

Synthese, Funktionalisierung und Vernetzung von Poly(silylenphenylenen)

Wolfram Uhlig

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Synthesis, Functionalization, and Cross-Linking Reactions of Poly(silylenephenylenes)

Summary. Treatment of 1,4-*bis*(bromomagnesium)benzene with *p*-anisyl-silyl-*bis*(triflates) gave poly(*p*-anisyl-silylenephenylenes) in high yields. The anisyl-silyl bond was cleaved selectively by triflic acid leading to triflate substituted poly(silylenephenylenes). Conversions of these polymers with nucleophiles afforded functionalized derivatives. Hydrosilylation reaction between silicon-vinyl and silicon-hydrogen derivatives results in polymer networks which may serve as interesting preceramic materials. The structures of the polymers were proven by NMR spectroscopy (^{29}Si , ^{13}C , ^1H).

Keywords. Organosilicon polymers; Poly(silylenephenylenes); Silyl triflates.

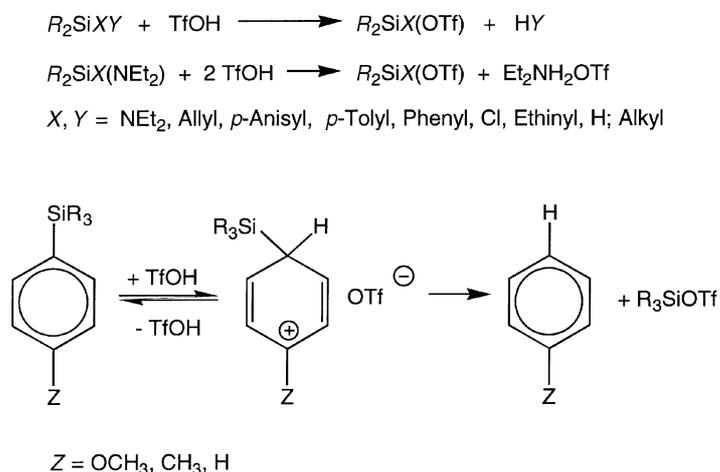
Einleitung

Polymere, in denen Organosiliciumeinheiten mit π -Elektronensystemen, beispielsweise Phenylen- [1–6], Ethenylen- [7], Ethinylen- [8–15], Diethinylen- [16–19], Thienylen- [20–22], Furylen- [23, 24] oder Butinylenbausteine [25, 26], in der Hauptkette regelmäßig alternieren, finden in den letzten Jahren wachsendes Interesse. Dieses ist vor allem durch ihre potentielle Nutzung als Funktionsmaterialien (Photoresists, Halbleiter, organische Vorstufen für siliciumhaltige Keramiken) begründet. In der Regel werden diese Polymere durch eine *Wurtz*-Reaktion aus *Bis*(chlorosilyl)-substituierten Verbindungen erhalten. Einen weiteren Zugang stellt die Kupplungsreaktion von Dilithioderivaten der π -Systembausteine mit organischen Dichlorosilanen oder Dichlorodisilanen dar. Verbindungen, die nach diesen Methoden hergestellt werden, enthalten jedoch immer einen geringen Prozentsatz Siloxyeinheiten, die auf der Hydrolyse und Kondensation unumgesetzter Chlorosilyleinheiten im resultierenden Polymer beruhen. Siloxyeinheiten in der Polymerkette bedeuten jedoch eine Unterbrechung der Elektronendelokalisation und senken daher die Photoaktivität und Leitfähigkeit der Polymere. Andererseits führt eine unvollständige Umsetzung zur Verringerung der Molmassen. Dieses wirkt sich wiederum negativ auf die thermischen Eigenschaften aus, da die keramische Ausbeute sinkt. Es hat daher nicht an der Suche nach alternativen Synthesemöglichkeiten gefehlt. Genannt seien besonders Ringöffnungspolymer-

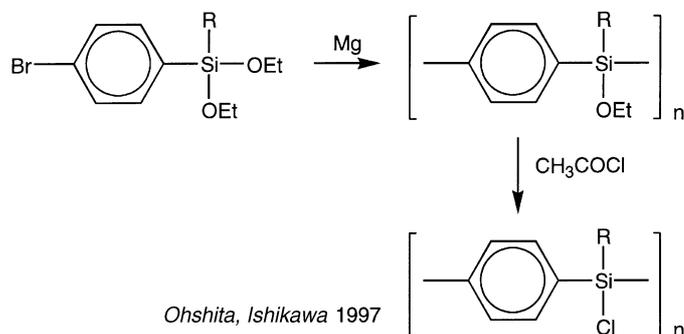
risationen mittels katalytischer Mengen von Alkylolithiumverbindungen [8, 10], Polymerisationen von Diethynylsilanen mittels Pd-Katalysatoren [27, 28], von Diethynylsilanen mit Rh-Katalysatoren [25, 26] oder von Phenylsilanen mit Zirkoniumverbindungen [29]. Auch die Umsetzung von 1,4-Bis(bromomagnesium)benzol mit Diorganodichlorsilanen [30] bietet eine Alternative.

Bei Untersuchungen zur Chemie der als "Superelektrophile" bezeichneten oligomeren und polymeren Silyltriflate wurden effektive Zugänge zu vielseitig modifizierten Organosiliciumpolymeren gefunden [31–36]. Dabei gelang es, Copolymere mit regelmäßig alternierenden Struktureinheiten aufzubauen sowie fertige Polymerketten gezielt zu funktionalisieren und zu vernetzen. Silyltriflate besitzen gegenüber anderen elektrophilen Reagenzien R_3SiX eine Reihe wesentlicher Vorzüge. Gemeinsam mit den Iodiden verfügen sie über die höchste Reaktivität aller Silylierungsreagenzien [37, 38]. In der Anwendung sind sie diesen aufgrund ihrer Redoxstabilität jedoch überlegen. Außerdem werden bei der Umsetzung mit Nucleophilen keine dem Metall-Halogen-Austausch analogen Prozesse beobachtet. Schließlich besteht ein wesentlicher Vorteil darin, daß sie häufig leichter und selektiver hergestellt werden können als analoge Halogenderivate. Diese Erkenntnis beruht darauf, daß Silicium-Element-Bindungen von Trifluormethansulfonsäure ($TfOH = CF_3SO_3H$) gemäß Schema 1 in selektiver Weise gespalten werden. Die Spaltungsgeschwindigkeit der Bindung Si-X sinkt in der Reihenfolge $X = NEt_2 > Allyl > p\text{-Anisyl} > p\text{-Tolyl} > Phenyl > Cl > Ethinyl > H > Alkyl$ signifikant [39–42]. Der Spaltungsmechanismus und die Spaltungsreihenfolge der Silicium-Phenyl-Bindungen sind dabei von besonderem Interesse, da aromatisch substituierte Silanderivate leicht hergestellt werden können.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Syntheseprinzipien zur Darstellung neuer funktionalisierter und vernetzter Poly(silylenphenylene) genutzt. Das Interesse richtete sich dabei besonders auf die Synthese von Verbindungen, die den Anforderungen eines effektiven präkeramischen Polymers entsprechen. Derartige Polymere sollen entweder hochverzweigt sein (Netzwerkpolymere) oder



Schema 1



Schema 2

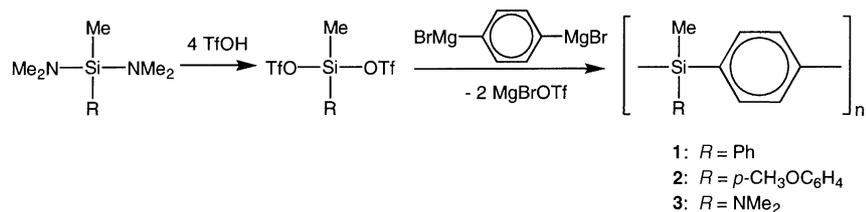
funktionelle Gruppen besitzen, die während der Pyrolyse zu Verzweigungen führen. Auch hohe Molekulargewichte und Löslichkeit sind erwünschte Eigenschaften [43].

Eine effektive Synthese von Polymeren mit einem alternierenden Arrangement von funktionalisierten Siliciumatomen und Phenyleneinheiten wurde bisher lediglich von *Ohshita* und *Ishikawa* [4] gemäß Schema 2 beschrieben.

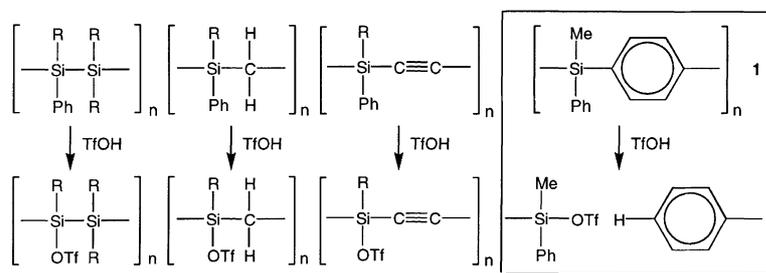
Ergebnisse und Diskussion

Die Poly(silylenphenylene) **1–3** wurden in glatter Reaktion aus Silylbis(triflaten) und 1,4-Bis(bromomagnesium)benzol gemäß Schema 3 erhalten. Der Einsatz von Silyltriflaten anstatt der entsprechenden Chlorsilane führt neben kürzeren Reaktionszeiten unter milden Bedingungen (60 min, 25°C) auch zu deutlich höheren Molmassen. Voraussetzung ist allerdings eine exakte Gehaltsbestimmung der verwendeten *Grignard*-Verbindung.

Die Protodesilylierung des Poly(silylenphenylens) **1** mit Trifluormethansulfonsäure stößt im Gegensatz zu anderen phenylierten Organosiliciumpolymeren auf die Schwierigkeit, daß vorrangig – aber nicht ausschließlich – die Polymerkette gespalten wird. Zwischen den verschiedenen aromatischen Struktureinheiten des Polymers besteht folglich keine Selektivität gegenüber dem elektrophilen Angriff der Säure. Schema 4 vergleicht das Reaktionsverhalten phenylierter Poly(silylene) [44], Poly(silylenemethylene) [34], Poly(silylenealkine) [12] und Poly(silylene-phenylene). Die Umsetzung des Polymers unter Erhalt der Kette ist daher an die Verwendung einer besseren Abgangsgruppe am Silicium gebunden.



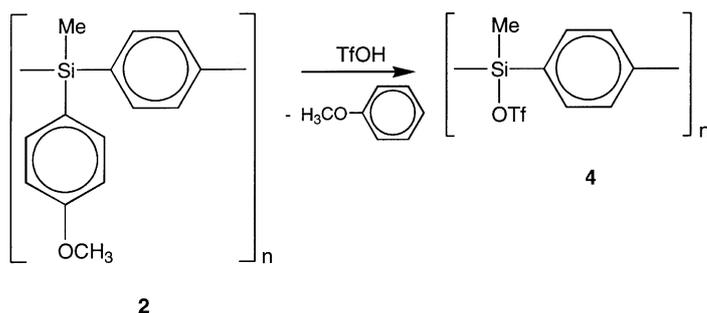
Schema 3



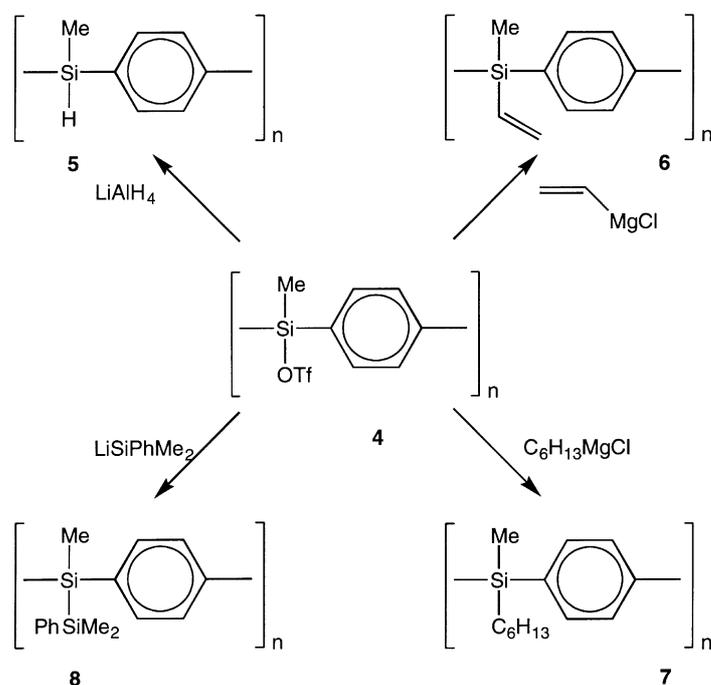
Schema 4

Die Polymere **2** und **3** erfüllen diese Voraussetzung, denn sowohl die Amino- als auch die *p*-Anisylgruppe stehen in der oben angegebenen Reaktivitätsreihe vor dem Phenylsubstituenten. Die *p*-Anisylverbindung **2** besitzt dabei gegenüber **3** bezüglich der Herstellung (Schema 3) den Vorteil der Hydrolysestabilität. Das vereinfacht die Aufarbeitung und Isolierung. Ein zweiter Vorteil besteht darin, daß die Spaltung einer Anisyl-Silicium-Bindung nur die äquimolare Menge an Trifluormethansulfonsäure erfordert. Die Spaltung einer Amino-Silicium-Bindung benötigt aufgrund der Ammoniumsalzbildung die doppelte Säuremenge. Daher wird **2** bei den nachfolgenden Umsetzungen als Ausgangsverbindung verwendet. Die Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure in Toluol führt gemäß Schema 5 unter Abspaltung von Anisol zum triflatsubstituierten Polymer **4**. Dieses fällt nach Entfernung des Lösungsmittels als rotbraunes, stark hydrolyseempfindliches, viskoses Öl an. Daher wird in der Regel auf die Isolierung verzichtet und die Lösung von **4** mit Nucleophilen zu stabileren Folgeprodukten umgesetzt. In Schema 6 sind einige charakteristische Folgereaktionen mit Organometallverbindungen bzw. Lithiumalanat zusammengefaßt.

Die Umsetzung des Si-H-haltigen Polymers **5** mit der Vinylverbindung **6** im Sinne einer katalytischen Hydrosilylierung sollte eine gezielte intermolekulare Vernetzung möglich machen. Das Reaktionsprodukt ist jedoch in organischen Lösungsmitteln unlöslich und konnte nur ungenügend spektroskopisch charakterisiert werden. Um lösliche vernetzte Polymere zu erhalten, wurde versucht, die vernetzenden Gruppen im Molekül zu verdünnen. Ausgehend von **2** wurden Polymere synthetisiert, in denen nur ein Teil der Anisylgruppen durch Vinylgruppen bzw. H-Atome ersetzt war. Setzt man **2** mit Trifluormethansulfonsäure im molaren Verhältnis 2:1 um, so wird erwartungsgemäß nur die Hälfte der

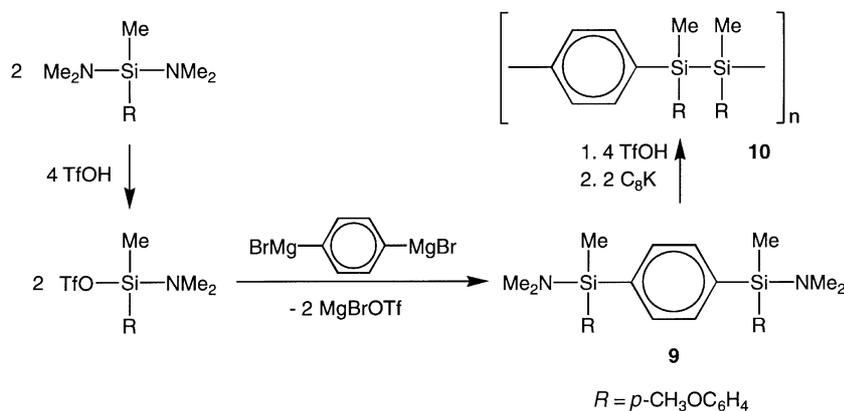


Schema 5

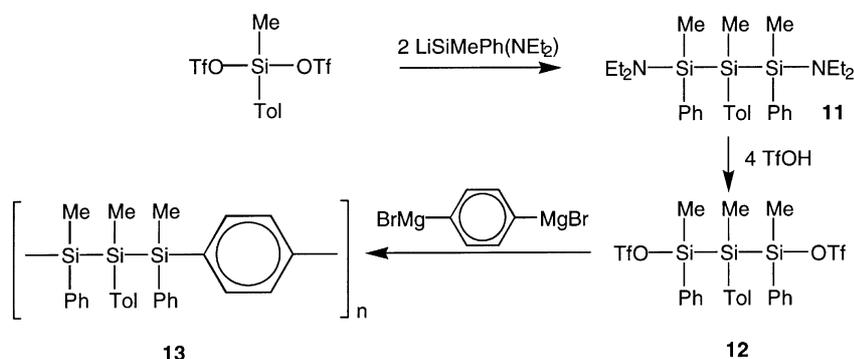


Schema 6

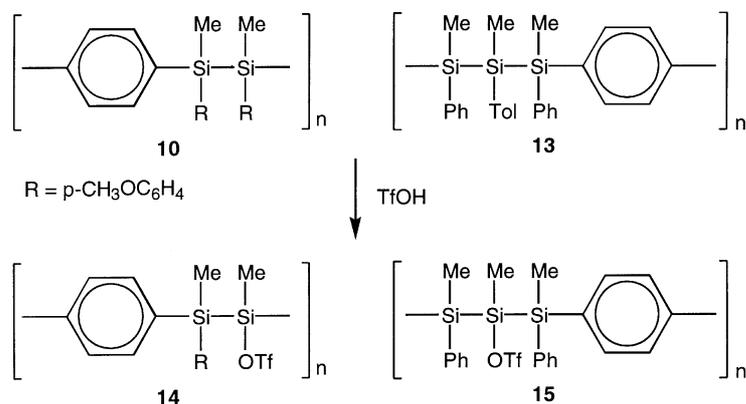
Siliciumatome funktionalisiert. Breite Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum belegen jedoch, daß die Triflatsubstituenten statistisch im Molekül verteilt werden und die Regularität der Polymerstruktur verloren geht. Partiiell funktionalisierte Poly(silylenphenylene) mit weitgehend regulär alternierender Struktur sollten sich jedoch erhalten lassen, wenn die Polymerhauptkette aus phenylenverbrückten Di- oder Trisilaneinheiten aufgebaut wird. Untersuchungen zur Funktionalisierung an Oligosilanen mittels Trifluormethansulfonsäure hatten gezeigt, daß die Spaltung von Silicium-Element-Bindungen stufenweise erfolgt [45]. Somit kann aus jeder Di- oder Trisilaneinheit des Polymers genau ein Substituent abgespalten werden. Die Synthese des disilanverbrückten Polymers **10** ist in Schema 7 dargestellt.



Schema 7



Schema 8



Schema 9

Zunächst wird das 1,4-Bis-(*p*-anisyl-dimethylaminomethylsilyl)benzol (**9**) aufgebaut. In einer anschließenden Umsetzung mit CF₃SO₃H werden die Aminogruppen gegen Triflatsubstituenten ausgetauscht. Die nachfolgende Reduktion mit C₈K führt zum Polymer **10**. Die bei Raumtemperatur durchgeführte Reduktion muß invers erfolgen (langsame Zugabe des Reduktionsmittels zum Silyltriflat); anderenfalls liegt Kaliumgraphit im Überschuß vor und reduziert auch die Abgangsgruppe. Darüberhinaus kann überschüssiges C₈K die Polymerhauptkette spalten. Zur Synthese des trisilanverbrückten Polymers **13** wird zunächst das Trisilan **11** hergestellt, welches an den terminalen Siliciumatomen Aminogruppen und am zentralen Si-Atom einen *p*-Tolylsubstituenten trägt. Durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure erhält man das 1,3-Bis(triflat)derivat **12**, welches gemäß Schema 8 mit 1,4-Bis(bromomagnesium)benzol zum Polymer **13** reagiert.

Setzt man das Polymer **10** mit einem Äquivalent Trifluormethansulfonsäure um, so wird in jeder Disilaneinheit eine Anisylgruppe gegen den Triflatsubstituenten ausgetauscht (Schema 9). Die Signale des ²⁹Si-NMR-Spektrums von **14** (Abb. 1) sind relativ schmal und belegen den regulären Kettenaufbau. Dabei ist zu berücksichtigen, daß durch Diastereomerenbildung eine Verbreiterung der Signale erwartet werden muß. Bei der Reaktion von **13** mit einem Äquivalent der Säure

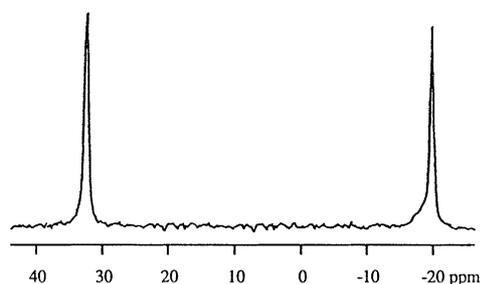
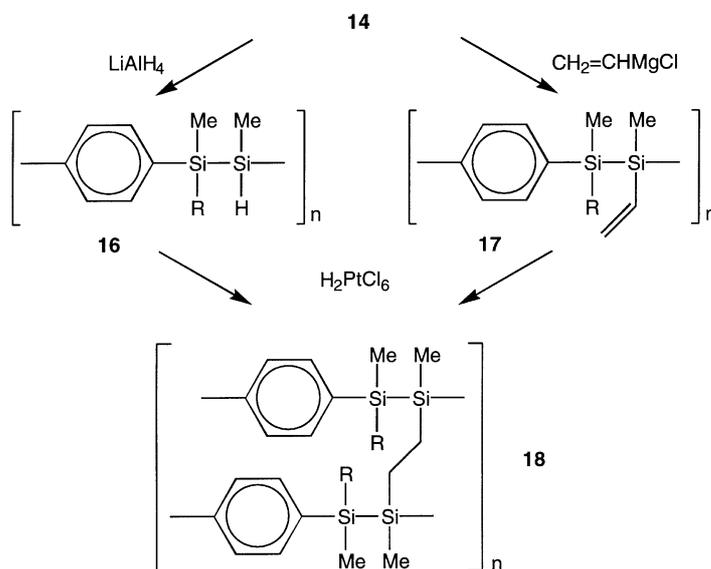


Abb. 1. ^{29}Si -NMR-Spektrum des Polysilylenphenylens **14** in CDCl_3

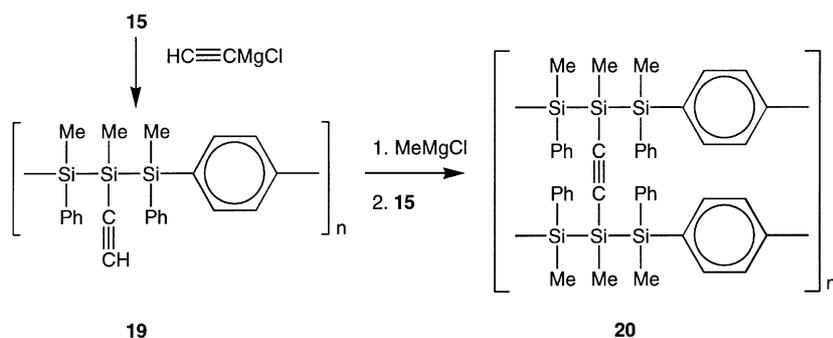


Schema 10

zum Polymer **15** erfolgt ausschließlich die Abspaltung der Tolygruppe aus jeder Trisilaneinheit gemäß Schema 9.

14 und **15** können in Analogie zum Poly(silylenphenylen) **4** durch Umsetzung mit Nucleophilen weiter modifiziert werden. Im folgenden werden beispielhaft zwei Vernetzungsreaktionen vorgestellt. **14** reagiert mit Lithiumalanat zum Si-H-Derivat **16** bzw. mit Vinylmagnesiumchlorid zum Vinyl-Silyl-Derivat **17**. In Analogie zu Arbeiten von *Corriu* [46] wurde die Hydrosilylierung mit H_2PtCl_6 in Chlorbenzol durchgeführt, mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt und mit dem Verschwinden des Si-H-Signals beendet (Schema 10). Im resultierenden vernetzten Poly(silylenphenylen) **18** werden 90% Si-CH₂-CH₂-Si-Gruppen (β -Hydrosilylierung) und 10% Si-CH(CH₃)-Si-Gruppen (α -Hydrosilylierung) gefunden. Das Formelbild von **18** berücksichtigt nur die dominierende β -Hydrosilylierung.

Schema 11 zeigt am Beispiel des Poly(silylenphenylens) **15** eine Vernetzungsreaktion mittels einer Alkinbrücke. **15** wird mit Ethynylmagnesiumchlorid umgesetzt. Das funktionalisierte Polymer **19** kann anschließend erneut metalliert werden und reagiert mit **15** zum vernetzten Derivat **20**. Die stufenweise



Schema 11

Metallierung des Alkins ist gegenüber der Umsetzung von **15** mit $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$ zu bevorzugen, da nur auf diesem Wege zwingenderweise eine intermolekulare Vernetzung erzielt wird, was wiederum zu einem hohen Molekulargewicht führt.

Alle linearen Polymere sind in Aromaten und Chloroform gut löslich. Bei den vernetzten Vertretern **18** und **20** nimmt die Löslichkeit erwartungsgemäß ab. In heißem Toluol oder Xylol sind sie jedoch gut, in Chloroform mäßig löslich. Die Molmassen M_w der hydrolysestabilen linearen Derivate wurden mittels GPC bestimmt und liegen im Bereich zwischen 10000 und 30000 g/mol ($M_w:M_n = 1.8-2.5$). Diese Werte sind jedoch an die exakte Einhaltung der Stöchiometrie (Gehaltsbestimmung der *Grignard*-Lösung) bei der Polykondensation gebunden. Alle Verbindungen wurden mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Bei einem Polymerisationsgrad von $n = 70-120$ gelang die Detektion von terminalen Siliciumatomen mittels ^{29}Si -NMR in der Regel nicht. Mit Ausnahme der Triflatderivate, die als hydrolyseempfindliche Öle anfallen, wurden die Polymere als hellgelbe Pulver erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindungen wurden elementaranalytisch geprüft.

Die thermischen Eigenschaften einiger Polymere wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Abb. 2 zeigt die TGA-Profile von **6**, **7** und

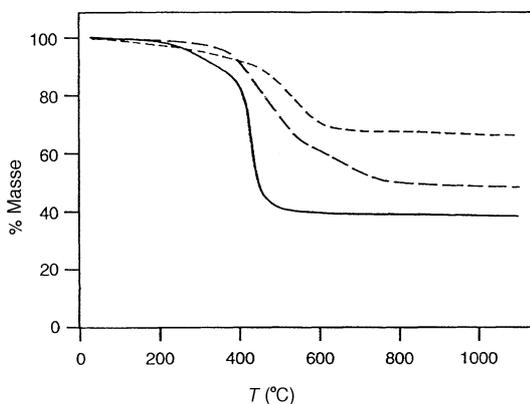
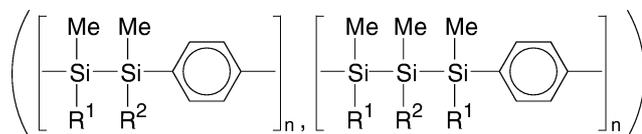


Abb. 2. Vergleichende TGA-Messungen an den Polysilylenphenylene **6**, **7** und **19**; **6**: - -, **7**: —, **19**: - - - -

Tabelle 1. Physikalische Daten der Polysilylenphenylene **1–8**

<i>R</i>	Ausb. (%)	Fp. (°C)	<i>M_w</i>	<i>PD</i>	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)
1 Ph	84	210–225	21300	1.8	–13.0	–3.0 (MeSi), 127.3–137.5 (Ph)	0.81 (MeSi), 7.15–7.83 (Ph)
2 <i>p</i> -Anisyl	79	155–167	24800	1.9	–15.1	–3.6 (MeSi), 53.0 (OMe), 115.1, 121.1–139.4, 160.0 (Ph)	0.74 (MeSi), 3.51 (OMe), 6.92–8.05 (Ph)
3 Me ₂ N	78	viskoses Öl	–	–	–8.4	–1.6 (MeSi) 30.5 (NMe ₂), 134.4, 136.9 (Ph)	0.65 (MeSi), 2.39 (NMe ₂), 7.54 (Ph)
4 TfO	95	viskoses Öl	–	–	+32.9	6.3 (MeSiOTf), 117.9 (CF ₃), 133.0, 135.8 (Ph)	0.88 (MeSi), 7.67 (Ph)
5 H	76	67–78	16400	2.4	–19.0	–4.8 (MeSi), 134.9, 136.1 (Ph)	0.62 (MeSi), 4.81 (SiH), 7.49 (Ph)
6 Vinyl	84	167–174	17800	2.0	–14.8	–3.8 (MeSi), 135.0, 135.9 (CH ₂ =CH), 133.9, 136.8 (Ph)	0.64 (MeSi), 5.74–6.40 (Vi), 7.59 (Ph)
7 Hexyl	91	71–81	24100	2.2	–8.1	–3.1 (MeSi), 12.5–28.4 (Hex), 134.2, 138.5 (Ph)	0.53 (MeSi), 1.02–1.35 (Hex), 7.39 (Ph)
8 PhSiMe ₂	77	180–195	21900	2.3	–24.8 –21.9	–4.5 (MeSi), –2.6 (Me ₂ Si), 126.5–139.0 (Ph)	0.53 (Me ₂ Si), 0.78 (MeSi), 7.21–7.69 (Ph)

19 als typische Beispiele. Die linearen Polymere zeigen einen signifikanten Masseverlust zwischen 450 und 550°C. Der gesamte Masseverlust bei 1000°C beträgt zwischen 30 und 60%. Der höchste Masseverlust wird beim Polymer **7** (60%) beobachtet, welches keine funktionellen Seitengruppen trägt. Der Masseverlust der Polymere **6** (51%) und **19** (36%) mit ungesättigten Seitengruppen ist hingegen deutlich geringer. Wie *Ishikawa* und Mitarbeiter in einer früheren Arbeit am Beispiel des Poly(dimethylsilylenphenylens) zeigten [47], beginnt die Pyrolyse mit einer homolytischen Spaltung der Phenyl-Silicium-Bindung. Die Wechselwirkung der entstehenden Radikale mit Vinyl- oder Ethinylgruppen kann zu Vernetzungen und damit zur Reduzierung des Masseverlustes führen. So läßt sich beispielsweise zeigen, daß nach fünfzehnminütigem Erhitzen auf 500°C die C≡C-Streckschwingung ($\nu = 2036 \text{ cm}^{-1}$) im IR-Spektrum von **19** vollständig verschwunden ist und durch eine neue C=C-Streckschwingung bei 1608 cm^{-1} ersetzt wurde. Dies steht in Übereinstimmung mit Arbeiten von *Corriu* [18] und *Barton* [48].

Tabelle 2. Physikalische Daten der Polysilylenphenylene **10** und **13–20**

R^1	R^2	Ausb. (%)	Fp. (°C)	M_w PD	$\delta(^{29}\text{Si})$ ppm	$\delta(^{13}\text{C})$ ppm	$\delta(^1\text{H})$ ppm
10 <i>p</i> -Anisyl	<i>p</i> -Anisyl	67	143–157	15000 2.1	–25.5	–4.5 (MeSi), 52.4 (OMe), 114.8, 122.5–138.1, 161.6 (Ph)	0.65 (MeSi), 3.57 (OMe), 6.84–7.98 (Ph)
13 Ph	<i>p</i> -Tolyl	74	188–199	13700 1.8	–44.2 (SiTol); –26.0 (SiPh)	–5.1, –3.6 (MeSi), 22.8 (Me), 128.0–139.5 (Ph)	0.51–0.83 (MeSi), 2.45 (Me), 7.13–7.98 (Ph)
14 <i>p</i> -Anisyl	OTf	92	viskoses Öl	–	–19.8 (SiAnis); +33.6 (SiOTf)	–1.4, +5.9 (MeSi), 54.8 (MeO), 118.0 (CF ₃), 116.8, 122.7–138.0, 159.5 (Ph)	0.76, 0.86 (MeSi), 3.56 (MeO), 7.07–7.85 (Ph)
15 Ph	OTf	95	viskoses Öl	–	–23.2 (SiPh); +28.9 (SiOTf)	–2.3, +4.8 (MeSi), 118.0 (CF ₃), 126.7–139.8 (Ph)	0.62–0.86 (MeSi), 7.14–7.85 (Ph)
16 <i>p</i> -Anisyl	H	76	137–150	10200 2.3	–38.7 (SiH); –26.9 (SiAnis)	–5.0, –3.6 (MeSi), 51.1 (OMe), 116.2, 122.5–139.9, 161.2 (Ph)	0.60, 0.77 (MeSi), 3.48 (OMe), 4.75 (SiH), 7.06–7.95 (Ph)
17 <i>p</i> -Anisyl	Vinyl	81	154–168	10800 2.5	–24.7 (SiAnis); –21.9 (SiVi)	–3.4, –2.5 (MeSi), 53.0 (OMe), 114.9, 123, 0–140.5, 161.8 (Ph), 134.6, 135.8 (Vi)	0.57, 0.81 (MeSi), 3.56 (OMe), 5.65–6.45 (Vi), 6.92–8.05 (Ph)
18 <i>p</i> -Anisyl	CH ₂ CH ₂	67	>250 (Zers.)	39000 3.6	–23.6 (SiAnis); –18.5 (SiCH ₂)	–3.6, –1.9 (MeSi), 4.4 (SiCH ₂), 53.7 (OMe), 114.1, 122.7–139.8, 159.5(Ph)	0.49, 0.74 (MeSi), 0.91 SiCH ₂ , 3.51 (OMe), 6.92–8.05 (Ph)
19 Ph	C≡CH	70	>250 (Zers.)	9900 2.5	–55.8 (SiC≡CH); –24.9 (SiPh)	–4.7, –2.8 (MeSi), 81.6 (SiC≡), 96.8 (≡CH), 127.3–137.5 (Ph)	0.66–0.87 (MeSi), 2.57 (≡CH), 7.15–7.83 (Ph)
20 Ph	C≡CSi	76	>250 (Zers.)	–	–58.5 (SiC≡CSi); –25.6 (SiPh)	–3.8, –1.9 (MeSi), 112.6 (SiC≡), 127.3–137.5 (Ph)	0.61–0.83 (MeSi), 7.15–7.83 (Ph)

Schlußfolgerungen

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß funktionell substituierte Poly(silylenphenylene) mit regelmäßiger Struktur über Triflatzwischenstufen hergestellt werden können. Die bei Raumtemperatur schnell und quantitativ verlaufende Umsetzung von Poly(*p*-anisylsilylenphenylenen) mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ sowie die folgenden nucleophilen Substitutionen gestatten den Einbau verschiedener funktioneller Gruppen in die Polymerkette. Bei geeigneter Wahl der Substituenten kann im Anschluß eine Vernetzung durch intermolekulare Hydrosilylierung erfolgen. Die Untersuchungen der thermischen Eigenschaften der Polymere durch TGA zeigen, daß ungesättigte Substituenten sowie Vernetzung der Polymere den Masseverlust bei hohen Temperaturen senken. Die hier vorgestellte Funktionalisierungsmethode ist für technische Anwendungen vermutlich zu teuer. Der entscheidende Vorteil besteht jedoch darin, daß eine relativ große Anzahl unterschiedlich strukturierter Poly(silylenphenylene) mit verhältnismäßig geringem Aufwand für materialwissenschaftliche Untersuchungen hergestellt werden kann.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Die Trifluormethansulfonsäure sollte vor der Verwendung unter Argon destilliert werden. Einzelheiten zur Reinigung sind in Lit. [38] (Kapitel 7) dargelegt. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist stark hygroskopisch. Spuren von Wasser in der Säure haben immer unerwünschte Siloxanbildung als Nebenreaktion zur Folge. Die Säure ist mit den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht mischbar oder zersetzt diese. Sie mischt sich jedoch mit Diethylether. Diese Mischung ist im Rahmen der angegebenen Reaktionszeiten hinreichend stabil. Durch Verwendung dieser Mischung wird die Säurekonzentration am Reaktionsort gegenüber dem Einsatz der reinen Säure stark vermindert. Nebenreaktionen können dadurch unterdrückt werden.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät AC-250 der Firma Bruker gemessen. Mit Ausnahme der triflatsubstituierten Verbindungen wurden die ^{29}Si -NMR-Spektren unter Zusatz des Relaxationsreagenzes $\text{Cr}(\text{acac})_3$ aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen triflatsubstituierter Siliciumatome schwanken in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen bis zu 3 ppm. Die Molmassen wurden in Toluol mittels GPC bestimmt (bezogen auf Polystyrenstandard). Silyltriflate sollten nicht längere Zeit in *THF* gehandhabt werden, da sie in diesem Lösungsmittel als Polymerisationsinitiatoren wirken können [49]. Umsetzungen mit Grignardlösungen in *THF* sind jedoch durchführbar, da die Silyltriflate sehr schnell mit der Organometallverbindung reagieren.

Die Ausgangsverbindungen $\text{BrMg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$ [50], $\text{HC}\equiv\text{CMgCl}$ [51], $(\text{Et}_2\text{N})\text{MePhSiLi}$ [52, 53], C_8K [54, 55] sowie die aminosubstituierten Silyltriflate [39] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Darstellung der Poly(silylenphenylene) 1–3 und 13

Zu einer Lösung von 0.01 mol des entsprechenden Silyl(bistriflates) in 250 ml Toluol tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine frisch bereitete und titrierte Lösung von 1,4-Bis(bromomagnesium)benzol innerhalb von 10 min. Man läßt 1 h nachrühren und filtriert anschließend das ausgefallene Magnesiumsalz ab. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und erhält **1**, **2** und **13** als hellgelbe Pulver, die mit Chloroform/Ethanol umgefällt werden können. Nach erneuter Filtration werden Lösungsmittelreste im Hochvakuum entfernt. **3** fällt als hochviskoses Öl an. Die Einzeldaten sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Darstellung der triflatsubstituierten Poly(silylenphenylene) 4, 14 und 15

5 mmol des entsprechenden Poly(silylenphenylenes) **2**, **10** oder **13** werden in 200 ml Toluol gelöst. Bei 0°C tropft man eine Lösung von 0.75 g (5 mmol) CF₃SO₃H in 50 ml Diethylether innerhalb von 10 min zu. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels fallen **4**, **14** und **15** quantitativ als hochviskose, extrem hydrolyseempfindliche Öle an. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten. Für Folgeumsetzungen mit Nucleophilen wird jedoch auf eine Isolierung verzichtet und die Reaktionslösung ohne weitere Reinigungsoperationen eingesetzt.

Darstellung des Poly(silylenphenylens) 10

0.02 mol *Bis(dimethylamino)-p-anisylmethylsilan* werden in 250 ml Ether gelöst und bei 0°C unter Rühren mit 0.04 mol CF₃SO₃H, gelöst in 50 ml Ether, versetzt. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abfiltriert. Unter Rühren versetzt man die Lösung mit 0.01 mol *Bis(bromomagnesium)benzol*. Nach zwei Stunden wird vom Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **9** resultiert als Öl und wird im Vakuum destilliert (Kp.: 165–168°C/0.001 Torr; 54%).

0.01 mol **9** werden in 250 ml Toluol gelöst und mit 0.04 mol CF₃SO₃H, gelöst in 50 ml Ether, versetzt. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abfiltriert. Zu der gerührten Lösung gibt man innerhalb von 2 h portionsweise 0.02 mol C₈K, welches im Laufe der Zeit seine Farbe von goldbronze nach schwarz ändert. Das Reduktionsmittel darf nicht im Überschuß und nicht zu schnell zugegeben werden, da ansonsten auch die Polymerkette gespalten wird. Nach 12 h wird vom Graphit abfiltriert. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der resultierende Rückstand wird im Chloroform aufgenommen und mit Isopropanol gefällt. **10** resultiert nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum als gelber Feststoff (Tabelle 2).

Darstellung der Trisilane 11 und 12

Zu einer Lösung von 0.02 mol *Tolylmethylsilylbis(triflat)* in 250 ml Ether tropft man bei –20°C innerhalb von 1 h eine frisch bereitete und gekühlte Lösung von 0.04 mol (Et₂N)MePhSiLi. Man erwärmt auf Raumtemperatur und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Nach Zugabe von 200 ml Toluol fällt CF₃SO₃Li als weißer Feststoff aus und wird abfiltriert. Der Rückstand wird eingedampft; **11** resultiert als klare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

0.01 mol **11** werden in 200 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 0.04 mol CF₃SO₃H in 25 ml Ether versetzt. Nach 15 min wird vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Man kontrolliert die Vollständigkeit der Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie. Das extrem hydrolyseempfindliche Öl wird ohne weitere Aufarbeitung für Folgereaktionen eingesetzt.

11: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.29, 0.36 (MeSi), 1.13 (MeCH₂N), 2.45 (MeC₆H₅), 2.83 (NCH₂), 7.04–7.89 (ph) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –2.7, 0.3 (MeSi), 15.9 (MeCH₂N), 24.1 (MeC₆H₅), 43.6 (NCH₂), 127.5–140.1 (Ph) ppm; ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –42.5 (*p*-TolMeSi), –15.1 (MeSiNEt₂).

12: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.35, 0.64 (MeSi), 2.52 (MeC₆H₅), 6.97–8.04 (Ph) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –3.0, +5.1 (MeSi), 26.8 (MeC₆H₅), 118.5 (CF₃), 126.9–138.7 (Ph) ppm; ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –41.7 (*p*-TolMeSi), +35.0 (MeSiOTf).

Darstellung der substituierten Poly(silylenphenylene) 6–8, 17, 19

Eine Lösung von 5 mmol des entsprechenden triflatsubstituierten Poly(silylenphenylens) **4**, **14** oder **15** in 200 ml Toluol wird bei 0°C unter Rühren mit der äquimolaren Menge der entsprechenden

Organoelementverbindung umgesetzt. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur nach, trennt das ausgefallene Salz ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die Polymere resultieren als gelbe Feststoffe, die aus Chloroform/Isopropanol umgefällt werden können. Nach Filtration werden sie im Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Die Einzeldaten sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

Darstellung der Si-H-funktionellen Poly(silylenphenylene) 5 und 16

Eine Lösung von 10 mmol des entsprechenden triflatsubstituierten Poly(silylen-phenylens) **4** oder **14** in 100 ml Toluol tropft man bei 0°C zu einer Suspension von 5 mmol Lithiumalanat in 100 ml Diethylether. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur und hydrolysiert anschließend mit Wasser. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben **5** (vgl. Lit. [44]) und **16** als gelbe Feststoffe, die aus Chloroform/Isopropanol umgefällt werden können. Die Einzeldaten sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

Darstellung des vernetzten Poly(silylenphenylens) 18

0.01 mol **16** und 0.01 mol **17** werden in 200 ml Chlorbenzol gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 0.1 mmol H₂PtCl₆ in 10 ml Chlorbenzol langsam zugetropft. Nach einer stark exothermen Periode sinkt die Temperatur allmählich und wird für 24 h bei 40°C gehalten. Man bricht die Reaktion ab, wenn die Si-H- und die Si-Vinyl-Signale im ¹H-NMR-Spektrum kaum mehr zu beobachten sind. Das Chlorbenzol wird im Vakuum entfernt. Man löst den Rückstand in Toluol und filtriert, um den Katalysator zu entfernen. **18** wird als hellgelber Feststoff aus der Toluollösung durch Fällung mit Isopropanol isoliert (Tabelle 2).

Darstellung des vernetzten Poly(silylenphenylens) 20

0.01 mol **19** werden in 250 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur tropft man eine etherische Lösung von Methylmagnesiumbromid (0.01 mol) innerhalb von 15 min zu und rührt anschließend 2 h nach. Zu der entstandenen Suspension tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.01 mol **15** in 50 ml Toluol und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird mit Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennen der organischen Phase extrahiert man die wäßrige Phase zweimal mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein hellbrauner Feststoff. Dieser wird erneut in Chloroform gelöst und mit Isopropanol gefällt. **20** wird als gelber Feststoff erhalten (Tabelle 2).

Dank

Diese Arbeit wurde vom *Schweizer Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften* unterstützt. Der Autor dankt weiterhin Herrn Prof. R. Nesper für fördernde Unterstützung sowie der *Wacker Chemie GmbH (Burghausen)* für Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] Ishikawa M, Ni H, Matsuzaki K, Nate K, Yokono H (1984) *J Polym Sci Polym Lett Ed* **22**: 669
- [2] Nate K, Ishikawa M, Ni H, Watanabe H, Saheki Y (1987) *Organometallics* **6**: 1673
- [3] Ishikawa M, Nate K (1988) In: *Inorganic and Organometallic Polymers ACS Symp Ser*, Washington, DC, **360**: 209

- [4] Ohshita J, Yamashita A, Hiraoka T, Shinpo A, Kunai A, Ishikawa M (1997) *Macromolecules* **30**: 1540
- [5] Uhlig W (1994) *Helv Chim Acta* **77**: 972
- [6] Kira M, Tokura S (1997) *Organometallics* **16**: 1100
- [7] Ohshita J, Kanya D, Ishikawa M, Yamanaka T (1989) *J Organomet Chem* **369**: C 18
- [8] Ishikawa M, Hasegawa Y, Kunai A, Yamanaka T (1989) *Organometallics* **8**: 2741
- [9] Iwahara T, Hayase S, West R (1990) *Macromolecules* **23**: 1298
- [10] Ishikawa M, Hatano T, Hasegawa Y, Horio T, Kunai A, Miyai Y, Ishida T, Tsukihara T, Yamanaka T, Koike T, Shioya J (1992) *Organometallics* **11**: 1604
- [11] Ijadi-Magshoody S, Pang Y, Barton TJ (1990) *J Polym Sci Part A Polym Chem* **28**: 955
- [12] Tretner C, Zobel B, Hummeltenberg R, Uhlig W (1994) *J Organomet Chem* **468**: 63
- [13] Habel W, Oelschläger A, Sartori P (1995) *J Organomet Chem* **494**: 157
- [14] Habel W, Häusler W, Sartori P (1997) *J prakt Chem* **339**: 288
- [15] Habel W, Moll A, Sartori P (1997) *J prakt Chem* **339**: 291
- [16] Ishikawa M, Hasegawa Y, Kunai A, Yamanaka T (1990) *J Organomet Chem* **381**: C 57
- [17] Ijadi-Magshoody S, Barton TJ (1990) *Macromolecules* **23**: 4485
- [18] Bredford JL, Corriu R, Gerbier Ph, Guerin C, Henner B, Jean A, Kuhlmann T, Garnier F, Yasser A (1992) *Organometallics* **11**: 2500
- [19] Uhlig W (1994) *Organometallics* **13**: 2843
- [20] Hu S, Weber WP (1989) *Polym Bull* **21**: 133
- [21] Ohshita J, Kanaya D, Ishikawa M, Koike T, Yamanaka T (1991) *Macromolecules* **24**: 2106
- [22] Chicart P, Corriu R, Moreau J, Garnier F, Yasser A (1991) *Chem Mater* **3**: 8
- [23] Hong HH, Weber WP (1989) *Polym Bull* **22**: 363
- [24] Ohshita J, Kanaya D, Ishikawa M, Yamanaka T (1990) *Chem Express* **5**: 489
- [25] Ohshita J, Furumori K, Ishikawa M, Yamanaka T (1989) *Organometallics* **8**: 2084
- [26] Ohshita J, Matsuguchi A, Furumori K, Hong R, Ishikawa M, Koike T, Yamanaka T, Shioya J (1992) *Macromolecules* **25**: 2134
- [27] Corriu R, Douglas WE, Yang Z, Karakus Y, Gross GH, Bloor D (1993) *J Organomet Chem* **455**: 69
- [28] Corriu R, Douglas WE, Yang Z (1990) *J Polym Sci Polym Lett Ed* **28**: 431
- [29] Tilley TD (1993) *Chem Mater* **5**: 1487
- [30] Ohshita J, Kanaya D, Ishikawa M (1993) *Appl Organomet Chem* **7**: 269
- [31] Uhlig W (1996) *Chem Ber* **129**: 733
- [32] Uhlig W (1997) *Polym Adv Techn* **8**: 731
- [33] Uhlig W (1997) *J Organometal Chem* **545**: 281
- [34] Uhlig W (1997) *Z Naturforsch* **52b**: 577
- [35] Uhlig W (1998) *J Polym Sci Part A Polym Chem* **36**: 725
- [36] Uhlig W, In: Gielen M (ed) *Advanced Topics in Solid State Organometallic Chemistry* (eingereicht)
- [37] Hergott HH, Simchen G (1981) *Liebigs Ann* 1718
- [38] Emde H, Domsch D, Feger H, Frick U, Götz A, Hergott HH, Hofmann K, Kober W, Krägeloh K, Oesterle T, Steppan W, West W, Simchen G (1982) *Synthesis* 1
- [39] Uhlig W, Tretner C (1994) *J Organometal Chem* **467**: 31
- [40] Bassindale AR, Stout T (1984) *J Organometal Chem* **271**: C1
- [41] Uhlig W, Tzschach A (1989) *J Organometal Chem* **378**: C1
- [42] Rüdinger C, Beruda H, Schmidbaur H (1992) *Chem Ber* **125**: 1401
- [43] Birot M, Pillot JP, Dunoguès J (1995) *Chem Rev* **95**: 1443
- [44] Uhlig W (1991) *J Organometal Chem* **402**: C45
- [45] Uhlig W (1991) *J Organometal Chem* **421**: 189
- [46] Boury R, Corriu RJP, Leclercq D, Mutin Ph, Planeix JM, Vioux A (1991) *Organometallics* **10**: 1457

- [47] Ohshita J, Ishii M, Ueno Y, Yamashita A, Ishikawa M (1994) *Macromolecules* **27**: 5583
- [48] Pang Y, Ijadi-Maghsoody S, Barton TJ (1993) *Macromolecules* **26**: 5671
- [49] Hrkach JS, Matyjaszewski K (1995) *J Polym Sci Part A Polym Chem* **33**: 285
- [50] Rieke RD, Bales SE (1973) *J Chem Soc Chem Commun* 879
- [51] Holmes AB, Sporikou CN (1987) *Organic Syntheses* **65**: 61
- [52] Tamao K, Kawachi A, Ito Y (1992) *J Am Chem Soc* **114**: 3989
- [53] Tamao K, Kawachi A, Ito Y (1993) *Organometallics* **12**: 580
- [54] Fürstner A, Weidmann H (1988) *J Organomet Chem* **354**: 15
- [55] Uhlig W (1996) *J Organomet Chem* **516**: 147

Received May 15, 1998. Accepted (revised) June 18, 1998