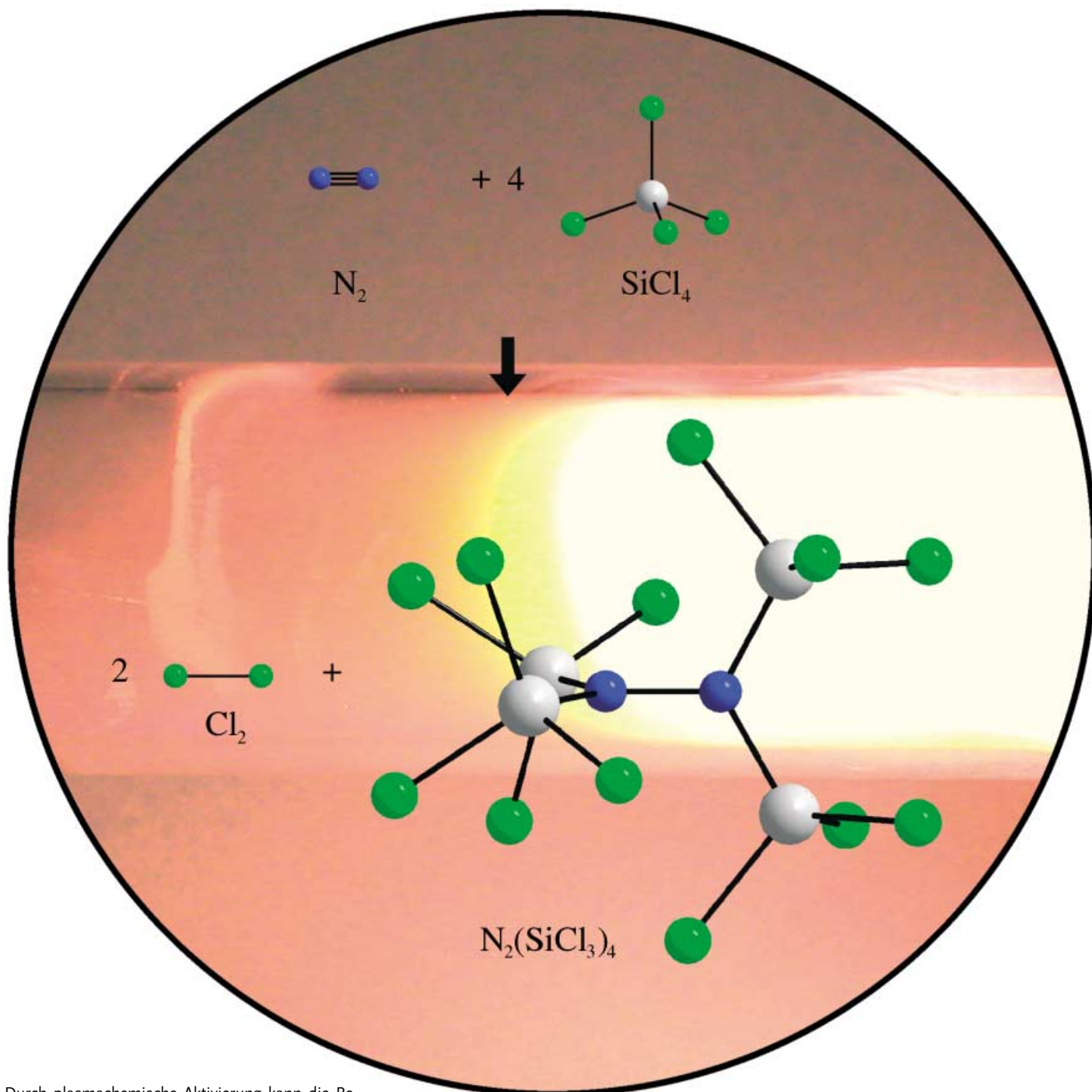


Zuschriften



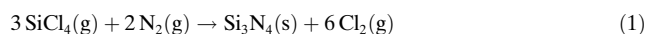
Durch plasmachemische Aktivierung kann die Reaktivität von notorisch inertem Distickstoff beträchtlich gesteigert werden. M. Binnewies et al. beschreiben in ihrer Zuschrift auf den folgenden Seiten eine Anwendung dieser Methode: Bei der Reaktion von SiCl_4 mit N_2 in einem Niederdruckplasma bildet sich das Hydrazinderivat $\text{N}_2(\text{SiCl}_3)_4$. Quantenchemische Rechnungen bestätigen die Struktur der Verbindung.

N₂(SiCl₃)₄ – ein Hydrazinderivat als unerwartetes Produkt der Reaktion von N₂ mit SiCl₄

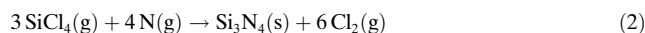
Nils Schiefenhövel, Hans-Jörg Himmel und Michael Binnewies*

Professor Bernt Krebs
zum 65. Geburtstag gewidmet

N₂ kann aus thermodynamischen Gründen nicht mit SiCl₄ zu Silicium-Stickstoff-Verbindungen wie Si₃N₄ reagieren. So beträgt die freie Reaktionsenthalpie für die Reaktion in Gleichung (1) $\Delta G_{298}^0 = 1211.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Das Gleichgewicht liegt also praktisch vollständig auf der Seite der Reaktanten. Entsprechendes ist für Si-N-Cl-Verbindungen, Chlorsilazane, zu erwarten, die zumindest formal als Zwischenprodukte dieser Reaktion betrachtet werden können. Aktiviert man die Ausgangsstoffe jedoch plasmachemisch, so findet eine Reaktion statt. Verschiedene Gruppen konnten unter den Bedingungen einer Glimmentladung N(SiCl₃)₃ (**1**) und Cl₃SiN(SiCl₂)₂NSiCl₃ (**2**) als Produkte von Reaktion (1) nachweisen und charakterisieren.^[1,2] Als entscheidender Grund für das Eintreten der Reaktion unter diesen Bedingungen wird die plasmachemische Bildung von Stickstoffatomen angenommen. Diese weisen eine beträchtliche Lebensdauer auf – je nach Versuchsbedingungen bis zu einigen Minuten.^[3] Die freie Reaktionsenthalpie für die Reaktion in Gleichung (2) beträgt $-610.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, das Gleichgewicht liegt also vollständig auf der Seite der Produkte. Die Bildung von Chlorsilazanen sollte unter diesen Bedingungen auch thermodynamisch möglich sein.



Wir haben ebenfalls SiCl₄ mit N₂ zur Reaktion gebracht, allerdings nicht in einer Glimmentladung, sondern in einem durch Mikrowellen angeregten Plasma.^[4] Auch unter diesen Bedingungen beobachteten wir die Bildung von **1** und **2**. Wir konnten zusätzlich – wenngleich in geringem Anteil – ein weiteres Perchlorsilazan, N₂(SiCl₃)₄ (**3**), durch GC-MS-Methoden nachweisen (Abbildung 1).^[5,6] Die einzige Struktur, die für **3** sinnvoll erscheint, ist die des Hydrazinderivats (Abbildung 2). Da bei der Reaktion nur sehr geringe Mengen von **3** entstehen, sehen wir zurzeit keine Möglichkeit, die

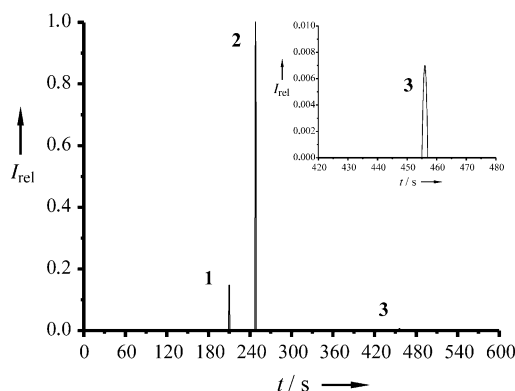


Abbildung 1. Gaschromatogramm des Produkts der Plasmareaktion von N₂ mit SiCl₄. Der vergrößerte Einschub zeigt das Signal für **3**.

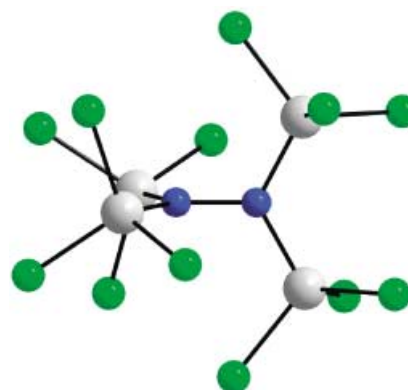


Abbildung 2. Berechnete Molekülstruktur von **3** (N blau; Si grau; Cl grün).

Verbindung zu isolieren und durch eine Kristallstrukturanalyse zu charakterisieren.

Zur Strukturbestimmung haben wir quantenchemische Methoden eingesetzt. Dabei wurde das BP-Funktional in Kombination mit dem SV(P)- und dem TZVPP-Basisatz verwendet.^[7] Zum Vergleich wurden auch Berechnungen für das wasserstoffs substituierte Analogon N₂(SiH₃)₄ (**4**, Abbildung 3) durchgeführt, dessen Strukturdaten aus Elektronenbeugungsmessungen bekannt sind.^[8] Die experimentellen Daten stimmen gut mit den berechneten überein (Tabelle 1). Die Rechnungen bestätigen die Tetrakis(trichlorsilyl)hydrazin-Struktur von **3** (Abbildung 2). Im Unterschied zu Hydrazin sind die beiden Stickstoffatome in den C₂-symmetrischen Verbindungen **3** und **4** jedoch trigonal planar umgeben. Der N-N-Abstand in **3** ist beinahe identisch mit dem in Hydrazin (Tabelle 1).

Bei **3** handelt es sich um das erste vollständig silylierte Hydrazin mit perhalogenierten Silylgruppen. Klassische Synthesen von Silylhydrazinen verlaufen über die intermolekulare Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Hydrazin und Halogensilanen oder über Reaktionen von Lithiumhydraziden mit Halogensilanen.^[9,10,11] So konnte **4** durch Gasphasenreaktion von SiH₃I mit Hydrazin hergestellt werden.^[8,12] Die erste Kristallstrukturanalyse eines vollständig silylierten Hydrazin-

[*] Prof. Dr. M. Binnewies, Dr. N. Schiefenhövel
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover
Callinstr. 9, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-19032
E-mail: binn@mbox.aca.uni-hannover.de
Dr. H.-J. Himmel
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

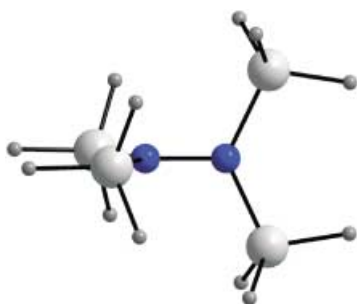


Abbildung 3. Berechnete Molekülstruktur der Vergleichsverbindung **4** (N blau; Si, H grau).

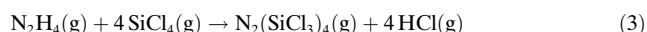
Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **3**, **4** und N₂H₄.

	3 ^[a]	4 ^[a]	4 ^[b]	N ₂ H ₄ ^[a]
N–N	145.0	147.2	145.7 ± 1.6	144.2
N–Si	177.3	176.1	173.1 ± 0.4	–
N–H	–	–	–	102.0/102.4
Si–Cl	204.9/205.4/ 205.7 ^[c]	–	–	–
Si–H	–	149.3/149.6 ^[d]	148.7 ± 1.4	–
Si–N–Si	123.94	129.39	129.7 ± 0.7	–
H–N–H	–	–	–	107.10
Si–N–N	118.03	115.30	115.15 ± 0.7	–
H–N–N	–	–	–	107.29

[a] Berechnungen mit dem BP-Funktional und dem TZVPP-Basisatz. [b] Strukturdaten aus Elektronenbeugungsmessungen.^[8] [c] Die Si–Cl-Bindungslängen in SiCl₄ wurden zu 205.0 pm berechnet. [d] Die Si–H-Bindungslängen in SiH₄ wurden zu 149.3 pm berechnet.

derivats gelang Schmidbaur et al. Sie erhielten N₂(PhH₂Si)₄ (**5**) durch die Reaktion von PhH₂SiCl mit Hydrazin.^[13]

Wir haben quantenchemisch für die Reaktion in Gleichung (3) eine Reaktionsenthalpie $\Delta H_0^0 = 180.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (BP/SV(P)) bzw. $179.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (BP/TZVPP) berechnet. Da für die Reaktion nahezu keine Änderung der Molwärme zu erwarten ist, sollte auch bei 298 K die Reaktionsenthalpie etwa 180 kJ mol^{-1} betragen.



Unter Berücksichtigung von Literaturdaten^[14] ergibt sich hieraus die Standardbildungsenthalpie für **3** zu $\Delta H_{298}^0 = -1994 \text{ kJ mol}^{-1}$. Da **3** eine ähnliche Molmasse hat wie SiI₄, sollten auch die Standardentropien der beiden gasförmigen Verbindungen ähnlich groß sein: $S_{298}^0(\text{N}_2(\text{SiCl}_3)_4) \approx S_{298}^0(\text{SiI}_4) = 417 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Auf welchem Weg entsteht **3**? Aus den thermodynamischen Daten schließen wir, dass die Bildung nicht aus N₂ und SiCl₄ erfolgen kann. Sehr wohl möglich wäre jedoch eine Reaktion zwischen N₂ und SiCl₃-Radikalen, die unter plasmachemischen Bedingungen vorliegen sollten. Auch eine Bildung aus N₂ mit SiCl₂ und SiCl₄ ist thermodynamisch möglich. Solche Reaktionen könnten unter Erhaltung der N–N-Einheit zu **3** führen. Gleichfalls denkbar ist die Bildung von Tetrakis(trichlorsilyl)hydrazin nach Bruch der N–N-Bin-

dung von N₂, wobei uns das Radikal $\cdot\text{N}(\text{SiCl}_3)_2$ als eine Zwischenstufe naheliegend erscheint. Das Auftreten dieses Teilchens stünde im Einklang mit dem chemischen Verhalten von N₂F₄, das bereits bei Raumtemperatur teilweise in NF₂-Radikale zerfällt.

Eingegangen am 6. August 2003 [Z52575]
Online veröffentlicht am 24. November 2003

Stichwörter: Hydrazin · Plasmachemie · Silazane · Stickstoff

- [1] A. Pflugmacher, H. Dahmen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 290, 184.
- [2] U. Wannagat, R. Flindt, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 33.
- [3] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, **1989**.
- [4] Die Apparatur besteht aus Dosierventilen für die Zufuhr der Reaktanten (Feinstdosierventil für N₂ (Linde 4.0), Feinventil der Fa. Young für SiCl₄ (Riedel 99 %, gereinigt durch fraktionierende Kondensation im Vakuum)), einem Reaktionsrohr aus Quarzglas ($\varnothing = 20 \text{ mm}$) und Kühlfallen zum Ausfrieren der Produkte. Die Mikrowellen werden mit einem Mikrowellengenerator (Electromedical Supplies, Mikrottron 100, Mark 3, 2450 MHz) erzeugt und über einen Hohlleiter der Reaktionszone zugeführt. Die Reaktion wird im dynamischen Vakuum bei $p(\text{N}_2) = p(\text{SiCl}_4) = 100 \text{ Pa}$ durchgeführt.
- [5] GC-MS: Gaschromatograph Varian Star 3400 CX, Massenspektrometer Finnigan MAT SSQ7000; Ionisation: EI (70 eV), CI (Reaktant: Methan, 10 mbar). Die entsprechenden Fragmente wurden den Signalgruppen anhand von m/z -Werten und Isotopenmustern zugeordnet. Nur der m/z -Wert des intensivsten Signals einer Gruppe ist angegeben. Die relative Intensität in Klammern bezieht sich auf die gesamte Signalgruppe. – EI-MS: $[M^+]$ 566 (15), $[M^+ - \text{SiCl}_4]$ 396 (100), $[M^+ - \text{SiCl}_5]$ 361 (4), $[M^+ - \text{NSi}_2\text{Cl}_8]$ 212 (20), $[\text{SiCl}_3^+]$ 133 (30). – CI-MS: $[M^+ + \text{H}]$ 567 (87), $[M^+ - \text{Cl} + \text{CH}_4]$ 547 (15), $[M^+ - \text{Cl}]$ 531 (100).
- [6] Nach einer Reaktionsdauer von 20 h wurde etwa 1 mL einer klaren Flüssigkeit erhalten. Durch Kondensation im Vakuum wurden 90 % der flüchtigeren Bestandteile **1** und **2** abgetrennt. Der Rückstand wurde durch GC-MS-Analyse untersucht.
- [7] Die Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programm durchgeführt: R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119; F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 331; F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143.
- [8] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 318.
- [9] U. Klingebiel, S. Schmatz, E. Gellermann, C. Drost, M. Noltemeyer, *Monatsh. Chem.* **2001**, 132, 1105.
- [10] E. Gellermann, U. Klingebiel, T. Pape, F. Dall'Antonia, T. R. Schneider, S. Schmatz *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 2581.
- [11] K. Bode, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 40, 1.
- [12] B. J. Aylett, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 325.
- [13] N. W. Mittel, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 345.
- [14] M. Binnemewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2002**.