

Modifizierungsreaktionen an Polyphenylsilin und vernetzten Polysilanen

Wolfram Uhlig *

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich, Switzerland

Eingegangen den 18. Oktober 1995

Abstract

Polyphenylsilylene and branched copolysilanes have been prepared via reductive coupling of the corresponding organochlorosilanes with potassium-graphite. Reaction of these polymers with trifluoromethanesulfonic acid lead to triflate substituted polymers. These compounds are modified by following reactions with nucleophiles, LiAlH_4 or C_8K . The simple syntheses allow variation of the properties of the preceramic polymers (molecular weights, solubility, content of carbon, functional groups). The polymers are characterized by ^{29}Si NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Polyphenylsilin sowie vernetzte, phenylierte Copolysilane werden durch reduktive Kopplung entsprechender Organochlorsilane mittels Kalium-Graphit erhalten. Die Umsetzung der Polymere mit Trifluormethansulfonsäure führt unter Protodesilylierung zu triflatsubstituierten Polymeren. Diese werden durch Folgereaktionen mit Nucleophilen, LiAlH_4 oder C_8K in vielfältiger Weise modifiziert. Das Syntheseprinzip erlaubt es, bestimmte Eigenschaften der präkeramischen Polymere (Molmassen, Löslichkeit, Kohlenstoffgehalt, funktionelle Gruppen) gezielt zu variieren. Die Polymere werden durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Keywords: Polysilanes; Polysilynes, Silyltriflates, Potassium-graphite

1. Einleitung

Polysilane, die aus linearen Ketten von Siliciumatomen mit organischen Seitengruppen aufgebaut sind, haben in den letzten Jahren wachsendes Interesse gefunden [1–3]. Diese makromolekularen Verbindungen, die den sogenannten ‘Anorganisch-Organischen Polymeren’ zugeordnet werden [4] zeigen zum einen interessante physikalische Eigenschaften wie Photolumineszenz [5], Photokonduktivität [6,7] und nichtlineare Suszeptibilität [8]. Zum anderen wurden zahlreiche Vertreter für die Anwendung als Precursoren zur Herstellung von Siliciumcarbid dargestellt [9–12]. In einem kürzlich erschienenen Review haben Dunogues und Mitarbeiter [13] die folgenden, teilweise inkompatiblen, Eigenschaften für einen idealen SiC-Precursor formuliert:

- ein möglichst hohes Molekulargewicht, um die Verflüchtigung von Oligomeren zu minimieren;
- eine Polymerstruktur, die Ringe und Käfige enthält,

um die Eliminierung flüchtiger Fragmente infolge von Kettenspaltung zu verhindern;

- viscoelastische Eigenschaften (z.B. Löslichkeit, Schmelzbarkeit), um das Polymer vor dem Pyrolyseprozess in die gewünschte Form zu bringen;
- Anwesenheit einer latenten Reaktivität (funktionelle Gruppen), um die Fähigkeit zur Wärmehärtung zu erhalten;
- kleine organische Substituenten, um die keramische Ausbeute zu erhöhen und die Produktion von unerwünschtem überschüssigem Kohlenstoff zu verringern.

Das präkeramische Polymer kann unter diesen Umständen meist nur einen Kompromiß zwischen den oben angeführten Anforderungen darstellen. Günstige Voraussetzungen sollten vernetzte Polysilane oder Polysilane—die formalen Si-Homologen der Alkine—besitzen. Diese Polymere sind erst seit relativ kurzer Zeit bekannt [14–16]. Die bis zum jetzigen Zeitpunkt zur Verfügung stehenden Synthesen, meist modifizierte Varianten der Wurtz-Synthese, sind jedoch teilweise unbefriedigend. So betragen die isolierten Ausbeuten in

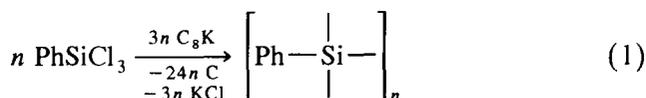
* Corresponding author.

vielen Fällen nur 15–35%. Außerdem gelingt nur unter Einsatz von Ultraschall [17] oder Kronenether [18] eine weitgehend vollständige Dehalogenierung der Chlorsilane. Andernfalls verbleiben unumgesetzte Si–Cl-Bindungen, die nach der Hydrolyse des Reaktionsgemisches zu unerwünschten Siloxanbindungen im Polymer führen.

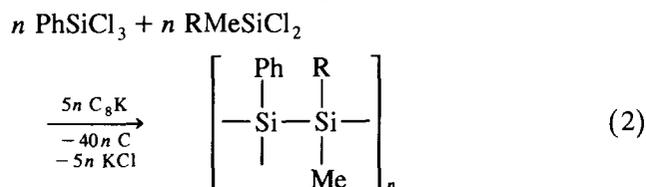
Wir konnten kürzlich eine Reduktionsmethode von Organochlorsilanen zu vernetzten Polysilanen und Polysilinen vorstellen, die die genannten Mängel weitgehend ausschließt [19]. Als Reduktionsmittel setzten wir dabei Kalium–Graphit C_8K ein, das erstmals von Fürstner [20,21] erfolgreich zur Reduktion von Organochlorsilanen verwendet wurde. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die dabei erhaltenen Polymere hinsichtlich ihrer Substituenten, der Molmasse und der Löslichkeit gezielt modifiziert werden können.

2. Ergebnisse und Diskussion

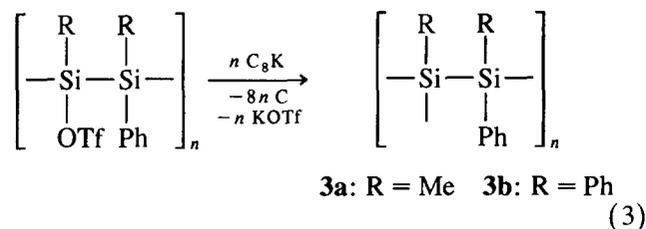
Vor einigen Jahren konnten wir zeigen, daß phenylsubstituierte lineare Polysilane durch Protodesilylierung mittels Trifluormethansulfonsäure und anschließende Umsetzung mit Nucleophilen in ihre funktionell substituierten Derivate überführt werden können [22]. Mit dem Ziel der Übertragung dieses Prinzips auf die vernetzten Polymere synthetisierten wir daher Polyphenylsilin **1** und eine Reihe phenylierter vernetzter Polysilane **2**, **3** gemäß der Gl.(1–3).



1



2a: R = Me **2b:** R = Ph



Die Darstellung der Polymere **1**, **2a**, **2b** erfolgte nach der ‘inversen Reduktionsmethode’ (Vorlage der Chlorsilane in THF und portionsweise Zugabe des Reduktionsmittels). Schon früher wurde gezeigt, daß unter diesen Bedingungen höhere Molmassen erzielt werden [23]. Der Überschuß an Reduktionsmittel führt dazu, daß

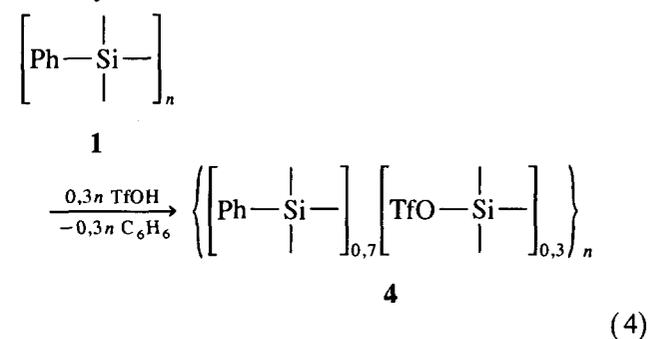
weniger Kettenstarts erfolgen als im Falle des ‘Normalmodus’ (Überschuß an Reduktionsmittel gegenüber den Chlorsilanen). Die mittels ‘Inversmodus’ hergestellten Polymere **1**, **2a**, **2b** erreichen Molmassen von 5500–7000 g mol^{-1} . Vergleichende Untersuchungen bei Reaktionen im ‘Normalmodus’ ergaben lediglich Molmassen von 2000–3000 g mol^{-1} . Hierbei sollte auch die Tatsache eine Rolle spielen, daß ein Überschuß von C_8K bereits gebildete Si–Si-Bindungen spalten kann. Die im Falle von Phenylsubstitution recht stabilen Silylkaliumspezies werden bei der Alkoholyse des Reaktionsgemisches in Si–H-Bindungen umgewandelt und begrenzen somit das Polymerwachstum. Eventuell kann die Si–H-Bindungsbildung auch schon durch Metall-Wasserstoff-Austausch mit dem Lösungsmittel THF erfolgen.

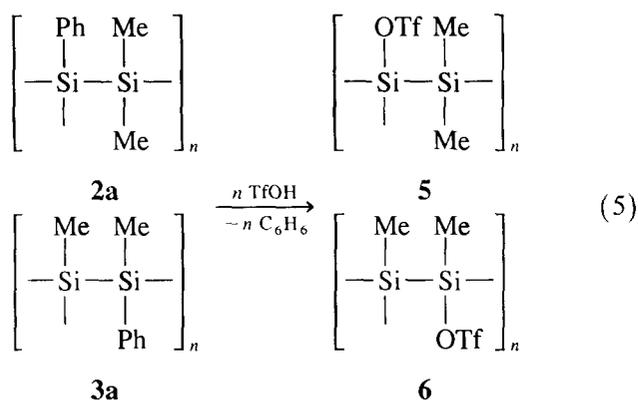
Die Molmassen der nach Gl.(3) synthetisierten Polymere **3a** und **3b** werden von den Molmassen der eingesetzten Ausgangspolymere bestimmt. Im speziellen Falle verwendeten wir Polysilane mit Molmassen um 6000 g mol^{-1} . Für die resultierenden vernetzten Verbindungen resultieren Molmassen von 13 000 bis 15 000 g mol^{-1} .

Die gemäß der Gl.(1–3) erhaltenen Organosilicumpolymere **1–3b** untersuchten wir bezüglich ihres Reaktionsverhaltens gegenüber Trifluormethansulfonsäure. In allen Fällen wird eine Protodesilylierung von Phenylgruppen beobachtet. Auf den Umfang der maximal möglichen Phenylgruppenabspaltung und auf den Reaktionsort muß jedoch im einzelnen eingegangen werden.

Bei der Umsetzung von Polyphenylsilin **1** mit CF_3SO_3H können maximal 30% der Phenylgruppen abgespalten werden, ohne daß das Polymergerüst angegriffen wird (Gl.(4)). Ein höherer stöchiometrischer Zusatz der Säure führt zwar zu einer weiteren Abspaltung von Phenylgruppen, jedoch wird das Polymergerüst instabil und die resultierenden Polymere besitzen nur noch Molmassen im Bereich von 2000–2500 g mol^{-1} .

Die vernetzten Polysilane **2a** und **3a** besitzen jeweils nur eine Art von phenylsubstituierten Siliciumatomen. Im Fall von **2a** sind alle kettenverzweigenden Si-Atome phenylsubstituiert, bei **3a** betrifft dies alle unverzweigten Si-Atome. In beiden Fällen können bis zu 90% der Phenylgruppen abgespalten werden, ohne daß die Polymerstruktur zerstört wird (Gl.(5)).

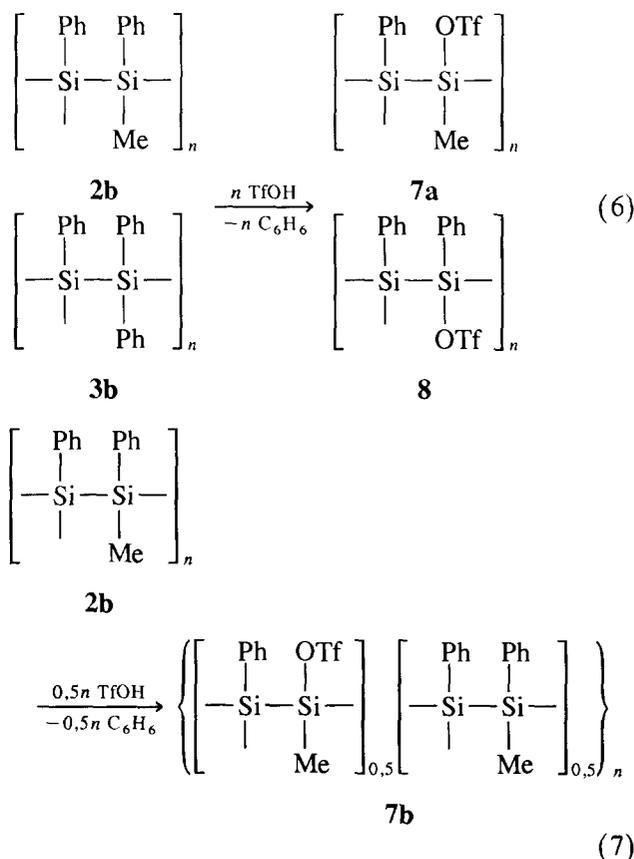




Dies setzt allerdings voraus, daß die Umsetzungen unter Lichtausschluß durchgeführt werden. Anderenfalls kommt es, wie auch für andere phenylfreie Polysilane bekannt [23], zu lichtinduzierten Kettenspaltungsreaktionen und die Molmassen sinken in den Bereich von 2000 g mol^{-1} ab.

Bei den Polymeren **2b** und **3b** tragen sowohl die verzweigten als auch die unverzweigten Si-Atome jeweils mindestens eine Phenylgruppe. Der Reaktionsort der Protodesilylierung wird folglich durch die Regeln bestimmt, die wir für die Reaktion von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ mit phenylierten Oligosilanen gefunden haben [24]. Danach führt die Triflatsubstitution an einem Siliciumatom zur Desaktivierung sowohl des substituierten als auch der benachbarten Siliciumatome gegenüber der Protodesilylierungsreaktion. Weiterhin gilt, daß eine MePhSi -Gruppe gegenüber einer Ph_2Si -Gruppe bevorzugt mit Trifluormethansulfonsäure reagiert. Schließlich werden unverzweigte Si-Atome gegenüber verzweigten bevorzugt protodesilyliert. Die Regeln sind dabei in der Reihenfolge abnehmender Priorität angegeben. Setzt man **2b** bzw. **3b** mit der Menge $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ um, die zur Substitution von 50% aller Si-Atome ausreicht, so werden im Falle von **2b** bevorzugt die MePhSi -Gruppen angegriffen und bei **3b** die Ph_2Si -Gruppen und es resultieren die Polymere **7a** und **8** nach Gl.(6). Bei **2b** ist jedoch zu beobachten, daß auch einige der verzweigten PhSi -Gruppen protodesilyliert werden. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Herstellungsmethode von **2b** nicht zu einem strengen Alternieren der Polymerbausteine führen muß. Da jedoch die Abspaltung der

Phenylgruppen in hohem Maße alternierend erfolgt, müssen auch verzweigte Si-Atome substituiert werden. Reduziert man den Zusatz von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ auf ein Maß, daß nur jedes vierte Si-Atom reagiert, so ist ein Angriff auf verzweigte Si-Atome nicht mehr nachweisbar und nach Gl.(7) resultiert das Polymer **7b**.



Die Darstellungsmethode von **3b** garantiert hingegen eine weitgehend alternierende Folge der Polymerbausteine und folglich nahezu ausschließlich eine Reaktion an den unverzweigten Si-Atomen.

Der Verlauf der Reaktion läßt sich mittels der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie verfolgen. Die chemischen Verschiebungen für verzweigte ($\delta = -60$ – (-75) ppm), unverzweigte ($\delta = -30$ – (-45) ppm) bzw. triflatsubstituierte ($\delta = +45$ – $(+30)$ ppm) Si-Atome werden in charakteristischen Bereichen beobachtet. Die Verschiebungswerte für die triflatsubstituierten Si-Atome liegen dabei immer im gleichen Bereich, unabhängig davon ob es sich um ein verzweigtes oder unverzweigtes Kettenatom handelt. Wie bei Polysilanen üblich werden breite Signale gefunden. In Abb.1 ist das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Polymers **6** gezeigt.

Die triflatsubstituierten Polymere sind stark hydrolyseempfindlich. Schon geringe Wasserspuren führen zu unerwünschter Siloxanbildung. Es empfiehlt sich daher, die Verbindungen ohne Isolierung für weitere Modifizierungsreaktionen einzusetzen. Analog zu momomeren Silyltriflaten reagieren auch die polymeren

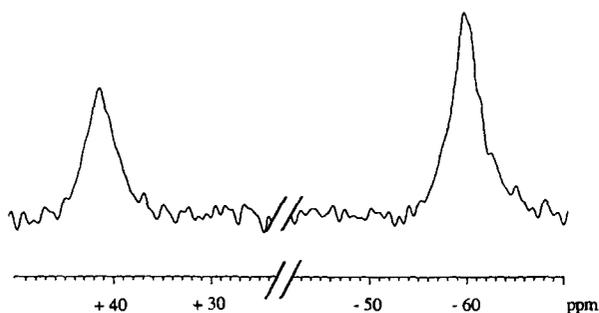
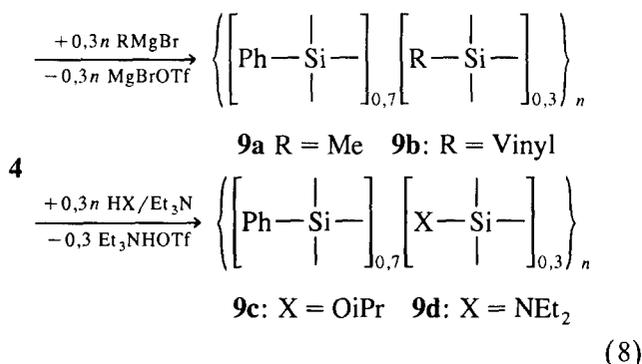


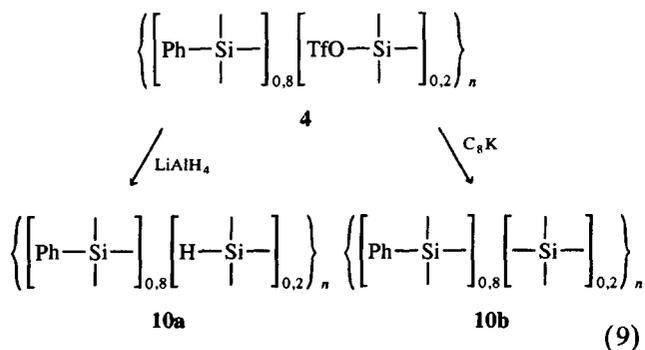
Abb. 1. ^{29}Si -NMR-Spektrum des Copolymers **6** in CDCl_3 .

Derivate mit Nucleophilen unter Substitution. Die resultierenden Produkte werden nahezu quantitativ isoliert. Das Reaktionsprinzip wird in Gl.(8) am Beispiel des Polysilins **4** vorgestellt. Es ist auf die Verbindungen **5–8** in gleicher Weise anwendbar.

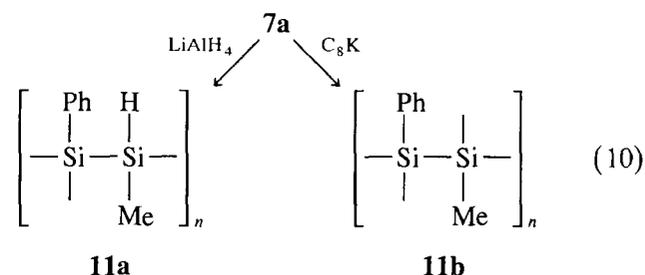


Weitere neue Organosiliciumpolymere werden durch Reduktion der Triflatderivate erhalten. Die Reduktion mit Lithiumalanat führt zu Polymeren, die Si–H-Bindungen enthalten. Die Umsetzung mit C_8K führt zur Knüpfung neuer Si–Si-Bindungen. In Gl.(9) ist die Reduktion von **4** mit LiAlH_4 bzw. C_8K dargestellt. Hierbei stößt die Methode jedoch an Grenzen. Der Anteil der Organogruppen, die für die Löslichkeit verantwortlich sind, wird zu gering und folglich das Polymer zunehmend unlöslich. Dadurch wird die Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch sehr erschwert. Senkt man hingegen den Anteil der triflatsubstituierten Si-Atome auf maximal 20%, so ist die Isolierung der Polymere unter Verwendung einer ausreichenden Lösungsmittelmenge möglich. Das Polymer **10b** mit der formalen Zusammensetzung $[\text{Ph}_{0,8}\text{Si}]_n$ enthält nunmehr Si-Atome, die von vier weiteren Si-Atomen umgeben sind. Dieser Polymertyp wurde kürzlich auf anderem Weg von Matyjaszewski [18] erhalten.

Die Polymere **7** und **8** lassen sich in analoger Weise reduzieren. Dieses wird in Gl.(10) am Beispiel der Polysilans **7a** gezeigt. Auf die Verbindungen **5** und **6** kann das Reaktionsprinzip hingegen nicht übertragen werden. Die Ursache besteht darin, daß die resultierenden Polymere nur noch Methylgruppen als organische Seitenketten enthalten. Diese sind genauso unlöslich



wie das lange bekannte Polydimethylsilan. Die Abtrennung von der Aluminiumverbindung bzw. von Graphit ist nach der Reduktion folglich nicht mehr möglich. Derzeit wird untersucht, ob eine Isolierung möglich ist, wenn **5** und **6** einen geringen Prozentsatz Phenylgruppen enthalten.



Während die Umsetzung der polymeren Silyltriflate mit Nucleophilen sowie die Reduktion mit Lithiumalanat keine signifikanten Änderungen der Molmassen bewirken, führt die Reduktion mit C_8K zu einer deutlichen Erhöhung der Molmasse M_w auf 10 000–15 000 g mol^{-1} , sowie der Polydispersität M_w/M_n auf 6–8 (Einzeldaten im Experimentellen Teil). Voraussetzung ist auch in diesem Fall ein 'inverse' Arbeitsweise.

Die vorgestellten Polymere **1–3** und **9–11** fallen als hellgelbe Pulver an, die in Toluol, chlorierten Kohlenwasserstoffen THF und DME löslich sind. In Alkoholen sind sie hingegen unlöslich. Als optimale Fällungsmethode hat sich daher die Fällungsmethode mit Isopropanol aus Toluollösung erwiesen. Erhitzt man die Verbindungen, so gehen sie zwischen 150 °C und 200 °C allmählich in einen plastischen Zustand über. Oberhalb von 280 °C zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen. Eine Ausnahme bilden die Verbindungen **2a** und **2b**, die zwischen 180 und 200 °C schmelzen. Die triflatsubstituierten Polymere **4–8** wurden nicht isoliert, sondern nur in Lösung durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Aus der chemischen Verschiebung der ^{29}Si -NMR-Signale lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur der Polymere ziehen. Wie wir an anderer Stelle [19] schon für Polyphenylsilin **1** zeigen konnten, liegen miteinander vernetzte Siliciumringe unterschiedlicher Größe vor, wobei fünf- und sechsgliedrige Ringe dominieren sollten. Die irreguläre Struktur wird durch die Breite der NMR-Signale von rund 10 ppm unterstrichen. Die chemische Verschiebung der vernetzenden Siliciumatome, die immer bei rund –70 ppm beobachtet wird, liegt im selben Bereich wie bei den Oligosilanen $\text{PhSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\delta^{29}\text{Si} = -74,2$ ppm) und $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\delta^{29}\text{Si} = -67,4$ ppm) [14]. Das weist darauf hin, daß die Siliciumatome eine normale sp^3 -Hybridisierung aufweisen und keine gespannten Ringsysteme auftreten. Bei den gespannten Systemen $(\text{RSi})_8$ [25–27], in denen das Si-Gerüst einen Kubus bildet, sowie im tetraedrischen $(^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si})_4$ [28] wird hingegen eine starke Tieffeldverschiebung der Siliciumatome beobachtet.

3. Schlußfolgerungen

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß vernetzte Polysilane und Polysilane durch Protodesilylierung mit Trifluormethansulfonsäure und entsprechende Folgereaktionen bezüglich ihrer Eigenschaften vielfältig modifiziert werden können. So können durch Reduktion der Triflatderivate mit C_8K die Molmassen erhöht und zusätzliche Vernetzungen erzielt werden. Durch Umsetzung mit Nucleophilen können funktionelle Gruppen eingebaut und der Kohlenstoffgehalt variiert werden. Gleiches gilt auch für die Reduktion der Triflatderivate mit $LiAlH_4$. Hierbei wird letztlich eine Ph–Si-Gruppe durch eine Si–H-Gruppe ersetzt. Natürlich werden durch alle Modifizierungen auch die Löslichkeit und das Schmelzverhalten beeinflusst. Das beschriebene Syntheseprinzip bietet somit günstige Voraussetzungen, um die Eigenschaften präkeramischer Polymere den jeweiligen Anforderungen entsprechend optimal einzustellen.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Die stark hygroskopische Trifluormethansulfonsäure muß vor der Verwendung unter Argon destilliert werden. Einzelheiten zur Reinigung sind in [29] (Kapitel 7) dargelegt. Alle Organochlorsilane wurden vor der Umsetzung destilliert. Polymethylphenylsilan wurde nach der Literaturvorschrift [23] hergestellt. Die Molmassen wurden mittels GPC in THF bestimmt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät AC-250 der Firma Bruker aufgenommen. Mit Ausnahme der Spektren triflatsubstituierter Polymere wurde die ^{29}Si -NMR-Spektren unter Zusatz des Relaxationsreagenzes $Cr(acac)_3$ aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungswerte sind Mittelwerte der verbreiterten Signale.

4.1. Darstellung von Kalium–Graphit [20]

In einem Schlenkgefäß werden unter Argon 10 g (0,83 mol) Graphit und 4 g (0,1 mol) Kalium vorgelegt. Unter intensivem Rühren wird die Mischung 15 min auf 150 °C erhitzt. Sie verfärbt sich dabei von schwarz nach goldbronze. C_8K wird nach dem Abkühlen als pyrophores Pulver erhalten und kann ohne weitere Aufarbeitung für Reduktionsprozesse eingesetzt werden.

4.2. Polyphenylsilin (1)

In einem 250-ml-Dreihalskolben werden 6,3 g (0,03 mol) Phenyltrichlorsilan in 200 ml THF vorgelegt. Innerhalb von 30 min werden bei R.T. 12,1 g (0,09 mol) Kaliumgraphit portionsweise zugesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm und die Suspension verfärbt sich von

goldbronze nach schwarz. Nach 6 h wird vom verbliebenen Graphit abfiltriert. Zur THF-Lösung tropft man eine Phenylgrignard- oder eine Triorganosilyllithium-Lösung bis eine hydrolysierte Probe der Reaktionslösung neutral reagiert. In der Regel sind dazu 0,5–1,5% der eingesetzten Stoffmenge des Phenyltrichlorsilans notwendig. (Verlängert man die Reaktionszeit auf 24 h, so werden in der Regel keine hydrolysierbaren Silicium–Chlor-Bindungen mehr nachgewiesen.) Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der ölige Rückstand wird in 15 ml Toluol gelöst. Ein eventuell auftretender Niederschlag ist auf Reste von Lithium- oder Magnesiumsalzen zurückzuführen und wird abfiltriert. Anschließend versetzt man die klare, intensiv gelbe Lösung tropfenweise und unter Rühren mit 150 ml Isopropanol. Phenylpolysilin fällt als gelber Niederschlag aus, wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2,6 g (83%).

Fp.: > 280 °C (Zers.). $M_w = 6400 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 2,0$). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,0$ (br, Ph). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 134,0, 138,5$ (br, Ph). ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -69,0$ (Signalbreite 10 ppm). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3041$ (st), 2921 (schw), 1887 (schw), 1483 (m), 1420 (s), 1153 (schw), 1087 (m), 1064 (schw), 1020 (m), 846 (schw), 730 (ss), 690 (ss). Anal. Gef.: C, 67,95; H, 4,44. C_6H_5Si (105,14) ber.: C, 68,54; H, 4,76%.

4.3. Vernetzte Copolysilane 2a, 2b

Die Synthese verläuft analog zur Darstellung von 1. Beim Einsatz von Dimethyldichlorsilan empfiehlt sich eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 10 h. C_8K wird gegenüber der Stoffmenge der Chlorsilane in einem Überschuß von 5% eingesetzt.

2a: Ansatz: 14,2 g (0,105 mol) C_8K , 4,2 g (0,02 mol) $PhSiCl_3$, 2,6 g (0,02 mol) Me_2SiCl_2 , 200 ml THF. Fp.: 185–200 °C. Ausbeute: 2,4 g (73%). $M_w = 6600 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 2,5$). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0,2$ (br, Me), 7,0 (br, Ph). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -3,4$ (br, Me), 132,9 (br, Ph). ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -44,5$ (br, Me_2Si), $-70,2$ (br, PhSi). Anal. Gef.: C, 59,45, H, 7,03. $C_8H_{11}Si_2$ (163,24) ber.: C, 58,86, H, 6,74%.

2b: Ansatz: 14,2 g (0,105 mol) C_8K , 4,2 g (0,02 mol) $PhSiCl_3$, 3,8 g (0,02 mol) $PhMeSiCl_2$, 200 ml THF. Fp.: 170–180 °C. Ausbeute: 3,8 g (85%). $M_w = 5900 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 2,6$). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0,1$ (br, Me), 7,0 (br, Ph). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -2,4$ (br, Me), 134,0 (br, Ph). ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -41,7$ (br, PhMeSi), $-66,5$ (br, PhSi). Anal. Gef.: C, 69,05, H, 6,94. $C_{13}H_{13}Si_2$ (225,9) ber.: C, 69,30, H, 5,77%.

4.4. Vernetzte Copolysilane 3a, 3b

6,0 g (0,05 mol) Polymethylphenylsilan bzw. 9,1 g (0,05 mol) Polydiphenylsilan werden in 200 ml Chloro-

form gelöst. Bei 0 °C tropft man unter Rühren eine Lösung von 3,75 g (0,025 mol, 2,2 ml) Trifluormethansulfonsäure in 20 ml Diethylether zu. Man läßt 30 min bei R.T. nachrühren und entfernt das Lösungsmittel vollständig im Vakuum. Das Zwischenprodukt resultiert als hochviskoses, hellgelbes Öl. Man löst den Rückstand in 50 ml Toluol und tropft die Lösung bei R.T. zu einer Suspension von 3,6 g (0,027 mol) C₈K in 150 ml THF oder DME. Im Verlaufe einer exothermen Reaktion verfärbt sich die Suspension von goldbrunze nach schwarz. Man rührt 3 h bei R.T. nach und filtriert vom Graphit ab. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen. Unter Rühren tropft man zu der Lösung 250 ml Isopropanol. **8** resultiert als hellgelber Feststoff, wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

3a: Fp.: > 280 °C (Zers.). Ausbeute: 3,5 g (86%). $M_w = 14500 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 5,3$). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0,1 (br, Me), 7,0 (br, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1,9 (br, Me), 136,3 (br, Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -46,6 (br, MePhSi), -59,1 (br, MeSi). Anal. Gef.: C, 58,17, H, 6, 5. C₈H₁₁Si₂ (163,24) ber.: C, 58,86, H, 6,74%.

3b: Fp.: > 280 °C (Zers.). Ausbeute: 5,6 g (79%). $M_w = 12700 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 4,9$). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,0 (br, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 136,3 (br, Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -49,8 (br, Ph₂Si), -72,7 (br, PhSi). Anal. Gef.: C, 74,86, H, 5,49. C₁₈H₁₅Si₂ (287,07) ber.: C, 75,24, H, 5,27%.

4.5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der triflat-substituierten Copolymere 4–8

0,04 mol des entsprechenden Polymers **1–3** werden in 200 ml Toluol gelöst. Bei 0 °C tropft man die berechnete Menge Trifluormethansulfonsäure, gelöst in 50 ml Ether, innerhalb von 30 min zu. Man rührt 1 h bei R.T. nach. Die Umsetzung verläuft quantitativ, so daß die erhaltene Polymerlösung ohne weitere Aufarbeitung für Folgereaktionen eingesetzt werden kann. Es empfiehlt sich, diese Reaktion unter Lichtausschluß durchzuführen, da sonst der Anteil von Oligomeren im Reaktionsprodukt erheblich ansteigt. Die Copolymere **4–8** wurden mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Alle angegebenen Verschiebungen sind Mittelwerte der rund 10 ppm breiten Signale. Die chemische Verschiebung der triflatsubstituierten Si-Atome schwankt dabei in Abhängigkeit von der Konzentration um bis zu 5 ppm.

4: ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = +37,5 (SiOTf), -65,3 (PhSi).

5: ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = +31,7 (SiOTf), -39,0 (Me₂Si).

6: ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = +41,9 (MeSiOTf), -59,8 (MeSi).

7a: ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = +46,3 (MeSiOTf),

-66,9 (PhSi). Außerdem mit schwacher Intensität: -40,0 (MePhSi).

7b: ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = +43,0 (MeSiOTf), -42,3 (MePhSi), -68,7 (PhSi).

8: ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = +35,5 (PhSiOTf), -70,1 (PhSi).

4.6. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Copolymere 9a, 9b

Die Polymerlösung **4** (0,04 mol **1**, 0,012 mol CF₃SO₃H, 200 ml Toluol, 50 ml Ether) wird bei 0 °C innerhalb von 15 min tropfenweise mit 0,012 mol der entsprechenden etherischen Grignardlösung versetzt (keine THF-Lösung verwenden, da Silyltriflate dieses polymerisieren [30]). Ein Überschuß der Grignardlösung ist unbedingt zu vermeiden, da sonst Si-Si-Bindungen gespalten werden. Man rührt 3 h bei R.T. nach und filtriert die ausgefallenen Magnesiumsalze ab. Die Lösung wird im Vakuum auf 50 ml eingengt und das Polymer durch Zusatz von 250 ml Isopropanol gefällt. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum resultiert dieses als hellgelbes Pulver.

9a: Fp.: > 280 °C (Zers.). Ausbeute: 2,56 g (74%). $M_w = 6500 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 2,1$). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0,2 (br, Me), 7,0 (br, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -3,5 (br, Me), 134,9 (br, Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -54,1-(-71,2) (br, MeSi, PhSi, Signale überlagert). Anal. Gef.: C, 61,99, H, 5,34. [(C₆H₅Si)_{0,7}(CH₃Si)_{0,3}] (86,57) ber.: C, 62,43, H, 5,08%.

9b: Fp.: > 280 °C (Zers.). Ausbeute: 2,78 g (77%). $M_w = 5600 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 2,3$). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,2–6,5 (br, Vi), 7,0 (br, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 126,9–142,5 (br, Vi, Ph, Signale überlagert). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -61,9-(-77,2) (br, ViSi, PhSi, Signale überlagert). Anal. Gef.: C, 64,27, H, 5,00. [(C₆H₅Si)_{0,7}(C₂H₃Si)_{0,3}] (90,17) ber.: C, 63,93, H, 4,88%.

4.7. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Copolymere 9c, 9d

Die Polymerlösung **4** (0,04 mol **1**, 0,012 mol CF₃SO₃H, 200 ml Toluol, 50 ml Ether) wird bei 0 °C innerhalb von 15 min tropfenweise mit einer Mischung aus 0,013 mol Triethylamin und 0,012 mol der entsprechenden Element-Wasserstoff-Verbindung versetzt. Man rührt 1 h bei R.T. nach und trennt das als hellgelbes Öl ausgefallene Triethylammoniumtriflat ab. Die Lösung wird im Vakuum auf 50 ml eingengt. **9c** wird durch Zusatz von 250 ml Isopropanol gefällt. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum resultiert dieses als hellgelbes Pulver. Da **9d** mit Alkoholen reagiert, wird das Toluol in diesem Falle vollständig im Vakuum

entfernt und der resultierende Feststoff zweimal mit 15 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

9c: Fp.: > 280 °C (Zers.). Ausbeute: 3,43 g (86%). $M_w = 6900 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 2,2$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,2$ (br, Me), 4,4 (br, CHO), 7,0 (br, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27,0$ (br, Me), 64,3 (br, CHO), 132,5 (br, Ph). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -53,9$ (br, SiO^iPr), $-68,0$ (br, PhSi). Anal. Gef.: C, 61,66, H, 5,99. $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si})_{0,7}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OSi})_{0,3}]$ (99,87) ber.: C, 61,38, H, 5,61%.

9d: Fp.: > 280 °C (Zers.). Ausbeute: 3,40 g (82%). $M_w = 6100 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 2,4$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,1$ (br, Me), 2,7 (br, CH_2N), 7,1 (br, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16,6$ (br, Me), 44,0 (br, CH_2N), 136,1 (br, Ph). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -57,5$ (br, SiN), $-69,6$ (br, PhSi) (Signale überlagert). Anal. Gef.: C, 62,91, H, 6,03, N, 3,88. $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si})_{0,7}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NSi})_{0,3}]$ (103,70) ber.: C, 62,54, H, 6,27, N, 4,05%.

4.8. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Copolymeren **10a**, **11a**

Die Polymerlösungen **4** (0,04 mol **1**, 0,008 mol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 200 ml Toluol, 50 ml Ether) bzw. **7a** (0,02 mol **2b**, 0,02 mol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 200 ml Toluol, 50 ml Ether) werden mit weiteren 100 ml Ether verdünnt. Anschließend gibt man LiAlH_4 (stöchiometrisch berechnete Menge + 5%) bei Raumtemperatur zu. Man läßt 2 h nachrühren und filtriert den festen Rückstand ab. Die Lösung wird auf 50 ml eingeengt und das Polymer durch Zusatz von 250 ml Isopropanol gefällt. **10a** und **11a** fallen nach der Trocknung im Vakuum als hellgelbe Pulver an.

10a: Fp.: > 200 °C (Zers.). Ausbeute: 2,55 g (71%). $M_w = 5400 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 2,5$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,5$ (br, SiH), 6,9 (br, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 137,0$ (br, Ph). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -70,0$ (br, PhSi), $-86,1$ (br, SiH, schwache Intensität). Anal. Gef.: C, 63,67, H, 4,89. $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si})_{0,8}(\text{HSi})_{0,2}]$ (89,77) ber.: C, 64,08, H, 4,67%.

11a: Fp.: 150–165 °C. Ausbeute: 2,06 g (69%). $M_w = 4700 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 2,9$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,1$ (br, Me), 3,7 (br, SiH), 7,0 (br, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -4,5$ (br, Me), 135,8 (br, Ph). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -55,7$ (br, MeHSi), $-71,1$ (br, PhSi) Signale teilweise überlagert). Anal. Gef.: C, 55,88, H, 6,43. $\text{C}_7\text{H}_9\text{Si}_2$ (149,32) ber.: C, 56,30, H, 6,03%.

4.9. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Copolymeren **10b**, **11b**

Die Polymerlösungen **4** (0,04 mol **1**, 0,008 mol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 200 ml Toluol, 50 ml Ether) bzw. **7a** (0,02 mol **2b**, 0,02 mol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 200 ml Toluol, 50 ml Ether) werden mit weiteren 100 ml Ether verdünnt.

Anschließend gibt man C_8K (stöchiometrisch berechnete Menge + 5%) bei Raumtemperatur zu. Das Reduktionsmittel verfärbt sich im Laufe einer Stunde von goldbrunze nach schwarz. Man läßt so lange nachrühren, bis eine hydrolysierte Probe der Reaktionslösung neutral reagiert. (Diese Probe ist unbedingt erforderlich, da unumgesetzte Silyltriflatgruppen beim Ausfällen des Polymers zu Siloxanstrukturen führen. Gegebenenfalls kann man diese Silyltriflatgruppen auch mit geringen Mengen einer Silyllithiumverbindung abreagieren lassen.) Man filtriert den Rückstand ab, engt die Lösung auf 100 ml ein und fällt das Polymer mit 250 ml Isopropanol aus. **10b** und **11b** resultieren als hellgelbe Pulver.

10b: Fp.: > 280 °C (Zers.). Ausbeute: 3,05 g (85%). $M_w = 12500 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 5,5$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,9$ (br, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 133,1$ (br, Ph). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -70,0$ (br, PhSi), $-103,1$ (Si, schwache Schulter des Glaspeaks). Anal. Gef.: C, 64,65, H, 4,61. $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si})_{0,8}(\text{Si})_{0,2}]$ (89,76) ber.: C, 64,22, H, 4,45%.

11a: Fp.: > 280 °C (Zers.). Ausbeute: 2,34 g (79%). $M_w = 14300 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w:M_n = 5,9$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0,2$ (br, Me), 7,0 (br, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -3,0$ (br, Me), 135,2 (br, Ph). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -53,7$ – $(-74,0)$ (br, MeSi, PhSi) (Signale überlagert). Anal. Gef.: C, 57,28, H, 5,18. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Si}_2$ (148,31) ber.: C, 56,69, H, 5,39%.

Dank

Der Autor dankt der Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, für Chemikalienspenden. Herrn Prof. R. Nesper sei für fördernde Unterstützung der Arbeiten gedankt.

Literatur

- [1] R.D. Miller und J. Michl, *Chem. Rev.*, **89** (1989) 1359.
- [2] R. West, in S. Patay und Z. Rappoport (eds.), *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Wiley, New York, 1989, Kap. 19, S. 1207.
- [3] K. Matyjaszewski, M. Cypryk, H. Frey, J. Hrkach, H.K. Kim, M. Moeller, K. Ruehl und M. White, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, **28** (1991) 1151.
- [4] H.R. Allcock, *Adv. Mater.*, **6** (1994) 106.
- [5] T. Kagawa, M. Fujino, K. Takeda und N. Matsumoto, *Solid State Commun.*, **5** (1986) 635.
- [6] R.G. Kepler, J.M. Zeigler, L.A. Harrah und S.R. Kultz, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 2818.
- [7] M. Fujino, *Chem. Phys. Lett.*, **136** (1987) 451.
- [8] F. Kajzar, J. Messier und C. Rosilio, *J. Appl. Phys.*, **60** (1986) 3040.
- [9] R. West, in L.L. Hench und D.R. Ulrich (eds.), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Vol. 1, Wiley Interscience, New York, 1984, S. 235.

- [10] R.A. Sinclair, in L.L. Hench und D.R. Ulrich (eds), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Vol. 1, Wiley Interscience, New York, 1984, S. 256.
- [11] W.P. Weber, *Trends Polym. Sci.*, 1 (1993) 356.
- [12] P. Sartori, W. Habel, B. Van Aefferden und L. Mayer, *Chem. Ind.*, 113 (1990) 54.
- [13] M. Birot, J.-P. Pillot und N. Matsumoto, *Macromolecules*, 23 (1990) 3423.
- [14] P.A. Bianconi und T.W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2342.
- [15] K. Furukawa, M. Fujino und N. Matsumoto, *Macromolecules*, 23 (1990) 3423.
- [16] J. Maxka, J. Chrusciel, M. Sasaki und K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 77 (1994) 79.
- [17] P.A. Bianconi, F.C. Schilling und T.W. Weidman, *Macromolecules*, 22 (1989) 1697.
- [18] M. Sasaki und K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, 33 (1995) 771.
- [19] W. Uhlig, *Z. Naturforsch.*, 50b (1995) 1677.
- [20] A. Fürstner und H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) 15.
- [21] A. Fürstner, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 171.
- [22] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) C45.
- [23] J. Heinicke, W. Uhlig, A. Tzaschach und G. Reinhold, *Acta Polym.*, 41 (1990) 538.
- [24] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 189.
- [25] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi und Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 1083.
- [26] H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin und M. Goto, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1410.
- [27] A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto und H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 6260.
- [28] N. Wiberg, C.M.M. Finger und K. Polborn, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1140.
- [29] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H.H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West und G. Simchen, *Synthesis*, (1982) 1.
- [30] J.S. Hrkach und K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33 (1995) 285.