

JOM 23804PC

Preliminary Communication

Zur Funktionalisierung von Polydiphenylcarbosilan

Wolfram Uhlig

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Postfach 8, D-06120 Halle / Saale (Deutschland)

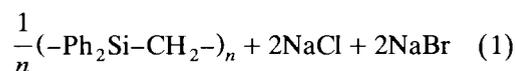
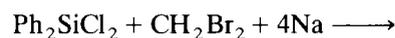
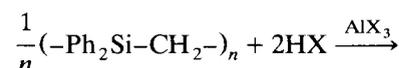
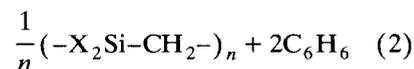
(Eingegangen den 21. April 1993)

Abstract

Polydiphenylcarbosilane, obtained by a simple polycondensation of the monomers dichlorodiphenylsilane and dibromomethane with sodium as reducing agent, reacts with triflic acid to triflate-substituted polycarbosilanes. The conversion of these polymers with compounds containing acidic element hydrogen bonds leads to numerous new functional substituted polycarbosilanes.

In den letzten Jahren hat die Darstellung, Untersuchung und Anwendung von Polycarbosilanen, bedingt durch die Möglichkeit der technischen Nutzung, in verstärktem Maße an Bedeutung gewonnen. Polysilane dienen als Ausgangsverbindungen zur pyrolytischen Darstellung von methylsubstituierten Polycarbosilanen [1,2]. Diese werden zu Fasern verarbeitet, in denen sich im anschließenden Pyrolyseverfahren thermisch stabile SiC-Körper ausbilden [3–7]. Die Eigenschaften von Polycarbosilanen werden durch die organischen Substituenten am Silicium und die Art der Kohlenstoffbrücken bestimmt. Ihre Variationsbreite ist jedoch durch die pyrolytischen Herstellungsverfahren stark eingeschränkt. Daher wurde eine Reihe weiterer Verfahren entwickelt, die Seiferth in der Literatur [8] zusammenstellte. Ausführliche Untersuchungen zur Direktsynthese von Polycarbosilanen aus Dichlororganosilanen und Methylbromid mit Natrium in Xylol stammen aus dem Arbeitskreis von Sartori. So gelang die Synthese des Polydiphenylcarbosilans **1** nach Gl. (1) in einer Ausbeute von 98% [9,10]. Die von Fritz [11] beschriebene Methode zur Protodesilylierung von Phenylsilanen mit Halogenwasserstoffen und Aluminiumhalogeniden war auch hier erfolgreich und machte polyhalogenierte Carbosilane nach Gl. (2) in Aus-

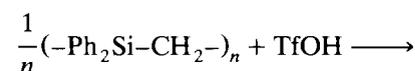
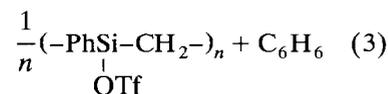
beuten über 90% bei einer Reaktionszeit von 25 h zugänglich [12].

**1****1**

(X = Cl, Br)

Unsere Untersuchungen zur Protodesilylierung von Phenylsilanen mittels Trifluormethansulfonsäure [13] führten zu der Frage, ob ausgehend von **1** weitere funktionelle Carbosilane darstellbar sind. Erste Ergebnisse werden im folgenden vorgestellt.

Die Umsetzung von **1** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 führt zu einer Monosubstitution aller phenylierten Siliciumatome nach Gl. (3).

**1**

(2a–c)

(TfO = CF_3SO_3)

Im Gegensatz zur Halogenierung nach Gl. (2), wo die Isolierung definierter teilhalogenerter Produkte nicht beschrieben ist, wird durch den stark elektronenziehenden Triflatsubstituenten eine zweite Protodesilylierung am Siliciumatom stark gehemmt. Dadurch ist das Monosubstitutionsprodukt isolierbar und kann mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs läßt jedoch noch eine differenziertere Substitutionsfolge erkennen. Nach Untersuchungen von Sartori [10] enthält **1** Siliciumatome mit ver-

TABELLE 1. NMR -Spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen 1-3e (-PhSiX-CH₂-)_n

Nr.	X	$\delta(^{29}\text{Si})(\text{ppm, CDCl}_3)^a$				C		H	
		Si _n /Si _n X	SiC ₃ /SiC ₂ X	SiC ₄ /SiC ₃ X	SiC ₃ (C _n)/SiC ₂ (C _n)X SiC ₂ (C _n) ₂ /SiC(C _n) ₂ X	ber.	gef.	ber.	gef.
1 ^b	Ph	-46 bis -32	-20 bis -15	-10 bis 0	0 bis +10				
2a	OTf	-43 bis -29	-17 bis -12 +23 bis +28	+33 bis +38	+43 bis +46				
2b	OTf	-41 bis -27	+26 bis +32	+35 bis +39	+43 bis +46				
2c	OTf	+10 bis +18	+28 bis +33	+37 bis +41	+45 bis +51				
3a ^c	NMe ₂	-38 bis -27	-14 bis -8	-5 bis +2	+5 bis +10	66.24	65.70	7.97	7.45
3b ^d	OMe	-35 bis -23	-8 bis -2	+5 bis +12	+13 bis +18	63.99	63.40	6.66	7.32
3c ^e	PPh ₂	-47 bis -35	-19 bis -13	-8 bis -1	+3 bis +9	75.00	74.44	5.59	5.20
3d ^f	CH ₂ =CH	-51 bis -36	-25 bis -20	-17 bis -9	-5 bis +3	73.95	74.56	6.84	7.22
3e ^g	PhC≡C	-63 bis -52	-38 bis -33	-28 bis -21	-15 bis -11	81.80	81.29	5.45	5.67

^a Die Verschiebungswerte triflatsubstituierter Si-Atome schwanken in Abhängigkeit von der Konzentration um bis zu 5 ppm. ^b Literaturwerte [10]. ^c NMe₂: $\delta(^1\text{H}) = 2.53$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 29.6$ ppm. ^d OMe: $\delta(^1\text{H}) = 3.24$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 56.8$ ppm. ^e PPh₂: $\delta(^{31}\text{P}) = -52.3$ ppm. ^f CH₂=CH: $\delta(^1\text{H}) = 5.73$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 128.6$ ppm (CH₂=), 134.3 ppm (-CH=). ^g PhC≡C: $\delta(^{13}\text{C}) = 89.3$ ppm (Si≡C), 108.5 ppm (PhC≡). Alle unter ^c-^g angegebenen chemische Verschiebungswerte der Substituenten am Silicium sind gemittelte Werte der Signalgruppen.

1.2. Darstellung von 3a-e, 5

0,01 mol der Polycarbosilane **2** bzw. **4** werden in 100 ml Toluol gelöst. Bei 0°C tropft man eine Mischung aus den stöchiometrischen Mengen der C-H-aciden Komponente und Triethylamin oder der Organolithiumverbindung in 50 ml Ether zu. Triethylammoniumtriflat fällt als hellgelbes Öl, Lithiumtriflat als farbloser Feststoff an. Die Salze werden abgetrennt und die Reaktionslösung im Vakuum eingedunstet. Die Polycarbosilane werden als hellgelbe Pulver erhalten. In ihrem Schmelzverhalten sind sie mit der Ausgangsverbindung **1** vergleichbar. Die Schmelzbereiche umfassen etwa 40-60 Grad. Dabei tritt zunächst eine Kontraktion ein, bevor die Polymere über einen hochviskosen in einen dünnflüssigen Zustand übergehen. Der Schmelzprozess beginnt bei allen Derivaten im Bereich von 80-90°C.

4: $\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm, CDCl₃): +4 bis +11 (Si_nOTf), +23 bis +28 (SiC₂OTf), +34 bis +38 (SiC₃OTf), +42 bis +47 [SiC₂(C_n)OTf]; $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm, CDCl₃): 132.3 (CH₂=), 138.4 (=CH-); $\delta(^1\text{H})$ (ppm, CDCl₃): 5.95 (m, CH₂=CH, Verschiebungswerte der einzelnen Protonen wegen Überlagerung nicht bestimmt).

5: $\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm, CDCl₃): -65 bis -52 (HSi_n), -40 bis -35 (HSiC₂), -30 bis -23 (HSiC₃), -18 bis -14 [HSiC₂(C_n)]; $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm, CDCl₃): 129.7 (CH₂=), 134.5 (=CH-); $\delta(^1\text{H})$ (ppm, CDCl₃): 3.84 (SiH), 5.76 (CH₂=CH); C: ber.: 51.39, gef.: 50.70; H: ber.: 8.56, gef.: 8.24%.

Dank

Der Autor dankt dem Fond der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung für finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- 1 S. Yajima, M. Omori und J. Hayashi, *Chem. Lett.*, (1975) 931.
- 2 S. Yajima, M. Omori, K. Okamura, J. Hayashi, C. Liaw und T. Matzuzawa, *Chem. Lett.*, (1976) 551.
- 3 S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi und M. Omori, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 (1976) 324.
- 4 S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi und M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978) 2569.
- 5 Y. Hasegawa, M. Iimura und S. Yajima, *J. Mater. Sci.*, 15 (1980) 720.
- 6 Y. Hasegawa und K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 18 (1983) 3633.
- 7 S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62 (1983) 893.
- 8 D. Seiferth, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 360 (1988) 21.
- 9 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Eur. Patent* 0375994 (4.7.1990).
- 10 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 367.
- 11 G. Fritz, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1150.
- 12 W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 115 (1991) 301.
- 13 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 14 K.E. Ruehl und K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 1.
- 15 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 189.
- 16 W. Uhlig, *Habilitationsschrift*, Universität Halle, 1991.
- 17 H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H.H. Hergott, K. Hoffmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West und G. Simchen, *Synthesis*, (1982) 1.
- 18 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 601 (1991) 125.
- 19 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 603 (1991) 109.