - selbst bei hohen Temperaturen - sind sie stabil.[1,5] Dies macht sie zum Aufbau polymerer Materialien besonders attraktiv.

Die Silyl-Chlorfunktionalitäten bieten viele Möglichkeiten, entweder zur direkten Umsetzung zum Polymeren oder zunächst zur Derivatisierung, der dann die Polymerisation folgt.

Silacyclobutane mit H-substituierten Ring-Kohlenstoffatomen sind in der Polymersynthese literaturbekannt. Aufgrund der in diesem Fall nachgewiesenen, geringen Ringstabilität folgt die Polyreaktion in der Regel einem Ringöffnungsmechanismus. Bisher ist dagegen nur wenig über Materialien bekannt, die unter Erhalt des Heterovierringsystems erzeugt werden.

In unseren bisherigen Arbeiten ist es nun erstmals gelungen, Erfolge bei der Synthese neuer, polymerer Verbindungen mit intakten Silaheterocyclen zu erzielen. [6,7]

Ziel unserer weiteren Arbeit im Rahmen des FORKAT-Projekts war es, die bereits entwickelten Synthesewege weiter zu verbessern und auszubauen, sowie den Zugang zu neuen Verbindungsklassen zu eröffnen.

## **2. Ergebnisse**

### **2.1. Polyorganosiloxane**

Die Polykondensation von Dichlorosilacyclen mit organischen Diolen bietet einen präparativ einfachen Syntheseweg zur Darstellung einer Reihe neuer Polyorganosiloxane.

Ein Nachteil bei der Verwendung der dichlorofunktionalisierten Silacyclen besteht allerdings darin, daß das bei der Reaktion freiwerdende HCl nicht vollständig aus dem Produkt entfernt werden kann. Aus diesem Grund wurden als neue Monomere die bis(diethylamino)-substituierten Derivate dargestellt und untersucht.

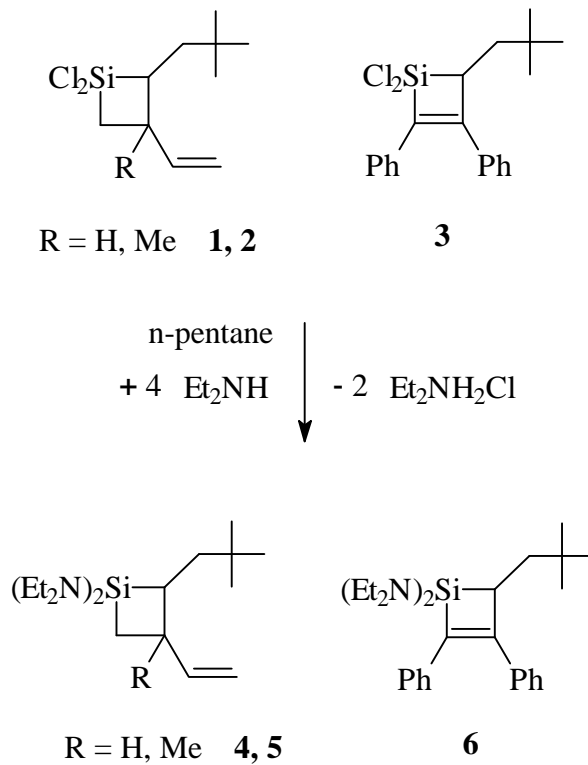


Abb.2: Synthese der 1-Bis(diethylamino)silaheterocyclen

Die resultierenden Polykondensate haben zwar aufgrund der geringeren Reaktivität kleinere Molmassen,  $M_n$  liegt hier zwischen 950 und 2800 g/mol gegenüber 1230 - 4460 g/mol bei den Dichloroanaloga, sie sind aber frei vom Kondensationsprodukt Diethylamin. Die Produkte liegen als mehr oder weniger hochviskose Harze bzw. gummiartige Materialien vor. [8]

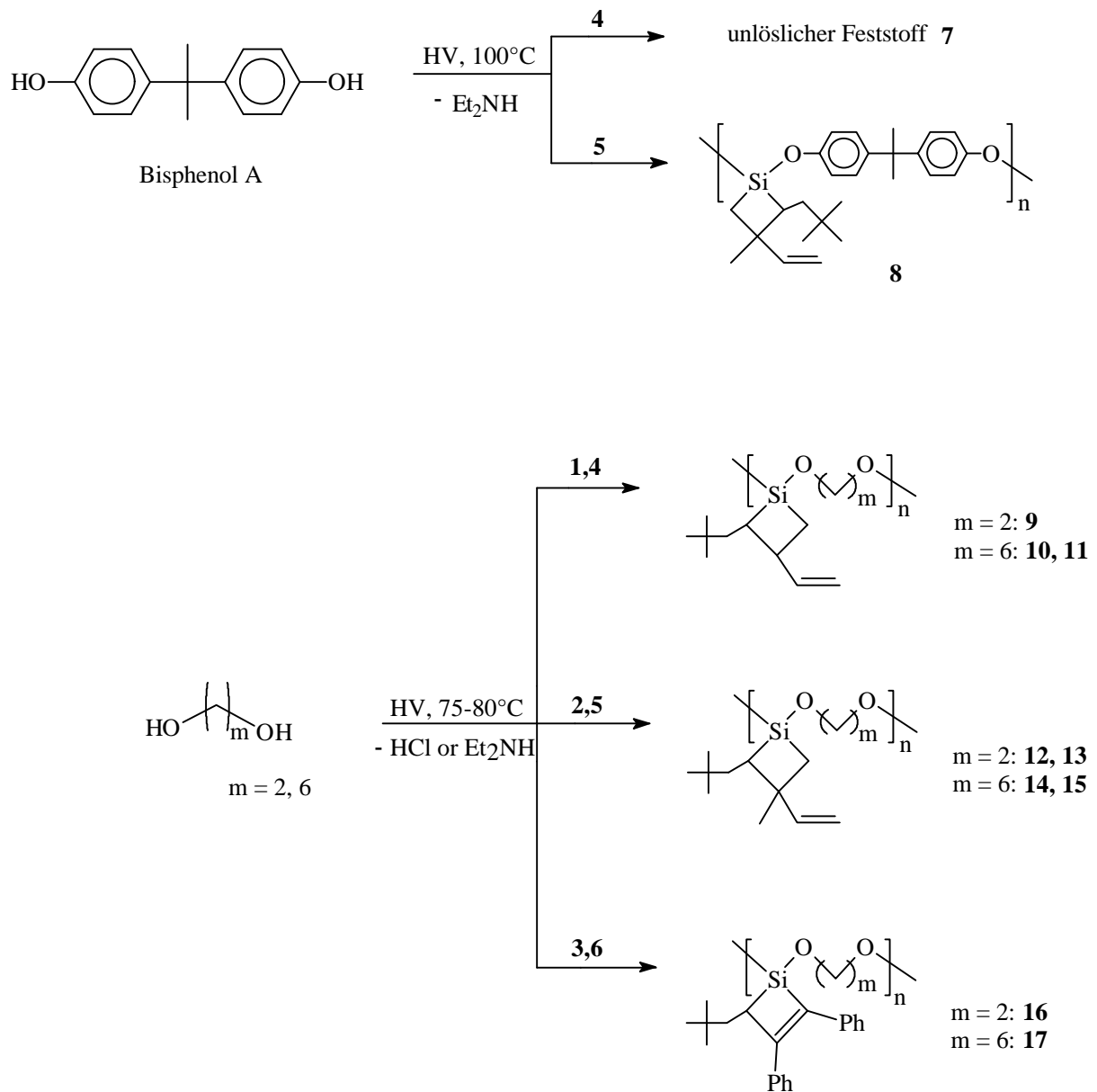


Abb. 3: Polykondensationsreaktionen von Silacyclen mit verschiedenen Diolen

## 2.2. Polycarbosilane

Eine weitere von uns untersuchte Verbindungsklasse ist die der Polycarbosilane, die durch Polyhydrosilylierung hydrierter Silacyclobutane zugänglich wird.

Startmaterial zum Polymeraufbau ist Silacyclobutan **18**. Für die Polyreaktion wurden verschiedene Katalysatoren getestet, um bei optimaler Reaktionsdauer eine vergleichsweise hohe Molmasse zu erreichen.

Am günstigsten erwies sich hierbei der Rhodium(cod)dicarbenkomplex.[9]

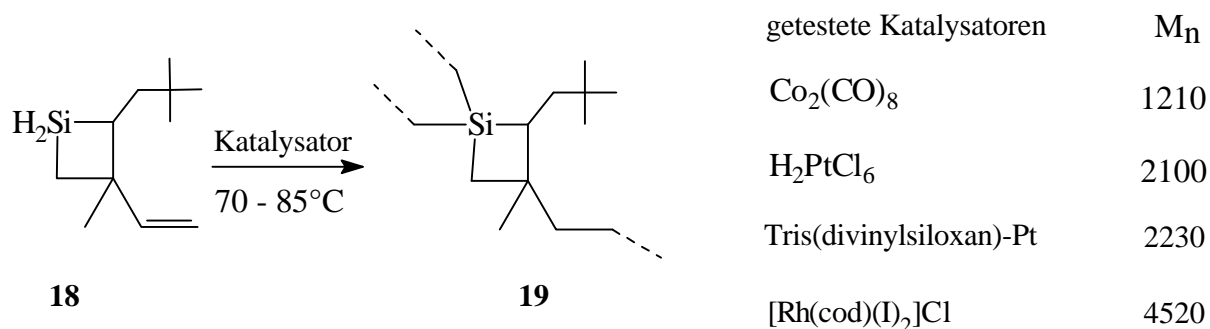
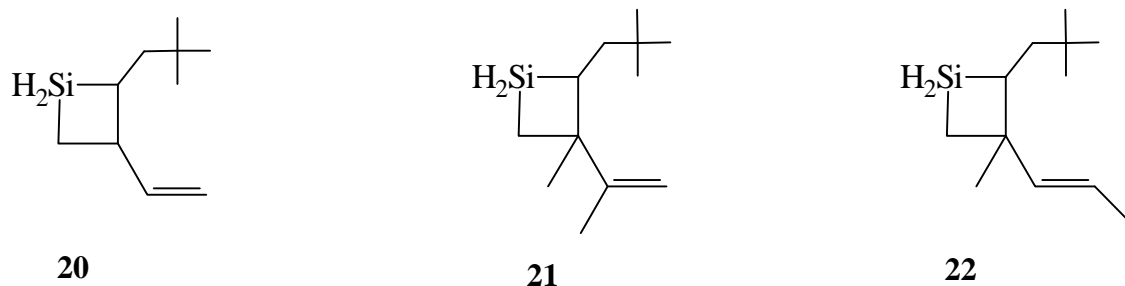


Abb. 4: Polyhydrosilylierungsreaktion und Vergleich der Katalysatoren

Um die Frage zu beantworten, inwieweit bei dem katalytischen Angriff weitere Alkylsubstituenten an der Doppelbindung toleriert werden, wurden weitere Monomere **20** - **22** mit verschiedenen Substitutionsmustern dargestellt.



Molmassen der Polymere (am Beispiel des Rh-Katalysators):

$$M_n = 2290$$

$$M_n = 860$$

$$M_n = 1100$$

Abb. 5: Einfluß der Alkylsubstituenten an der Vinylfunktion auf die Molmassen

Bei der Polyhydrosilylierung zeigt sich ein starker Einfluß der Alkylreste auf die Molmasse der Produkte. Die zunehmende sterische "Belastung" der Vinylfunktion vermindert offenbar beträchtlich die Reaktivität und damit die Polymerisationsgrade.

Ein weiteres, neues Monomersystem, das über die Hydrosilylierungsreaktion polymerisiert werden kann, enthält als Grundbaustein ebenfalls das Silacyclobutan. Startmaterial ist hierbei

dessen Hydrolyseprodukt, ein Oligosiloxangemisch. Dieses wird zunächst mit Methyllithium und dann mit Chlordimethylsilan umgesetzt. [10]

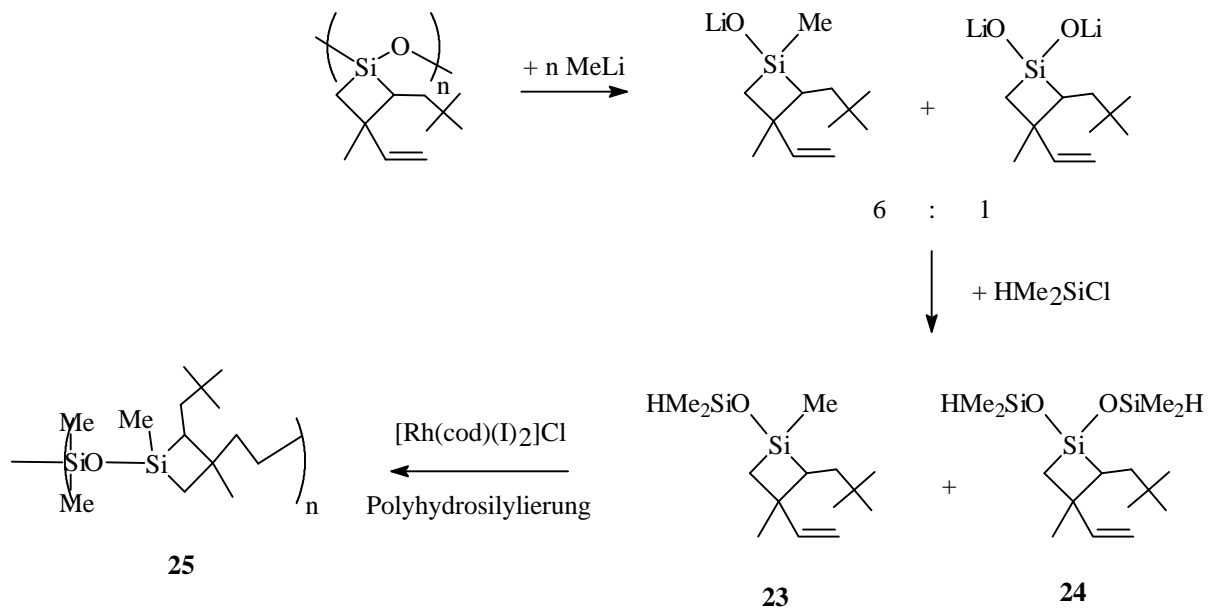


Abb. 6: Synthese der AB bzw. AB<sub>2</sub>-Monomere **23** und **24**

Man erhält ein Gemisch zweier Monomere mit entweder einer oder zwei Si-H-Funktionen. Es handelt sich also um AB bzw. AB<sub>2</sub>-Monomere, die im Polymer linear bzw. verzweigend eingebaut werden.

Das Verhältnis der beiden Monomere zueinander und damit der Verzweigungsgrad des Polymers lässt sich durch Veränderung der Bedingungen der Monomersynthese steuern.

Dementsprechend verändern sich auch die Eigenschaften der Produkte, wie z.B. die Löslichkeit oder die Viskosität.

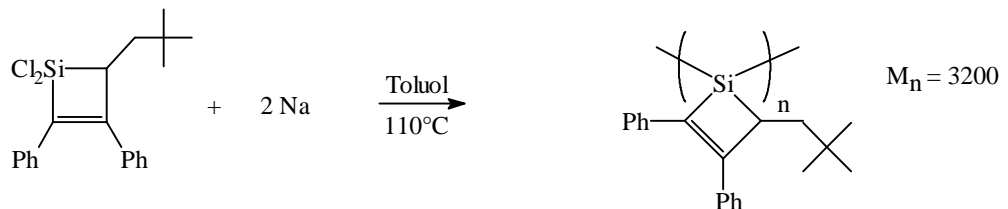
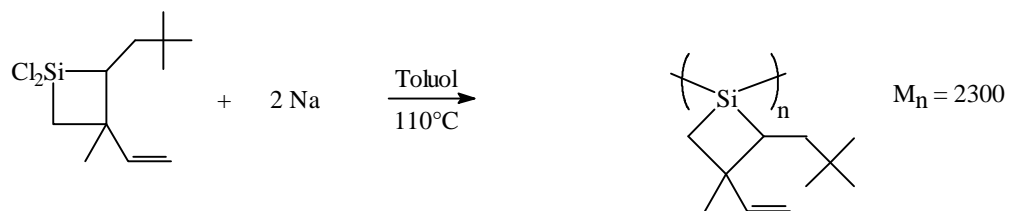
Monomerverhältnis AB : AB <sub>2</sub>	Molmasse M <sub>n</sub> in g/mol (aus GPC)
6 : 1	3500
3.6 : 1	2900
1 : 1	2400

## 2.3 Polysilane

Die Polysilane sind, obwohl schon seit langem bekannt, erst in den letzten zwei Jahrzehnten verstärkt ins Blickfeld des Interesses getreten. Dies ist nicht zuletzt eine Folge ihrer ungewöhnlichen optischen und elektronischen Eigenschaften.

Der klassische Syntheseweg, den auch wir beschrrieben haben, verläuft analog einer Wurtz-Kupplung von Chlorsilanen mit Natrium in einem inerten Lösemittel.

Homopolymere:



Copolymere:

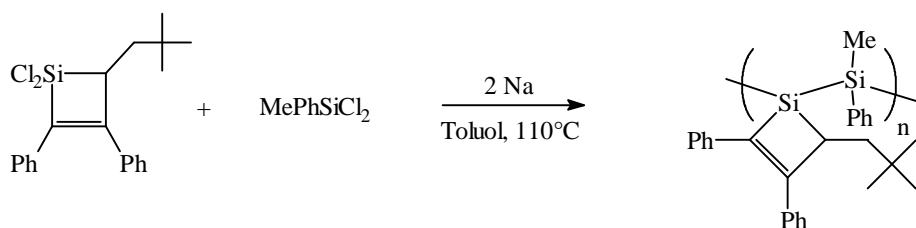


Abb. 7: Synthese der Homo- und Copolysilane

Beim Einsatz des Dichlorosilacyclobutans bzw. des -butens werden Homopolysilane erhalten, die zu einem großen Teil unlöslich sind. Die Molmassen der löslichen Anteile liegen zwischen 2100 und 2600 g/mol.

Um die Löslichkeit der Polymere zu erhöhen wurden Copolymere mit Methylphenyldichlorsilan und dem Silacylobuten dargestellt. Dabei wurde das Monomerverhältnis entsprechend nachstehender Tabelle variiert.

Monomerverhältnis		Molmasse $M_n$	Polymerisationsgrad
Silacyclobuten	$\text{Cl}_2\text{SiMePh}$		
50	: 50	3100	14
30	: 70	3300	23
10	: 90	3600	29
0	: 100	4600	52

Wie erwartet steigt die Löslichkeit und auch die Molmasse der Copolymere mit dem Anteil an Methylphenylsilaneinheiten.

Alle Polysilane zeigen im UV-Spektrum die charakteristische Bande des  $\sigma$ - $\sigma^*$ -Übergangs der Si-Si-Bindungen, die je nach Zusammensetzung und Molmasse des Produkts zwischen 290 und 330 nm liegt.

### **3. Zusammenfassung**

Die vorgestellten Ergebnisse belegen anschaulich, daß unser Ziel, neue, polymere Verbindungen mit intakten silaheterocyclischen Einheiten aufzubauen, erreicht wurde. Da die Silicium- und/oder Kohlenstoff-Funktionalitäten der silacyclischen Monomere bzw. -vorstufen eine Vielzahl von Methoden der Homo- und Copolymerisationen ermöglichen, konnten unterschiedliche Verbindungsklassen erfolgreich untersucht und synthetisiert werden.

Eine präparativ einfach durchzuführende Polymerisationsmethode ist die der Polykondensation mit verschiedenen Diolen. Hierbei ist es gelungen, durch Variation der reaktiven Si-Funktion die Produkteigenschaften entscheidend zu verbessern. Eine Steigerung der Molmassen ist durch den Einsatz anderer  $\alpha,\omega$ -Dihydroxyverbindungen, wie z. B. der Oligoethylenglycole, durchaus denkbar.

Zur Untersuchung der Polyhydrosilylierungsreaktion wurden zwei verschiedene Monomersysteme, **18 - 22** bzw. **23 - 25**, eingesetzt. In der ersten Versuchsreihe wurden zur Optimierung von Reaktionsdauer und Molmasse mehrere Katalysatoren getestet, sowie der Einfluß verschiedener Substituenten an der reaktiven Vinylfunktion nachgewiesen. Das zweite System besteht aus einem Gemisch von linearen und verzweigenden Monomeren, deren Verhältnis zueinander zu einem gewissen Grad durch unterschiedliche Präparationsmethoden steuerbar ist. Dadurch sind auch die Produkteigenschaften, wie zum Beispiel die Viskosität



beeinflussbar. Zudem bieten die "überzähligen" Si-H-Funktionen die Möglichkeit einer nachträglichen Modifizierung.

Schließlich ist es uns gelungen, Polysilane mit intakten Silacyclen zu synthetisieren. Durch die Zugabe von Comonomer konnten sowohl die Polymerisationsgrade als auch die Löslichkeit der Produkte gegenüber den Silacyclen enthaltenden Homopolymeren erhöht werden. Die Untersuchung der elektro-optischen Eigenschaften dieser Materialien wird Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

#### **4. Literatur**

- [1] N. Auner, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 79.
- [2] N. Auner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 336, 83.
- [3] N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 558, 87.
- [4] N. Auner, R. Gleixner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, 33.
- [5] N. Auner, in Vorbereitung.
- [6] N. Auner, M. Backer. B. Herrschaft, in Vorbereitung.
- [7] N. Auner, O. Nuyken, B. Biebl, C. Wagner, FORKAT-Forschungsbericht **1995**.
- [8] N. Auner, O. Nuyken, B. Biebl, *J. M. S. - Pure Appl. Chem.* **1997**, A34(1), 225.
- [9] M. Elison, *Dissertation* **1995**, Technische Universität München.
- [10] A. Mori, H. Sato, K. Mizuno, T. Hiyama, K. Shintani, Y. Kawakami, *Chem. Lett.* **1996**, 7, 517.

#### **Dank**

Unser herzlicher Dank gilt dem FORKAT-Sprecher Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. W. A. Herrmann für die großzügige finanzielle Unterstützung im Rahmen des FORKAT-Projekts.

Weiterhin danken wir der Fa. Wacker-Chemie GmbH für die freundliche Spende von Chlorsilanen, sowie der Fa. Chemmetall für die Bereitstellung von Lithiumorganylanen.