

Kohlenstoff-verzweigte Poly(phenylcarbosilane) und Derivate**Wolfgang Habel, Peter Sartori und Thomas Windmann**

Duisburg, Fachbereich 6 (AOC) der Gerhard-Mercator-Universität-GH

Eingegangen am 30. Januar bzw. 29. April 1996

Carbon-branched Poly(phenylcarbosilanes) and Derivatives

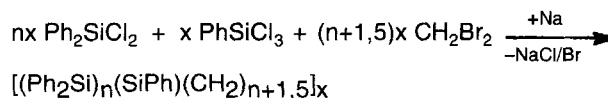
Abstract. A series of carbon cross-linked poly(phenylcarbosilanes) was synthesized through the reaction of dichlorodiphenylsilane, α, α, α -trichlorotoluene and dibromomethane with sodium as the reducing agent. The oligomeric and solid products of the general composition $[(\text{Ph}_2\text{Si})_{n+1,5}(\text{PhC})(\text{CH}_2)_n]_x$ (with $n = 2, 3, 5$ or 10) were analysed and investigated by IR, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR spectroscopy, and gel permeati-

on chromatography. The ceramic yields were determined via pyrolysis at 1000°C . The branched poly(carbosilane) $[(\text{Ph}_2\text{Si})_{4,5}(\text{PhC})(\text{CH}_2)_3]_x$ was chlorinated with HCl and the product obtained was transformed by the Grignard reaction with ethynylmagnesiumbromid into the unsaturated poly(carbosilane) $[((\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{Si})_{4,5}(\text{PhC})(\text{CH}_2)_3]_x$.

Verzweigungen in der Konstitution von Poly(carbosilanen) führen zu höheren keramischen Ausbeuten und gewinnen im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als Precursoren zur Herstellung von SiC-Materialien an Bedeutung.

Neben der Yajima-Methode [1–3], die durch thermische Behandlung von Poly(silanen) die Synthese von Poly(carbosilanen) mit Verzweigungen und Vernetzungen sowohl am Silicium als auch am Kohlenstoff auf nicht kontrollierbare Weise ermöglicht, sind in der Literatur nur wenige Darstellungsmethoden aufgezeigt, die auf direktem Wege zu verzweigten Verbindungen führen.

Verzweigte, chlorhaltige Poly(carbosilane) lassen sich durch Grignard-Reaktionen aus Chlormethyldichlorsilan [4] oder Chlormethyltrichlorsilan [5] erhalten. Durch die Umsetzung von MeSiCl_3 , MeHSiCl_2 oder MeViSiCl_2 mit Kalium als Reduktionsmittel gelangten Schilling u.a. [6, 7] ebenfalls zu verzweigten Produkten. Der Übergang von Kalium zu Natrium ermöglichte die Darstellung einer ganzen Reihe verzweigter, phenylhaltiger Poly(carbosilane) auf direktem Wege nach [8].

mit $n = 9; 4; 2; 1,5; 1$ oder 0

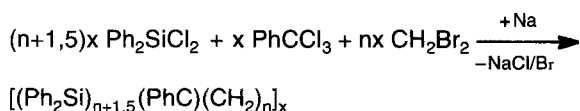
Eine gezielte Synthese von Poly(carbosilanen) mit Verzweigungsstellen am Kohlenstoff der Carbosilan-Brücke ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung Kohlenstoff-verzweigter Poly(carbosilane).

Ergebnisse und Diskussion*Verzweigte Poly(phenylcarbosilane)*

Die einfachste verzweigende Carbosilan-Brücke stellt die Methingruppe dar. Jedoch verläuft eine in Analogie zur Direktsynthese von Poly(phenylcarbosilanen) [8, 9] gewählte Umsetzung mit den entsprechenden Carbosilan-Brückenbildnern CHCl_3 oder CHBr_3 unter unkontrollierbaren, explosionsartigen Reaktionen. Im Gegen-

satz hierzu ermöglicht die Umsetzung mit PhCCl_3 eine gute Kontrolle des Reaktionsverlaufes. Nach



mit $n = 2$ (I); 3 (II); 5 (III); 10 (IV)

gelang die Synthese einer Reihe neuartiger, verzweigter Poly(carbosilane) I–IV mit unterschiedlichen Anteilen an Phenylmethingruppen im Molekülgerüst. Bei den isolierten Produkten handelt es sich um dunkelbraune, gut in Chloralkanen, Aromaten und Ethern lösliche Feststoffe, die in hohen Ausbeuten anfielen (Tab. 1).

carbosilane) [8] ähnlich.

Die verbrückenden Kohlenstoffatome rufen in den ^{13}C -NMR-Spektren Resonanzen in den Bereichen von -2 bis 1 (SiCH_2Si), 10 bis 20 (SiCH_2CH_2 , SiCH_2CPh) sowie von 25 bis 33 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CPh}$, CPhCH_2CPh) hervor. Während sich die Peaks der Carbosilan-Brücken SiCPhSi_2 noch gut um 30 ppm beobachten lassen, ist die Intensität der Signale von CCPhSi_2 -Inkrementen zwischen 40 und 45 ppm nur sehr schwach. Peaks zwischen 50 und 70 ppm, die für Kohlenstoffresonanzen der Gruppierungen C_2CPhSi und C_3CPh zu erwarten wären, sind nicht nachzuweisen. Die Kohlenstoffatome der CPh-Gruppe lassen sich analog zu den literaturbekannten Werten der Phenylmethyl- bzw. Diphenylmethyl-verbrückten Poly(carbosila-

Tab. 1 Ausbeuten und Elementaranalysen der Poly(diarylsilylen-co-diarylmethylene)

	Poly(carbosilan)	Ausbeute %	Elementaranalysen ^{a)}		
			% Si	% C	% H
I	$[(\text{Ph}_2\text{Si})_{3,5}(\text{PhC})(\text{CH}_2)_2]_x$	90,3	12,95 (13,02)	81,16 (81,11)	5,89 (5,87)
II	$[(\text{Ph}_2\text{Si})_{4,5}(\text{PhC})(\text{CH}_2)_3]_x$	93,6	13,56 (13,28)	80,14 (80,79)	6,08 (5,93)
III	$[(\text{Ph}_2\text{Si})_{6,5}(\text{PhC})(\text{CH}_2)_5]_x$	89,1	13,76 (13,58)	80,10 (80,54)	6,03 (6,00)
IV	$[(\text{Ph}_2\text{Si})_{11,5}(\text{PhC})(\text{CH}_2)_{10}]_x$	95,3	13,89 (13,89)	79,96 (80,04)	6,15 (6,07)

^{a)} berechnete Werte in Klammern

Repräsentativ für die Produkte I–IV ist das IR-Spektrum des Poly(carbosilans) II. Neben den breiten Absorptionen der Gerüstschwingungen (Si–C- und C–C-Valenzschwingungen) um 750 und 1050 cm^{-1} treten die bekannten Absorptionsbanden der Methyl- und der Phenyl-Gruppen in Erscheinung. Bei 460 cm^{-1} erscheint die Valenzschwingungsbande von Si–Si-Inkrementen, die im Verlauf dieser Wurtz-Kondensation in Form von Di- oder Oligosilylen-Einheiten gebildet werden. Die IR-Spektren sind mit denen der am Silicium verzweigten Poly(phenylcarbosilane) [8] und mit der IR-Aufnahme des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) [9] vergleichbar.

Auch die ^1H -NMR-Spektren mit den breiten Signalen der Phenylprotonen um $7,2$ ppm und den Resonanzen der Methylprotonen zwischen 0 und $2,0$ ppm sind nahezu mit den ^1H -NMR-Spektren in [8, 9] identisch. Zwischen den aromatischen Protonen der am Kohlenstoff und Silicium gebundenen Phenylgruppen gibt es keinen Unterschied der chemischen Verschiebungen. Neben den Methyl- (um 0 ppm), Ethylen- (um $0,8$ ppm) und Oligomethylen-Inkrementen (um $1,7$ ppm) treten auch Si– CH_2 –CPh- und CPh– CH_2 –CPh-Verbrückungen auf. Die Resonanzen dieser Strukturen fallen in die Signalbereiche von $0,7$ bis $1,0$ ppm bzw. von $1,6$ bis $1,9$ ppm.

Die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren der Produkte I–IV sind denen der am Silicium verzweigten Poly(phenyla-

nen) [10, 11] zuzuordnen. Während C-1 um $137,4$ in Resonanz tritt, lassen sich die Peaks von C-2,3,4,5,6 zwischen 126 und 128 ppm nicht unterscheiden. Die chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffsignale der SiPh_2 -Gruppe liegen bei C-1 $134,6$, C-2,6 129 bis 130 und C-3,4,5 127 bis 128 ppm.

Die Siliciumatome von alternierenden Strukturen CSiC , von Disilylen- CSi_2C und endständige Siliciumatome von Oligosilylen-Einheiten CSiSi_x sowie von Oligosilylen-Inkrementen SiSiSi treten zwischen -3 und -12 (CSiC), -15 und 23 (CSi_2C , CSiSi_x) und zwischen -35 und -45 ppm (SiSiSi) in Resonanz.

Eine Vergrößerung des CPh-Anteils in den Verbindungen I–IV erhöht die mittleren Molmassen unter Vergrößerung der Einheitlichkeit (Tab. 2).

Tab. 2 Mittlere Molmassen, Polydispersitäten und pyrolytische Ausbeuten der verzweigten Poly(phenylcarbosilane)

Poly(carbosilan)	M_n ^{a)}	M_w ^{b)}	d ^{c)}	Pyrolyse-Ausb. ^{d)} %
I	1105	6820	6,18	32,5
II	1095	6205	5,68	31,5
III	1060	5610	5,28	31,0
IV	1055	5370	5,10	28,9

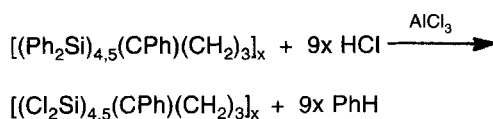
^{a)} Zahlen- und ^{b)} Gewichtsmittel in g mol^{-1}

^{c)} Polydispersität $d = M_w/M_n$ ^{d)} bei 1000°C

Die oligomeren Kohlenstoff-verzweigten Poly(phenylcarbosilane) haben bei 1000 °C pyrolytische Ausbeuten, die in der Größenordnung der Siliciumverzweigten Verbindungen [8] liegen. Die Zusammensetzung der pyrolytischen Rückstände wird durch einen hohen Kohlenstoffüberschuß bestimmt. Das Kohlenstoff/Silicium-Verhältnis liegt für alle Rückstände bei ca. 5 bis 5,3.

Chlorierung des Poly(carbosilans) II

Durch die Umsetzung von Verbindung II mit HCl unter der katalytischen Wirkung der Lewisäure AlCl_3 konnten die Silicium-gebundenen Phenylgruppen vollständig substituiert werden.



Bei dem festen, schwarzbraunen und gut in Chloralkanen, Aromaten und Ethern löslichen Poly(chlorocarbosilan) V handelt es sich um eine sehr hydrolyseempfindliche Verbindung der elementaren Zusammensetzung (theor. Wert) Si 21,02 (21,92), C 21,80 (20,83), H 2,28 (1,92) und Cl 54,11 (55,33) %.

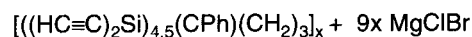
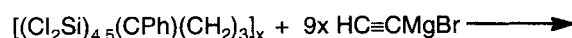
Neben den Schwingungsbanden der nicht substituierten, am Kohlenstoff gebundenen Phenylgruppen sind im IR-Spektrum von Verbindung V die typischen Absorptionen der SiCl_2 -Gruppierungen um 1077 cm^{-1} (Gerüstschwingung), bei 676 und 670 cm^{-1} (SiCl -Valenzschwingung) sowie bei 581 und 487 cm^{-1} (SiCl_2 -Valenzschwingung) zu beobachten.

Die Aromatenprotonen des CPh-Inkrementes treten im ^1H -NMR-Spektrum bei $7,25 \text{ ppm}$ in Resonanz. Die Peaks der Alkylenprotonen werden durch den Einfluß der SiCl_2 -Gruppen im Vergleich zum Edukt II nach tiefen Feldern in den Bereich $0,7$ bis $0,9$ (SiCH_2Si) bzw. $1,1$ bis $1,55 \text{ ppm}$ (SiCH_2C) verschoben. Verbrückungen der Form CCH_2C treten unverändert zwischen $1,55$ und $1,85$ in Resonanz. Die entsprechenden Kohlenstoffresonanzen erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum um $8,0$ (SiCH_2Si), 14 bis 24 (SiCH_2C) sowie zwischen 26 und 64 ppm (CCH_2C). Das wenig differenzierte Signal der aromatischen Kohlenstoffe des Inkrementes CPh läßt sich im Resonanzbereich von 128 bis 132 ppm beobachten.

Die Grundstrukturen des Poly(chlorocarbosilans) V CSiCl_2C , CSiCl_2Si und SiSiCl_2Si führen in der genannten Reihenfolge im ^{29}Si -NMR-Spektrum zu den Resonanzbereichen 18 bis 13 , 12 bis 7 und 1 bis -5 ppm [12–14].

Ethinylierung des Poly(chlorocarbosilans) V

Durch Grignard-Reaktion der chlorierten Verbindung V gelingt in Analogie zu [15] die Synthese einer am Silicium ethinylierten Verbindung VI.



Der braune, gut in Chloralkanen, Aromaten und Ethern lösliche Feststoff wird durch seine mittleren Molmassen von $M_n = 1250 \text{ g/mol}$ und $M_w = 6430 \text{ g/mol}$ (Polydispersität $M_w/M_n = 5,14$) als Oligomer charakterisiert. Die elementaranalytischen Werte (theor. Wert) Si 25,60 (26,18), C 69,85 (69,64), H 3,80 (4,16) und Cl 0,00% zeigen eine vollständige Chlorsubstitution an. Für die Ethinylgruppen sind die Absorptionsbanden bei 3275 (CH -Valenzschwingung) und 2041 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung) charakteristisch.

Das Wasserstoffatom der Ethinylgruppe läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum bei $2,68 \text{ ppm}$ beobachten. Die chemischen Verschiebungen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Signale treten im ^{13}C -NMR-Spektrum analog zu [15] bei $96,5$ und $98,8$ ($\text{HC}\equiv$) sowie zwischen $79,9$ und $82,4 \text{ ppm}$ ($\text{SiC}\equiv$) in Erscheinung. Zwischen 60 und 73 ppm lassen sich die Signale des quartären Kohlenstoffatoms der Inkremente SiC-PhC_2 und CCPhC_2 erkennen.

Die Signale der Resonanzbereiche -30 bis -45 , -50 bis -70 und -77 bis -85 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind in der genannten Reihenfolge den Struktureinheiten $\text{CSi}(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{C}$, $\text{CSi}(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{Si}$ und $\text{SiSi}(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{Si}$ zuzuordnen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

IR: FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet. – ^1H -, ^{13}C -NMR: WP-80-SY von Bruker. – ^{29}Si -NMR: WM-300 von Bruker. Lösungsmittel: CDCl_3 , Standard: TMS. – HPLC-Anlage: Pumpe LC 250 von Perkin Elmer mit Injektor 7125 von Rheodyne, UV/VIS-Detektor LC 95 von Perkin Elmer, Brechungsindexdetektor 7512 von ERC, Säule: PL-Gel mixed 5μ von Perkin Elmer, Standard: Polystyrole. Keramische Ausbeute: Röhrenofen ROK 3/60 von Heraeus. Chlorbestimmung: Potentiograph E 436 von Metrohm. Siliciumbestimmung: Elko-Photometer LQ2.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen wurden nach literaturbekannten Methoden durchgeführt [16].

Synthesen der verzweigten Poly(phenylcarbosilane) I–IV

In einem 3 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Überkopfrührer wird unter Schutzgas eine Suspension von Natrium in 400 ml Xylol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch aus Dichlordiphenylsilan, α,α,α -Trichlortoluol und Metylenbromid (Tab. 3) wird nach dem Erreichen der Rückflußtemperatur des Xylols von 138 °C langsam zugetropft. Nach Zugabe des Gemisches und einer Nachreaktionszeit von einer Stunde wird der Feststoff aus nicht abreagiertem Natri-

Tab. 3 Ansatzmengen zur Synthese der verzweigten Poly(phenylcarbosilane)

Poly(carbosilan)	Ph ₂ SiCl ₂		PhCCl ₃		CH ₂ Br ₂		Natrium	
	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g
I	0,538	147,7	0,166	32,6	0,333	57,9	2,565	59,0
II	0,900	227,9	0,200	39,1	0,600	104,3	3,957	91,0
III	1,083	274,3	0,166	32,6	0,833	144,9	4,765	109,6
IV	1,150	291,2	0,100	19,5	1,000	173,8	5,057	116,3

um und Salzen abfiltriert und in Wasser aufgenommen. Das gelbliche Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt, getrocknet und in Chloroform gelöst. Nach erneuter Filtration und Einengung am Rotationsverdampfer wird das isolierte Produkt im Hochvakuum bei 120 °C 20 Stunden getrocknet. Ausbeuten: **I** 113,7g (90,3%); **II** 178,1g (93,6%); **III** 199,6g (89,1%); **IV** 221,6g (95,3%)

Synthese des verzweigten Poly(chlorocarbosilans) V

In einem 1,2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und Gas-einleitung werden 160 g des Poly(carbosilans) **II** in 900 ml trockenem Benzol vorgelegt und mit 2 g (15 mmol) AlCl₃ versetzt. In die bräunlich gefärbte Reaktionslösung wird unter Rühren ein HCl-Strom mit einem Durchsatz von 0,245 mol h⁻¹ HCl geleitet. In Abständen von einer Stunde wird jeweils 0,5 g (3,75 mmol) AlCl₃ zugegeben. Nach Beendigung der Umsetzung (30 Stunden) wird das AlCl₃ unter Schutzgas abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt und bei 70°C im Hochvakuum 6 Stunden getrocknet. Ausbeute: 80,2 g (82,7%).

Synthese des verzweigten Poly(ethinylcarbosilans) VI

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden unter Schutzgas (Argon) 50 ml abs. THF und 10 g (0,41 mol) Magnesiumspäne vorgelegt. Eine Lösung aus 43,6 g (0,4 mol) Ethylbromid in 300 ml abs. THF wird unter Eiskühlung und starkem Rühren zugetropft. Nach Beendigung des Rückflusses wird die Reaktionslösung noch 5 Stunden unter Rühren belassen.

In einer zweiten Apparatur des obigen Aufbaus werden unter Schutzgas 300 ml abs. THF vorgelegt und die dargestellte Ethylmagnesiumbromid-Lösung in den Tropftrichter überführt. Unter Vorschaltung einer mit Trockeneis/Ethanol gekühlten Falle wird unter starkem Rühren Acetylen eingeleitet. Nach 15 Minuten wird die Ethylmagnesiumbromid-Lösung innerhalb von 90 Minuten zugetropft, wobei durch das Überleiten von Argon durch den Tropftrichter ein Kontakt der Grignard-Lösung mit dem Acetylen vermieden wird. Nach Beendigung der Ethylmagnesiumbromid-Zugabe wird noch weitere 15 Minuten Acetylen durch die Reaktionslösung geleitet und der Tropftrichter durch einen mit 15 g der Verbindung V

in 150 ml abs. Diethylether ersetzt. Die Zutropfzeit der Poly(carbosilan)-Lösung beträgt 30 Minuten und die anschließende Nachreaktionszeit 2 Tage bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird auf 700 ml einer wäßrigen, eisgekühlten HCl-Lösung gegeben, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, erneut filtriert, am Rotationsverdampfer eingeengt und bei 60 °C 8 Stunden im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10,9 g (86,7%).

Literatur

- [1] S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, T. Matsuzawa, C.-F. Liaw, *Chem. Lett.* **1976**, 551
- [2] R. M. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **5** (1993) 260
- [3] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dinguès, *Chem. Rev.* **95** (1995) 1443
- [4] W. A. Kriner, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 1601
- [5] C. K. Whitmarsh, L. V. Interrante, *Organometallics* **10** (1991) 1336
- [6] C. L. Schilling, T. C. Williams, *Gov. Rep. Announce. Index (US)* **84** (18) (1984) 48
- [7] C. L. Schilling, T. C. Williams, J. P. Wesson, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **62** (1986) 912
- [8] W. Habel, B. Harnack, C. Nover, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **467** (1994) 13
- [9] B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **114** (1990) 367
- [10] W. Habel, P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **335** (1993) 61
- [11] W. Habel, P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **335** (1993) 561
- [12] H.-J. Wu, V. Interrante, *Macromolecules* **25** (1992) 1840
- [13] P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, *NMR 17, Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, 1981
- [14] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **115** (1991) 301
- [15] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **494** (1995) 157
- [16] F. Ehrenberger, *Quantitative organische Elementaranalyse*, VCH, Weinheim 1991

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. P. Sartori
Gerhard-Mercator-Universität-GH Duisburg
Postfach 101 503
D-47048 Duisburg