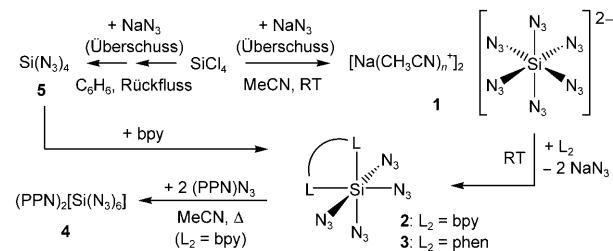


Neutrale Lewis-Basen-Addukte des Siliciumtetraazids**

Peter Portius,* Alexander C. Filippou,* Gregor Schnakenburg, Martin Davis und Klaus-Dieter Wehrstedt

Das Gebiet der binären Azide der Hauptgruppenelemente hat im vergangenen Jahrzehnt eine Neubelebung erfahren^[1] und eine Reihe faszinierender Verbindungen hervorgebracht.^[2] Dennoch sind binäre Azide der vierten Hauptgruppe selten. Die Isolierung und Handhabung dieser endothermen Verbindungen ist wegen ihrer hohen Energiegehalte, besonderer Empfindlichkeit und Thermolabilität anspruchsvoll.^[3] Daher gelang es bisher lediglich, den Initialsprengstoff α -Pb(N₃)₂^[4] sowie die Ionen [C(N₃)₃]⁺^[5] und [E(N₃)₆]²⁻ (E = Si-Pb)^[3,6,7] strukturell zu charakterisieren. Erst vor kurzem wurde das besonders gefährliche Tetraazidomethan, C(N₃)₄, in kleinsten Mengen isoliert und in organische Verbindungen umgewandelt.^[8] Unter den Homologen von C(N₃)₄ wurde über das hochexplosive, bislang nicht in reiner Form erhältliche Tetraazidosilan, Si(N₃)₄, berichtet;^[9] der Nachweis von reinem Ge(N₃)₄ steht bislang aus,^[10] und die binären Tetraazide von Zinn und Blei sind völlig unbekannt. Wegen ihrer möglichen Eignung als Ersatz für das umweltschädliche Bleidiazid^[11] und als Ausgangsstoffe zur Synthese neuartiger Materialien^[12] sind besonders stickstoffreiche Siliciumverbindungen von Interesse. Im Folgenden beschreiben wir die Synthese und vollständige Charakterisierung leicht zugänglicher, thermisch stabiler und hochenergetischer Lewis-Basen-Addukte von Si(N₃)₄ sowie die gefahrlose Synthese und Nutzung von Lösungen des reinen Si(N₃)₄.

Die Zugabe von SiCl₄ zu einer Suspension von 7.3 Äquivalenten NaN₃ in Acetonitril (MeCN) führt zur selektiven Bildung von Dinatriumhexaazidosilicat (**1**; Schema 1),^[13] das sich sowohl durch Derivatisierung (siehe unten) als auch durch IR-Spektroskopie nachweisen lässt. So enthalten die



Schema 1. Synthese und Reaktionen von Si(N₃)₄ und seinen Lewis-Basen-Addukten. **4** kann auch auf anderem Wege hergestellt werden.^[6]

IR-Spektren der Reaktionslösung zwei charakteristische Absorptionsbanden bei 2109 (stark) und 1317 cm⁻¹ (schwach), die sich der antisymmetrischen bzw. der symmetrischen N₃-Schwingung von **1** zuordnen lassen. Die Lagen dieser Banden sind mit denen identisch, die in Lösungen des Salzes (PPN)₂[Si(N₃)₆] (**4**; PPN = N(PPh₃)₂⁺) gefunden wurden.^[6] Die farblosen und hydrolyseempfindlichen Lösungen von **1** in MeCN können als Stammlösung zur Synthese von Si(N₃)₄-Derivaten wochenlang unter Luftausschluss bei -28°C aufbewahrt werden. Versetzt man Lösungen von **1** mit den Lewis-Basen 2,2'-Bipyridin (bpy) oder 1,10-Phenanthroline (phen) im leichten Überschuss, entstehen selektiv unter Auffällung von NaN₃ die Addukte [Si(N₃)₄(bpy)] (**2**) bzw. [Si(N₃)₄(phen)] (**3**; Schema 1). Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus MeCN werden die Addukte **2** und das MeCN-Hemisolvat **3**·0.5MeCN als farblose, analysenreine Nadeln in, bezogen auf SiCl₄, 57–60 % Ausbeute erhalten. Die Synthesen beider Verbindungen können auch im Gramm-Maßstab durchgeführt werden und verlaufen explosionsfrei. Beide Verbindungen sind reibungsunempfindlich und mäßig löslich in CH₂Cl₂, THF und MeCN. In Lösung werden sie an Luft unter Freisetzung von HN₃ und der Lewis-Base (bpy, phen) rasch hydrolysiert. In kristalliner Form können jedoch beide Verbindungen unzersetzt in trockener Luft aufbewahrt und gehandhabt werden. Im Vakuum schmelzen die Siliciumazide bei 212°C (**2**; unzersetzt) bzw. bei 215°C (**3**·0.5MeCN; unter Zersetzung).^[14] Sie zeigen somit in Anbetracht der Gehalte an reaktivem Stickstoff von 44–48 % und der außerordentlichen Labilität der Stammverbindung Si(N₃)₄ eine überraschend hohe thermische Stabilität. Ihr thermisches Verhalten wurde eingehend mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht und mit dem Verhalten der verwandten Verbindungen [Ge(N₃)₄(bpy)] (**2a**) und [Ge(N₃)₄(phen)]·0.5MeCN (**3a**·0.5MeCN) verglichen.^[15] Typische Thermogramme von **2** und **3**·0.5MeCN sind in Abbildung 1 dargestellt. Das Thermogramm von **2** weist für das Schmelzen eine extrapolierte Onset-Temperatur von $T_{\text{ex}}^{\text{on}} = 211^{\circ}\text{C}$ (Temperatur am endothermen Peakmaximum

[*] Dr. P. Portius, Dr. M. Davis

Department of Chemistry, The University of Sheffield
Brook Hill, Sheffield, S3 7HF (Großbritannien)
Fax: (+44) 114-222-9346
E-Mail: p.portius@sheffield.ac.uk

Prof. Dr. A. C. Filippou, Dr. G. Schnakenburg
Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-735-327
E-Mail: filippou@uni-bonn.de

Prof. Dr. K.-D. Wehrstedt
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Division II.2
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 813 (A.C.F.)), dem Engineering and Physical Sciences Research Council (P.P.) und der Humboldt-Universität zu Berlin für die Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001826> zu finden.

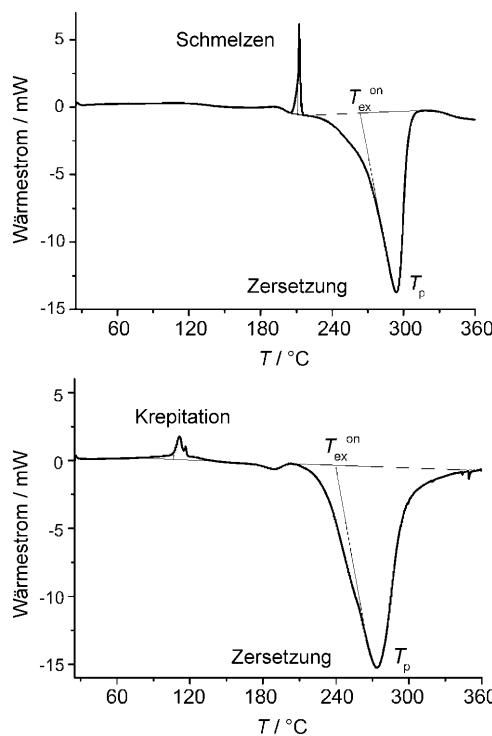


Abbildung 1. DSC-Diagramme (5 Kmin^{-1}) von **2** (oben) und **3-0.5 MeCN** (unten). Die positiven Peaks entsprechen endothermen Vorgängen.

$T_p^{\text{endo}} = 212^\circ\text{C}$, $\Delta H = +110 \text{ J g}^{-1}$) auf. Dem Schmelzvorgang von **2** schließt sich beginnend bei $T_{\text{ex}}^{\text{on}} = 265^\circ\text{C}$ ($T_{\text{p}}^{\text{exo}} = 294^\circ\text{C}$) ein ausgeprägter Zersetzungsprozess an, der eine große Zersetzungswärme ($\Delta H = -2.4 \text{ kJ g}^{-1}$) freisetzt. Die verwandte Germaniumverbindung **2a** zeigt ein ähnliches Verhalten,^[13] wohingegen **3-0.5 MeCN** zuerst das Kristall-MeCN bei 106°C ($T_p^{\text{endo}} = 111^\circ\text{C}$) abgibt und sich danach bei $T_{\text{ex}}^{\text{on}} = 239^\circ\text{C}$ ($T_{\text{p}}^{\text{exo}} = 274^\circ\text{C}$) unter Abgabe einer etwas geringeren Wärmemenge zersetzt ($\Delta H_d = -2.3 \text{ kJ g}^{-1}$).^[15] Die Zersetzungswärme eines Explosivstoffes, ΔH_d [kJ g^{-1}], kann zur Abschätzung seiner Explosionswärme Q_E [kJ g^{-1}] herangezogen werden [Q_E -Werte einiger Explosivstoffe: Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX): 5.4; 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT): 4.3; Pikrinsäure: 4.2; $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$: 1.6]^[16a-c] und hilft dabei, den Energiegehalt der untersuchten Verbindungen einzuordnen. Die Zersetzungswärmen beider Siliciumazide sind demnach größer als jene von NaN_3 (ca. -0.8 kJ g^{-1})^[16d] und $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, aber kleiner als die des klassischen Explosivstoffes RDX (-4.5 kJ g^{-1}).^[16e]

Die Addukte **2** und **3-0.5 MeCN** wurden ferner elementaranalytisch, IR- und NMR-spektroskopisch sowie durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert (Abbildungen 2 und 3).^[13] Demnach liegen die Verbindungen als hexakoordinierte Komplexe mit verzerrt-oktaedrischen Koordinationssphären vor,^[17] deren Verzerrung im Wesentlichen aus dem kleinen Bisswinkel der Chelatliganden bpy (81.20(6)°) und phen (81.81(5)°) resultiert. Die durchschnittlichen Si-N_α-Bindungen der axialen Azidogruppen (**2**: 1.856 Å, **3-0.5 MeCN**: 1.850 Å) sind etwas länger als jene der

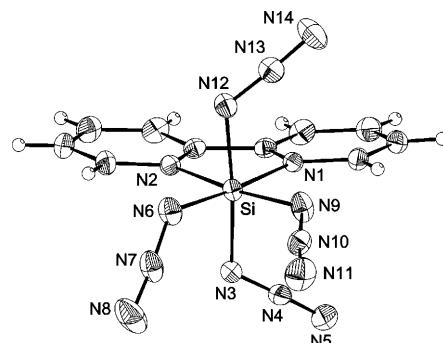


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.969(1), Si–N2 1.943(2), Si–N3 1.864(2), Si–N6 1.818(2), Si–N9 1.833(2), Si–N12 1.848(2), N3–N4 1.211(2), N6–N7 1.220(2), N9–N10 1.207(2), N12–N13 1.207(2), N4–N5 1.136(2), N7–N8 1.134(2), N10–N11 1.136(2), N13–N14 1.142(2); Si–N3–N4 120.6(1), Si–N6–N7 123.9(1), Si–N9–N10 123.2(1), Si–N12–N13 123.3(1), N1–Si–N2 81.20(6), N6–Si–N9 97.00(7).

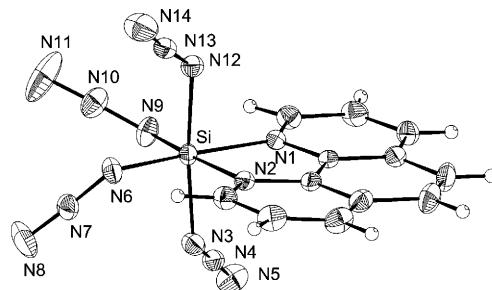


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.962(1), Si–N2 1.976(1), Si–N3 1.860(1), Si–N6 1.828(1), Si–N9 1.839(1), Si–N12 1.840(1), N3–N4 1.214(2), N6–N7 1.215(2), N9–N10 1.207(2), N12–N13 1.217(2), N4–N5 1.140(2), N7–N8 1.139(2), N10–N11 1.135(2), N13–N14 1.134(2); Si–N3–N4 121.15(9), Si–N6–N7 121.7(1), Si–N9–N10 120.3(1), Si–N12–N13 121.17(9), N1–Si–N2 81.81(5), N6–Si–N9 97.76(6).

äquatorialen Azidogruppen (**2**: 1.825 Å, **3-0.5 MeCN**: 1.834 Å; Tabelle 1).^[18] Der gleiche Trend wurde auf der Basis von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen auf dem BP/TZVPP-Niveau unter den berechneten Si–N_α-Bindungslängen in **2** und **3** gefunden und lässt sich mithilfe des Modells der delokalisierten Orbitale zur Beschreibung der Bindungen in hexakoordinierten Komplexen von Hauptgruppenelementen^[19] und der Bentschen Regel^[20] deuten. Die durchschnittlichen Si–N_α-Bindungen sind in den Addukten **2** (1.841 Å) und **3-0.5 MeCN** (1.842 Å) deutlich länger als in **Si(N₃)₄** (**5**: (Si–N_α)_{ber.} = 1.735 Å) und in anderen tetrakoordinierten Azidosilanen (1.760(3)–1.814(2) Å),^[21] jedoch kürzer als im $[\text{Si}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ion (**4**: 1.871 Å).^[6] Weiterhin ist die absolute Differenz $\Delta(\text{NN})$ zwischen den durchschnittlichen Längen der N_α–N_β- und N_β–N_γ-Bindungen in **2** (7.5 pm) und **3-0.5 MeCN** (7.7 pm) kleiner als in **5** ($\Delta(\text{NN})_{\text{ber.}} = 9.0$ pm) und HN_3 (10.9 pm),^[22] aber größer als im $[\text{Si}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ion (5.7 pm). Sämtliche Bindungsparameter lassen auf eine in der Reihenfolge $\text{Si}(\text{N}_3)_4 < [\text{Si}(\text{N}_3)_4(\text{L}_2)] < [\text{Si}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ($\text{L}_2 = \text{bpy, phen}$) steigende Polarität der Si–N_α-Bindung schließen. Dieser

Tabelle 1: Experimentell bestimmte und berechnete Bindungslängen [Å], Wellenzahlen der N₃-Schwingungen [cm⁻¹] und ¹⁴N-NMR-chemische Verschiebungen [ppm] von **2–5** und SiCl_(4–n)(N₃)_n (n=1–3).^[a]

	Si-N _{bpy/phen}	(Si-N _α) _{ax} ^[b]	(Si-N _α) _{äq} ^[b]	(N _α -N _β) _{ax}	(N _α -N _β) _{äq}	(N _β -N _γ) _{ax}	(N _β -N _γ) _{äq}	$\Delta(\text{NN})_{\text{ax}}^{[c]}$	$\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)^{[d]}$	$\delta(^{14}\text{N})^{[e]}$		
								$\Delta(\text{NN})_{\text{äq}}$	$\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)$	$\delta(^{14}\text{N})$		
		(N _α) _{ax}	(N _α) _{äq}	(N _β) _{ax}	(N _β) _{äq}	(N _γ) _{ax}	(N _γ) _{äq}	(N _α) _{ax}	(N _β) _{ax}	(N _γ) _{ax}		
2 (exp.)	1.969(1)	1.864(2)	1.818(2)	1.211(2)	1.220(2)	1.136(2)	1.134(2)	7.0	2151, 2126,	-302	-141	-205
	1.943(2)	1.848(2)	1.833(2)	1.207(2)	1.207(2)	1.142(2)	1.136(2)	7.9	2116			
2 (ber.) ^[f]	2.050	1.860	1.826	1.219	1.223	1.150	1.146	6.9	2202, 2187,	-287.4	-136.5	-190.8
								7.7	2169, 2166	-298.2	-139.6	-191.8
3 (exp.)	1.962(1)	1.860(1)	1.828(1)	1.214(2)	1.215(2)	1.140(2)	1.139(2)	7.9	2150, 2126,	-300	-141	-204
1.976(1)	1.840(1)	1.839(1)	1.217(2)	1.207(2)	1.134(2)	1.135(2)	7.4	2118				
3 (ber.) ^[f]	2.079	1.855	1.824	1.224	1.228	1.155	1.151	6.9	2202, 2187,	-288.6	-136.6	-190.8
								7.7	2169, 2167	-298.6	-139.2	-192.3
	Si-N _α	N _α -N _β	N _β -N _γ	Δ(NN)	$\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)$	N _α	N _β	N _γ				
4 (exp.) ^[g]	–	1.866(1)	1.198(2)	1.144(2)	5.4	2109	-297	–	–	–	–	–215
		1.881(1)	1.201(2)	1.144(2)	5.7							
		1.867(1)	1.207(2)	1.146(2)	6.1							
4 (ber.) ^[h]	–	1.902	1.205	1.161	4.4	2190, 2186	-284.8	-133.3	-	-	-	-216.7
5 (exp.)	–	–	–	–	–	2170	-320	-150	-	-	-	-189
5 (ber.) ^[i,j]	–	1.735	1.230	1.140	9.0	2223, 2217	-308.0	-145.8	-	-	-	-182.0
SiCl(N ₃) ₃ ^[i,j]	–	1.731	1.229	1.140	–	2237, 2224	-302.1	-145.9	-	-	-	-180.1
SiCl ₂ (N ₃) ₂ ^[i,j]	–	1.732	1.230	1.140	–	2233, 2223	-296.4	-146.2	-	-	-	-177.7
SiCl ₃ (N ₃) ^[i,j]	–	1.735	1.230	1.140	–	2226	-288.2	-146.0	-	-	-	-176.3

[a] Sämtliche Rechnungen erfolgten, wenn nicht anders vermerkt, auf dem BP/TZVPP-Niveau; die NMR-chemischen Verschiebungen wurden mit der GIAO/MBPT(2)-Methode berechnet. [b] (Si-N_α)_{ax} und (Si-N_α)_{äq}: Si-N-Bindungslängen in den Azidogruppen auf axialen bzw. äquatorialen Positionen.^[18] [c] $\Delta(\text{NN})_{\text{ax}}$ und $\Delta(\text{NN})_{\text{äq}}$: absolute Differenzen der N_α-N_β- und N_β-N_γ-Bindungslängen axialer bzw. äquatorialer Azidogruppen in **2** bzw. **3**. [d] Experimentelle und berechnete, unskalierte Wellenzahlen der antisymmetrischen N₃-Streckschwingungen [cm⁻¹]. [e] Experimentelle und berechnete ¹⁴N-NMR-chemische Verschiebungen bezogen auf CH₃NO₂. [f] C₂-symmetrische Minimumstrukturen von **2** und **3**. [g] Siehe Lit. [6]. [h] S₆-symmetrische Minimumstruktur von Si(N₃)₆²⁻ (RI-BP86/TZVPP). [i] Berechnete Bindungslängen und Wellenzahlen der antisymmetrischen N₃-Schwingungen von **5** (S₄-Symmetrie), SiCl(N₃)₃ (C₃-Symmetrie), SiCl₂(N₃)₂ (C₁-Symmetrie, durchschnittliche Bindungslängen) und SiCl₃(N₃) (C₅-Symmetrie). [j] Berechnete durchschnittliche ¹⁴N_α, ¹⁴N_β- und ¹⁴N_γ-chemische Verschiebungen der C₁-symmetrischen Strukturen.

Trend wird von den IR- und ¹⁴N-NMR-Daten gestützt. So weisen die IR-Spektren der Komplexe **2** und **3**-0.5 MeCN in MeCN-Lösung jeweils drei intensive Absorptionsbanden bei 2151, 2126 und 2116 (**2**) bzw. 2150, 2126 und 2118 cm⁻¹ (**3**-0.5 MeCN) auf. Diese können mithilfe von den aus DFT-Rechnungen mit einer C₂-symmetrischen Minimumstruktur erhaltenen harmonischen Schwingungsfrequenzen jeweils den antisymmetrischen N₃-Streckschwingungen der Rassen A und B zugeordnet werden.^[13] Die Wellenzahlen der $\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)$ -Schwingungen von **2** und **3**-0.5 MeCN liegen zwischen denen von Si(N₃)₄ (**5**: 2170 cm⁻¹ in Benzol)^[13] und dem [Si(N₃)₆]²⁻-Ion (**4**: 2109 cm⁻¹ in MeCN),^[6] was den zuvor gefundenen Trend der Si-N_α-Bindungspolarität widerspiegelt. Die ¹⁴N{¹H}-NMR-Spektren von **2** und **3**-0.5 MeCN in Lösung enthalten jeweils lediglich einen Satz von drei breiten Singulets für die N_α-, N_β- und N_γ-Atome der Azidogruppen bei den chemischen Verschiebungen $\delta = -302$, -141 und -205 ppm für **2** bzw. -300, -141 und -204 für **3**-0.5 MeCN.^[13] Ein Vergleich zwischen **2**, **3**-0.5 MeCN, **4** und **5** zeigt eine Tieffeldverschiebung der N_α-Signale in der Reihe **5** (-320 ppm)–**2**/**3**-0.5 MeCN (-302/-300 ppm)–**4** (-297 ppm), für die N_γ-Signale aber eine Hochfeldverschiebung: **5** (-189 ppm)–**2**/**3**-0.5 MeCN (-205/-204 ppm)–**4** (-215 ppm). Die gleichen Trends ergeben sich aus GIAO/MBPT(2)-Rechnungen der ¹⁴N-chemischen Verschiebungen,^[13] welche die Zunahme der Polarität der Si-N_α-Bindungen in der Reihe

henfolge der Azide Si(N₃)₄ < [Si(N₃)₄(L₂)] < [Si(N₃)₆]²⁻ bestätigen.

In Lösung wurden keine IR- oder ¹H-NMR-spektroskopischen Hinweise auf eine Dissoziation der hexakoordinierten Komplexe zu Si(N₃)₄ und bpy oder phen gefunden. Die Massenspektren (Elektronenstoßionisation) weisen hingegen ausschließlich jene Signale auf, die den Ionen [bpy]⁺, [phen]⁺ und [Si(N₃)₄]⁺ und deren Fragmenten zuzuordnen sind. Dieser Befund lässt den Schluss zu, dass **2** und **3** in der Gasphase dissoziieren und als Si(N₃)₄ (**5**) und Base (bpy oder phen) vorliegen. Ein weiterer Hinweis auf die thermodynamische Instabilität von **2** in der Gasphase wurde aus DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/TZVPP-Niveau erhalten, die eine exergonische Dissoziation von **2** zu **5** und bpy voraussagen, die bei 298 K mit einer Änderung der Gibbs-Energie von $\Delta G_{\text{Diss}}^{0}(298) = -32.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ einhergeht. Ein Vergleich mit den Gibbs-Energien der Dissoziation (298 K) bekannter [SiX₄(bpy)]-Komplexe (X = F, Cl, Br) ordnet die Stabilität von **2** zwischen der des Fluoro- und des Chlorokomplexes ein ($\Delta G_{\text{Diss}}^{0} = -9.3$ bzw. $-72.8 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[13]

Obwohl die N-heterocyclischen Basen bpy und phen in MeCN bereitwillig mit **1** reagieren, wurde weder mit Pyridin noch mit N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin eine Reaktion beobachtet. Weiterhin wurde festgestellt, dass sich das Addukt **2** mit zwei Äquivalenten (PPN)N₃ in THF bei 22°C oder in MeCN unter gelindem Erwärmen zum Hexaazido-

silicat **4** umsetzt (Schema 1). Dies verdeutlicht den Einfluss, den die Lewis-Base wie auch das Kation auf das Reaktionsgleichgewicht $[\text{Si}(\text{N}_3)_6]^{2-} + 2\text{L} \rightleftharpoons [\text{Si}(\text{N}_3)_4\text{L}_2] + 2\text{N}_3^-$ haben und der die Einsatzbreite von **1** zur Synthese anderer Addukte von $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ begrenzt. Daher wurde die Synthese von $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ in Angriff genommen und zu diesem Zweck die Umsetzung von SiCl_4 mit einem Überschuss an NaN_3 in siedendem Benzol erneut untersucht.^[9a,23] Der Reaktionsfortschritt wurde dabei mit der ^{14}N -NMR-Spektroskopie verfolgt. Über 120 h hinweg zeigt sich in Abwesenheit katalytischer Mengen eines Azidogruppen-Überträgers ein langsamer Umsatz, wonach drei Spezies im Verhältnis von ca. 1.8:2.9:1 im Reaktionsgemisch vorlagen.^[13] Diese Spezies konnten durch Berechnung der ^{14}N -chemischen Verschiebungen an den $\text{SiCl}_{(4-n)}(\text{N}_3)_n$ -Silanen nach der GIAO/MBPT(2)-Methode (Tabelle 1) als die Azidosilane $\text{SiCl}_2(\text{N}_3)_2$, $\text{SiCl}(\text{N}_3)_3$ und $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ (**5**) identifiziert werden. Weiteres Erhitzen des Reaktionsgemisches am Rückfluss belässt das Produktverhältnis unverändert. Wird das Reaktionsgemisch jedoch filtriert und die Filterlösung mit frischem NaN_3 erneut 120 h lang am Rückfluss erhitzt, schreitet die Reaktion bis zum vollständigen Cl/N_3 -Austausch voran (Schema 1). Die selektive Bildung von $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ konnte indirekt durch die Derivatisierung mit bpy nachgewiesen werden. Dabei bildet sich ausschließlich und in hoher Reinheit das Addukt **2**, das hier in 91 % Ausbeute isoliert wurde. Das Vorliegen reiner Lösungen von $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ wurde außerdem durch eine Kombination von NMR- und IR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen nachgewiesen. Hierbei wurden die chemischen Verschiebungen bei $\delta(\text{Si}) = -74.0$ ppm, $\delta(\text{N}) = -320$ (N_a), -150 (N_β), -189 ppm (N_γ) und die Maxima der N_3 -Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 2170 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)$, stark) und 1328 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}(\text{N}_3)$, mittelstark) gefunden.^[13] Die DFT-Rechnungen auf dem BP/TZVPP-Niveau lassen auf eine S_4 -symmetrische Minimumstruktur von $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ schließen.^[13] Die anhand dieses Modells berechneten ^{14}N -chemischen Verschiebungen und Wellenzahlen der harmonischen N_3 -Schwingungen stimmen im Rahmen der Genauigkeit der Methoden mit den spektroskopischen Daten überein (Tabelle 1).

Die vorgestellten stickstoffreichen Lewis-Basen-Addukte von $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ zeichnen sich durch einen hohen Energiegehalt bei gleichzeitig guter Lager- und Handhabbarkeit aus. Diese Eigenschaften, zusammen mit dem reichlichen Vorkommen des kostengünstigen und umweltverträglichen Siliciums, machen derartige Addukte zu vielversprechenden energetischen Materialien und Ersatzstoffen für Bleidiazid. In dieser Hinsicht und in Anbetracht des Synthesepotenzials der Azidogruppe^[24] ist die bequeme Herstellung von Lösungen reinen Siliciumtetraazids ein entscheidender Fortschritt, der den Weg zu vielen neuen stickstoffreichen Verbindungen ebnet.

Eingegangen am 17. März 2010,
veränderte Fassung am 6. Juli 2010
Online veröffentlicht am 15. September 2010

Stichwörter: Azide · Hyperkoordination · N-Liganden · Silicium · Stickstoffreiche Verbindungen

- [1] Übersichtsartikel und Highlights über die Azide der Hauptgruppenelemente: a) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511; b) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 443; c) A. Kornath, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3135; d) J. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *235*, 105; e) C. Knapp, J. Passmore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4834.
- [2] Aktuelle Studien über binäre Azide der Hauptgruppenelemente und ihre Lewis-Basen-Addukte: Elemente der Gruppe 13: a) Lit. [1d]; b) K. R. Hobbs, R. D. Coombe, *Thin Solid Films* **2002**, *402*, 162; c) F. Liu, L. Meng, Z. Sun, S. Zheng, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10591. Elemente der Gruppe 14: d) Lit. [3,6,8]. Elemente der Gruppe 15: e) Lit. [1c,1e]; f) P. Portius, P. W. Fowler, H. Adams, T. Z. Todorova, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 12004. Elemente der Gruppe 16: g) Lit. [1c,1e]; h) T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, R. Haiges, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8686.
- [3] A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4333, zit. Lit.
- [4] a) L. V. Azaroff, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristchem.* **1956**, *107*, 362; b) C. S. Choi, E. Prince, W. L. Garrett, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3536.
- [5] a) U. Müller, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 1671; b) M. A. Petrie, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8802.
- [6] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396.
- [7] a) D. Fenske, H.-D. Dörner, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1301; b) K. Polborn, E. Leidl, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1206.
- [8] K. Banert, Y.-H. Joo, T. Rüffer, B. Walfort, H. Lang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1168.
- [9] a) E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch. B* **1954**, *9*, 500; b) *Nachr. Chem. Techn.* **1970**, *18*, 26; c) R. Herges, F. Starck, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12752; d) G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Glatthaar, *Organometallics* **2000**, *19*, 4775.
- [10] a) J. E. Drake, R. T. Hemmings, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 302; b) F. A. Miller, *Appl. Spectrosc.* **1975**, *29*, 461; c) J. O. Jensen, *Spectrochim. Acta Part A* **2003**, *59*, 2805.
- [11] Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete „grüner“ Initialsprengstoffe: a) M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, T. J. Meyer, M. Wetzler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 5409; b) M. H. V. Huynh, M. D. Coburn, T. J. Meyer, M. Wetzler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10322; c) G. Steinhauser, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3330.
- [12] H. Zhu, F. Han, J. Bi, Y. Bai, Y. Qi, L. Pang, C. Wang, S. Li, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 535.
- [13] Die Einzelheiten der Synthese und die vollständigen analytischen und spektroskopischen Daten für **1**, **2**, **3**·0.5MeCN und **5** stehen in den Hintergrundinformationen zur Verfügung. Diese enthalten zudem ausgewählte FTIR- und NMR-Spektren der Verbindungen, die kristallographischen Daten von **2** und **3**·0.5MeCN, die DSC-Diagramme von **2**, **3**·0.5MeCN und den analogen Germaniumverbindungen $[\text{Ge}(\text{N}_3)_4(\text{bpy})]$ (**2a**) und $[\text{Ge}(\text{N}_3)_4(\text{phen})]$ ·0.5MeCN (**3a**·0.5MeCN) und deren Auswertung sowie die Ergebnisse umfangreicher DFT- und GIAO-MBPT(2)-Rechnungen an den Molekülen **2**, **3** und $\text{SiCl}_{(4-n)}(\text{N}_3)_n$ ($n = 0-4$).
- [14] Schnelles Erhitzen in unter Vakuum stehenden, abgeschmolzenen Glaskapillaren führt zur Detonation von **2** bei etwa 293 °C

- oder zur Explosion von **3** bei etwas niedrigeren Temperaturen (261–282 °C).
- [15] Bei DSC-Untersuchungen (5 K min⁻¹) an **3**·0.5 MeCN wird, anders als bei der verwandten Verbindung **3a**·0.5 MeCN, kein Schmelzpunkt festgestellt. Bei Erwärmung von **3**·0.5 MeCN in unter Vakuum abgeschmolzenen Kapillaren zeigt sich eine mit dem Schmelzen einhergehende Zersetzung, die bei 215 °C beginnt.
- [16] a) K. H. Ide, E. Heuseler, K.-H. Swart, *Explosivstoffe* **1961**, 9, 195; b) V. I. Pepekin, S. A. Gubin, *Combust. Explos. Shock Waves (Engl. Transl.)* **2007**, 43, 212; c) R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg, *Explosives*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; d) T. Grewer, *Thermal Hazards of Chemical Reactions*, Industrial Safety series 4, Elsevier, Dordrecht, **1994**; e) gemessen an der BAM.
- [17] Übersicht über höher koordinierte Siliciumverbindungen: O. Seiler, C. Burschka, S. Metz, M. Penka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7379, zit. Lit.
- [18] „Axial“ bezeichnet die Azidoliganden N3-N4-N5 und N12-N13-N14 in **2** und **3**·0.5 MeCN, die in *trans*-Position zueinander stehen, „äquatorial“ die restlichen Azidogruppen N6-N7-N8 und N9-N10-N11.
- [19] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, de Gruyter, Berlin, **1998**.
- [20] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
- [21] a) S. S. Zigler, K. J. Haller, R. West, M. S. Gordon, *Organometallics* **1989**, 8, 1656; b) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10813.
- [22] B. P. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 82, 220.
- [23] Vorherige Versuche,^[9a] reines Si(N₃)₄ durch Reaktion von SiCl₄ mit NaN₃ im Überschuss in der Gegenwart eines katalytischen Azidüberträgers zu erhalten, verliefen erfolglos. Die fraktionierende Sublimation der bei der Reaktion gebildeten SiCl_(4-n)(N₃)_n-Verbindungen führte nicht zu chlorfreien Produkten und wurde durch die Explosivität von Si(N₃)₄ behindert.
- [24] E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 297.