

Zur Darstellung neuer Polysilane und vernetzter Polysilane

Synthesis of Novel Polysilanes and Branched Polysilanes

Wolfram Uhlig*

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

Herrn Prof. Lothar Beyer zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51 b**, 703–710 (1996); eingegangen am 18. Dezember 1995

Polysilanes, Polysilanes, Silyltriflates, Potassium-graphite

The reductive coupling of halogenated oligosilanes with potassium-graphite leads to novel polysilanes and branched polysilanes. The ratio of quaternary silicon atoms, monoorganosilyl- and diorganosilylgroups in the polymers can be modified by variation in the structure of the starting materials. In this way the properties of the preceramic polymers (molecular weights, solubility, content of carbon, degree of cross-linking) are influenced. The compounds are characterized by ^{29}Si NMR spectroscopy.

Einleitung

Polysilane, die aus Ketten von Siliciumatomen mit organischen Seitengruppen aufgebaut sind, haben in den letzten Jahren wachsendes Interesse gefunden [1 - 3]. Diese makromolekularen Verbindungen, die den sogenannten „Anorganisch-Organischen Polymeren“ zugeordnet werden [4], zeigen zum einen interessante physikalische Eigenschaften wie Photolumineszenz [5], Photokonduktivität [6, 7] und nichtlineare Suszeptibilität [8]. Zum anderen wurden zahlreiche Vertreter für die Anwendung als Precursoren zur Herstellung von Siliciumcarbid dargestellt [9 - 12]. In einem kürzlich erschienenen Review haben Dunogues und Mitarbeiter [13] die folgenden, teilweise inkompatiblen Eigenschaften für einen idealen SiC-Precursor formuliert:

- Ein möglichst hohes Molekulargewicht, um die Verflüchtigung von Oligomeren zu minimieren.
- Eine Polymerstruktur, die Ringe und Käfige enthält, um die Eliminierung flüchtiger Fragmente infolge von Kettenspaltung zu verhindern.
- Viscoelastische Eigenschaften (z.B. Löslichkeit), um das Polymer vor dem Pyrolyseprozeß in die gewünschte Form zu bringen.

- Anwesenheit einer latenten Reaktivität (funktionelle Gruppen), um die Fähigkeit zur Wärmehärtung zu erhalten.
- Kleine organische Substituenten, um die keramische Ausbeute zu erhöhen und die Produktion von unerwünschtem überschüssigem Kohlenstoff zu verringern.

Das präkeramische Polymer kann unter diesen Umständen meist nur einen Kompromiß zwischen den oben angeführten Anforderungen darstellen. Günstige Voraussetzungen sollten vernetzte Polysilane oder Polysilane - die formalen Si-Homologen der Alkine - besitzen. Diese Polymere sind erst seit relativ kurzer Zeit bekannt [14 - 16]. Die bis zum jetzigen Zeitpunkt zur Verfügung stehenden Synthesen, meist modifizierte Varianten der Wurtz-Synthese, sind jedoch teilweise unbefriedigend. So betragen die isolierten Ausbeuten in vielen Fällen nur 15-35%. Außerdem gelingt nur unter Einsatz von Ultraschall [17] oder Kronenether [18] eine weitgehend vollständige Dehalogenierung der Chlorsilane. Andernfalls verbleiben unumgesetzte Si-Cl-Bindungen, die nach der Hydrolyse des Reaktionsgemisches zu unerwünschten Siloxanbindungen im Polymer führen.

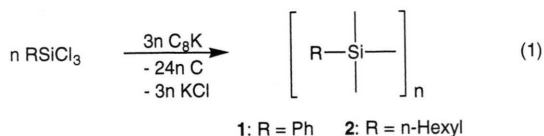
Wir konnten kürzlich eine Reduktionsmethode von Organochlorsilanen zu vernetzten Polysilanen und Polysilinen vorstellen, die die genannten Mängel weitgehend ausschließt [19]. Als Reduktionsmittel setzten wir Kaliumgraphit C_8K ein,

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Uhlig.

das erstmals von Fürstner [20, 21] erfolgreich zur Reduktion von Organochlorsilanen verwendet wurde. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dabei Polymere dargestellt werden können, die hinsichtlich ihrer Substitutionsmuster, der Molmassen, der Löslichkeit und des Kohlenstoffgehaltes variieren.

2. Ergebnisse und Diskussion

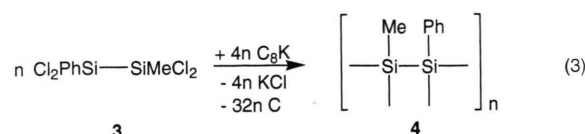
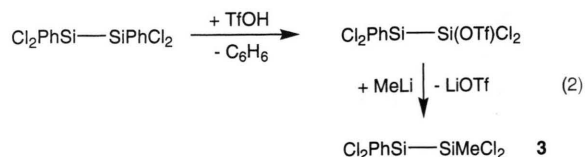
Setzt man Phenyltrichlorsilan mit Kalium-Graphit in THF um, so erhält man nach Gl.(1) Polyphenylsilin **1** in einer Ausbeute von 83% mit einer Molmasse von $M_w = 6400$ g/mol und einer Polydispersität $M_w / M_n = 2,0$ [19]. Die Darstellung von **1** erfolgt vorteilhafterweise nach der „inversen Reduktionsmethode“ (Vorlage des Chlorsilans und portionsweise Zugabe des Reduktionsmittels). Schon früher wurde gezeigt, daß unter diesen Bedingungen höhere Molmassen erzielt werden [22]. Der Unterschuß an Reduktionsmittel führt dazu, daß weniger Kettenstarts erfolgen als im Falle des „Normalmodus“ (Überschuß an Reduktionsmittel gegenüber dem Chlorsilan). In analoger Weise können auch langkettige aliphatische Organotrichlorsilane mittels C_8K reduziert werden, wobei trotz längerer Reaktionszeiten niedrigere Ausbeuten erzielt werden. Dabei werden jedoch deutlich höhere Molmassen beobachtet. So erhält man bei der Umsetzung von n-Hexyltrichlorsilan mit C_8K das Polyhexylsilin **2** in einer Ausbeute von 55% mit einer Molmasse $M_w = 27000$ g/mol und einer Polydispersität $M_w / M_n = 7,5$. Diese Resultate korrespondieren mit Ergebnissen von Matyjaszewski [18], der entsprechende Trichlorsilane mit Natrium in siedendem Toluol unter Zusatz von Kronenether reduzierte.



Der Versuch, diese Reduktionsmethode auf Methyltrichlorsilan oder andere kurzkettige Organotrichlorsilane zu übertragen, scheitert. Die Reduktion läuft zwar ab, aber das resultierende Polymer ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, und somit gelingt die Abtrennung vom Graphit nicht. Diese Unlöslichkeit überrascht nicht, denn auch das schon lang bekannte, hochmolekulare Polydimethylsilan löst sich in organischen Lösungsmitteln nicht.

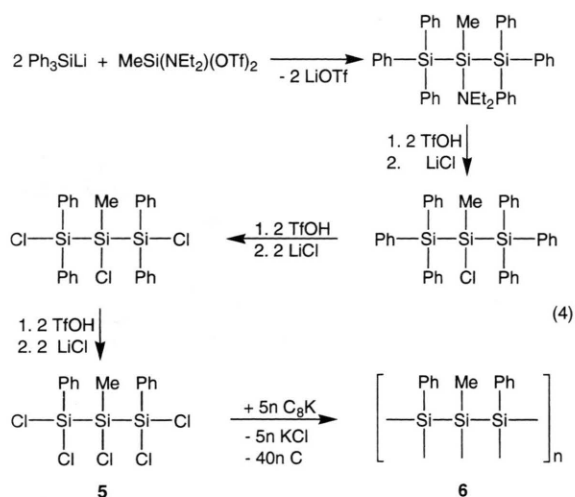
Polysilane, die zum einen in organischen Lösungsmitteln löslich sind, zum anderen aber einen möglichst geringen Kohlenstoffgehalt besitzen, müssen folglich im Bereich der regelmäßig aufgebauten Copolymere zu suchen sein. Die Reduktion eines 1:1-Gemisches von MeSiCl_3 und PhSiCl_3 führt jedoch nicht zu einem einheitlichen Polymer der erwarteten Zusammensetzung $[(\text{MeSi})_{0,5}(\text{PhSi})_{0,5}]_n$. Statt dessen erhält man ein lösliches, phenylgruppenreiches Polysilin der Zusammensetzung $[(\text{MeSi})_{0,2}(\text{PhSi})_{0,8}]_n$ sowie einen schwerlöslichen Rückstand, der nicht vom Graphit abgetrennt werden kann. Offensichtlich wird PhSiCl_3 leichter reduziert als die Methylverbindung und bildet ein Polyphenylsilin, in das einzelne Methylsilylgruppen eingebaut sind. Auch die Molmasse von $M_w = 5100$ g/mol und eine Polydispersität $M_w / M_n = 2,6$ sind typisch für die reduktive Kopplung des reinen PhSiCl_3 . Der schwerlösliche und nicht isolierbare Rückstand ist dann folglich ein Polymethylsilin, in das einige Phenylsilylgruppen integriert sind.

Für die Synthese von regelmäßig aufgebauten Copolymeren ergibt sich als Konsequenz, daß als Ausgangsprodukte für die reduktive Kopplung Oligosilane eingesetzt werden müssen, die die Einzelbausteine enthalten. Für die Darstellung eines Polysilins, welches zu jeweils 50% Methylsilyl- und Phenylsilylgruppen enthält, dient 1-Methyl-2-phenyl-tetrachlordisilan (**3**), welches nach Gl.(2) dargestellt wird, als Ausgangsverbindung. Die Reduktion mittels C_8K führt nach Gl.(3) zum Copolymer **4** $[(\text{MeSi})_{0,5}(\text{PhSi})_{0,5}]_n$. Die Ausbeute des in Toluol löslichen Produktes beträgt 65%. Bei „inverser“ Reaktionsführung wird eine Molmasse $M_w = 8600$ g/mol ($M_w / M_n = 4,4$) erreicht.



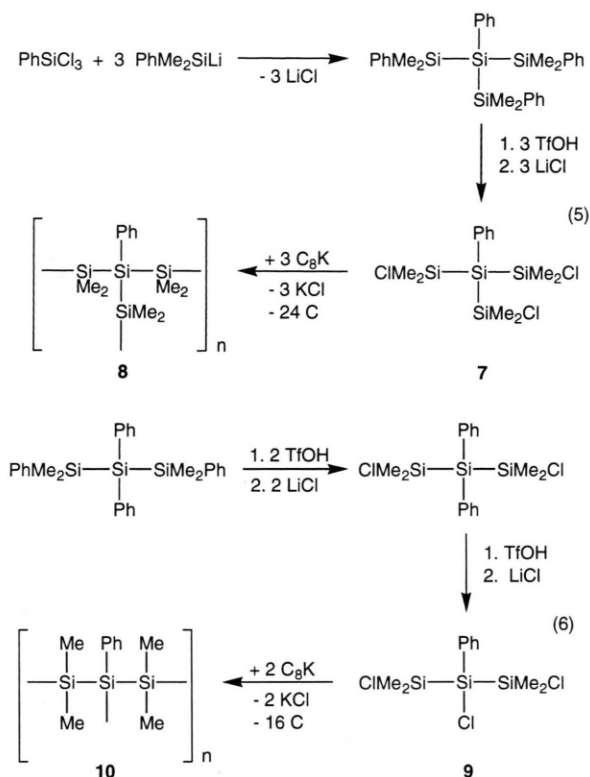
Nach dem aufgezeigten Syntheseprinzip können nun auch Polysilane mit anderen stöchiometrischen

Me:Ph-Verhältnissen dargestellt werden. In Gl.(4) wird die Darstellung des 1,3-Diphenyl-2-methylpentachlortrisilans (**5**) und die anschließende Reduktion zum Copolymer **6** $[(\text{MeSi})_{0,33}(\text{PhSi})_{0,67}]_n$ gezeigt. Dieses Polysilan besitzt ein Me:Ph-Verhältnis von 1:2. Bei einer Ausbeute von 71% wird eine Molmasse $M_w = 8000 \text{ g/mol}$ ($M_w / M_n = 5,2$) erreicht. Der etwas aufwendig erscheinende Syntheseweg für das Trisilan **5** ist trotzdem insofern lohnend, als es auf diese Weise möglich ist, die gesamte Reaktionsfolge ohne Reinigungsoperationen durchzuführen. Ein Copolymer mit dem umgekehrten Me:Ph-Verhältnis der hypothetischen Zusammensetzung $[(\text{MeSi})_{0,67}(\text{PhSi})_{0,33}]_n$ ist hingegen auf diesem Wege nicht isolierbar. Die Ursache ist wiederum darin zu suchen, daß durch den hohen Methylsilylgruppengehalt des Polymers die Löslichkeit zu gering wird und damit die Abtrennung vom Graphit nicht mehr gelingt.



Die bisherigen Untersuchungen richteten sich auf Copolymere, in denen jedes Si-Atom eine organische Gruppe trägt und an drei weitere Si-Atome gebunden ist. Mittels der reduktiven Kopplung von halogenierten Oligosilanen sind jedoch auch Copolymere darstellbar, in denen ein Teil der Si-Atome nur an zwei weitere Si-Atome gebunden ist und folglich zwei organische Gruppen trägt. Der Vernetzungsgrad der Polysilane wird dabei maßgeblich von der Struktur der Ausgangsorganosilanen bestimmt. Die Reduktion des Tris(chlordimethylsilyl)phenylsilans (**7**) führt zu einem Polysilan **8**, in dem das Verhältnis von verzweigenden zu nicht verzweigenden

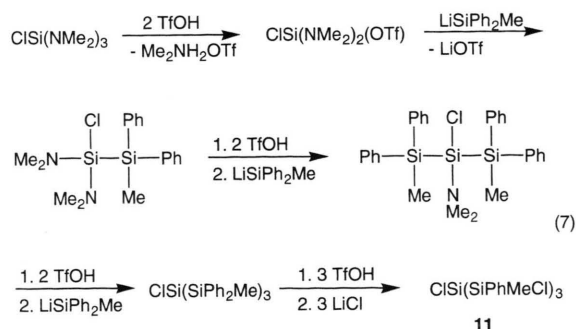
Siliciumatomen 1:3 beträgt. Reduziert man hingegen das Bis(chlordimethylsilyl)chlorphenylsilan (**9**), so entsteht das Polysilan **10** mit einem Verhältnis 1:2. Die Darstellung der Oligosilane sowie deren Reduktion verläuft gemäß der Gl.(5, 6).



An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, daß die angegebenen Strukturformeln der Polymere einen idealisierten Zustand wiedergeben. Betrachtet man beispielsweise das Polymer **10**, so enthalten die Ketten sowohl die Struktureinheit $\text{PhSi}-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2-\text{SiPh}$, als auch die Einheit $\text{PhSi}-\text{SiMe}_2-\text{SiPh}$. Schließlich besteht auch die Möglichkeit einer direkten Kopplung von verzweigenden Siliciumatomen, und es entsteht die Einheit $\text{PhSi}-\text{SiPh}$. Die daraus resultierende irreguläre Struktur wird durch die später noch zu diskutierenden breiten ^{29}Si -NMR-Signale (Abb.1) bestätigt.

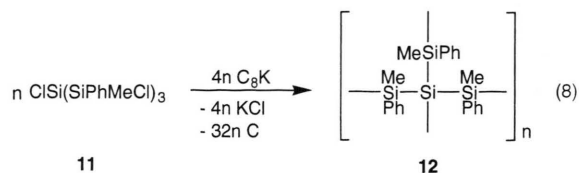
Der höchste Vernetzungsgrad wäre natürlich erreichbar, wenn die Ausgangsorganosilane so strukturiert sind, daß einige Siliciumatome an vier andere Siliciumatome gebunden sind. Dabei sollte sowohl die Möglichkeit bestehen, daß die übrigen Siliciumatome mit zwei oder mit einer organischen

Gruppe substituiert sind. Die einfachsten Oligosilane, die bei der Reduktion zu derartigen Strukturen führen können, sind PhMeClSi-SiCl_3 und $\text{PhCl}_2\text{Si-SiCl}_3$. Jedoch zeigt sich hier wiederum, daß der Anteil an Phenylgruppen im Polymer für die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu gering ist, womit die Abtrennung des Polymers vom Graphit verhindert wird. Um den Phenylgruppenanteil in den makromolekularen Reaktionsprodukten zu erhöhen, ist es notwendig, größere halogenierte Oligosilane reduktiv zu koppeln. Dabei wird das stöchiometrische Verhältnis zwischen den organisch substituierten und den nicht organisch substituierten Siliciumatomen zugunsten der substituierten verschoben. Als Modellsubstanz synthetisierten wir Tris(chlormethylphenylsilyl)chlorsilan (**11**) nach Gl.(7). Diese Synthese verlangt einen relativ hohen Aufwand. Die Verwendung von Chlortris(dimethylamino)silan als Ausgangsmonomer ist jedoch unbedingt notwendig. Nur so kann gesichert werden, daß beim stufenweisen Aufbau des Tetrasilans aus dem Di- und Trisilan jeweils das chlorsubstituierte Siliciumatom funktionalisiert wird. Die Synthese gelingt nicht beim Versuch, ausgehend von Chlortriphenylsilan das gleiche Reaktionsschema anzuwenden. Da die Protodesilylierung von Phenylgruppen bevorzugt an einem terminalen Siliciumatom erfolgt, entsteht dabei immer ein lineares Tetrasilan [23]. Nur durch die bevorzugte Protodesilylierung einer Aminogruppe gegenüber einer Phenylgruppe wird die Verzweigung bei der Synthese des Tetrasilans aus dem Trisilan erzwungen.

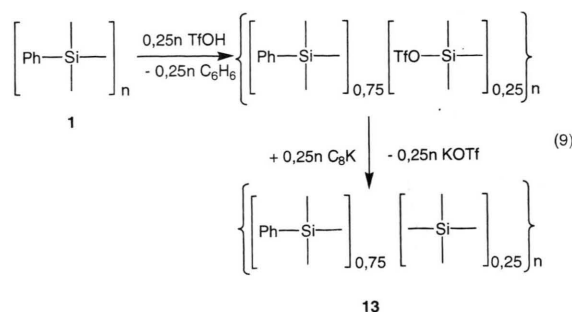


Das halogenierte Tetrasilan **11** reagiert mit Kaliumgraphit in der erwarteten Weise zum vernetzten Polysilan **12** nach Gl.(8). Die Ausbeute des isolierten Polymers beträgt 55%. Die Molmasse beträgt bei inverser Reaktionsführung 9400 g/mol. Außerdem wird eine hohe Polydispersität von 5,5

beobachtet. Die relativ geringen Ausbeute ist nicht auf einen unvollständigen Reaktionsverlauf zurückzuführen. Es entsteht vielmehr auch ein Anteil kleinerer Oligomere, die bei der Fällung des Polymers mittels Methanol oder Isopropanol aus Toluol in Lösung bleiben.



Für die Darstellung eines Copolymers, welches quartäre und monoorganosubstituierte Siliciumatome enthält, wählten wir einen anderen Weg. Das Polyphenylsilin **1** wurde nach Gl.(9) mit 25 mol% Trifluormethansulfonsäure umgesetzt. Das so entstandene polymere Silyltriflat kann im Anschluß mittels Kaliumgraphit wiederum reduktiv gekoppelt werden, wobei ein Copolymer **13** mit der formalen Zusammensetzung $[\text{Ph}_{0,75}\text{Si}]_n$ entsteht. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Darstellung eines Polymers dieser Zusammensetzung mittels der normalen Wurtz-Synthese aus PhSiCl_3 und SiCl_4 im stöchiometrischen Verhältnis 3:1 nicht gelingt. Untersuchungen von Matyjaszewski [18] haben gezeigt, daß das resultierende Polymer nur 2-3% Siliciumatome enthält, die an vier weitere Siliciumatome gebunden sind. Diese Situation ist vergleichbar mit der oben beschriebenen Reduktion eines Gemisches äquivalenter Mengen PhSiCl_3 und MeSiCl_3 mittels C_8K .



Aussagen zur Struktur der Polymere lassen sich aus ^{29}Si -NMR-Daten gewinnen. Wie wir an anderer Stelle [19] schon für Polyphenylsilin **1** zeigen konnten, liegen miteinander vernetzte Siliciumringe unterschiedlicher Größe vor, wobei fünf- und sechs-

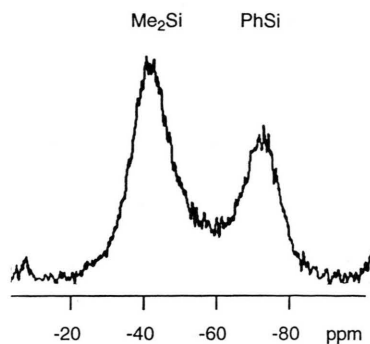


Abb. 1. ^{29}Si -NMR-Spektrum des Copolymers **10** in CDCl_3 .

gliedrige Ringe dominieren sollten. Die irreguläre Struktur wird durch die Breite der NMR-Signale von rund 10 ppm unterstrichen. Abb. 1 zeigt als typisches Beispiel das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Polymers **10**. Die Signale der Diorganosilylgruppen werden zwischen -35 und -45 ppm gefunden und entsprechen denen in linearen Polysilanen [2]. Die chemische Verschiebung der vernetzenden Monoorganosilylgruppen, die immer bei rund -70 ppm beobachtet wird, liegt im selben Bereich wie bei den Oligosilanen $\text{PhSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\delta^{29}\text{Si} = -74,2$ ppm) und $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\delta^{29}\text{Si} = -67,4$ ppm) [14]. Das weist darauf hin, daß die Siliciumatome eine normale sp^3 -Hybridisierung aufweisen und keine gespannten Ringsysteme auftreten. Bei den gespannten Systemen $(\text{RSi})_8$ [24 - 26], in denen das Si-Gerüst einen Kubus bildet, sowie im tetraedrischen $(t\text{-Bu}_3\text{Si-Si})_4$ [27] wird hingegen eine starke Tiefeldverschiebung der Siliciumatome beobachtet.

Schwieriger ist die Detektion der quartären Si-Atome. Ihre zu erwartende Verschiebung von -100 bis -130 ppm [28] führt dazu, daß die Signale nur bei maximaler Konzentration der Probelösungen als schwache Schulter des Glaspeaks zu erkennen sind.

Die Frage nach der chemischen Umgebung terminaler Siliciumatome, die bei Molmassen zwischen 5000 und 10000 g/mol in nicht zu vernachlässigender Anzahl vorliegen müssen, ist aus den ^1H -NMR-Spektren zu beantworten. Zwischen 3,5 und 4,5 ppm ist ein schwach ausgeprägtes, breites Signal zu erkennen, das für Si-H-Bindungen charakteristisch ist. Das Auftreten von Si-H-Bindungen ist folgendermaßen zu erklären. Um eine vollständige Dehalogenierung der Oligosilane zu erreichen ist die Verwendung eines Überschusses von 1-2% C_8K notwendig. Kaliumgraphit kann jedoch

Si-Si-Bindungen unter Bildung von Silylkaliumgruppierungen spalten. Dies erfolgt besonders dann, wenn phenylsubstituierte Siliciumatome vorliegen. Die Silylkaliumbindungen können durch Metall-Wasserstoff-Austausch mit dem Lösungsmittel THF oder spätestens bei der Fällung der Polymere mittels Alkoholen in Si-H-Bindungen umgewandelt werden. Diese Reaktion sollte der entscheidende Faktor sein, daß bei allen Reduktionen keine Hochpolymere mit Molmassen um 10^5 und größer auftreten. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die größte Molmasse mit 27000 g/mol beim Polyhexylsilin **2** gefunden wird, das als einziges der dargestellten Polymere über keine Phenylsubstituenten verfügt.

Diese Aussagen lassen natürlich die Frage aufkommen, ob es sich bei Polymer **13** tatsächlich um eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Ph}_{0,75}\text{Si}]_n$ mit quartären Siliciumatomen handelt oder ob nicht vielmehr eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Ph}_{0,75}\text{H}_{0,25}\text{Si}]_n$ vorliegt. Weder die Elementaranalysen, deren Unterschiede für beide Strukturen zu gering sind, noch das ^{29}Si -NMR-Spektrum können darüber eindeutigen Aufschluß geben, da die chemischen Verschiebungen eines quartären Siliciumatoms und eines Siliciumatoms $\text{HSi}(\text{SiR}_3)_3$ im gleichen Verschiebungsbereich zu erwarten sind [29]. Eine Auswertung der Integrale des Protonenresonanzspektrums von **13** zeigt jedoch ein Verhältnis von Phenylprotonen zu Si-H-Protonen von $> 50:1$. Die Verbindung $[\text{Ph}_{0,75}\text{H}_{0,25}\text{Si}]_n$ ließe hingegen ein Protonenverhältnis von 15:1 erwarten.

Die vorgestellten Polymere fallen als hellgelbe Pulver an, die in Toluol, chlorierten Kohlenwasserstoffen und THF löslich sind. In Alkoholen sind sie hingegen unlöslich. Für ihre Isolierung hat sich daher die Fällungsmethode mit Isopropanol aus Toluollösung als optimal erwiesen. Erhitzt man die Verbindungen, so gehen sie zwischen 170 und 200°C unter Volumenkontraktion in einen plastischen Zustand über. Oberhalb von 250°C zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen.

3. Schlußfolgerungen

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß durch die reduktive Kopplung von halogenierten Oligosilanen mittels C_8K Polysilane und vernetzte Polysilane mit variierenden Eigenschaften dargestellt werden können. Durch die Struktur der Oligosilane kann

der Vernetzungsgrad der Copolymere beeinflusst werden. Das Verhältnis von Methyl- und Phenylgruppen kann bei der Synthese der Oligosilane gezielt eingestellt werden und wirkt sich auf den Kohlenstoffgehalt und die Löslichkeit des Zielpolymers aus. Die Phenylsubstituenten bieten andererseits Gelegenheit, die Polymere durch Protodesilylierung mittels Trifluormethansulfonsäure und Umsetzung mit Nucleophilen zu funktionalisieren. Darüber wird an anderer Stelle berichtet [30]. Das beschriebene Syntheseprinzip bietet somit günstige Voraussetzungen, um die Eigenschaften präkeramischer Polymere den jeweiligen Anforderungen optimal anzupassen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Die stark hygroskopische Trifluormethansulfonsäure muß vor der Verwendung unter Argon destilliert werden. Einzelheiten zur Reinigung sind in [31] (Kapitel 7) dargelegt. Alle Organochlorsilane wurden vor der Umsetzung destilliert. Die Molmassen wurden mittels GPC in THF bestimmt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät AC-250 der Firma Bruker aufgenommen. Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden unter Zusatz des Relaxationsreagenzes $\text{Cr}(\text{acac})_3$ aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungswerte sind Mittelwerte der verbreiterten Signale.

Darstellung von Kaliumgraphit [20]

In einem Schlenkgefäß werden unter Argon 10 g (0,83 mol) Graphit und 4 g (0,1 mol) Kalium vorgelegt. Unter intensivem Rühren wird die Mischung 15 min auf 150°C erhitzt. Sie verfärbt sich dabei von schwarz nach goldbrunze. C_8K wird nach dem Abkühlen als pyrophores Pulver erhalten und kann ohne weitere Aufarbeitung für Reduktionsprozesse eingesetzt werden.

Darstellung der Polysilane 1, 2

In einem 250-ml-Dreihalskolben werden 0,03 mol Organotrichlorsilan in 200 ml THF vorgelegt. Innerhalb von 30 min werden bei R.T. 12,4 g (0,092 mol) Kaliumgraphit portionsweise zugesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm und die Suspension verfärbt sich von goldbrunze nach schwarz. Nach 6 h wird vom verbliebenen Graphit abfiltriert. Zur THF-Lösung tropft man eine Phenyl-Grignard- oder eine Triorganosilyllithium-Lösung, bis eine hydrolysierte Probe der Reaktionslösung neutral reagiert. In der Regel sind dazu 0,5–1,5% der eingesetzten Stoffmenge des Phenyltrichlorsilans notwendig. (Verlängert man

die Reaktionszeit auf 24 h, so werden in der Regel keine hydrolysierbaren Silicium-Chlor-Bindungen mehr nachgewiesen.) Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der ölige Rückstand wird in 15 ml Toluol gelöst. Ein eventuell auftretender Niederschlag ist auf Reste von Lithium- oder Magnesiumsalzen zurückzuführen und wird abfiltriert. Danach versetzt man die klare, intensiv gelbe Lösung tropfenweise und unter Rühren mit 150 ml Isopropanol. Die Polysilane fallen als gelbe Niederschläge aus, werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. **1**: Ausb.: 2,6 g (83%). - Fp.: > 280°C (Zers.). - $M_w = 6400 \text{ g/mol}$ ($M_w : M_n = 2,0$). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,0$ (br, Ph). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 134,0$, 138,5 (br, Ph). - $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -69,0$ (Signalbreite 10 ppm). - IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3041$ (st), 2921 (schw), 1887 (schw), 1483 (m), 1420 (s), 1153 (schw), 1087 (m), 1064 (schw), 1020 (m), 846 (schw), 730 (ss), 690 (ss).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ (105,14)

Ber. C 68,54 H 4,76%,

Gef. C 67,95 H 4,44%.

2: vgl. [17] Ausb.: 2,1 g (62%). - Fp.: > 280°C (Zers.). - $M_w = 17000 \text{ g/mol}$ ($M_w : M_n = 3,4$). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,9$ (br, CH_3), 1,5 (br, CH_2). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15,0$ (br, CH_3), 30,5 (br, CH_2). - $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -59,0$ (Signalbreite 10 ppm). - IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2961$ (ss), 2920 (ss), 2880 (ss), 2851 (ss), 1470 (m), 1420 (schw), 1373 (m), 1338 (schw), 1295 (schw), 1250 (schw), 1158 (m), 1088 (s), 1038 (m), 1028 (m), 1000 (m), 955 (s), 890 (schw), 835 (schw), 760 (schw), 672 (ss).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}$ (113,14)

Ber. C 63,63 H 11,57%,

Gef. C 63,15 H 11,12%.

Darstellung der chlorierten Oligosilane 3, 5, 7, 9, 11

Die benötigten phenylierten Oligosilane werden entsprechend der Arbeitsschriften von Hassler [32–34] dargestellt. Aminosubstituierte Silyltriflate werden nach [35] erhalten. Ausgehend von diesen Verbindungen werden die chlorierten Oligosilane über triflatsubstituierte Zwischenstufen in Eintopfverfahren erhalten. Da diese Umsetzungen in der Regel quantitativ verlaufen, sind keine weiteren Reinigungsprozesse erforderlich. Die Kontrolle des vollständigen Reaktionsverlaufs erfolgt durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie.

Allgemeine Vorschrift zur Umwandlung einer Phenylsilyl- in eine Chlorsilylgruppe: 0,01 mol des phenylierten Oligosilans werden in einer Mischung aus 100 ml Toluol und 100 ml Dimethoxyethan gelöst. Bei 0°C tropft man unter Rühren Trifluormethansulfonsäure in Diethylether zu (pro abzuspaltende Phenylgruppe 1,5 g (0,9 ml, 0,01 mol) in 25 ml Ether). Man läßt 2 h bei R.T.

nachrühren und versetzt die Lösung mit der stöchiometrisch berechneten Menge des gut getrockneten Lithiumchlorids. Man rührt 6 h bei R.T., engt die Lösung auf ein Drittel des Ausgangsvolumens ein und filtriert den Niederschlag (LiOTf) ab. Nach NMR-spektroskopischer Kontrolle der Reinheit des Reaktionsproduktes kann dieses ohne weitere Aufarbeitung zur Reduktion mittels C_8K eingesetzt werden.

Allgemeine Vorschrift zur Umwandlung einer Aminosilyl- in eine Chlorsilylgruppe: 0,01 mol des aminosubstituierten Oligosilans werden in einer Mischung aus 100 ml Toluol und 100 ml Dimethoxyethan gelöst. Bei 0°C tropft man unter Rühren 3,0 g (1,8 ml, 0,02 mol) Trifluormethansulfonsäure in Diethylether zu. Diethylammoniumtriflat fällt aus und wird abgetrennt. Nach Zusatz von Lithiumchlorid zur Lösung verfährt man weiter wie oben.

- 3: ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 18,2 ($MeSiCl_2$), 5,4 ($PhSiCl_2$).
 5: ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 3,5 ($PhSiCl_2$), -6,2 ($MeSiCl$).
 7: ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 22,5 (Me_2SiCl), -65,0 ($PhSi$).
 9: ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 19,5 (Me_2SiCl), -13,2 ($PhSiCl$).
 11: ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 13,6 ($MePhSiCl$), -32,1 ($SiCl$),
 Signale verbreitert wegen Diastereomerenbildung.

Darstellung der Copolymere 4, 6, 8, 10, 12

Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der halogenierten Oligosilane mittels Kaliumgraphit: 0,01 mol des halogenierten Oligosilans werden in 200 ml THF gelöst. Innerhalb von 2 h wird bei R.T. die stöchiometrisch berechnete Menge Kaliumgraphit (0,01 mol pro Halogenatom + 2%) portionsweise zugesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm und die Suspension verfärbt sich von goldbronze nach schwarz. Nachdem eine hydrolysierte Probe der Reaktionslösung neutral reagiert (4-8 h, bei 12 bis 12 h), wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird in 250 ml Toluol gelöst. Nach dem Abfiltrieren des Graphits wird die Lösung im Vakuum auf 25 ml eingeeengt. Anschließend versetzt man die klare, intensiv gelbe Lösung tropfenweise und unter Rühren mit 250 ml Isopropanol. Die Copolymere fallen als gelbe Niederschläge aus, werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

- 4: Fp.: > 280°C (Zers.). - Ausbeute: 0,96 g (65%). - M_w = 8600 g/mol ($M_w : M_n = 4,4$). - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = -0,3 (br, Me), 6,9 (br, Ph). - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = -3,2 (br, Me), 135,8 (br, Ph). - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = -53,8 - (-72,8) (br, MeSi, PhSi, Signale überlagert).
 $C_7H_8Si_2$ (148,31)
 Ber. C 56,69 H 5,44%,
 Gef. C 57,13 H 5,76%.
 6: Fp.: > 280°C (Zers.). - Ausbeute: 1,80 g (71%). - M_w = 8000 g/mol ($M_w : M_n = 5,2$). - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = -0,2 (br, Me), 6,9 (br, Ph). - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = -4,1 (br, Me), 136,1 (br, Ph). - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = -56,8 - (-76,8) (br, MeSi, PhSi, Signale überlagert).

$C_{13}H_{13}Si_3$ (253,50)

Ber. C 61,59 H 5,17%,
 Gef. C 62,09 H 5,54%.

8: Fp.: > 250°C (Zers.). - Ausbeute: 2,09 g (75%). - M_w = 5700 g/mol ($M_w : M_n = 3,8$). - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = -0,3 (br, Me), 6,9 (br, Ph). - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = -4,1 (br, Me), 136,1 (br, Ph). - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = -43,0 (br, Me_2Si), -71,5 (br, PhSi).

$C_{12}H_{23}Si_4$ (279,66)

Ber. C 51,54 H 8,29%,
 Gef. C 52,18 H 8,66%.

10: Fp.: > 250°C (Zers.). - Ausbeute: 1,51 g (68%). - M_w = 6300 g/mol ($M_w : M_n = 4,1$). - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = -0,4 (br, Me), 6,9 (br, Ph). - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = -3,7 (br, Me), 135,0 (br, Ph). - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = -42,1 (br, Me_2Si), -73,1 (br, PhSi).

$C_{10}H_{17}Si_3$ (221,50)

Ber. C 54,23 H 7,74%,
 Gef. C 54,67 H 8,14%.

12: Fp.: > 280°C (Zers.). - Ausbeute: 2,14 g (55%). - M_w = 9400 g/mol ($M_w : M_n = 5,5$). - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = -0,5 (br, Me), 7,0 (br, Ph). - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = -4,4 (br, Me), 134,1 (br, Ph). - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = -39,5 (br, MePhSi), -118,1 (br, Si, Schulter des Glaspeaks).

$C_{21}H_{24}Si_4$ (388,76)

Ber. C 64,88 H 6,22 Si 28,90%,
 Gef. C 65,27 H 6,45 Si 28,22%.

Darstellung des Copolymers 13

0,04 mol des entsprechenden Polymers 1 werden in 200 ml Toluol gelöst. Bei 0°C tropft man 0,01 mol Trifluormethansulfonsäure, gelöst in 50 ml Ether, innerhalb von 30 min zu. Man rührt 1 h bei R.T. nach. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Die Polymerlösung wird mit weiteren 100 ml Ether oder Dimethoxyethan verdünnt (kein THF verwenden, da dieses von Silyltriflaten polymerisiert wird). Anschließend setzt man C_8K (stöchiometrisch berechnete Menge + 5%) portionsweise innerhalb von 2 h bei R.T. zu. Das Reduktionsmittel verfärbt sich im Laufe einer Stunde von goldbronze nach schwarz. Man läßt so lange nachrühren, bis eine hydrolysierte Probe der Reaktionslösung neutral reagiert. (Diese Probe ist unbedingt erforderlich, da unumgesetzte Silyltriflatgruppen beim Ausfällen des Polymers zu Siloxanstrukturen führen. Gegebenenfalls kann man diese Silyltriflatgruppen auch mit geringen Mengen einer Silyllithiumverbindung abreagieren lassen.) Man filtriert den Rückstand ab, engt die Lösung auf 100 ml ein und fällt das Polymer mit 250 ml Isopropanol aus.

13: Fp.: > 280°C (Zers.). - Ausbeute: 3,05 g (85%). - M_w = 12500 g/mol ($M_w : M_n = 5,5$). - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 6,9 (br, Ph). - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 133,1 (br, Ph).

- ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -70,0$ (br, PhSi), $-110,1$ (Si, schwache Schulter des Glaspeaks).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Si}_4$ (343,66)

Ber. C 62,91 H 4,40 Si 32,69%,

Gef. C 63,36 H 4,45 Si 27,57%.

Dank

Der Autor dankt der Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, für Chemikalienspenden. Herrn Prof. R. Nesper sei für fördernde Unterstützung der Arbeiten gedankt.

- [1] R. D. Miller, J. Michl, Chem. Rev. **89**, 1359 (1989).
- [2] R. West, in S. Patay, Z. Rappoport (eds): The Chemistry of Organosilicon Compounds, Kap. 19, S. 1207, Wiley Sons Ltd. New York (1989).
- [3] K. Matyjaszewski, M. Cypryk, H. Frey, J. Hrkach, H. K. Kim, M. Moeller, K. Ruehl, M. White, J. Macromol. Sci. Chem. **A28**, 1151 (1991).
- [4] H. R. Allcock, Adv. Mater., **6**, 106 (1994).
- [5] T. Kagawa, M. Fujino, K. Takeda, N. Matsumoto, Solid State Commun **5**, 635 (1986).
- [6] R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah, S. R. Kultz, Phys. Rev. **B 35**, 2818 (1987).
- [7] M. Fujino, Chem. Phys. Lett. **136**, 451 (1987).
- [8] F. Kajzar, J. Messier, C. Rosilio, J. Appl. Phys. **60**, 3040 (1986).
- [9] R. West, in L. L. Hench D. R. Ulrich (eds): Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Vol. 1, S.235, Wiley Interscience New York, (1984).
- [10] R. A. Sinclair, in L. L. Hench D. R. Ulrich (eds): Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Vol. 1, S.256, Wiley Interscience New York, (1984).
- [11] W. P. Weber, Trends Polym. Sci. **1**, 356 (1993).
- [12] P. Sartori, W. Habel, B. Van Aefferden, L. Mayer, Chem. Ind. **113**, 54 (1990).
- [13] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, Chem. Rev. **95**, 1443 (1995).
- [14] P. A. Bianconi, T. W. Weidman, J. Am. Chem. Soc. **110**, 2342 (1988).
- [15] K. Furukawa, M. Fujino, N. Matsumoto, Macromolecules **23**, 3423 (1990).
- [16] J. Maxka, J. Chrusciel, M. Sasaki, K. Matyjaszewski, Macromol. Chem. Macromol. Symp. **77**, 79 (1994).
- [17] P. A. Bianconi, F. C. Schilling, T. W. Weidman, Macromolecules **22**, 1697 (1989).
- [18] M. Sasaki, K. Matyjaszewski, J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem. **33**, 771 (1995).
- [19] W. Uhlig, Z. Naturforsch. **50b**, 1674 (1995).
- [20] A. Fürstner, H. Weidmann, J. Organomet. Chem. **354**, 15 (1988).
- [21] A. Fürstner, Angew. Chem. **105**, 171 (1993).
- [22] J. Heinicke, W. Uhlig, A. Tzschach, G. Reinhold, Acta Polym. **41**, 538 (1990).
- [23] W. Uhlig, J. Organomet. Chem. **421**, 189 (1991).
- [24] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1988**, 1083.
- [25] H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, Angew. Chem. **104**, 1410 (1992).
- [26] A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. **114**, 6260 (1992).
- [27] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, Angew. Chem. **105**, 1140 (1993).
- [28] M. Ishikawa, J. Iyoda, H. Ikeda, K. Kotake, T. Hashimoto, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4845 (1981).
- [29] J. Hahn, Z. Naturforsch. **35b**, 282 (1980).
- [30] W. Uhlig, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [31] 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, G. Simchen, Synthesis **1982**, 1.
- [32] K. Hassler, R. Neuböck, Spectrochim. Acta **49A**, 95 (1993).
- [33] K. Schenzel, K. Hassler, Spectrochim. Acta **50A**, 127 (1994).
- [34] K. Schenzel, K. Hassler, in N. Auner, J. Weis (eds): Organosilicon Chemistry II, VCH Weinheim (1995), S. 95.
- [35] W. Uhlig, C. Tretner, J. Organomet. Chem. **467**, 31 (1994).