

Preliminary Communication

Neue modifizierte Polycarbosilane

Wolfram Uhlig¹

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg, Postfach 8, D-06099 Halle / Saale (Deutschland)

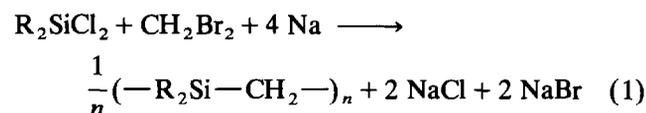
(Eingegangen den 11. Oktober 1993)

Abstract

Poly(allylmethylsilylene-co-benzylidene) is obtained by treatment of allylmethylchlorosilane with α,α -dibromotoluene and magnesium as reducing agent. The polymer reacts with triflic acid under substitution of the allyl group to give the triflate derivative. The conversion of this compound with element hydrogen compounds and triethylamine or with lithium salts leads to numerous new functionally substituted polycarbosilanes. The modified polymers have been characterised by NMR spectroscopy (²⁹Si, ¹³C, ¹H).

Key words: Carbosilane; Polymer; Silicon

In den letzten Jahren hat die Darstellung und Untersuchung von Polycarbosilanen, bedingt durch die Möglichkeit der technischen Nutzung, in verstärktem Maße an Bedeutung gewonnen. Methylsubstituierte Polycarbosilane werden in der Regel durch Pyrolyse von Polysilanen hergestellt [1,2]. Dieses pyrolytische Verfahren schränkt jedoch die Variationsbreite sowohl der Substituenten am Silicium als auch der verbrückenden Kohlenstoffstrukturen stark ein. Daher wurde eine Reihe weiterer Verfahren entwickelt, die Seyferth in der Literatur zusammenstellte [3]. Umfangreiche Untersuchungen zur Direktsynthese von Polycarbosilanen aus Diorganodichlorsilanen und Methylbromid mit Natrium in Xylol nach Gl. (1) stammen aus dem Arbeitskreis von Sartori [4,5].

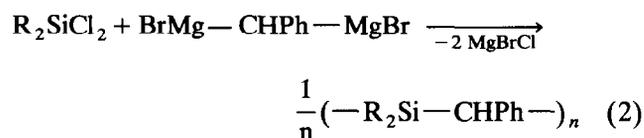


R = Ph, Me

Eine weitergehende Modifizierung und damit verbundene Veränderung der Eigenschaften der oligomeren und polymeren Produkte ist auf zwei Wegen möglich. Zum einen kann eine Variation der Sub-

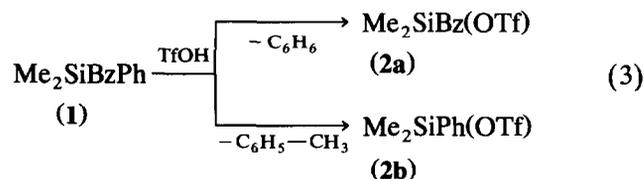
stituenten am Silicium erfolgen. Dies geschieht entweder durch Halogenierung mit HX + AlX₃ [6,7] oder durch Protodesilylierung von Polydiphenylcarbosilan mit Trifluormethansulfonsäure und anschließende Umsetzung mit Nucleophilen, wie wir kürzlich zeigen konnten [8].

Eine zweite Richtung der Modifizierung von Polycarbosilanen in der Direktsynthese ist der Einsatz unterschiedlicher verbrückender organischer Edukte [9–11]. So wurden in jüngster Zeit im Arbeitskreis von Sartori [12] mittels eines bifunktionellen Grignardreagenzes und Dichlorsilanen neuartige benzylidenverbrückte Polycarbosilane in hohen Ausbeuten nach Gl. (2) hergestellt.



R₂ = Ph₂, MePh, Me₂, MeH, MeVi

Uns interessiert nun die Frage, ob auch diese Polycarbosilane in der von uns gefundenen Weise [8] mit CF₃SO₃H modifiziert werden können. Es zeigte sich jedoch, daß in diesem Fall die Protodesilylierung entsprechender Phenylderivate nicht zum Erfolg führt, sondern gleichzeitig Kettenspaltung eintritt. Das wird verständlich, wenn man die Verbindungen als polymere Benzylsilane betrachtet. Untersuchungen an der Modellverbindung Benzyl dimethylphenylsilan **1** zeigten, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Abspaltung einer Benzyl- und einer Phenylgruppe nicht signifikant unterscheiden. Bei der Umsetzung von **1** mit CF₃SO₃H im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 (Gl. (3)) werden beide Reaktionswege eingeschlagen, wie das Auftreten zweier Signale von ungefähr gleicher Intensität im ²⁹Si-NMR-Spektrum nachweist ($\delta^{29}\text{Si}$: 36,2 ppm (**2a**); 31,4 ppm (**2b**)).



TfO = CF₃SO₃

Für eine gezielte Modifizierung der benzylidenverbrückten Carbosilane ist es folglich notwendig, daß das Silicium eine Abgangsgruppe trägt, die im Sinne der Protodesilylierung reaktiver als die Benzylgruppe ist.

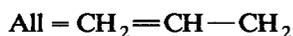
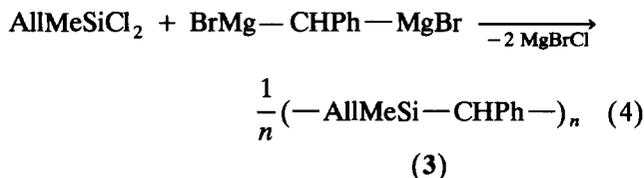
¹ Neue Anschrift: Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich, Schweiz.

TABELLE 1. NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 3-4f ($(-\text{MeSi}-\text{CHPh}-)_n$ in CDCl_3)

Nr.	X	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)			$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) ^a			$\delta^1\text{H}$ (ppm) ^b			
		$\text{SiC}_4/\text{SiC}_3\text{X}$	$\text{SiC}_3/\text{SiC}_2\text{X}$	MeSi	C ₁	C ₂	C ₃	Sonstige ^c	MeSi	PhCH	Sonstige
3	All	-2 bis +9	-23 bis -18	-3-4	27-32	38-45	49-56	24,5 (SiCH ₂) 116,5 (CH ₂ =) 135,2 (-CH=)	0,2-0,3	2,2-2,4	1,6 (SiCH ₂) 4,9 (CH ₂ =) 5,8 (-CH=)
4a	OTf	+36 bis +43	+20 bis +27	6-14	33-39	41-47	50-56	117,3 (CF ₃)	0,5-0,6	2,8-3,1	2,5 (NMe ₂)
4b	NMe ₂	+4 bis +12	-16 bis -9	0-8	29-35	40-45	49-55	28,5 (NMe ₂)	0,3-0,5	2,4-2,7	3,4 (OMe)
4c	OMe	+10 bis +17	-9 bis +2	-1-7	31-37	42-47	51-57	61,0 (OMe)	0,4-0,6	2,5-2,7	
4d ^e	PPh ₂	-4 bis +9	-25 bis -16	-4-4	27-33	38-44	48-56		0,1-0,3	2,1-2,3	
4e ^d	CH ₂ =CH	-5 bis +7	-22 bis -15	-5-0	27-34	40-45	49-57	127,1 (-CH=)	0,2-0,3	2,1-2,3	5,9 (CH ₂ =CH)
4f	PhC≡C	-17 bis -8	-37 bis -29	-7-0	26-33	37-44	49-55	135,0 (CH ₂ =) 90,2 (SiC≡) 109,2 (PhC≡)	0,1-0,2	2,0-2,2	

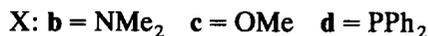
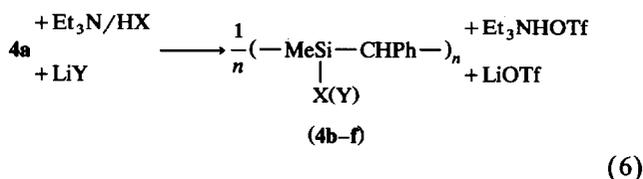
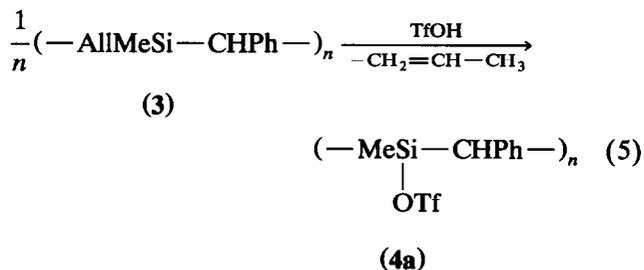
^a Verschiebungswerte der Phenylkohlenstoffatome in den erwarteten Bereichen von 123-141 ppm.^b Verschiebungswerte der Phenylprotonen im erwarteten Bereich von 7,0-7,4 ppm.^c $\delta^{31}\text{P} = -51,6$ ppm.^d Siehe Lit. [12].^e Mittelwerte der Signalgruppen (Signalbreite 1-2 ppm).

Aufgrund unserer Untersuchungen zur Protodesilylierung mittels $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ versprach die Allylgruppe Erfolg [13–16]. Nach der Methode von Sartori [12] stellten wir daher das allylsubstituierte Polycarbosilan **3** in einer Ausbeute von 84% als hochviskose, gelbe Flüssigkeit nach Gl. (4) her. Elementaranalytisch wurde dabei ein Halogenrestgehalt von 1,5% festgestellt.



Wie alle durch die Direktsynthese hergestellten Polycarbosilane stellt **3** keine ideal strukturierte Verbindung dar. Die Signalgruppen der ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen neben der Einheit $-\text{PhCH}-\text{SiAllMe}-\text{CHPh}-$, im folgenden als SiC_4 bezeichnet, auch Disilanstrukturen (SiC_3). Größere Oligosilanblöcke, wie sie in anderen Fällen beobachtet werden [4,5,9–11], treten hingegen nicht auf. Damit wird ein Ergebnis in Analogie zur Umsetzung von Me_2SiCl_2 mit dem Grignardreagenz gefunden [12]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist neben den erwarteten Signalen für die Substituenten am Silicium und die Phenylkohlenstoffatome drei Resonanzbereiche für die Methinkohlenstoffe auf. Es handelt sich dabei um die Einheiten $\text{Si}-\text{CH}-\text{Si}$ (C_1), $\text{Si}-\text{CH}-\text{C}$ (C_2) und $\text{C}-\text{CH}-\text{C}$ (C_3). Die jeweils 5–7 ppm breiten Signalgruppen C_1 und C_2 haben annähernd gleiche Intensität. C_3 tritt hingegen deutlich schwächer auf. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den erwarteten Signalen für die Seitenketten ein breites und undifferenziertes Signal für die Methinprotonen (Tab. 1).

Setzt man das Polymer **3** mit Trifluormethansulfonsäure um, so kommt es in erwarteter Weise zu einer Abspaltung der Allylgruppe unter Propenbildung. Eine Kettenspaltung wird nicht beobachtet und es entsteht das Triflatderivat **4a** nach Gl. (5). Dieses wurde spektroskopisch charakterisiert und in Lösung mit aciden Element-Wasserstoff-Verbindungen und Triethylamin bzw. Lithiumsalzen zu einer Reihe neuer modifizierter Polycarbosilane **4b–f** nach Gl. (6) umgesetzt.



Die aussagekräftigsten Ergebnisse zur Struktur liefern wiederum die ^{29}Si -NMR-Spektren. So bewirkt der Austausch eines Allyl- durch einen Triflatsubstituenten eine Tieffeldverschiebung der Signalgruppen um rund 40 ppm. Das entspricht dem für Mono- und Oligosilane bekannten Effekt [15–17]. Der Austausch mit Nucleophilen führt dann erwartungsgemäß zu einer Hochfeldverschiebung, deren Größe im wesentlichen durch die jeweilige Gruppenelektro negativität des Substituenten bestimmt wird [17–19]. In den ^{13}C -NMR-Spektren machen sich Veränderungen des Substitutionsmusters am Silicium vorrangig in der Verschiebung der Methylsilylgruppe sowie des Methinkohlenstoffs C_1 bemerkbar. Substituenten mit hoher Elektronegativität, wie vor allem die Triflatgruppe, führen zu einer Tieffeldverschiebung des Signalschwerpunktes von bis zu 10 ppm. Die NMR-Daten der Verbindungen **3–4f** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Elementaranalysen (C, H) liegen für alle Verbindungen vor. Die Abweichungen vom theoretischen Wert betragen maximal 1,8% (C) und 0,4% (H). Die Ursachen hierfür sind im wesentlichen im Halogenrestgehalt von **3** zu suchen. Das C:H-Verhältnis entspricht dabei den erwarteten Werten.

1. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Die stark hygroskopische Trifluormethansulfonsäure sollte vor der Verwendung unter Argon destilliert und anschließend unter inerten Bedingungen aufbewahrt werden. Feuchtigkeitsspuren führen bei der Umsetzung mit Silyltriflaten zur sofortigen Siloxanbildung.

1.1. Darstellung von **3** [12]

0,08 mol Magnesium werden zu einer Mischung aus 0,01 mol α,α -Dibromtoluol und trockenem Ether ($\text{Et}_2\text{O}:\text{THF} = 9:1$) gegeben. Innerhalb einer Stunde tropft man eine Mischung von 0,03 mol α,α -Dibromtoluol und 0,04 mol Allylmethyldichlorsilan zu. Bei Raumtemperatur läßt man 24 h nachrühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch Toluol ersetzt. Man filtriert vom unlöslichen Rückstand ab und engt die Lösung am Rotationsverdampfer ein. Das isolierte hochviskose Öl wird im

Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Eine wässrige Aufarbeitung und höhere Temperaturen beim Trocknen sind wegen der Empfindlichkeit der Allylgruppe nicht empfehlenswert.

1.2. Darstellung von 4a

0,01 mol **3** werden in 100 ml Ether gelöst. Bei 0°C tropft man 0,01 mol CF₃SO₃H in 20 ml Ether zu. Anschließend wird 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum resultiert **4a** als gelbes viskoses Öl.

1.3. Darstellung von 4b–f

0,01 mol **4a** werden in 100 ml Toluol gelöst. Bei 0°C tropft man eine Mischung aus stöchiometrischen Mengen der aciden Komponente und Triethylamin oder der Organolithiumverbindung in 25 ml Ether zu (kein THF verwenden, da Silyltriflate die Ringöffnung des Ethers mit anschließendem Einbau in das Polymergerüst katalysieren). Triethylammoniumtriflat fällt als hellgelbes Öl, Lithiumtriflat als weißer Feststoff an. Die Salze werden abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum resultieren **4b–f** als hochviskose Öle.

Dank

Der Autor dankt dem Fonds 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 D. Seyferth, *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, 360 (1988) 21.
- 4 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *EP 0375994* (4.7.1990).
- 5 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 367.
- 6 W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 115 (1991) 301.
- 7 W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *J. prakt. Chem.*, 334 (1992) 327.
- 8 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) C1.
- 9 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 259.
- 10 T. Adrian, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 115 (1991) 1.
- 11 W. Habel, P. Judenau und P. Sartori, *J. prakt. Chem.*, 334 (1992) 391.
- 12 W. Habel, P. Judenau und P. Sartori, *J. prakt. Chem.*, 335 (1993) 61.
- 13 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 29.
- 14 W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.*, 619 (1993) 1479.
- 15 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 16 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 189.
- 17 W. Uhlig, *Habilitationsschrift*, Universität Halle, 1991.
- 18 C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und D.L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5375.
- 19 E.A. Williams, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrg.), *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Wiley, New York, 1989, p. 511.