

Synthese und Struktur des ersten oligomeren cyclischen Dimethylsilyl-substituierten Carbodiimids

Andreas Kienzle^a, Axel Obermeyer^b, Ralf Riedel^{*c}, F. Aldinger^d und Arndt Simon^{*b}

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, Pulvermetallurgisches Laboratorium^{a,d}, Heisenbergstraße 5, D-70569 Stuttgart 80

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart^a, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart 80

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart 80

Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Disperse Feststoffe, Technische Hochschule Darmstadt^c, Hilpertstraße 31, D-64295 Darmstadt

Eingegangen am 22. Februar 1993

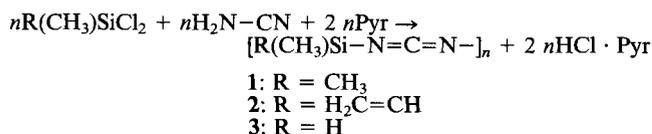
Key Words: Carbodiimide, silyl / Structure / Precursor

Synthesis and Structure of the First Oligomeric Cyclic Dimethylsilyl-Substituted Carbodiimide

New oligomeric cyclic silylcarbodiimides **1–3** are synthesized by the reaction of the respective dichlorosilanes with cyanamide. From the resulting reaction mixture with dichlorodimethylsilane the tetrameric compound of the hypothetical $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{N}-\text{CN}]$ is isolated. In this molecule sixteen atoms

build a nearly planar ring structure with a special steric arrangement of the groups. This oligomeric silylcarbodiimides present a new kind of precursors for the pyrolytic synthesis of ceramics in the ternary system SiCN.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese neuer molekularer Siliciumverbindungen, die sich durch Pyrolyse in der Festphase zu siliciumkeramischen Materialien umsetzen lassen, untersuchten wir die Eignung oligomerer silylsubstituierter Carbodiimide. In der Literatur wurden bisher hauptsächlich Polysilane^[1], -carbosilane^[2], -silazane^[3,4] als elementorganische Vorstufen zur Herstellung siliciumhaltiger keramischer Materialien beschrieben. Diese polymeren Verbindungen werden durch Umsetzung von Chlorsilanen mit Alkalimetallen oder Ammoniak in geeigneten Lösungsmitteln erhalten. Nach Pump und Rochow^[5] bilden sich polymere Silylcarbodiimide bei der Umsetzung von Disilbercyanamid mit Dichlorsilanen in einer exothermen Reaktion. Die Bildung kleiner cyclischer Ringstrukturen sollte dabei nach Lit.^[5] aufgrund der starren Carbodiimid-Gruppierung erschwert sein. Wir setzten Dichlormethylsilan, Dichlordimethylsilan und Dichlormethylvinylsilan mit Cyanamid in THF in Gegenwart von Pyridin als Hilfsbase um. Die IR-, NMR- und massenspektroskopische Charakterisierung der entstandenen Gemische zeigte, daß bei dieser Reaktionsführung neben polymeren auch cyclische Silylcarbodiimide gebildet werden.



Die nach der allgemeinen Reaktionsgleichung gebildeten Verbindungen können als Oligomere der hypothetischen monomeren Bausteine $[\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{N}-\text{CN}]$ beschrieben werden. Im Massenspektrum der Reaktionsmischung von **1** und **2** lassen sich neben den intensitätsschwachen Molekülpeaks der jeweiligen di- bis heptameren Dimethylsilyl- und Methylvinylsilyl-substituierten Carbodiimide die durch Abspaltung einer Methylgruppe gebildeten Fragmente als intensivste Peaks nachweisen. Die gefundenen Isotopenmuster der jeweiligen Verbindungen stimmen mit den berechneten überein. Die Umsetzung von Dichlormethylsilan mit Cyanamid liefert im Unterschied zu dichlordimethyl- und Dichlormethylvinylsilan als Reaktionspartner nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ein hochvernetztes Polymer. Wir nehmen an, daß hier in nachfolgenden Reaktionsschritten die Carbodiimid-Gruppen teilweise durch die in den Molekülen vorhandenen Si-H-Gruppen hydrosilyliert werden und so zu einer Vernetzung der Silyl-Carbodiimide führen. Das auf diese Weise erhaltene vernetzte Polymer **3** ließ sich nicht wieder in Lösung bringen. Durch destillative Aufarbeitung des lösungsmittelfreien Gemisches von **1** konnten Kristalle des Tetrameren isoliert und dessen Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestimmt werden. Dieses Tetramer bildet einen leicht gewellten sechzehngliedrigen Ring (Abb. 1), der zwei kristallographisch unterschiedliche Si-Atome mit tetraedrischer Koordination bzw. N=C=N-Gruppierungen auf-

weist. Das Molekül besitzt C_i -Symmetrie. Der C–N-Abstand (120 pm) liegt zwischen dem einer Doppel- (125 pm^[6]) und einer Dreifachbindung (115 pm^[7]). Die mögliche Zunahme des sp-Charakters am Stickstoff zeigt sich auch in einer Aufweitung des Si–N–C-Winkels (147 bis 160°). Der Si–N-Abstand (171 pm) entspricht ungefähr dem in *N*-Silyldimethylamin [171.5(4) pm]^[8] und dem nach Pauling berechneten Einfachbindungsabstand (173 pm)^[6,9]. Die Si–N-Abstände in Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (172 pm^[11]) sind nur geringfügig größer, wie dies auch von Hammel et al. abgeschätzt wird^[12].

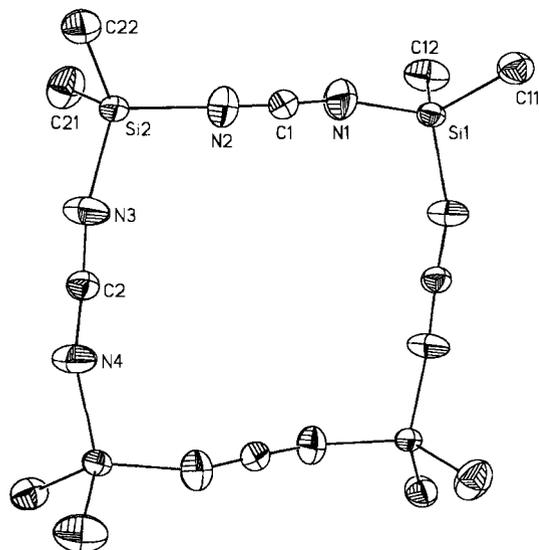


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall bei 90 K (SHELXTL-Plus XP, ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Si1–N1 170.2, Si1–N4' 170.8, Si2–N2 171.2, Si2–N3 170.8, N1–C1 120.3, N2–C1 120.1, N3–C2 120.7, N4–C2 119.8, Si–C im Mittel 184.6; Si1–N1–C1 159.7, Si1–N4'–C2 160.7, Si2–N2–C1 152.4, Si2–N3–C2 147.6, N1–C1–N2 177.7, N3–C2–N4 175.7 (Standardabweichungen 0.1 pm bzw. 0.1°)

Die Ellipsoide in Abb. 1 zeigen, daß in der Carbodiimid-Gruppe die N-Atome gegenüber den C-Atomen senkrecht zur Bindung etwas stärker ausgelenkt sind. Dies deutet auf eine Librationsbewegung des Tetraeders um Si hin, die im Modell des starren Körpers berechnet wird und zu etwas vergrößerten Si–C- und Si–N-Abständen^[13] führt. Der Verbund der N=C=N-Gruppen mit tetraedrisch koordiniertem Si stellt einen Kompromiß dar. Der erwartete N–C–N-Winkel von 180° für ein reines Allen wird genauso wenig erreicht wie ein Diederwinkel von 90°. So ist der N1–C1–N2-Winkel mit 177.7° nahe dem Erwartungswert, der Diederwinkel liegt jedoch bei 147.2°. Umgekehrt sind die Verhältnisse bei der N3–C2–N4-Gruppe (N–C–N-Winkel 175.7°, Diederwinkel 99°). Die beiden größeren Si–N-Abstände an Si2 lassen mit 107.1° einen spitzeren Winkel zu als an Si1 mit 109.3°. Zudem sind auch die Si2–N–C-Valenzwinkel im Mittel 10° kleiner als die Si1–N–C-Winkel.

Mit der Isolierung oligomerer cyclischer Silylcarbodiimide und der strukturellen Charakterisierung eines Vertreters erhält man Einblick in die Bindungsverhältnisse in den

entsprechenden polymeren Systemen, die zur Herstellung keramischer Materialien im ternären System SiCN^[14,15] verwendet werden können. So führt die Pyrolyse des Gemisches von **1** bei 1050°C unter Argon zu einer amorphen Si, C und N enthaltenden Keramik. Die keramische Ausbeute ist mit 30% jedoch gering. Sie erhöht sich auf 63–65%, wenn wie im Fall **2** die Methyl-Gruppen teilweise durch Vinyl-Gruppen oder wie in **3** durch H-Atome ersetzt werden. Diese Moleküle enthalten zusätzliche reaktive Gruppen, über die weitere Vernetzung erfolgen kann, und die zu einer Erhöhung der keramischen Ausbeute führen. Die thermogravimetrischen Analysen von **2** und **3** sind in Abb. 2 dargestellt. Die elementaranalytischen Ergebnisse der synthetisierten Si–C–N-Keramiken sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

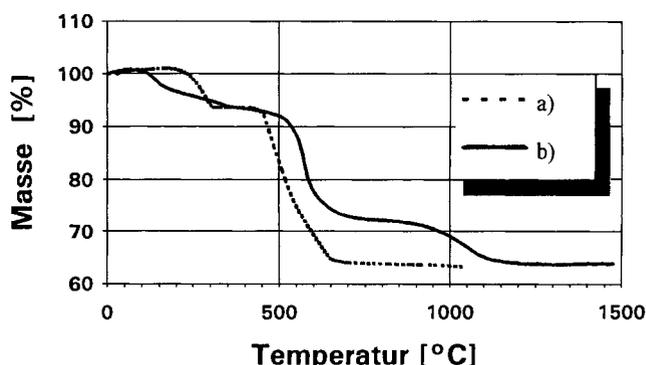


Abb. 2. Thermogravimetrische Analyse (TGA) von a) $[(H_3C)(H_2C=CH)Si-N=C=N-]_n$ (**2**) und b) $[(H_3C)HSi-N=C=N-]_n$ (**3**)

Tab. 1. Elementaranalytisch ermittelte Daten [Massen-%] der durch Pyrolyse von **1–3** unter Argon synthetisierten Keramiken

SiCN-Keramiken aus $[R(H_3C)Si-N=C=N-]_n$	C	N	Si	O
1 : R = CH ₃	28.9	23.3	37.4	2.1
2 : R = H ₂ C=CH	32.9	22.0	38.0	1.0
3 : R = H	21.6	30.9	44.9	1.1

Die Carbodiimid-Gruppe stellt darüber hinaus ein reaktives Zentrum dar, welches z. B. durch Hydroborierung die Synthese neuer borhaltiger Polymere ermöglicht. Diese Verbindungen sind geeignete Precursoren für die Darstellung von Keramiken im quaternären System Si–C–B–N^[16].

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Keramikverbund Karlsruhe-Stuttgart.

Experimenteller Teil

Die Reaktion und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden unter getrocknetem Reinstargon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Dichlorsilane wurden vor der Verwendung nach den üblichen Verfahren getrocknet und unter Argon destilliert. Das eingesetzte Cyanamid wurde bei Raumtemp. i. Vak. von anhaftendem Wasser befreit. – IR: Nujol- oder Hostafon-Verreibung (kapillar zwischen CsI-Platten), Perkin-Elmer 883. – NMR: Bruker AM 200 (200.132 MHz, ¹H, Standard TMS; 50.323 MHz, ¹³C,

Standard TMS; 39.761 MHz, ^{29}Si , Standard TMS). – Die Elementaranalysen der Polymere erfolgten durch Verbrennungsanalyse unter Zusatz von V_2O_5 , die der Keramiken durch Heißgasextraktion zur Bestimmung von C, N und O sowie durch OES-ICP zur quantitativen Bestimmung von Si.

$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-]_4$ (1): In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr zu den Waschflaschen wird eine Mischung aus 250 ml THF, 30 ml (29.34 g, 0.37 mol) Pyridin und 20 ml (21.28 g, 0.164 mol) Dichlordimethylsilan vorgelegt. Nach Kühlen auf 0°C wird unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 6.93 g (0.164 mol) Cyanamid in 20 ml THF zugetropft. Der Beginn der Reaktion ist am Ausfallen von farblosem Pyridinhydrochlorid zu erkennen. Das Gemisch wird anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf 0°C unter Schutzgas über eine Fritte vom Salz getrennt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 10 g Umsetzungsprodukt, das i. Vak. erhitzt wird, wobei das Tetramer bei $120^\circ\text{C}/0.01$ Torr isoliert wird. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, 25°C): $\delta = 0.135$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz, 25°C): $\delta = 1.24$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 122.8 (s, $\text{N}=\text{C}=\text{N}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 39 MHz, 25°C): $\delta = -22.14$ (s). – IR (Hostafon): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2228$ ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$). – MS (70 eV), m/z (%): 392 (14) [M^+], 377 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]. – $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Si}_4$ (392.7): ber. C 36.7, H 6.16, N 28.5; gef. C 35.8, H 6.14, N 27.8.

Die Synthesen von **2** und **3** erfolgen analog der bei **1** beschriebenen Vorgehensweise. Ansatz zu **2**: 250 ml THF, 50 ml (48.9 g, 0.618 mol) Pyridin, 40 ml (43.6 g, 0.309 mol) Dichlormethylvinylsilan, 12.09 g (0.309 mol) Cyanamid. Ansatz zu **3**: 250 ml THF, 31 ml (30.37 g, 0.384 mol) Pyridin, 20 ml (22.1 g, 0.192 mol) Dichlormethylsilan, 8.07 g (0.192 mol) Cyanamid. Ausb. 22.16 g **2**, 16 g **3**.

$[(\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-]_n$ (2): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, 25°C): $\delta = 0.07-0.42$ (m, SiCH_3), 5.8–6.1 (m, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz, 25°C): $\delta = 0.10-3.28$ (s, SiCH_3), 121.95 (s, $\text{N}=\text{C}=\text{N}$), 134.17–135.15, 8–6.1 (m, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 39 MHz, 25°C): $\delta = -36.2 \rightarrow -33.54$ (m). – IR (Polymerfilm): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3059$ ($\text{C}-\text{H}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$), 2219 ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$), 1260.0 ($\delta_{\text{sy}}\text{Si}-\text{CH}_3$). – $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Si})_n$ (110.2) $_n$: ber. C 43.6, H 5.4, N 25.4; gef. C 41.0, H 5.6, N 22.2.

$[(\text{H})(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-]_n$ (3): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, 25°C): $\delta = 0.02-0.42$ (m, SiCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz, 25°C): $\delta = 0.45-0.83$ (m, SiCH_3), 120–122 (m, $\text{N}=\text{C}=\text{N}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 39 MHz, 25°C): $\delta = -41.7 \rightarrow -36.7$ (m). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2156$ ($\text{Si}-\text{H}$), 2238 ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$), 1261 ($\delta_{\text{sy}}\text{Si}-\text{CH}_3$). – $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{Si})_n$ (84.15) $_n$: ber. C 28.5, H 4.7, N 33.2; gef. C 30.2, H 4.3, N 31.2.

Röntgenstrukturanalyse von 1: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Si}_4$ (392.71); farbloser Kristall; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14, Int. Tab.); $a = 1050.8(3)$, $b = 932.6(2)$, $c = 1160.8(3)$ pm, $\beta = 114.35(2)^\circ$, $V = 1036.5(4) \cdot 10^6$ pm 3 , $M_r = 392.7$, $Z = 2$, $d_r = 1.258$ gcm $^{-3}$, Vierkreisdiffraktometer Syntex P2 $_1$; Mo-K α 0.29 mm $^{-1}$; Meßtemperatur 90 K. Einkristall 1.2 mm \times 0.5 mm. 6156 gemessene Reflexe im Bereich $4 < 2\theta < 70^\circ$ ($\omega/2\theta$ -Scan), davon 4063 unabhängige mit $F > 3\sigma(F)$, Strukturlösung durch direkte Methoden (SHELXTL-PLUS), 146 Parameter, $R = 0.030$, $R_w = 0.029$ [$w = 1/(\sigma^2(F)) \cdot (1 - \exp(-2(\sin\theta/\lambda)^2))$], Goof = 1.418, Restelektronendichte max. $+0.43/-0.53$ e \cdot A $^{-3}$ auf den Bindungsmitten, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atomlagen gefunden und auf gemeinsamen Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57763 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.* **1975**, 931.
 [2] C. L. Schilling, Jr., J. P. Wesson, T. C. Williams, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **1983**, 62, 912.
 [3] K. J. Wynne, R. W. Rice, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1984**, 14, 297.
 [4] R. Riedel in *Concise Encyclopedia of Ceramic Materials* (Hrsg.: R. J. Brook), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 299.
 [5] J. Pump, E. G. Rochow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 330, 101.
 [6] Der Si–N-Abstand (173 pm) ergibt sich aus der Summe der Kovalenzradien, korrigiert nach Schomaker-Stevenson unter Berücksichtigung der benachbarten Mehrfachbindung. L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Auflage, VCH, Weinheim, **1976**.
 [7] A. E. Douglas, D. Sharma, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 448.
 [8] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **1970**, 6, 231.
 [9] Der Si–N-Abstand muß hier nicht wie im planaren Trisilylamin (Si–N 173 pm)^[10] mit (p \rightarrow d) π -Bindungsanteilen erklärt werden.
 [10] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 563.
 [11] A. Obermeyer, A. Kienzle, J. Weidlein, R. Riedel, A. Simon, Publikation in Vorbereitung.
 [12] A. Hammel, H. V. Volden, A. Haaland, J. Weidlein, R. Reischmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 35.
 [13] Tetraeder um Si1 ($R = 2.56\%$): Si1–N1 173.3, Si1–N4 171.5, Si1–C11 185.5, Si–C12 185.6 pm; um Si2 ($R = 2.43\%$): Si2–N2 172.0, Si2–N3 171.8, Si2–C21 185.6, Si2–C22 185.4 pm.
 [14] R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, R. J. Brook, *Nature* **1992**, 355, 714.
 [15] R. Riedel, M. Seher, G. Becker, *J. Europ. Ceram. Soc.* **1989**, 5, 113.
 [16] A. Kienzle, R. Riedel, F. Aldinger, Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde, Friedrichshafen, 1.–4. Juni 1993.

[62/93]