

Synthese und Charakterisierung von Hydridopoly(carbosilanen) *

Wolfgang Habel, Lutz Mayer und Peter Sartori

Fachbereich 6 (AOC), Universität-GH-Duisburg, Postfach 101503, D-47048 Duisburg (BRD)

(Eingegangen den 12. Oktober 1993)

Abstract

The synthesis of a series of chloropoly(carbosilanes) $[(\text{Ph}_{2-n}\text{SiCl}_n)\text{CH}_2]_x$ with $n = 0,5; 1; 1,5; 2$ was afforded by the reaction of poly(diphenylsilylene-co-methylene) with HCl under the catalytic influence of AlCl_3 . The compounds were characterized spectroscopically and by elemental analysis. The following reaction with LiAlH_4 lead to the hydridopoly(carbosilanes) of the composition $[(\text{Ph}_{2-n}\text{SiH}_n)\text{CH}_2]_x$ with $n = 0,5; 1; 1,5; 2$. The products obtained were investigated by elemental analysis and IR, ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopy. The weight and number averages M_n and M_w were determined by gel permeation chromatography. A calculated thermolysis lead to highly branched soluble oligomeres with high ceramic residues arrived *via* pyrolysis.

Zusammenfassung

Durch Reaktion des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) mit HCl unter der katalytischen Wirkung von AlCl_3 wurden eine Reihe von Chloropoly(carbosilanen) $[(\text{Ph}_{2-n}\text{SiCl}_n)\text{CH}_2]_x$ mit $n = 0,5; 1; 1,5; 2$ synthetisiert und elementaranalytisch sowie spektroskopisch charakterisiert. Eine anschließende Umsetzung mit LiAlH_4 ergab die entsprechenden Hydridopoly(carbosilane) der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_{2-n}\text{SiH}_n)\text{CH}_2]_x$ mit $n = 0,5; 1; 1,5; 2$. Die erhaltenen Produkte wurden elementaranalytisch, IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht und ihre Zahlen- und Gewichtsmittel M_n sowie M_w durch Gelpermeationschromatographie bestimmt. Eine gezielte thermische Behandlung führte zu stärker vernetzten, löslichen Oligomeren, deren Pyrolyse hohe keramische Ausbeuten erbrachte.

Key words: Carbosilane; Hydride; Poly(carbosilanes)

1. Einleitung

Die Synthese von Hydridopoly(silanen) und -(carbosilanen) als präkeramische Materialien ist im Hinblick auf ihre leicht vernetzbaren SiH-Funktionen, einem Si/1C-Verhältnis von nahezu 1 und einer zu erwartenden hohen keramischen Ausbeute bei der Herstellung von SiC-Fasern und -Formkörpern in den Mittelpunkt des Interesses getreten.

Die bisher bekannten Darstellungsmethoden von SiH-haltigen Verbindungen sind im folgenden aufgeführt.

1.1. Die von Yajima entwickelte Pyrolyse von Polysilanen, insbesondere dem Poly(dimethylsilan) [1–3] und ihre Erweiterung auf phenylhaltige Verbindungen [4]

In allen Fällen enthalten die nach der thermischen Behandlung resultierenden Polycarbosilane geringe, nicht variierebare oder gar exakt einstellbare SiH-Anteile.

1.2. Wurtz-analoge Reaktionen mit dem Monomer Cl_2HSiMe und mit Natrium oder Kalium als Reduktionsmittel [5–7]

Dieses Verfahren führt, vor allem bei der Verwendung von Kalium, zu einem nahezu vollständigen Abbau der SiH-Funktionen durch Verzweigungs- und Vernetzungsreaktionen. Auch hier ist der verbleibende Gehalt an SiH-Einheiten sehr gering und nicht steuerbar.

Correspondence to: Prof. Dr. P. Sartori.

* Herrn Prof. Friedo Huber zum 65. Geburtstag am 4.6.1994, gewidmet.

1.3. Die Grignard-Synthese

Ausgehend vom $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ gelingt über eine Grignard-Kopplung in der ersten Reaktionsstufe die Synthese eines verzweigten Chloropoly(carbosilans). Die anschließende Hydrierung mit LiAlH_4 führt zu einem Hydridopoly(carbosilan) mit hohen Anteilen an SiH-Strukturen [8].

Mit den organischen Carbosilan-Brückenbildnern α,α -Dibromtoluol, 1,4-Dibrombenzoe, α,α' -Dibrompara-xylol und Dichlordiphenylmethan und dem Edukt MeHSiCl_2 lassen sich durch eine Grignard-Variante SiH-haltige Polycarbosilane, jedoch mit ungünstigem Si/C-Verhältnis, synthetisieren [9].

1.4. Katalytische Ringöffnungspolymerisation von Disilacyclobutanen

Dunogues u. Mit. [10] stellten aus 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan mit dem Katalysator $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hochmolekulares Poly[(dimethylsilylen)methylen] dar, welches mit Me_3SiCl unter der Einwirkung von AlCl_3 in Poly[(methylchlorsilylen)methylen] überführt werden konnte. Die anschließende Reduktion mit LiAlH_4 ergab das Poly(silapropylen).

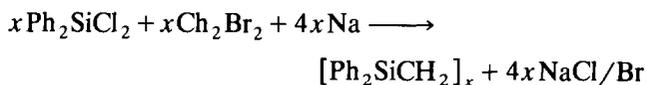
Ausgehend vom 1,3-Dimethyl-1,3-dichlor-1,3-disilacyclobutan [11] bzw. 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan [12,13] gelangt man durch Ringöffnung und Polymerisation zu chlorhaltigen Polycarbosilanen, deren Umsetzung mit LiAlH_4 wiederum die entsprechenden Hydridopoly(carbosilane) liefert.

1.5. Katalytische Hydrosilylierung

Die Synthese des Poly(methylsilans) gelingt durch Hydrosilylierung mit Cp_2TiMe_2 als Katalysator. Mit H_2PtCl_6 oder $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ und dem Eduktsilan $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_2\text{H}$ führt die Hydrosilylierung zu Poly(dichlorsilethylen). Die Folgereduktion mit LiAlH_4 ergibt das Poly(silethylen) der formalen Zusammensetzung $(\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x$ [14–18].

Unter Berücksichtigung eines möglichst leicht steuerbaren und hohen SiH-Gehaltes und eines Syntheseweges, der auch die Darstellung von Hydridopoly(carbosilanen) in größeren Chargen erlauben sollte,

bot sich als Ausgangsverbindung das Poly(diphenylsilylen-co-methylen) D-PPC an. Dieses Oligomer wird durch eine Wurtz-analoge Reaktion

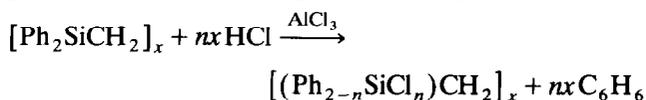


synthetisiert [19,20]. Durch gezielte Substitution der funktionellen Phenylgruppen werden teil- und vollständig chlorierte Verbindungen erhalten [21], die sich wiederum mit LiAlH_4 leicht in die gewünschten Hydridopoly(carbosilane) überführen lassen sollten.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Chloropoly(carbosilane)

Durch Umsetzung des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) D-PPC der elementaren Zusammensetzung in Gew.-%: Si 14,24 (berechnet 14,31), C 79,54 (79,53), H 6,13 (6,16) mit HCl und unter dem katalytischen Einfluß der Lewisäure AlCl_3 gelang die Darstellung von Chloropoly(carbosilanen) mit unterschiedlichem Chlorgehalt ohne Veränderung am Molekülgerüst nach:



mit $n = 0,5; 1; 1,5; 2$

Entsprechend der gewählten Reaktionszeit (Abb. 1), unter sonst gleichbleibenden Versuchsparametern, wurden 25, 50, 75 und 100 Mol.% der funktionellen Phenylgruppen des D-PPC durch Chlor ersetzt.

Die hoch- bis niederviskosen, braunen und hydrolyseempfindlichen Produkte sind gut in Aromaten und Chloralkanen löslich.

Mit steigendem Chlorgehalt verringern sich die Intensitäten der Absorptionsbanden des Arylsystems unter gleichzeitiger Intensitätszunahme der SiCl- und SiCl₂-stretching bei 690 bzw. 590 und 485 cm^{-1} .

Das breite und wenig differenzierte Protonensignal der Methylengruppen weist im ¹H-NMR-Spektrum des Eduktes D-PPC eine chemische Verschiebung von 0 ppm bis 1,7 ppm auf [21]. Mit steigendem Chlorgehalt

TABELLE 1. Ausbeuten, Elementaranalysen und Reaktionszeiten der Chloropoly(carbosilane)

Chloropoly-(carbosilan)	Formale Zusammensetzung	Ausbeute (Gew.%)	Reaktionszeit (h)	Elementaranalysen (Gew.%)							
				Si		C		H		Cl	
				ex. ^b	th. ^c	ex.	th.	ex.	th.	ex.	th.
I	$[(\text{Ph}_{1,5}\text{SiCl}_{0,5})\text{CH}_2]_x$	100	5	15,8	15,9	67,3	68,6	5,5	5,5	9,2	10,0
II	$[(\text{Ph}_{1,0}\text{SiCl}_{1,0})\text{CH}_2]_x$	91	5,5	17,9	18,0	54,1	54,7	4,8	4,6	22,0	22,7
III	$[(\text{Ph}_{0,5}\text{SiCl}_{1,5})\text{CH}_2]_x$	96	11	20,0	20,8	39,6	36,4	3,6	3,5	35,6	39,3
IV ^a	$[\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2]_x$	97	25	23,9	24,9	13,0	10,6	2,6	1,8	60,2	62,7

^a Ref. 21. ^b Bestimmter Wert. ^c Theoretischer, auf der Summenformel basierender Wert.

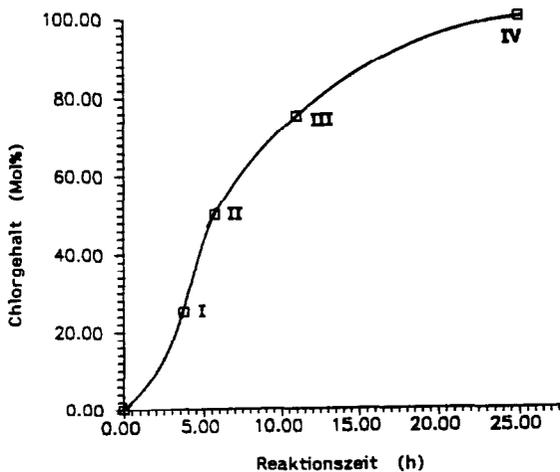


Abb. 1. Abhängigkeit des Chlorgehaltes von der Reaktionszeit.

werden die Resonanzsignale tieffeldig verschoben und treten in **IV** zwischen 0,6 ppm und 1,8 ppm mit einem Maximum bei 1,2 ppm in Erscheinung. In der Literatur wird für die Methylenprotonen des Poly(dichlor-silaethylens) [13] eine chemische Verschiebung von 1,17 ppm angegeben. Zusätzlich sind in diesem ppm-Bereich auch die Signale der $\text{SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ -Strukturen zu erwarten. Inkremente der Art $\text{C-CH}_2\text{-C}$ werden durch entferntere SiCl_2 -Gruppen in ihrer Lage nicht mehr beeinflusst und treten um 1,7 ppm in Resonanz. Das breite Signal der aromatischen Protonen liegt unabhängig vom Chlorgehalt um 7,2 ppm.

Die Gruppierungen SiPh_2 und SiPhCl rufen in den ^{13}C -NMR-Spektren Signale bei 137,9 C-1, 135,1 C-2,6, 128,2 C-3,5, 128,6 C-4 sowie 131,7 C-1, 133,9 C-2,6, 128,2 C-3,5 und 133,1 ppm C-4 hervor. Die komplexere Signalstruktur der Methylenkohlenstoffe wird durch die Strukturelemente $\text{SiPh}_2\text{-CH}_2$ (um 0), SiPhCl-CH_2 (6–15), $\text{SiCl}_2\text{-CH}_2$ (15–20), $\text{SiPh}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ (8–12), $\text{SiPhCl-CH}_2\text{-C}$ (10–18), $\text{SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ (15–20) und $\text{C-CH}_2\text{-C}$ (24–40 ppm) bestimmt. Die Signalintensitäten ändern sich entsprechend dem jeweiligen Chloranteil.

Die ^{29}Si -NMR-Signale der Strukturelemente SiC_4 und SiSiC_3 liegen im D-PPC (Abb. 4) zwischen 0 und -10 sowie zwischen $-12,5$ und $-20,8$ ppm. Von -32 bis -37 und -39 bis -46 ppm treten cyclische bzw. lineare Si_2SiC_2 -Inkremente in Resonanz. Während der Hochfeldbereich der SiPh_2 -Signale bis -5 ppm mit fortschreitendem Chlorgehalt langsam verschwindet, tritt von -5 ppm bis -30 ppm eine Vielzahl von Signalen auf, die durch die unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten der SiPh_2 -, SiPhCl - und SiCl_2 -Gruppen bei variierender Umgebung bestimmt wird. Bei vollständiger Substitution der Phenylgruppen in der Verbindung **IV** sind die Signalbereiche im Ver-

gleich zum Edukt um ca. 30 ppm tieffeldig verschoben. SiC_4 : 14 bis 18,5; SiSiC_3 : 6 bis 13,5; Si_2SiC_2 : -6 ppm bis 1 ppm. SiSiCl_3^- und CSiCl_3^- -Resonanzen werden

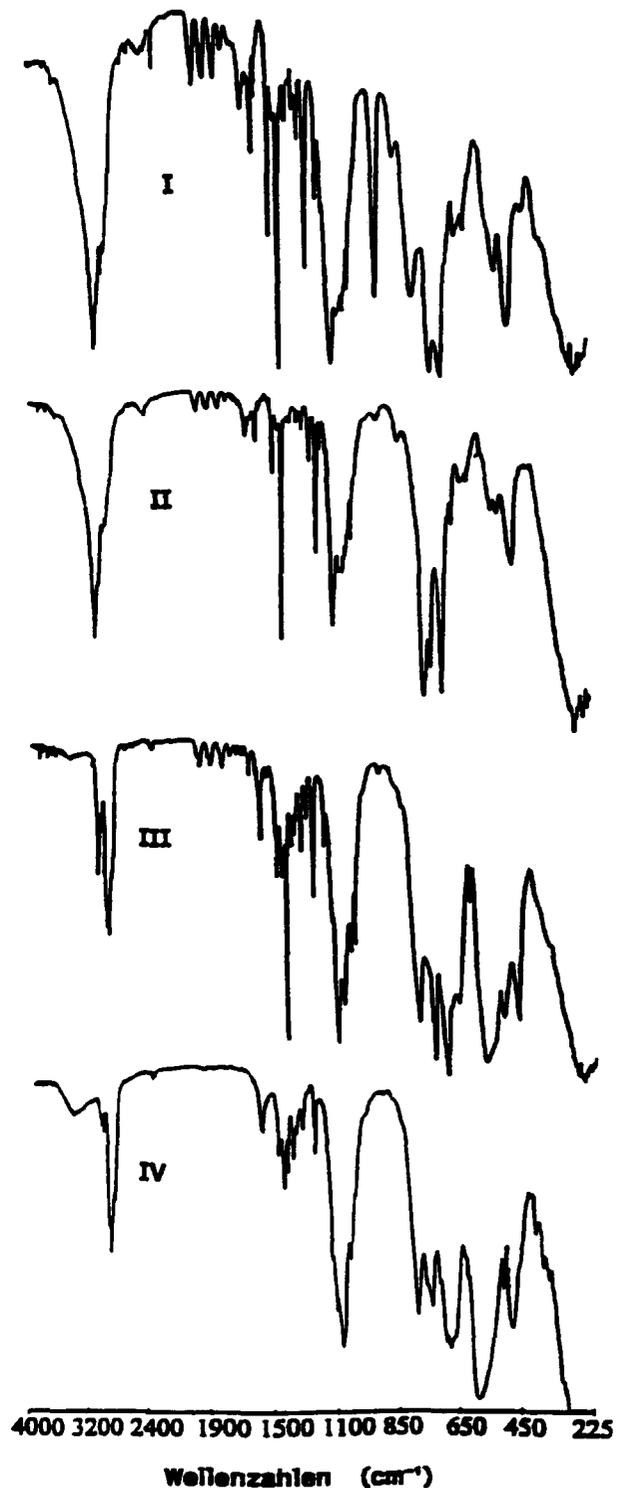
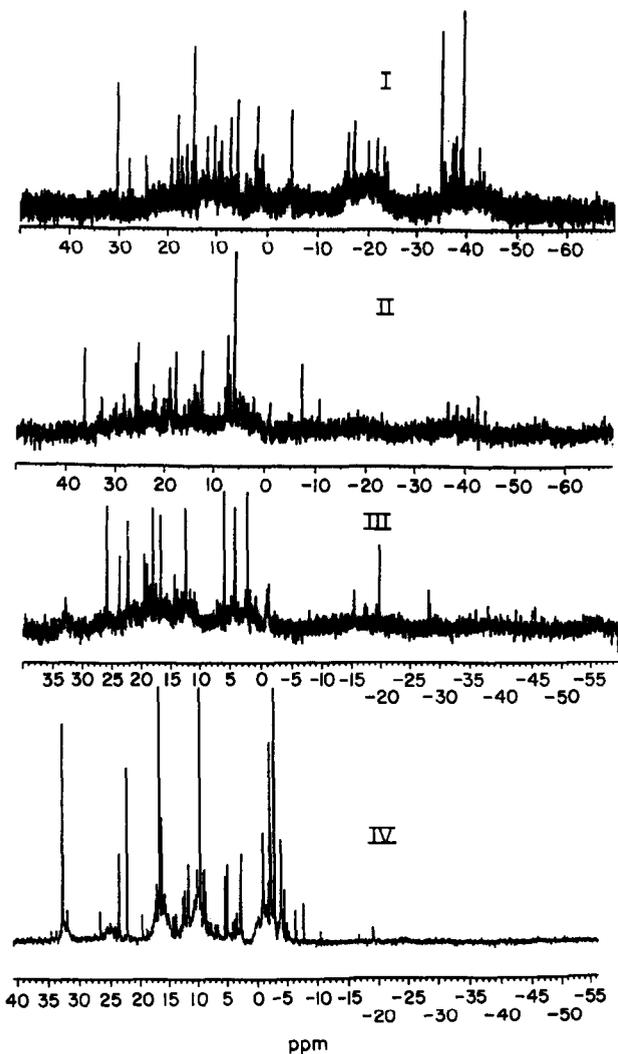


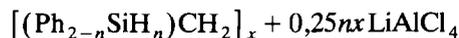
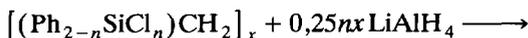
Abb. 2. IR-Spektren der Chloropoly(carbosilane).

Abb. 3. ^{29}Si -NMR-Spektren der Chloropoly(carbosilane).

zwischen $-3,5$ und -6 [22] sowie zwischen $2,4$ und 6 ppm beobachtet.

2.2. Hydridopoly(carbosilane)

Durch Umsetzung der Poly(carbosilane) I–IV mit LiAlH_4 ließen sich die Hydridopoly(carbosilane) nach:



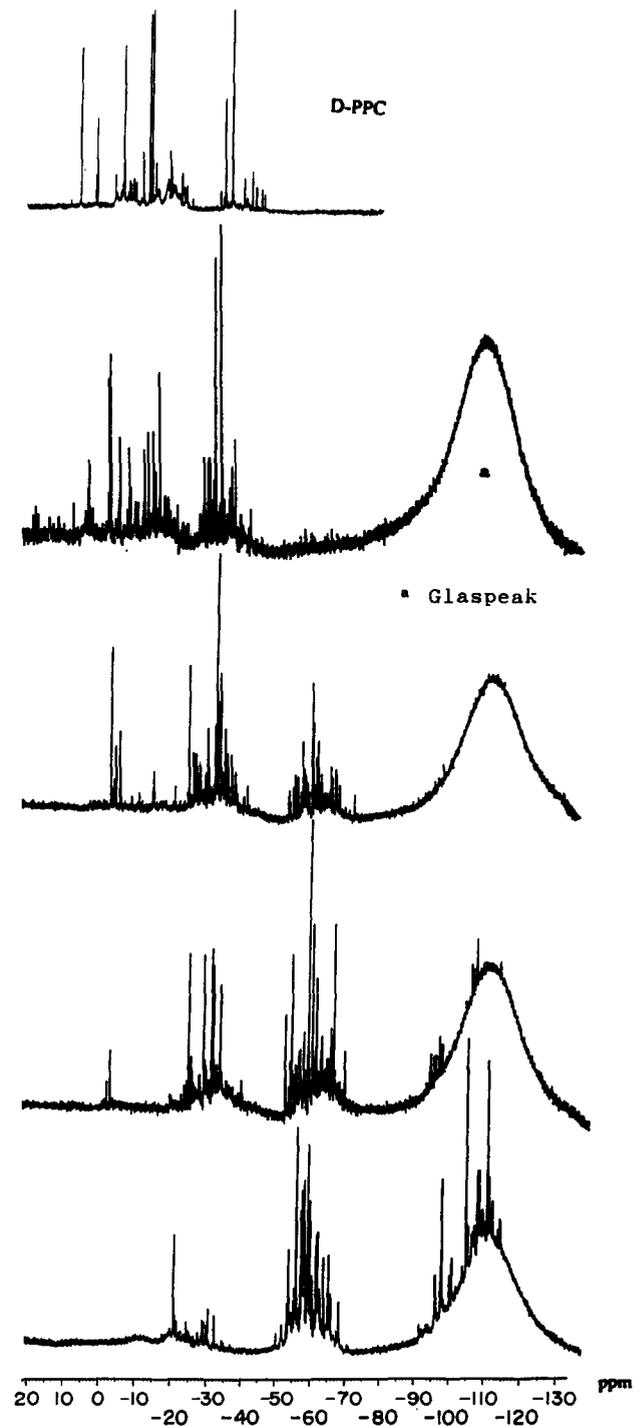
mit $n = 0,5; 1; 1,5; 2$

darstellen. Die SiH-haltigen Verbindungen sind gut in Ether, Chloralkanen und Aromaten löslich.

Die IR-Spektren (Abb. 5) zeigen die charakteristischen Schwingungsbanden des Molekülgerüsts bei 1030 cm^{-1} (SiCSi) und zwischen 700 cm^{-1} und 850 cm^{-1} (CSiC, SiSiC). Die mit wachsender Chlorsubstitution intensiver werdenden Absorptionen der SiH-,

SiH₂- und SiH₃-Strukturen liegen bei $2119\text{--}2129$ (stretching), $925\text{--}928$ (bending) sowie $865\text{--}867$ und $842\text{--}844 \text{ cm}^{-1}$ (bending, wagging).

In den ^1H -NMR-Spektren (Abb. 6) treten die SiH₁₋₃-Wasserstoffe bei $3,1$ (SiH₃), $3,6$ (SiH₂) und $4,1$

Abb. 4. ^{29}Si -NMR-Spektren der Hydridopoly(carbosilane).

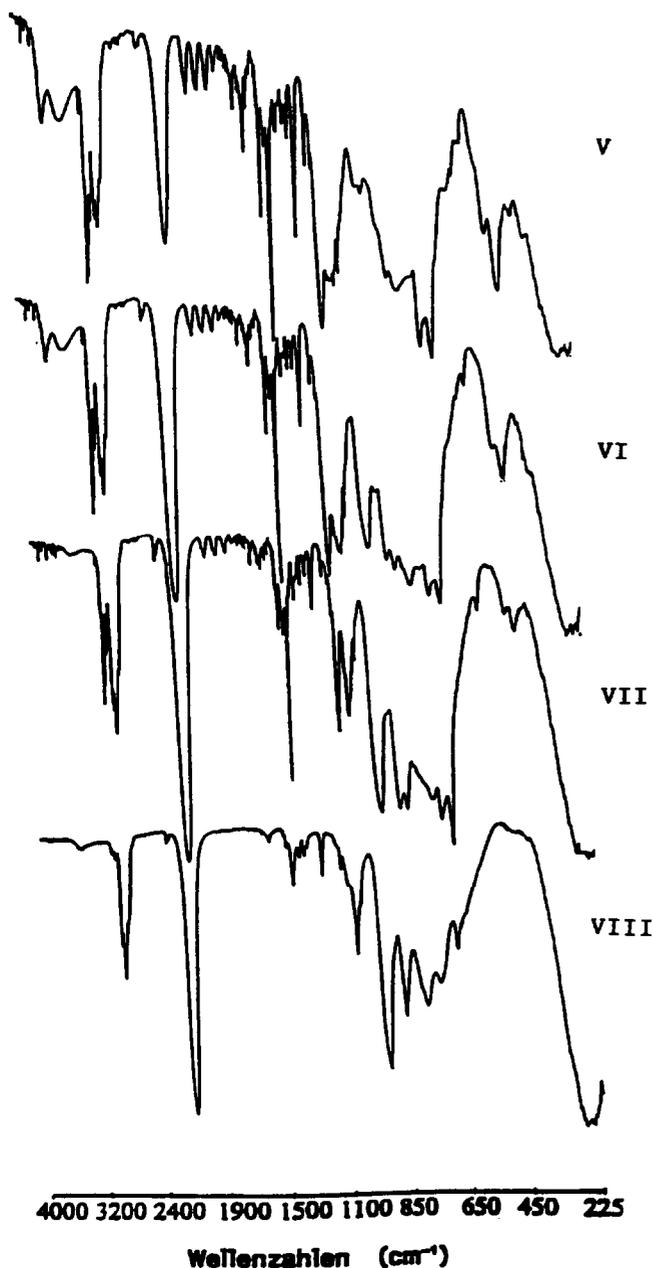
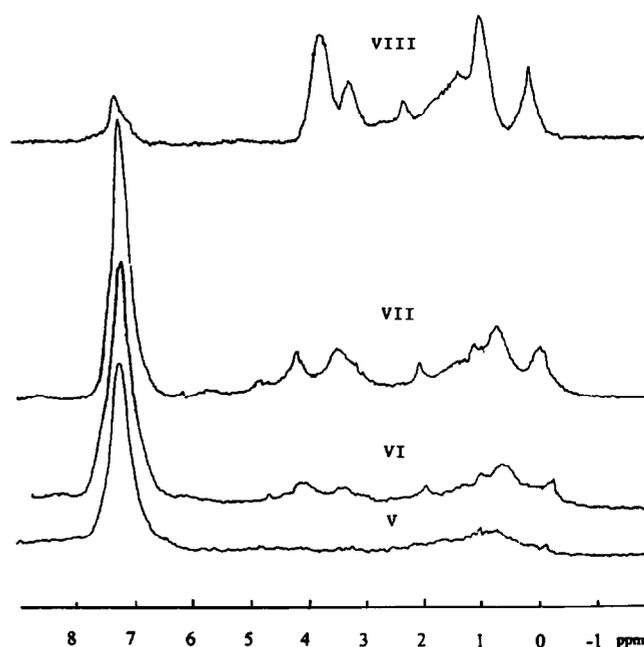


Abb. 5. IR-Spektren der Hydridopoly(carbosilane).

Abb. 6. ¹H-NMR-Spektren der Hydridopoly(carbosilane).

ppm (SiHPh) in Resonanz. In der Verbindung **VIII** sind ausschließlich die Signale der SiH₂- und SiH₃-Gruppen zu erkennen. Die Carbosilanbrücken Methylen, Ethylen und die längerkettigen Alkylene rufen die Peaks bei -0,05 (SiCH₂Si), 0,8 (Si(CH₂)₂Si) und um 1,7 ppm (CCH₂C) hervor.

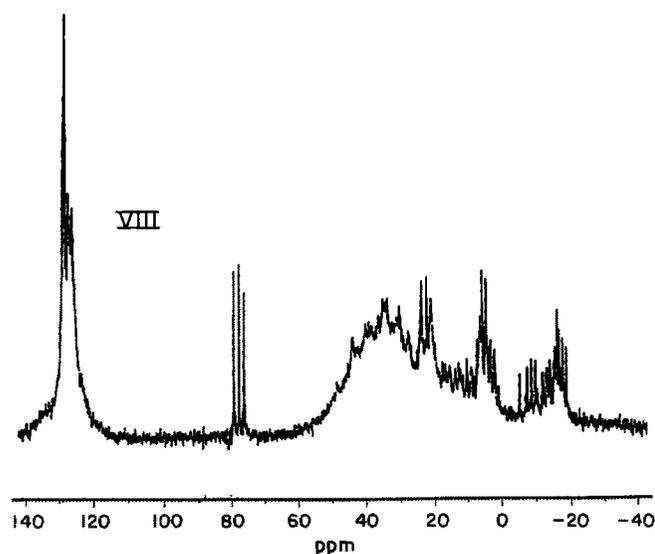
Die Signalintensität der aromatischen Wasserstoffe sinkt mit steigendem SiH-Anteil. Die in **VIII** verbliebenen Resonanzen um 7,2 ppm sind auf einen geringfügigen Einbau des Lösungsmittels Xylol, der schon im Verlauf der Darstellung des Eduktes D-PPC stattfand, zurückzuführen. Die Methylgruppen des Xylols weisen eine chemische Verschiebung von 2,1 ppm auf.

Durch quantitative ¹H-NMR-Spektroskopie mit CH₂Br₂ als quantitativem, innerem Standard ermittelte sich der alkylenische (al), arylische (ar) und hydridische (hy) Wasserstoffgehalt in Gew.% zu **V** 1,6

TABELLE 2. Ausbeuten, Konsistenz und Elementaranalysen der Hydridopoly(carbosilane)

Edukt	Hydridopoly- (carbosilan)	Ausbeute (Gew.%)	Konsistenz	Elementaranalysen (Gew.%)							
				Si		C		H		Cl	
				ex. ^a	th. ^b	ex.	th.	ex.	th.	ex.	th.
I	V	87	harzig	16,8	17,7	73,2	75,8	6,0	6,5	1,9	-
II	VI	92	hochviskos	23,4	23,1	70,0	69,9	6,8	7,0	-	-
III	VII	98	hochviskos	28,9	31,3	62,5	61,5	7,2	7,2	0,5	-
IV	VIII	94	viskos	56,7	58,0	32,0	31,5	10,1	10,5	0,7	-

^a Experimentell bestimmter Wert. ^b Theoretischer, auf den Ansatzmengen basierender Wert.

Abb. 7. ^{13}C -NMR-Spektrum des Hydridopoly(carbosilane) VIII.

(al), 4,3 (ar), 0,4 (hy), (gesamt 6,3); VI 2,1 (al), 3,7 (ar), 1,1 (hy), (6,9); VII 2,7 (al), 2,8 (ar), 1,8 (hy), (7,3); VIII 4,7 (al), 0,7 (ar), 4,5 (hy), (9,9).

Repräsentativ für die Hydridopoly(carbosilane) ist in Abb. 7 das ^{13}C -NMR-Spektrum des Oligomers VIII gezeigt. Die aromatischen Kohlenstoffatome von V–VII treten zwischen 125,7 ppm und 128,8 ppm in Resonanz. In diesem Bereich liegen auch die Signale des in geringen Mengen eingebauten Xylols. Die dazu gehörenden Methylkohlenstoffe weisen eine chemische Verschiebung von 20 ppm auf. Die Signalvielfalt der Methylenbrücken von –19 ppm bis 50 ppm wird durch die unterschiedliche Umgebung hervorgerufen. Der Signalbereich von –19 ppm bis –9 ppm wird von den Strukturen $\text{Si}_x\text{CH}_2\text{Si}_x$ bis SiCH_2Si bestimmt. Mit sinkender Zahl der die Methylengruppen umgebenden Silyleneinheiten findet eine kontinuierliche Tieffeldverschiebung bis hin zu –9 ppm statt. In der Literatur wird für das SiH_2CH_2 -Inkrement eine chemische Verschiebung von –9,21 ppm angegeben [12,13]. Für die

TABELLE 3. Zahlen-, Gewichtsmittel und Polydispersitäten der Hydridopoly(carbosilane)

Polycarbosilan	M_n^a	M_w^b	M_w/M_n^c
V	1050	3860	3,7
VI	1450	8730	6,0
VII	1420	17690	12,5
VIII	690	6510	9,4

^a Zahlen- und, ^b Gewichtsmittel in g mol^{-1} . ^c Polydispersität.

Ethylengruppen gelten analoge Bedingungen. Hier liegt der Resonanzbereich zwischen 2 ppm und 18 ppm. Der breite Signalbereich von 24 ppm bis 50 ppm ist länger-kettigen Alkylstrukturen zuzuordnen.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren (Abb. 4) der Hydridopoly(carbosilane) werden durch die im Molekülgerüst kombinierten Strukturelemente SiPh_2 , SiPhH , SiH_2 und die verbrückenden Alkylengruppierungen bestimmt. Hinzu kommen in geringerem Maße die Endgruppen SiH_3 . Der Übergang von SiPh_2 zu SiPhH und schließlich SiH_2 führt zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Resonanzbereich. Für die SiPhH -Inkmente gelten die folgenden Signalbereiche: C– SiPhH –C: –10 ppm bis –20 ppm (Literaturwerte vergleichbarer Strukturen: –17,3 [8], –12,3 ppm [12,13], Si– SiPhH –C: –30 ppm bis –40 ppm, Si– SiPhH –Si: –55 ppm bis –70 ppm (–63 ppm [14]). Die Signale der SiH_2 -Gruppen liegen bei: C– SiH_2 –C: –20 ppm bis –30 ppm (–21,9 [16], –34,4 [12,13], –38,7 ppm [8]), Si– SiH_2 –C: –55 ppm bis –70 ppm, Si– SiH_2 –Si: –95 ppm bis –115 ppm (–105,53, –107,53 ppm [22]). C– SiH_3 - bzw. SiSiH_3 -Endgruppen treten zwischen –55 ppm bis –65 ppm (–55 [16], –62,3 [12,13], –65,1 ppm [8]) sowie –95 bis –104 ppm (–104 ppm [22]) in Resonanz.

Die Tendenz der SiH -Gruppen unter Kondensation zu verzweigten bzw. vernetzten Produkten überzugehen, ist schon bei Raumtemperatur zu beobachten und hat im Vergleich zum D-PPC [20] erhöhte mittlere Molmassen zur Folge. Die Molmassen liegen aber noch in der Größenordnung oligomerer Verbindungen.

TABELLE 4. Mittlere Molmassen, Polydispersitäten und Elementaranalysen der thermolysierten Hydridopoly(carbosilane)

Edukt	Produkt	Mittlere Molmassen		Polydispersität M_w/M_n	Elementaranalysen (Gew.%)		
		M_n^a	M_w^b		Si	C	H
V	IX	1170	6350	5,4	19,1	67,9	5,5
VI	X	1510	28190	18,7	28,8	59,5	5,4
VII	XI	1780	110000	61,8	27,9	62,8	7,1
VIII	XII	1100	46280	42,1	32,0	57,3	7,6

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

2.3. Thermolyse und Pyrolyse der Hydridopoly(carbosilane)

Eine gezielte thermische Behandlung der Hydridopoly(carbosilane) unter definierten Reaktionsbedingungen läßt weitergehende Verzweigungen und Vernetzungen zu, ohne auf die gewünschte Löslichkeit der Produkte Einfluß zu nehmen. Bei einem Temperaturprogramm mit einer Maximaltemperatur von 400°C konnten lösliche Verbindungen mit deutlich erhöhten mittleren Molmassen isoliert werden.

Die niedrigeren elementaranalytischen Kohlen- und Wasserstoffanteile sowie die höheren Siliciumwerte der Verbindungen **IX** und **X** im Vergleich zu den Edukten **V** und **VI** zeigen an, daß im Verlauf der Thermolyse hauptsächlich aromatische Systeme abgespalten werden. Beim Übergang von **VIII** nach **XII** hingegen werden niedermolekulare Silane abgegeben. Nur in **XI**, dem Thermolyseprodukt mit den höchsten mittleren Molmassen, sind die Analysendaten dem Edukt **VII** ähnlich.

Die keramischen Ausbeuten der hochviskosen Verbindungen, die durch Pyrolyse bei 1130°C bestimmt wurden, liegen bei **IX** 53,5; **X** 78,3; **XI** 91,2 und **XII** 40,3 Gew.% und zeigen damit für das phenylfreie **XII** einen unerwartet niedrigen Wert. Für Grundmaterialien zur SiC-Keramikerstellung bieten sich **X** und **XI** an, deren pyrolysierte Produkte sich nicht nur durch hohe keramische Ausbeute sondern auch durch Formstabilität der resultierenden Körper auszeichnen.

Die Zusammensetzung der Pyrolysate wird durch freies Silicium (Si), freien Kohlenstoff (C) und kohlenstoffangereichertes Siliciumcarbid (SiC_x) gebildet. Dabei ergaben sich die prozentualen Anteile zu: **IX** 8,0 (Si), 13,4 (C), 78,6 (SiC_x); **X** 4,6 (Si), 7,9 (C), 87,5 (SiC_x); **XI** 1,8 (Si), 5,2 (C), 93,0 (SiC_x); **XII** 0,7 (Si), 1,9 (C), 97,4 (SiC_x).

3. Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet und einem Spektrometer Typ 397 von Perkin Elmer aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem WP-80-SY von Bruker (^1H , ^{13}C) und einem WM-300 von Bruker (^{29}Si). Die Proben wurden in CDCl_3 gelöst und gegen den Standard TMS vermessen. Die HPLC-Anlage bestand aus einer Pumpe LC 250 von Perkin Elmer mit Injektor 7125 von Rheodyne, einem UV-/Vis-Detektor LC 95 von Perkin Elmer und einem Brechungsindexdetektor 7512 von ERC mit einer Säule PL-Gel mixed 5 μ von Perkin Elmer (Standard: Polystyrole). Die keramischen Ausbeuten wurden in einem Röhrenofen ROK 3/60 von Heraeus bestimmt. Die Halogenbestimmung

erfolgte potentiometrisch mit einem Potentiograph E 436 von Metrohm.

Die Kohlenstoff- [23], Wasserstoff- [23] und Silicium- Elementaranalysen [20] wurden nach literaturbekannten Methoden durchgeführt. Die Analysen der Pyrolysate erfolgte nach [24].

3.1. Synthesen

3.1.1. Chloropoly(carbosilane)

Jeweils 100 g des D-PPC werden in einem mit Argon gespülten Reaktionsgefäß (Volumen 1200 ml) mit Rückflußkühler (0°C) in 900 ml trockenem Benzol gelöst und mit 2 g AlCl_3 versetzt. In die braune Reaktionslösung wird unter Rühren ein HCl-Strom mit einem Durchsatz von 0,245 Mol h^{-1} HCl geleitet. Nach Erreichen des gewünschten Substitutionsgrades wird das AlCl_3 unter Argon abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und bei 70°C im Hochvakuum 5 Std getrocknet. Die Ausbeuten an Chloropoly(carbosilanen) betragen 88,4 (**I**), 70,9 (**II**), 64,9 (**III**) und 55,9 g (**IV**).

3.1.2. Hydridopoly(carbosilane)

30 g des jeweiligen Chloropoly(carbosilans) werden in 50 ml absolutiertem Diethylether gelöst und bei 0°C unter Schutzgas und Rühren zu einer Suspension von LiAlH_4 in 100 ml abs. Diethylether getropft. Das molare Ansatzverhältnis $\text{LiAlH}_4/\text{SiCl}$ beträgt für **V–VII** 1:2 (1,4; 3,53; 5,72 g LiAlH_4) und für **VIII** 1:4 (9,7 g LiAlH_4). Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Std. gerührt. Im Reaktionsverlauf verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von braun nach gelb. Anschließend werden die entstandenen Salze und überschüssiges LiAlH_4 abfiltriert. Das Filtrat wird auf eine 2 mol Schwefelsäure bei 0°C aufgebracht und der Filtrerrückstand mehrfach mit einem 1:1 Gemisch aus Diethylether und 2 mol Schwefelsäure gewaschen. Die wäßrige Phase der vereinigten Phasengemische wird im Scheidetrichter abgetrennt und die etherische Phase über Molsieb (Typ 400 μm) getrocknet. Die erhaltene klare, gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und das isolierte Produkt im Hochvakuum bei maximal 30°C 10 Std getrocknet. Die Ausbeuten an Hydridopoly(carbosilanen) betragen 23,6 (**V**), 21,5 (**VI**), 19,5 (**VII**) und 11,9 g (**VIII**).

3.2. Thermolyse der Hydridopoly(carbosilane)

10 g des jeweiligen Hydridopoly(carbosilans) werden in einem 500 ml Einhalsreaktionsgefäß mit luftgekühlter Destillationsbrücke in einen Röhrenofen ROK 3/60 von Heraeus eingebracht und unter Vakuum nach dem folgenden Temperaturprogramm aufgeheizt.

Temperatur (°C)–Haltezeit (min): 100–30, 150–30, 200–30, 250–45, 300–45, 350–45, 400–60.

3.3. Keramische Ausbeuten

500 mg eines thermisch behandelten Hydridopoly(carbosilans) werden im Röhrenofen unter Argon mit $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf 300°C erhitzt und bei einer Aufheizrate von $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf 1130°C gebracht. Nach einer Verweilzeit von 1 Std. wird die keramische Ausbeute nach $G_{\text{Py}} * 100\% / G_{\text{PC}} = A\%$ (mit G_{Py} = Gewicht des Pyrolyserückstands, G_{PC} = Einwaage des thermolysierten Hydridopoly(carbosilans), $A\%$ = keramische Ausbeute) bestimmt.

Dank

Die Arbeit wurde vom BMFT – Förderkennzeichen 03 M 2038 AO – gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi und M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 2569.
- 2 Y. Hasegawa, M. Iimura und S. Yajima, *J. Mater. Sci.*, **15** (1980) 720.
- 3 S. Yajima, *Ceram. Bull.*, **62** (1983) 993.
- 4 B. van Aefferden, W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *Chemiker-Ztg.*, **113** (1989) 169.
- 5 C.L. Schilling Jr. und T.C. Williams, *ONR Technical Report, TR-83-1,2, Gov. Rep. Announce. Index (US)*, **84** (18) (1984) 48.
- 6 C.L. Schilling Jr., *ONR Technical Report, TR-83-3, Gov. Rep. Announce. Index (US)*, **84** (18) (1984) 48.
- 7 C.L. Schilling Jr., *U.S. Patent 4,472,591* (18.9.1984).
- 8 C.K. Whitmarsh und L.V. Interrante, *Organometallics*, **10** (1991) 1336.
- 9 W. Habel, P. Judenau und P. Sartori, *J. Prakt. Chem.*, **335** (1993) 61; **335** (1993) 197; *J. Prakt. Chem.*, **335** (1993) 375; *J. Prakt. Chem.*, **335** (1993) 561.
- 10 E. Bacque, J.P. Pillot, M. Birot und J. Dunogues, *Macromolecules*, **21** (1988) 30, 34.
- 11 H.J. Wu und L.V. Interrante, *Chem. Mater.*, **1** (1989) 564.
- 12 H.J. Wu und L.V. Interrante, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **32** (3) (1991) 588.
- 13 H.J. Wu und L.V. Interrante, *Macromolecules*, **25** (1992) 1840.
- 14 Z.F. Zhang, F. Babonneau, R.M. Laine, Y. Mu, J.F. Harrod und J.A. Rahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (3) (1991) 670.
- 15 R. Corriu, B. Boury und L. Carpenter, *EP 0 300 862* (25.1.1989).
- 16 R. Corriu, B. Boury und L. Carpenter, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 818.
- 17 B. Boury, R. Corriu und W.E. Douglas, *Chem. Mater.*, **3** (1991) 487.
- 18 B. Boury, R. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, J.M. Planeix und A. Vioux, *Organometallics*, **10** (1991) 1457.
- 19 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *EP 0 375 994* (4.7.1990).
- 20 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chemiker-Ztg.*, **114** (1990) 367.
- 21 W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.*, **115** (1991) 301.
- 22 P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, *NMR 17, Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, 1981.
- 23 F. Ehrenberger, *Quantitative organische Elementaranalyse*, VCH, Weinheim 1991.
- 24 Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th Edition, Silicon Suppl., Vol. B3, Silicon Carbide Part 2, Springer Verlag, Berlin, 1986.