

Preliminary communication

DIREKTHALOGENIERUNG (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) VON H-FUNKTIONELLEN  
METHYLPOLYSILOXANEN

XVII\*. FLUORIERTE ELEMENTORGANICA

INGO RUPPERT\*, KLAUS SCHLICH und PETER HARDT

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1  
(B. R. D.)*

(Eingegangen den 13. Februar 1984)

Summary

The interaction of elemental fluorine with [CH<sub>3</sub>Si(H)—O]-polysiloxanes yields Si-fluorinated oligomers. The released HF cleaves the resulting polymer whereas during chlorination the polymer skeleton is preserved.

Am Silicium halogenierte Methylpolysiloxane sind wertvolle Ausgangsmaterialien für nucleophile Derivatisierungen. Die Direkthalogenerierung der (Si—H)-Bindung definierter Edukt-Polymere sollte einen vorteilhaften Weg zu dieser Stoffklasse eröffnen.

Als Ausgangspolymer für die nachfolgenden Untersuchungen diene vorzugsweise Methylhydrogen-Polysiloxan Ia (Union Carbide). Seine polymer einheit-

TABELLE 1

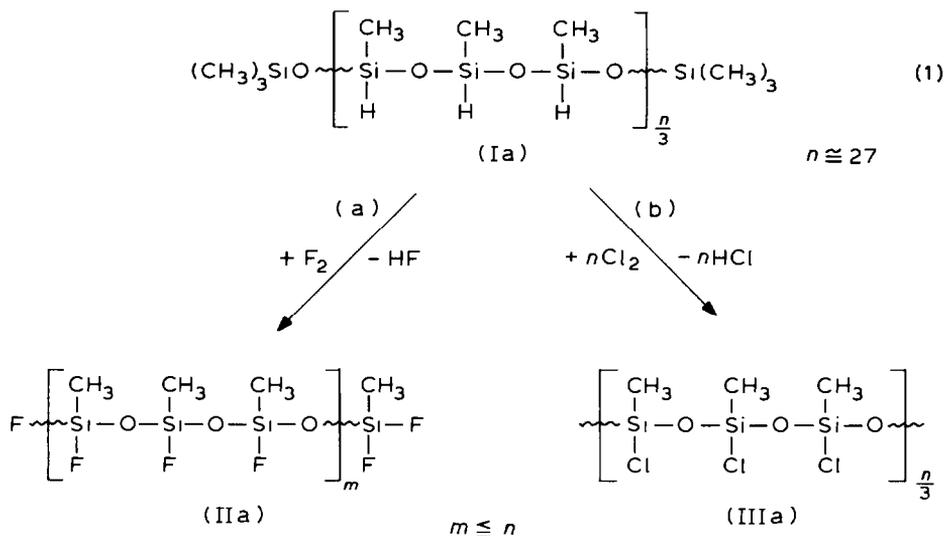
NMR-PARAMETER DER SI-HALTIGEN BAUGRUPPEN<sup>a</sup>

	<sup>29</sup> Si { <sup>1</sup> H}		<sup>19</sup> F
	δ (ppm)	J(FSi) (Hz)	δ (ppm)
[CH <sub>3</sub> Si(H)—O] <sub>n</sub> <sup>b</sup>	-34.9 s		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si—	+10.1 s		
[CH <sub>3</sub> Si(F)—O] <sub>n</sub>	-61.0 d	254	-127.7 s (verbreitert)
CH <sub>3</sub> Si(H)F— <sup>c</sup>	-21.9 d	285	-136.7 d ( <sup>2</sup> J(HSiF) 70 Hz)
CH <sub>3</sub> SiF <sub>2</sub> —	-57.7 t	262	-131.3 s (verbreitert)
[CH <sub>3</sub> Si(Cl)—O] <sub>n</sub>	-42.8 s		

<sup>a</sup> Die <sup>29</sup>Si- (15.8 MHz, TMS int.) sowie <sup>19</sup>F-NMR-Daten (84.7 MHz, CFCl<sub>3</sub> int.) wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> erhalten; für Hochfeldverschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich negative Vorzeichen und vice versa. Die Angabe von Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten erfolgt in üblicher Notation.

<sup>b</sup> J(HSi) 246 Hz. <sup>c</sup> J(HSi) 259 Hz; ansonsten bei <sup>1</sup>H-Kopplung <sup>2</sup>J(HCSi) ≈ 9 Hz.

liche Konstitution, mittlere Kettenlänge von  $n \cong 27$  sowie Endgruppenabsättigung, liess sich durch  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung (s. Tab. 1) absichern und wurde darüber hinaus unabhängig über die Protonenresonanz und das mittlere Molekulargewicht bestätigt.



### Direktfluorierung

Die Einwirkung einer Inertgas/Fluor-Mischung auf Ia führt vorrangig zum Ersatz der Si-gebundenen Wasserstoff- durch Fluor-atome. Wie die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle des Reaktionsablaufes zeigt, wird das Polymer in Abhängigkeit von der Dosierzeit sukzessiv und schliesslich durchgängig mit Fluor zur Sequenz IIa beladen (Gl. 1a).

Das Ausmass der Seitenkettenfluorierung lässt sich über den Anteil an (SiCH<sub>2</sub>F)-Baugruppen  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch ( $\delta -278$  ppm,  $t, {}^2J(\text{HCF})$  47 Hz) [2] gut einengen und liegt unter unseren kinetischen Bedingungen (Verdünnung von Substrat mit  $\text{CFCl}_3$  und Fluorstrom) [3] selbst bei Fluorüberschuss deutlich unterhalb 3%.

Im Verlauf der Umsetzung wird eine stöchiometrische Menge an Fluorwasserstoff entbunden, der nur geringfügig durch den eingeleiteten Gasstrom mitgerissen wird. Der überwiegende Anteil wirkt depolymerisierend und schält den Sauerstoff der Siloxanverbrückung als Wasser heraus.

Hierdurch entstehen während des Fluorierungsprozesses nach Gl. 2 Teilketten mit den Endgruppen (CH<sub>3</sub>SiF<sub>2</sub>) und (CH<sub>3</sub>Si(H)F) (spektroskopische Daten s. Tab. 1).

Die restlichen (Si-H)-Funktionen lassen sich erst durch erschöpfende Fluorierung in den perfluorierten Siloxantyp IIa überführen. Die Wasser-Bildung schliesslich wird durch die Hydrofluorierung des korrespondierenden Silanol-Restes oder die spontane Kondensation zweier Silanol-Gruppierungen verständlich.

Sämtliche Versuche, die unerwünschte HF-Segmentierung mittels Absorbieren (Hilfsbasen, NaF, Molekularsieb) zurückzudrängen, scheiterten.



Die Ergebnisse der direkten Halogenierung liessen sich ebenfalls zwanglos auf Mischpolymerisate aus Methylsiloxan- und Dimethylsiloxan-Bausteinen (Typ Ib bzw. Ic) abnehmenden (SiH)-Gehaltes übertragen. Nach Aussage des  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums wird wiederum nahezu ausschliesslich (SiH)-Anteil halogeniert (s. Gl. 4)

### *Experimenteller Teil*

Sämtliche Reaktionen und Arbeitsgänge wurden unter striktem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt; Aufnahmebedingungen der NMR-Spektren s. Legende zur Tab. 1.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Fluor(methyl)polysiloxane IIa–IIc mit F<sub>2</sub>.* In eine Lösung der Hydrogen(methyl)polysiloxane Ia–Ic wird auf 100 mmol aktive (CH<sub>3</sub>Si–H)-Einheiten in 100 ml wasserfreiem (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)CFCl<sub>3</sub> (Quarzkolben mit Tefloneinleitungsrohr und –80°C umlaufgekühltem Intensivkühler aus Pyrexglas) unter Magnetrührung bei –78°C ein verdünnter Fluorstrom von max. 20 ml F<sub>2</sub> auf 100 ml He pro min geleitet. Die F<sub>2</sub>/Inertgas-Mischung wurde hierzu über ein Rotamersystem eingestellt. Da das eingeleitete Fluor nur zum Teil in Reaktion tritt, muss die Substitution SiH/SiF durch Probennahme  $^{19}\text{F}$ - und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch kontrolliert werden. Nach Zugabe von ca. 400 mmol F<sub>2</sub> (8 h) wird die Fluorierungsmischung bei –40°C direkt von leichtflüchtigen Anteilen (Fluor(methyl)silan-Monomeren, HF, CFCl<sub>3</sub>) im Ölpumpenvakuum befreit und anschliessend bei Raumtemperatur und 0.001 Torr nachbehandelt. Der wasserklare, flüssige Rückstand besteht aus den Si-perfluorierten Siloxanpolymeren IIa–IIc unterschiedlicher Kettenlänge (HF-Abbau). Im Falle von IIa führt die destillative Aufarbeitung zu Mischfraktionen, deren durchschnittliches Molekulargewicht sich aus dem Integrationsverhältnis von Endgruppen und Mittelgruppen im  $^{19}\text{F}$ - und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (s. Tab. 1) ergibt und mit dem mittleren kryoskopischen Molekulargewicht in Benzol übereinstimmt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Chlor(methyl)polysiloxane IIIa–IIIc und des Cyclooligomeren V mit Cl<sub>2</sub>.* Zu einer Lösung von Ia–Ic bzw. IV werden pro 100 mmol aktive (CH<sub>3</sub>Si–H)-Einheiten in 100 ml CFCl<sub>3</sub> unter Magnetrührung bei –40°C 7.8 g (110 mmol, 10%-iger Überschuss) vorkondensiertes Cl<sub>2</sub> im geschlossenen Vakuumsystem in der Geschwindigkeit zudosiert, wie die Gelbfärbung des gelösten Chlors durch Reaktion verschwindet (ca. 2 h). Anschliessend lässt man über Nacht bei –40°C zur Vervollständigung des Cl/H-Austausches nachrühren, langsam unter Freisetzung des Chlorwasserstoff-Gases (Hg-Überdruckventil) auf Raumtemperatur kommen und befreit die Chlorierungslösung im Vakuum zunächst bei Raumtemperatur, später bei 50°C von leichtflüchtigen Beimengungen.

IIIa: Hochviskoses, extrem feuchtigkeitsempfindliches Öl, Ausbeute quantitativ, hydrolysierbares Chlor als Cl<sup>–</sup> (Gef.: 36.0, auf  $n = 27$  ber.: 35.27%). Molmasse: Gef.: 2624, auf  $n = 27$  ber.: 2714.

V: Nach Sublimation bei 40°C/0.001 Torr farblose hydrolyseempfindliche Kristalle vom Zers.-P. 61°C, Ausbeute: 93%. (Gef.: C, 12.71; H, 3.14; Cl, 37.30. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> ber.: C, 12.70; H, 3.20; Cl, 37.51%. Molmasse: Gef.: 366, ber.: 378).

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. Stockhausen (Krefeld) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### **Literatur**

- 1 I. Ruppert und W. Volbach, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 R.J. Lagow und J.A. Morrison, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 23 (1980) 202.
- 3 I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 59.
- 4 K. Schlich, Diplomarbeit Universität Bonn, 1984.