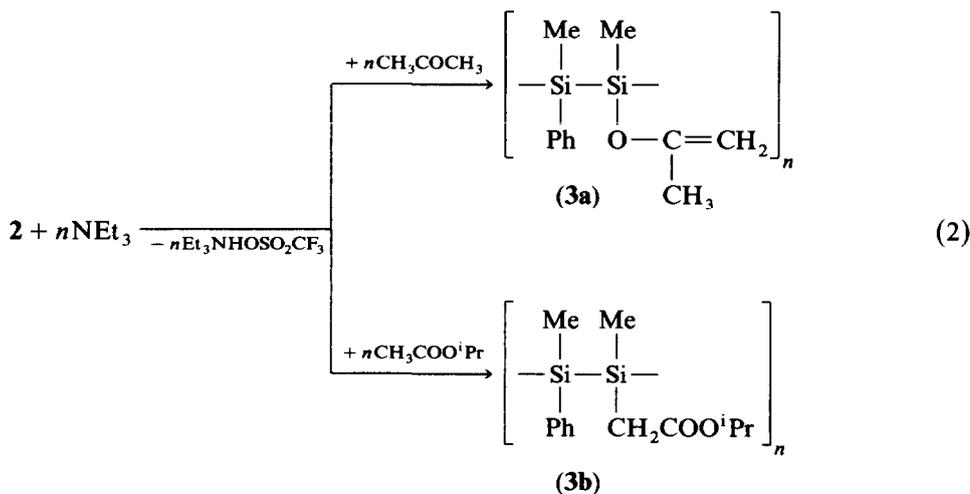


Fig. 1. ^{29}Si -NMR-Spektrum des Polysilans 2.

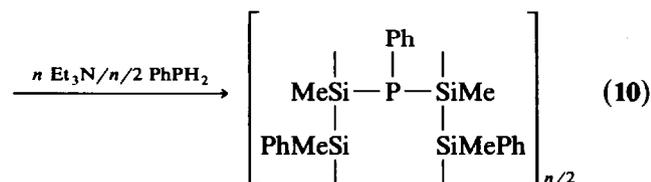
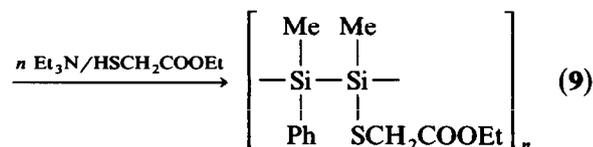
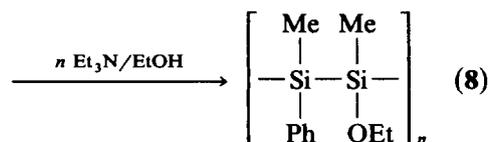
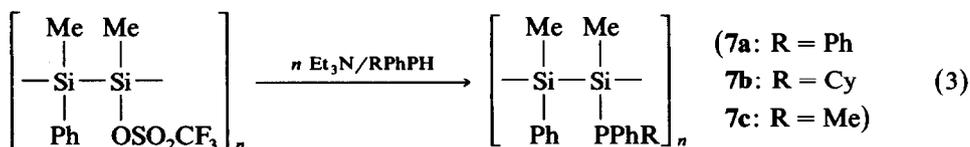
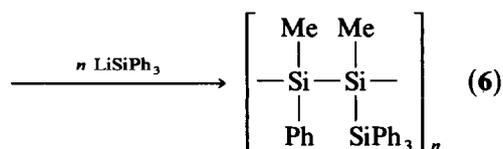
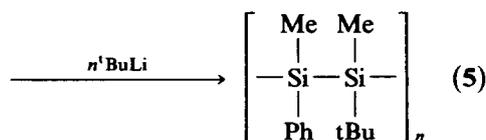
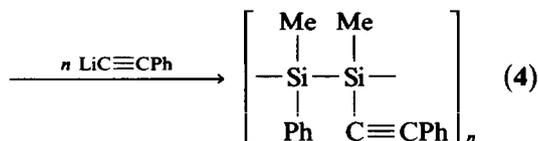
Die Reaktion läßt sich NMR-spektroskopisch verfolgen. Das in Fig. 1 gezeigte ^{29}Si -NMR-Spektrum weist zwei für Polysilane typische breite Signalgruppen auf. Diese entsprechen einer statistischen Verteilung der Substituenten [10]. Das erhaltene Polymer ist in Toluol bis zu 100 mg/ml löslich. Voraussetzung für die Erhaltung der Molgewichte der eingesetzten Polymere ist das Arbeiten unter Lichtausschluß. Anderenfalls zeigen die Produkte Molgewichte zwischen 2000 und 4000. Die triflatsubstituierten Polysilane sind vielseitig verwendbare Ausgangsverbindungen zur Synthese einer breiten Palette funktionell substituierter Polysilane. In früheren Arbeiten [11] konnten wir zeigen, daß Silyltriflate mit vielen aciden Element-Wasserstoff-Verbindungen unter Silicium-Element-Bindungsknüpfung reagieren.

Wie Simchen und Mitarbeiter [12] zuerst fanden, werden Carbonylverbindungen von Silyltriflatsen unter Zusatz von Triethylamin leicht silyliert. In Abhängigkeit von der eingesetzten Substanzklasse wird C- oder O-Silylierung bevorzugt. Wie Gl. (2) zeigt, ist der Reaktionstyp auf Polysilantriflate übertragbar.



Weitere Polysilanderivate von Elementen der 14. Gruppe werden zugänglich, wenn 2 mit den entsprechenden Lithium-Element-Verbindungen unter Abspaltung

von $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ reagiert. Auf diese Weise sind auch sterisch anspruchsvolle Gruppen einföhrbar. Die deutlich acideren Wasserstoffverbindungen der Elemente der 15. und 16. Gruppe werden bereits mit Triethylamin als Hilfsbase vollständig silyliert. Auch diese Reaktion läßt sich nach Gl. (3) auf Polymere übertragen. Am Beispiel von **10** wird deutlich, daß Kettenverknüpfung ebenfalls möglich sind.



Alle Verbindungen wurden vorrangig NMR-spektroskopisch charakterisiert. Wegen zu geringer Löslichkeit mußte in einigen Fällen auf die Aufnahme von ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren verzichtet werden. Die ^{29}Si -NMR-Spektren weisen in allen Fällen Signalbreiten von 3–4 ppm auf, wie sie in Fig. 1 für die Stammverbindung gezeigt sind. In den ^{13}C -NMR-Spektren werden die Methylsilylgruppen jeweils durch zwei breite Signale bei -8 ppm (MePhSi) und zwischen $+4$ und -2 ppm charakterisiert. Die Phenylsignale werden in den erwarteten Bereichen zwischen 125

Tabelle 1

NMR-Daten der Polysilane 1–10 in C₆D₆

Nr.	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
1	-42,3			
2	-37,3; +42,8			
3a	-38,0; -14,4	22,6(CH ₃); 82,6(CH ₂) 150,2(CO)		1,52(CH ₃); 3,84(CH ₂)
3b	-39,0; -36,8	16,4(SiCH ₂); 22,3(CH ₃) 68,4(CH); 172,2(CO)		1,33(CH ₃); 1,74(CH ₂) 5,11(CH)
4	-40,2; -36,5	92,3(SiC \equiv); 111,8(\equiv CPh)		
5	-41,3; -36,8	25,6; 28,2(^t Bu)		1,1 (^t Bu)
6	-40,8; -79,3; -21,4			
7a	-41,4; -36,5		-56,3	
7b			-29,8	0,8–1,8 (Cy)
7c			-70,2	0,95(PMe)
8	-38,3; -14,0	15,5(CH ₃); 63,1(CH ₂)		1,15(CH ₃); 3,42(CH ₂)
9	-39,2; -20,2	35,3(SCH ₂); 14,2(CH ₃) 60,2(OCH ₂); 169,5(CO)		1,21(CH ₃); 2,74(SCH ₂) 4,18(OCH ₂)
10			-123,3	

und 140 ppm gefunden. In den ¹H-NMR-Spektren beobachtet man die MePhSi-Gruppe bei Werten zwischen -0,7 und 0 ppm. Für die substituierten Methylsilylgruppen werden Signale zwischen 0 und 1 ppm mit einer Signalbreite von etwa 0,5 ppm gefunden. Die übrigen NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. UV-spektroskopische Untersuchungen sowie Studien zum thermischen Verhalten sind zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Das Arbeiten unter Lichtausschluß ist vorteilhaft.

Synthese der Verbindung 2: 5 g des Polysilans 1 werden in 100 ml Toluol gelöst. Bei 0°C tropft man die stöchiometrische Menge CF₃SO₃H zu und rührt 3 h bei Raumtemperatur. Die so erhaltene Lösung von 2 wird ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt.

Synthese der Verbindungen 3–10: Zur Lösung von 2 in Toluol wird bei 0°C entweder die Lithiumverbindung oder die C–H-acide Komponente mit Et₃N in Toluol getropft. LiOSO₂CF₃ fällt als weißer Feststoff aus und wird abfiltriert. Das Ammoniumsalz der Trifluormethansulfonsäure scheidet sich als hellgelbes Öl ab und kann leicht abgetrennt werden. Die Toluollösung wird im Vakuum eingeeengt. Das Polysilan bleibt als weißes bis hellgelbes Pulver zurück.

Danksagung. Die Autor dankt der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums und Herrn Prof. Dr. G. Wilke für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis.

Literatur

- 1 R.D. Miller und J. Michl, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1359.
- 2 C.A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 963.
- 3 F.S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, 125 (1924) 2291.
- 4 J.M. Zeigler, *Polym. Prepr.*, 27 (1) (1986) 109.
- 5 J.M. Zeigler, L.A. Harrah und A.W. Johnson, *Polym. Prepr.*, 28 (1) (1987) 424.
- 6 J. Heinicke, W. Uhlig, A. Tzschach und G. Reinhold, *Acta Polym.*, 41 (1990) 538.
- 7 K. Matujaszewski, Y.L. Chen und F. Yenca, *Polym. Prepr.*, 28 (1987) 222.
- 8 A.R. Bassindale und T. Stout, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) C1.
- 9 W. Uhlig und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) C1.
- 10 A.R. Wolf, I. Nozue, J. Maxka und R. West, *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.*, 26 (1988) 701.
- 11 W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 576 (1989) 281.
- 12 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.