

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

# **Vom Silazan zum Nanokomposit**

Stefan Rannabauer  
aus  
Neuendettelsau

2004

## Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. W. Schnick betreut.

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 25. März 2004

*Stepan Rammalauer*

Dissertation eingereicht am 26. März 2004

1. Gutachter Prof. Dr. W. Schnick
2. Gutachter Prof. Dr. M. Westerhausen

Mündliche Prüfung am 22. April 2004

*meinen Eltern*





Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick für das äußerst interessante Themenfeld und die große Freiheit beim Setzen der Schwerpunkte, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, seine Diskussionsbereitschaft und Geduld, sowie der Chance ihm an die Universität München zu folgen.

Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Allen Dozenten, Kolleginnen, Kollegen und Mitarbeitern der anorganisch-chemischen Laboratorien der Universität Bayreuth und des Departments Chemie der Universität München ist für das freundschaftliche, hilfsbereite Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit herzlich zu danken. Vielen Dank besonders an alle die mich im Laufe der Arbeit unterstützt haben und ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Der besondere Dank gilt in Bayreuth Herrn Dr. W. Milius, der mich in die Theorie und Praxis der Röntgenbeugung eingeführt hat und Frau Dr. R. Buheitel und Herrn Dr. M. Hoffmann die mir bei den ersten Synthesen der Silazane und Metallasilazane geholfen haben.

Für die Einführung in Theorie und Praxis der NMR-Spektroskopie gilt mein besonderer Dank den Herren Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dr. B. Schwarze, Dr. K. Schweimer (Bayreuth) und Herren Prof. Dr. K. Karaghiosoff und Dr. J. Senker (München) und für zahllose Servicemessungen Herrn P. Mayer.

Einen speziellen Dank haben sich die ehemaligen Forschungspraktikanten Frau A. Graf für Versuche zur Silazan-Metall-Umsetzungen, Herr A. Stanzel für hervorragende Arbeit auf dem Gebiet der Silazane und Herr A. Sattler für die exzellente Durchführung zahlreicher Pyrolyseexperimente und der dazugehörigen Analytik verdient.

Für die große Geduld beim Korrekturlesen und zahlreiche konstruktive Vorschläge zur Gestaltung dieser Arbeit ist insbesondere Frau. A. Lieb, Herrn U. Baisch und Herrn Dr. H. A. Höpfe zu danken. Frau A. Lieb hat darüber hinaus durch ihre kulinarische und moralische Unterstützung wesentlich zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen.



*Experience is what you get when you don't get what you want.*

Dan Stanford



---

<b>Motivation und Zielsetzung</b>	1
<b>Allgemeiner Teil</b>	
1 Präparative Methoden	4
1.1 Schutzgas und Vakuumtechnik	4
1.2 Arbeitsmethoden	5
1.3 Trocknungsmethoden	6
2 Untersuchungsmethoden	7
2.1 Beugungsuntersuchungen	7
2.1.1 Theorie	7
2.1.2 Verwendete Geräte	9
2.1.3 Verwendete Programme	9
2.2 Schwingungsspektroskopie	11
2.2.1 Theorie	11
2.2.2 Verwendete Geräte	11
2.3 Kernresonanz (NMR)-Spektroskopie	13
2.3.1 Theorie	13
2.3.2 Verwendete Geräte und Programme	15
2.4 Massenspektrometrie	16
2.5 Rasterelektronenmikroskopie	16
2.6 Thermische Analytik	17
2.6.1 Thermogravimetrie (TG)	17
2.6.2 Differential-Thermoanalyse und Dynamische-Differential-Kalorimetrie	17
2.6.3 Verwendete Geräte	18
2.7 Chemische Analytik	18
<b>Spezieller Teil</b>	
3 Silazane	19
3.1 Einleitung und kommerzielle Edukte	19
3.2 Tetrachloro-cyclodisilazan	21
3.2.1 Versuche zur Darstellung	22
3.2.2 Charakterisierung	23
3.2.3 Beschreibung der Struktur im Kristall	33
3.2.4 Vergleich mit anderen 1,3-Bis(silyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidinen	36
3.2.5 Vergleich der Packungen im Kristall	41

3.3 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan (DCTS)	44
3.3.1 Charakterisierung von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan	45
3.3.2 Hydrierungs- und Lithiierungsversuche	56
3.4 Polykondensation – Bildung von Poly-Siliciumdiimid	60
3.4.1 Bestimmung des Umsetzungsgrades	62
3.4.2 Präparation der Proben und Elementaranalytik	64
3.4.3 IR-spektroskopische Untersuchungen	67
3.4.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen	69
3.4.5 Röntgendiffraktometrische Untersuchung	74
3.5 Von Poly-Siliciumdiimid zu Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	78
3.5.1 Thermogravimetrische Untersuchungen	79
3.5.2 Hochtemperatur Pyrolyse der DCTS-Kondensate	83
3.5.3 NMR-Untersuchungen am Pyrolysat von Poly-Siliciumdiimid	84
3.5.4 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Pyrolysate	87
3.5.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Pyrolysate	92
3.5.6 IR-Spektroskopie der Pyrolysate	93
3.5.7 Fazit	94
3.6 Substitution der Chloratome in DCTS mit Dialkylamino-Gruppen	96
3.6.1 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-dialkylaminochlorsilane	98
3.6.2 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordimethylaminosilan	99
3.6.3 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiethylaminosilan	103
3.6.4 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiisopropylaminosilan	109
3.6.5 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(dialkylamino)silane	111
3.6.6 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(diethylamino)silan	112
3.6.7 Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Eigenschaften	114
3.6.8 Darstellung mit Hilfe der Dialkyl-trimethylsilylamine	116
3.7 Umsetzung von DCTS mit HMDS	117
3.7.1 Tris(trimethylsilylamino)chlorosilan	118
3.7.2 Tetrakis(trimethylsilylamino)silan	120
3.8 Festkörperstruktur von Diethylammoniumchlorid	122
4 Metall-Silazan-Umsetzungen	128
4.1 Einleitung	128
4.2 Umsetzung von Triel-halogeniden	133
4.2.1 Literaturübersicht	133
4.2.2 Charakterisierung von (Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NH·GaCl <sub>3</sub> (10b)	134
4.2.3 Vergleich der HMDS-Addukte von AlCl <sub>3</sub> und GaCl <sub>3</sub>	138
4.3 Komplexe der 4. Gruppe	140

---

4.3.1	Umsetzung in Nitrilen	140
4.3.2	Umsetzung in Ether	143
4.3.3	Das Oxonium-Salz $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$	144
4.3.4	Das Hexachlorotitanat $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$	154
4.3.5	Das Bis-diethylaminotitanat(III) $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+[(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]^-$	162
4.4	Silazan-Titan-Verbindungen	170
4.4.1	Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NHSiMe}_3)_2$ mit $\text{TiCl}_4$	171
4.4.2	Bildung von $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$	178
4.4.3	Amino- und Ammonolyse von $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$	181
4.4.4	Aminolyse von $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ mit $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$	182
4.4.5	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{Si}(\text{NRR}')\text{Cl}$ mit $\text{TiCl}_4$	188
5	Pyrolysen	197
5.1	Einleitung	197
5.2	Untersuchungen zum Reaktionsverlauf	199
5.2.1	In situ Hochtemperatur-XRD-Untersuchung	199
5.2.2	In situ MS-Untersuchungen der Pyrolyse	202
5.2.3	DSC-, DTA- und TG-Untersuchungen der Pyrolyse	204
5.3	Vergleich der Precursor	209
5.3.1	Versuchsaufbau und -bedingungen	209
5.3.2	Vergleich der Element-Zusammensetzung und Verteilung	211
5.3.3	Morphologie und Kristallinität	212
5.4	Vergleich der Pyrolysebedingungen	217
5.4.1	Pyrolyse von TSN unter $\text{NH}_3$	217
5.4.2	Pyrolyse von TSN unter Argon	218
6	Diskussion und Ausblick	220
6.1	Silazane	221
6.1.1	Tetrachloro-cyclodisilazan	221
6.1.2	Dichlortrisilazan	223
6.1.3	Folgeprodukte von Dichlortrisilazan	224
6.2	Metall-Silazan-Umsetzungen	225
6.2.1	Wahl des Lösungsmittels und weniger erwünschte Produkte	225
6.2.2	Erforderliche Stöchiometrie	226
6.2.3	Reaktionsmechanismus	226
6.2.4	Folgeumsetzungen	228
6.2.5	Vergleich der Synthesestrategie	229
6.3	Pyrolyse	229

---

7 Zusammenfassung	231
7.1 Silazane	231
7.2 Metall-Silazan-Umsetzungen	232
7.3 Pyrolysen	233
8 Summary	234
8.1 Silazanes	234
8.2 Reactions of metal containing silazanes	235
8.3 Pyrolysis	236
9 Anhang	237
9.1 Nummerierung der Verbindungen	237
9.2 Syntheseanleitungen	240
9.3 Bezugsquellen für Chemikalien	243
9.4 Abkürzungen und Definitionen	244
9.5 Publikationen	245
<b>Literaturverzeichnis</b>	246
Lebenslauf	256



## M o t i v a t i o n   u n d   Z i e l s e t z u n g

Im Bereich der Materialien spielen Keramiken (anorganische Nichtmetallverbindungen) eine wichtige Rolle. Bereits vor 8000 Jahren, in der Jungsteinzeit wurden Keramiken auf Silicat-Basis verwendet [1]. Keramiken werden bei hohen Temperaturen ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hergestellt und sind in der Regel polykristallin. Ihre Eigenschaften werden durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst und eine Optimierung der Keramik ist in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet möglich. Äußerst wichtige Parameter sind neben dem chemischen Aufbau (Struktur), die Morphologie und die Dimension der Kristallite.

Obwohl daher das Interesse an ternären und multinären Si-N-Verbindungen groß ist, sind im Vergleich zu den Element-Si-O-Verbindungen nur wenige bekannt. Der Grund liegt zum einen in der schwierigen Synthese der Stickstoffverbindungen, bei der die Bildung von Oxiden eine wesentliche Konkurrenzreaktion darstellt. Dies ist auf die im Vergleich zur Element-Stickstoff-Bindung höhere Bindungsenergie der Element-Sauerstoff-Bindung zurückzuführen. Ein anderes Problem bei der Darstellung ternärer Nitride ist die an sich erwünschte, große chemische und thermische Beständigkeit sowie die niedrigen Diffusionskoeffizienten der binären Nitride. Die Synthese multinärer Nitride aus ihren binären Komponenten gelingt daher nur selten. Eine Möglichkeit, die geringe Reaktivität der hochkondensierten binären Festkörper zu umgehen, ist die molekulare Vororganisation der gewünschten Elemente. Dies geschieht durch die Bildung von Nitridobrücken zwischen diesen Elementen, wobei die Synthese dieser Einkomponentenvorläufer (single source precursor) in Lösung erfolgen kann [2]. Diese „Precursor-Route“ hat im Gegensatz zur klassischen Darstellung nach dem „shake and bake“-Verfahren noch weitere Vorteile. Für die Herstellung von Hochleistungskeramiken werden Pulver benötigt, die sowohl chemisch (Elementverteilung) als auch physikalisch (Korngrößenverteilung) möglichst homogen sind [3]. Solche Pulver können durch Sol-Gel-Prozesse aus gelösten molekularen Verbindungen hergestellt werden [3,4]. Andere Verfahrenstechniken zur Herstellung keramischer Beschichtungen, wie Gasphasenabscheidung (CVD) oder Tauchverfahren (dip-coating), setzen ebenfalls molekulare Verbindungen voraus [5,6].

Im Bereich der Hochleistungskeramiken besteht an nitridischen Festkörpern wie AlN, BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder TiN aufgrund ihrer außerordentlich hohen chemischen, mechanischen oder thermischen Stabilität bei gleichzeitig geringer Dichte ein großes Interesse [3,7]. So ist  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ein Material mit sehr guten tribologischen Eigenschaften und für Anwendungen in korrosiver Atmosphäre gut geeignet [8]. Für eine weitere Optimierung der Werkstoffeigenschaften sind multinäre Si-N-Verbindungen besonders vielversprechend [9]. Diese Nitridosilicate leiten sich formal aus den Oxosilicaten durch Ersatz von O mit N ab. Wie

bei den Silicaten fungiert Si bei Normaldruck-Phasen als vierfach verbrückendes Atom oder bei Betrachtung der Koordinationspolyeder als Tetraederzentrum. Im Gegensatz zu den Silicaten, in denen O bei den Normaldruck-Phasen meist nur zwei Tetraederzentren über Ecken verbindet, verbrückt in der Stammverbindung  $\text{Si}_3\text{N}_4$  jedes N-Atom drei Si-Atome. Daraus resultiert ein höherer Kondensationsgrad  $\kappa$  verglichen mit den Silicaten (Stammverbindungen:  $\kappa(\text{Si}_3\text{N}_4) = 3/4$ ,  $\kappa(\text{SiO}_2) = 2/4$ ). Darüber hinaus kann N sogar vier Tetraeder verbrücken oder zwei Tetraeder über eine gemeinsame Kante verknüpfen [10]. Analog zu den Silicaten sind die Bindungen in den Nitridosilicaten überwiegend kovalent mit einem zusätzlichen ionischen Bindungsanteil aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Si und N. Die Kombination des hohen Kondensationsgrades mit den starken, kovalenten Bindungen führt auch zu den bereits erwähnten, exzellenten Materialeigenschaften.

Eine Verbindung, in der das Konzept der molekularen Vororganisation für die Darstellung anders nicht zugänglicher, polymerer Festkörper erfolgreich realisiert wird, ist  $\text{Cl}_3\text{SiNPCl}_3$ . In diesem ist bereits je ein Phosphor und ein Siliciumatom über eine Nitridobrücke verbunden. Durch Ammonolyse und thermische Kondensation (Pyrolyse) kann daraus ein kristallines, dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften  $\text{SiN}_4$ - und  $\text{PN}_4$ -Tetraedern der Zusammensetzung  $\text{SiPN}_3$  erhalten werden [11]. Neben der Nitridobrücke zu dem Nichtmetall Phosphor sind auch N-verbrückte Metall-Silicium-Verbindungen bekannt. Auch hier funktioniert das Prinzip der molekularen Vororganisation, wie die Verbindung  $(\text{Cl}_3\text{SiNHAICl}_2)_2$  zeigt, die durch Ammonolyse und Pyrolyse in eine ternäre Al-Si-N-Keramik überführt werden kann [12].

Besonders lohnend erscheint die Entwicklung von Nitridobrücken zwischen Titan und Silicium. Unter den eingangs erwähnten Nitriden nimmt das in der NaCl-Struktur kristallisierende, 1870 in einem Meteorit entdeckte TiN (Osbornit) eine Sonderstellung ein [13]. So weisen bereits dünne Filme dieser golden glänzenden Keramik einen sehr kleinen elektrischen Widerstand ( $< 9 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$ ) auf [14]. Weiterhin zeichnet sich TiN durch seine hohe Härte aus, was z.B. bei der Beschichtung von Bohrern ausgenutzt wird. Durch Gasphasenabscheidung bei  $550^\circ\text{C}$  können Komposite aus nanokristallinem (nc) TiN in amorpher (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Matrix hergestellt werden, deren Härte bis zu 50 GPa (VH) beträgt [15]. Die binären Nitride von Si und Ti können auch als Komposit-Keramik gesintert werden, wobei die Angaben zur Löslichkeit von Si in TiN zwischen 0 und ca. 11 Gew% und von TiN in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zwischen 0.2 Gew% und 0.6 Gew% angegeben werden [8]. Neben der Darstellung von Nanokompositen wäre eine Kombination eines leitenden und eines nichtleitenden binären Nitrids auf atomarer Ebene wünschenswert. Rechnungen zufolge sollten analog zum kubischen (c) Hochdruck- $\text{Si}_3\text{N}_4$  Spinelle der Zusammensetzung  $\text{Ti}_3\text{N}_4$  und deren gemischte Variante  $\text{SiTi}_2\text{N}_4$  beständig sein [16]. Dabei

ist c-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ein Isolator mit einer Bandlücke  $E_g = 3.45$  eV, während c-Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ein Halbleiter ( $E_g = 0.25$  eV) und SiTi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> ein kovalent gebundenes metallischer Leiter wäre. Die Rechnungen zeigen auch, daß durch eine Variation des Verhältnis Si : Ti eine Einstellung der Bandlücke zwischen 0 und 3.45 eV möglich sein sollte.

Um diese interessante Klasse der nitridischen Keramiken technologisch zugänglich zu machen ist es erforderlich, effiziente Synthesewege zum Aufbau der Nitridobrücken zu entwickeln. Daraus ergeben sich mehrere Forderungen an die Synthese. Zum einen sollten möglichst wohlfeile Verbindungen eingesetzt werden. Dies bedeutet, daß in erster Linie Verbindungen interessant sind, die auch in anderen (groß)technischen Prozessen verwendet werden. Allerdings bedeuten günstig Edukte noch keine billige Synthese. Neben den Energiekosten sind für eine billige Herstellung die Ausbeuten zu berücksichtigen. Hohe Ausbeuten sind daher unerlässlich, wobei der Wert der entstehenden Neben- oder Co-Produkte zu berücksichtigen ist. So würden weitere nicht verwertbare oder gar teuer zu entsorgende Produkte einen erheblichen Nachteil darstellen. Zum anderen sollte eine einfache Isolierung der Produkte möglich sein. Können diese Ziele nicht mit einer einstufigen Synthese erreicht werden, ist es vorteilhaft wenn Zwischenstufen auch für andere Anwendungen interessant sind. Dadurch lassen sich die Herstellungskosten und das Kostenrisiko senken [17]. Um die Synthese von Ti-N-Si-Verbindungen auf molekularer und polymerer Ebene zu verstehen, sind außerdem gut charakterisierte Zwischenstufen nötig, wobei dieser Aspekt in der Grundlagenforschung in den Vordergrund tritt. Die Kenntnis des Synthesewegs ist eine wichtige Voraussetzung um die ablaufenden Reaktionen zu verstehen und diese zielgerichtet optimieren zu können.

Mit dieser Arbeit sollte gezeigt werden, daß es möglich ist, viele dieser Forderungen zu vereinbaren. Durch den Einsatz wohlfeiler Si-Verbindungen sollten molekulare Si-N-Verbindungen dargestellt werden, die nach einer älteren Nomenklatur noch häufig als Silazane bezeichnet werden. Diese Silazane sollten zum einen durch kostengünstige Reaktionen den Aufbau von Nitridobrücken Ti-N-Si ermöglichen. Zum anderen stellte sich die Frage, inwieweit diese Silazane modifiziert werden können oder ob sie zur Darstellung von Si-N-Keramiken geeignet sind.

Die mit Hilfe der Silazane erhältlichen Ti-N-Si-Verbindungen sollten direkt oder durch Folgereaktionen modifiziert auf ihre Eignung als molekulare Einkomponenten-Vorläufer untersucht werden. Dabei wurde erhofft, neue, günstige Zugangswege zu polymeren Ti-Si-N-Festkörpern oder Nanokomposite nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zu entwickeln. Neben der Untersuchung der Pyrolysereaktionen war das Elementverhältnis Si : Ti und die Verteilung dieser Elemente von besonderem Interesse.

## Allgemeiner Teil

### 1 Präparative Methoden

Fast alle verwendeten oder hergestellten Verbindungen waren sehr feuchtigkeitsempfindlich, teilweise auch luftempfindlich. Der Umgang mit diesen Verbindungen erforderte daher, daß alle Arbeiten unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft erfolgten.

#### 1.1 Schutzgas und Vakuumtechnik

Aufgrund der höheren Dichte im Vergleich zu Luft bzw.  $N_2$  wurde Argon als Schutzgas gewählt. Arbeiten die nicht oder nur schwer mit Schlenktechnik durchgeführt werden konnten, erfolgten in Gloveboxen (MBraun). In diesen wurde Argon im Kreislauf über ein Gemenge aus BTS-Katalysator und Molsieb geleitet, um den Sauerstoff- und Wassergehalt jeweils unter 1 ppm zu halten. Bei allen verwendeten Gloveboxen wurde permanent der Wassergehalt überwacht. Dazu wurde mit der im Gasstrom plazierten Meßsonde die elektrische Leitfähigkeit von Polyphosphorsäure gemessen, die sich in der Sonde durch Hydrolyse des elektrisch nicht leitfähigen Phosphorpentoxids bildete. Die Messung des Sauerstoffgehaltes erfolgte bei einigen Gloveboxen permanent mittels einer Lambda-Sonde, bei den älteren Modellen in etwa monatlichen Abständen, wobei hier mit einer elektro-chemischen Zelle gemessen wurde (Pb-Opferanode, Ag-Kathode, 5n KOH-Lösung als Elektrolyt).

Für die Arbeiten mit Schlenktechnik wurde eine kombinierte Vakuum-Schutzgasapparatur aus Glas aufgebaut, die im Gegensatz zu den sonst im Arbeitskreis üblichen Anlagen nur für Argon ausgelegt wurde. Über einen zweistufigen Druckminderer ( $200 \cdot 10^5$  Pa auf  $6 \cdot 10^5$  Pa) und einen weiteren, regulierbaren Druckminderer (50 – 200 hPa) wurde das Gas der Druckflasche (Qualität 4.8  $\equiv$  99.998 %; Linde oder Messer) entnommen. Die Reinigung des Argons erfolgte über vier senkrechte Glassäulen und einer waagrecht im Ofen liegenden Quarzglassäule. Der verwendete BTS-Katalysator (Fluka) in der ersten Säule diente zugleich als Sauerstoffindikator (Verfärbung von schwarz nach dunkelgrün). Die Regeneration des BTS-Katalysators erfolgte bei 150 – 200 °C im  $H_2/N_2$ -Strom mit 5 – 10 %  $H_2$ -Anteil. Das eingesetzte Kieselgel und Molsieb (beide Fluka) in der zweiten und dritten Säule ermöglichten neben der Trocknung auch das Erkennen von Feuchtigkeit und wurden vor der Verwendung bei 300 – 400 °C im Vakuum (ca.  $1 \cdot 10^{-1}$  Pa) getrocknet. In der vierten Säule wurde Phosphorpentoxid in granulierter Form eingesetzt

(Granulopent<sup>®</sup>,  $\geq 99\%$ , Roth). Die Quarzglassäule war mit Ti-Schwamm (ABCR) gefüllt und konnte zum Entfernen von Stickstoff und letzten Sauerstoffresten mit dem Ofen bei 700 – 800 °C betrieben werden. Parallel zur Zuführung des gereinigten Gases auf den kombinierten Rechen für Schutzgas und Vakuum war ein Überdruckventil mit max. 800 mm Hg-Säule geschaltet. Durch die Hg-Füllung war gleichzeitig eine ungefähre Druckanzeige im Bereich von etwa 1 Pa bis  $1.1 \cdot 10^5$  Pa gewährleistet. Zur Vakuumerzeugung wurden zweistufige Drehschieberpumpen (RZ8, Vacuubrand) verwendet, die einen Enddruck kleiner  $1 \cdot 10^{-1}$  Pa erreichten.

Diese gleiche Pumpe konnte auch für eine Vakuumapparatur zum Destillieren verwendet werden. Dazu wurden dieser zum Ausfrieren von Chemikalien bzw. Pumpenöl zwei Kühlfallen vorgeschaltet, die bei Bedarf mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Zum Messen des Druck standen zwei Anschlüsse für eine Piranisonde (VAP5, Vacuubrand) zur Verfügung, die gegen Argon kalibriert wurde. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erlaubte die absolute Druckbestimmung im Bereich von  $1 \cdot 10^5$  –  $1 \cdot 10^{-1}$  Pa. Im Laufe der Arbeit zeigte sich, daß zur Destillation einiger Silazane bzw. für einige Sublimationen deutlich niedrigere Drücke nötig waren. Daher wurde zusätzlich eine Vakuumapparatur mit Öldiffusionspumpe (Speedyvac E02, Edwards) und zweistufiger Drehschieber-Vorpumpe (D4B, Leybold) aufgebaut. Hier erfolgte die Druckmessung über eine Kombination von Piranisonde (TPR250, Balzer,  $5 \cdot 10^{-2}$  –  $1 \cdot 10^5$  Pa) und einem Kaltkathodenmesskopf (IKR250, Balzer,  $1 \cdot 10^{-7}$  –  $5 \cdot 10^{-1}$  Pa) an einem gemeinsamen Controller (TPG 252, Balzer).

## 1.2 Arbeitsmethoden

Alle Glasgeräte wurden vor der Verwendung dreimal evakuiert, mit einer Heißluftpistole ( $T_{\text{max.}} \approx 450$  °C) sorgfältig ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Argon geflutet. Das Ausheizen erwies sich insbesondere bei Destillationsapparaturen als schwierig und mußte deshalb im Bereich des Kühlers besonders sorgfältig erfolgen. Reaktionsansätze bis 120 ml wurden meist in Schlenkrohren, selten in Schlenkkolben durchgeführt. Für größere Ansätze wurden Schlenkkolben verwendet. Die Benutzung von Schlenkrohren hatte den Vorteil, daß über dem Ansatz ein höheres Argon-Polster vorhanden und somit der Feuchtigkeitsausschluß besser gewährleistet war als bei Schlenkkolben. Zum Abtrennen von Niederschlägen aus Lösungsmitteln stand neben Schlenkfritten auch eine kühlbare Zentrifuge (Rotina 48R, Hettich) zur Verfügung, in deren Rotor spezielle Schlenkrohre eingesetzt werden konnten [18].

Für Arbeiten mit reinem flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur wurden Glasdruckampullen verwendet, die zum Befüllen mit Substanz und Ammoniak über Glasverbindungsstücke an die Schutzgasanlage angeschlossen werden konnten. Zum Abschmelzen der Ampulle wurde das Reaktionsgemisch mit flüssigem Stickstoff eingefroren und ein Gebläsebrenner verwendet. Für Arbeiten mit gasförmigem Ammoniak bei etwa Normaldruck wurde Ammoniak in zuvor getrocknetem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gelöst. Der Dampfdruck der gesättigten Lösung betrug etwa  $1.2 \cdot 10^5$  Pa bei Raumtemperatur [19].

### 1.3 Trocknungsmethoden

Die eingesetzten Lösungsmittel und bei Raumtemperatur flüssigen Amine wurden vor der Verwendung in unter Argon betriebenen Destillationsumlaufapparaturen getrocknet. Die Umlaufapparaturen wurden zusammen mit einer einfachen Schutzgasapparatur (Molsieb, BTS-Katalysator) in einem separaten Abzug aufgebaut. Neben der Trocknung wurde auch eine Entgasung der Lösungsmittel durch die Destillation erreicht. Alle Kohlenwasserstoffe, sowie Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknet und über  $\text{LiAlH}_4$  destilliert. Acetonitril und chlorierte Kohlenwasserstoffe wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , Nitromethan über  $\text{CaCl}_2$  destilliert. Die verwendeten Amine wurden über KOH destilliert bzw. bei Raumtemperatur gasförmige Amine und  $\text{NH}_3$  durch mit KOH gefüllte Säulen geleitet.

Die Trocknung von Ammoniumsalzen erfolgte durch Sublimation im Vakuum oder in einer Zweikolbenapparatur unter einem statischen Vakuum. Dabei enthielt ein Kolben das Ammoniumsalz und der andere das Phosphorpentoxid.

Das für Diffusionsversuche und zum Sortieren von Einkristallen verwendete Paraffinöl wurde über  $\text{LiAlH}_4$  einige Tage auf ca.  $200 - 250$  °C erhitzt. Da eine Destillation im Vakuum nicht möglich war, wurde im Anschluß  $\text{LiAlH}_4$  über eine Schlenkfritte abgetrennt. Statisch bei Raumtemperatur über Na getrocknetes Paraffinöl erwies sich als ungeeignet, da es mit den verwendeten Metallchloriden und Chlorsilazanen reagierte.

## 2 Untersuchungsmethoden

### 2.1 Beugungsuntersuchungen

#### 2.1.1 Theorie

##### Grundlage [20]

Trifft eine Welle auf ein Hindernis, dessen Dimension in der Größenordnung der Wellenlänge liegt, läßt sich Beugung beobachten. Für die Untersuchung des chemischen Aufbaus wird daher Strahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda$  von etwa 100 pm verwendet. Nach *de Broglie* ist dabei  $\lambda$  reziprok zum Impuls  $p$  der Strahlung. Da der Impuls dem Produkt der Masse und der Geschwindigkeit entspricht, können für die Strukturuntersuchung sowohl langsame Neutronen (Neutronenflußreaktor, Spalationsquelle) als auch schnelle Elektronen (TEM) und Photonen mit hoher Frequenz (Röntgenbeugung) verwendet werden. Für diese Arbeit war ausschließlich die Beugung mit Röntgenstrahlung relevant. Diese wechselwirkt mit den Elektronen der Materie und wird von diesen elastisch gestreut. Dabei kommt es zur Phasenverschiebung der gestreuten Welle. Verwendet man monochromatische Strahlung kann konstruktive bzw. destruktive Interferenz im Beugungsbild beobachtet und ausgewertet werden.

Ist die Materie kristallin aufgebaut, läßt sie sich durch eine Elementarzelle (Parallelepiped mit den Kantenlängen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und den Winkeln  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) und Translationssymmetrie (Entstehung von Ebenenscharen) beschreiben. Für jede Ebenenschar mit dem Abstand  $d_{hkl}$  gilt das Braggsche Gesetz zur Entstehung von Interferenzmaxima (Gl. 2.1.1.1). Dabei ist die Ebene durch die Punkte  $a/h$ ,  $b/k$  und  $c/l$  definiert, wobei  $h$ ,  $k$  und  $l$  ganzzahlig sind und als Millersche Indizes bezeichnet werden. Im Experiment wird dabei am Detektor D der vom ungebeugten ( $k_0$ ) und an der Probe P gebeugten Wellenvektor ( $k_1$ ) eingeschlossene Beugungswinkel  $2\theta$  beobachtet (Abb. 2.1.1.1). Der Betrag des Wellenvektors  $k$  ist definiert als  $2\cdot\pi/\lambda$ .

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

Gl. 2.1.1.1

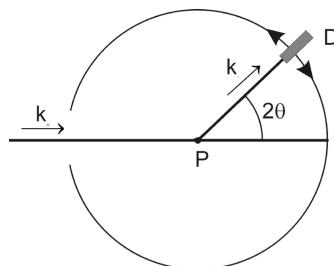


Abb. 2.1.1.1 Schema der Beugungsgeometrie für Einkristalluntersuchungen und Messung an Pulvern nach Debye-Scherrer.

## Fouriersynthese der Elektronendichte [21]

Aus der beobachteten Beugungsintensität läßt sich durch eine Fouriersynthese die Elektronendichteverteilung in der Materie rekonstruieren. Da sich die meisten Elektronen in Kernnähe befinden ist die beobachtbare Intensität  $I(hkl)$  abhängig von der Anordnung der Atome  $j$  in der Elementarzelle. Dabei kann den Atomen ein von der Ordnungszahl abhängiger Streufaktor  $f_j$  zugeordnet werden. Aus der Summe der Streufaktoren und der Atomposition (Koordinaten  $x_j, y_j, z_j$  in der Elementarzelle) ergibt sich der Strukturfaktor  $F(hkl)$  (Gl. 2.1.1.2).  $F(hkl)$  und  $f_j$  sind komplexe Größen.

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 = \left| \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right|^2 \quad \text{Gl. 2.1.1.2}$$

Ersetzt man den Streufaktor  $f_j$  durch die Elektronendichteverteilung  $\rho(x,y,z)$  läßt sich diese durch eine Fourierreihe aus dem Strukturfaktor  $F(hkl)$  errechnen (Gl. 2.1.1.3).

$$\rho(x, y, z) \propto \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad \text{Gl. 2.1.1.3}$$

Das Hauptproblem der Strukturlösung besteht darin, das  $F(hkl)$  in der Regel nicht direkt beobachtet werden kann und bei der Messung der Intensität  $I(hkl)$  die Phaseninformation der komplexen Größe  $F(hkl)$  verloren geht. Das Phasenproblem läßt sich häufig mit Direkten Methoden (Suche nach invarianten Phasentriplets) oder der Schweratom-Methode (Patterson) lösen. Es existieren auch Ansätze durch Röntgen-Holographie bzw. einem Referenzkristall die Phase zu messen und damit das Phasenproblem zu umgehen [22].

## Paarverteilungsfunktion [21]

Ist die untersuchte Probe nicht kristallin, kann dennoch die Nahordnung mittels Röntgenbeugung untersucht werden, da in der Probe keine homogene Elektronendichte herrscht. Die Interferenz ist von den Atomabständen abhängig, die nicht diskret sind wie im Kristall. Die Atomabstände können durch die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$ , von der die radiale Verteilungsfunktion  $R(r)$  abhängt, beschrieben werden (Gl. 2.1.1.4). Zusätzlich ist  $R(r)$  von der Dichte der Streuzentren  $\rho_{\text{at}}$  (Atome / Volumen) abhängig.

$$R(r) = 4\pi \rho_{\text{at}} g(r) r^2 \quad \text{Gl. 2.1.1.4}$$



Aus der Messung wird die Streuintensität  $I(s)$  erhalten. Durch Normalisierung erhält man daraus die reduzierte Streuintensität  $i(s)$ , die Fouriertransformierte der Verteilungsfunktion  $R(r)$  (Gl. 2.1.1.5). Der Streuvektor  $s$  ist definiert als Differenz der Wellenvektoren  $k_1 - k_0$ .

$$i(s) \equiv \frac{I(s) - I_0(s)}{I_0(s)} = 4\pi \cdot \rho_{\text{at}} \int g(r) r^2 \cdot e^{isr} dr \quad \text{Gl. 2.1.1.5}$$

Die Bestimmung der Paarverteilungsfunktion erfordert die Messung von möglichst viel Streuinformation, weshalb die Messung mit kleinen Wellenlängen bis zu hohen Beugungswinkeln erfolgen sollte.

### 2.1.2 Verwendete Geräte

Die Einkristalluntersuchungen erfolgten stets mit Mo-Strahlung, aus der mittels eines Monochromator-Kristalls die  $K\alpha_1$ -Linie zur Messung fokussiert und ausgeblendet wurde. Die Messungen erfolgten sowohl an Geräten mit Zählrohr (Siemens P3, Siemens P4, Stoe Stadi 4) als auch mit Flächendetektoren (Siemens CCD, Nonius Kappa CCD, Stoe IPDS-1). Die Kristalle wurden für Raumtemperaturmessungen in Glaskapillaren eingeschmolzen, für Tieftemperaturmessungen in perfluorierten Öl auf einem Glasfaden eingefroren.

Die Pulvermessungen erfolgten mit  $K\alpha_1$ -Strahlung (fokussierender Kristall-Monochromator) in Debey-Scherrer Geometrie und ortsempfindlichen Detektoren. Für Untersuchungen mit Cu-Strahlung stand neben einem Siemens D5000 ein Stoe Stadi P mit zuschaltbarer Kühleinheit ( $T > -170$  °C) zur Verfügung. Messungen mit Mo-Strahlung erfolgten an einem Stoe Stadi P. Dieses Gerät konnte mit einem Ofen für in situ Hochtemperaturuntersuchungen ausgerüstet werden. Für die untersuchten, feuchtigkeitsempfindlichen Proben erwiesen sich Flächenpräparate als ungeeignet und alle Messungen erfolgten in Glaskapillaren bis 0.5 mm Durchmesser.

### 2.1.3 Verwendete Programme

Die Strukturlösung und anschließende Verfeinerung erfolgte bei Einkristallen mit den Programmen SHELXS und SHELXL [23]. Zur Steuerung dieser Programme und zur Überprüfung der Daten und Ergebnisse erwies sich WINGX [24] als äußerst sinnvoll. Im WINGX-Programmpaket sind u.a. auch die Programme LEPAGE, MISSYM, PLATON,

THMA integriert. Die Visualisierung der Strukturen erfolgte mit ORTEP [25] und DIAMOND [26].

Eine erste Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit der gerätespezifischen Software. Mit EXPO2000 konnten Reflexe automatisch angepaßt und zur Indizierung an NTREOR übergeben werden [27]. Zur ab initio Strukturlösung wurde EXPO verwendet [28]. Le-Bail Profilanpassungen und Rietveld-Verfeinerungen wurden mit GSAS durchgeführt [29]. Die Festlegung des Untergrundes erfolgte mit GUF1 [30].

Die Korrektur und Normalisierung der Streuintensität sowie die Berechnung der Paarverteilungsfunktionen aus der reduzierten Streuintensität erfolgte mit RAD [31].

## 2.2 Schwingungsspektroskopie

### 2.2.1 Theorie

Die Schwingungsspektroskopie [32] unterteilt sich in die beiden Teilgebiete IR- und Raman-Spektroskopie. Beiden gemeinsam ist, daß durch Photonen Moleküle zu Schwingungen und Rotationen angeregt werden können, die diskrete Energien besitzen. Die Rotationsübergänge werden im Feststoff nicht beobachtet, führen aber zu einer Verbreiterung der Schwingungslinie, so daß diese als Bande beobachtet wird. Die Anzahl der Normalschwingungen nichtlinearer Moleküle beträgt  $3n-6$ , wobei mit höherer Molekülsymmetrie energetische Entartungen auftreten können. Über die Entartung können somit Aussagen über die Symmetrie möglich sein. Durch die Symmetrie der Schwingung wird die Intensität bestimmt, die in den IR- bzw. Raman-Spektren beobachtet wird. Die Frequenz der Schwingung ist von der reduzierten Masse der beteiligten Atome und der Kraftkonstante der Bindung abhängig. Somit wird es möglich, einigen Fragmenten bestimmte Wellenlängenbereiche zuzuordnen. Bei den untersuchten Verbindungen war dies beispielsweise für N-H, C-H oder C $\equiv$ N möglich.

Die IR-Spektroskopie untersucht die Absorption von Photonen im Frequenzbereich bis etwa  $40000\text{ cm}^{-1}$ . Als polychromatische IR-Lichtquelle wird ein Metall-Glühstift (Nernst-Stift) verwendet. Je IR-aktiver eine Schwingungsbande ist, desto stärker ist die Absorption. Die Aktivität ist dabei proportional zur Änderung des Dipolmoments während der Schwingung. Somit sind asymmetrische Schwingungen intensiver als die zugehörigen symmetrischen Schwingungen. Komplementär dazu ist die Raman-Spektroskopie. Hier wird die Intensität durch die Änderung der Polarisierbarkeit (Ausdehnung) des Moleküls während der Schwingung bestimmt. Ist im Molekül ein Inversionszentrum führt dies dazu, daß die symmetrische Schwingung ausschließlich Raman aktiv, die asymmetrische Schwingung ausschließlich IR aktiv ist. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie tritt bei der Raman-Spektroskopie keine Absorption sondern eine Reemission von Photonen auf. Durch eine intensive Lichtquelle (Hg-Dampfdrucklampe, Laser) wird das Molekül angeregt, das durch mehrere Übergänge, darunter Schwingungsübergänge in den Grundzustand zurückkehrt.

### 2.2.2 Verwendete Geräte

Das verwendete Gerät bestand aus einem Fourier-Transform (FT) IR-Spektrometer (IFS 66, Bruker) mit angebautem Raman-Modul (FRA 106/S, Bruker). Bei den heute üblichen

FT-IR-Geräten wird durch einen Strahlteiler ein Teil der Strahlung über die Probe auf das Michelson-Interferometer gelenkt, während der andere Teil des Strahls direkt auf das Interferometer fällt. Ein Schrittmotor bewegt im Interferometer einen Spiegel, wodurch schnell ( $< 2$  s) die Fouriertransformierte eines großen Wellenzahlenbereichs (ca.  $10000\text{ cm}^{-1}$ ) gemessen werden kann. Aus dieser werden durch eine erneute Fouriertransformation alle Schwingungsbanden errechnet. Eine Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses wird durch Summation mehrerer Messungen erzielt. Der IR-Teil des Geräts verfügt über eine evakuierbare Probenkammer und einen Probenwechsler. Durch die Probenpräparation der verwendeten KBr- oder PE-Preßlinge in einer Glovebox konnten auch sehr leicht hydrolysierbare oder oxidierbare Verbindungen untersucht werden. Eine sehr hohe Empfindlichkeit wurde durch die Subtraktion der Referenzmessung (analog präparierter „purer“ Preßling aus KBr bzw. PE) erreicht. Der beobachtbare Wellenlängenbereich war in KBr-Matrix  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ , in PE-Matrix ca.  $50 - 800\text{ cm}^{-1}$ .

Der Raman-Teil des Geräts verfügte über einen Nd-YAG-Laser ( $1064\text{ nm}$ ), dessen Leistung zwischen  $0$  und  $200\text{ mW}$  einstellbar war. Der Detektor erlaubte eine Messung bis  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Als Probengefäße wurden hauptsächlich  $0.7\text{ mm}$  Glaskapillaren und  $5\text{ mm}$  NMR-Röhrchen verwendet.

## 2.3 Kernresonanz (NMR)-Spektroskopie

### 2.3.1 Theorie

Grundlage der NMR-Spektroskopie ist die vom Kernaufbau abhängige Kernspin-Quantenzahl  $I$  [33]. Kerne mit einer Kernspin-Quantenzahl  $I \neq 0$  besitzen einen Eigendrehimpuls  $p$ . Im homogenen, statischen Magnetfeld  $B_0$  tritt dabei eine Richtungsquantelung auf. Die zum Feld parallele Komponente des Drehimpuls kann dabei in  $2I+1$  Zustände mit der magnetischen Quantenzahl  $m$  aufspalten (Kern-Zeeman-Niveaus). Die Energieaufspaltung ist dabei proportional zum statischen Magnetfeld  $B_0$  und dem magnetogyrischen Verhältnis  $\gamma$ , einer vom Kern abhängigen Konstante. Dadurch ist es in der Regel möglich Kernarten isoliert zu untersuchen.

Die Klassifizierung der Spektrometer erfolgt weniger nach deren Magnetfeldstärke  $B_0$  (heute ca. 6 – 21 Tesla) sondern nach der energetischen Aufspaltung des  $^1\text{H}$ -Kerns ( $I = 1/2$ ) im Feld  $B_0$  und der daher nötigen Anregungsfrequenz im RF-Bereich (ca. 250 – 900 MHz). Die genaue Anregungsenergie ist dabei vom effektiven magnetischen Feld am beobachteten Kern abhängig, dessen Abschwächung gegenüber  $B_0$  durch den Abschirmungstensor  $\sigma$  beschrieben wird. Die durch  $\sigma$  entstehenden Frequenzunterschiede befinden sich im ppm Bereich und werden daher bezogen auf eine kernabhängige Referenz (interner Standard) als chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm angegeben. Eine ebenfalls übliche Referenzierung bezieht sich auf die absolute Frequenz. Auf dieser  $\mathcal{E}$ -Skala wird die Standardfrequenz des Kerns  $X$  ( $\mathcal{E}_X$ ) auf die  $^1\text{H}$ -Verschiebung von TMS ( $\delta = 0$ ) bei einer Feldstärke von 2.35 Tesla mit  $\mathcal{E}_\text{H} \equiv 100$  MHz bezogen. Durch diese Referenzierung sind die Verschiebungsangaben unabhängig von der Stärke des Magnetfelds  $B_0$ . Sind in der Nähe des untersuchten Kerns weitere Kerne mit einer Spinquantenzahl  $I \neq 0$  kommt es zu einer Kopplung der Spins und einer Feinaufspaltung der Energieniveaus. Diese Aufspaltung ist im Hz-Bereich und von der Stärke des Feldes  $B_0$  unabhängig.

Das heute übliche Verfahren ist die Fourier-Transform-NMR Spektroskopie. Dabei wird durch einen sehr kurzen RF-Puls (Pulsdauer  $\tau_p$ ) ein breiter Frequenzbereich ( $\propto 1/\tau_p$ ) angeregt. Bei dem anschließenden ungestörten Zerfall der induzierten Magnetisierung (FID) überlagern die zuvor angeregten Energieübergänge. Das Signal zu Rausch Verhältnis (S/R) ist von der absoluten Anzahl der Kerne (natürliche Häufigkeit) und deren magnetogyrischen Verhältnis (Energieaufspaltung) abhängig. Durch Wiederholung der Messung nach vollständigem Abklang des FID kann S/R verbessert werden. Der Zerfall der Magnetisierung entspricht einer gedämpften Schwingung die durch die longitudinale (Spin-Gitter-) Relaxation (Halbwertszeit  $T_1$ ) und transversale (Spin-Spin-) Relaxation

(Halbwertszeit  $T_2$ ) bestimmt wird. Durch eine Fouriertransformation können aus dem FID die einzelnen Resonanzfrequenzen bzw. chemischen Verschiebungen erhalten werden. Die beobachteten Linienbreiten der Resonanzen sind indirekt proportional zur Relaxationszeit. Dabei sind in wenig viskosen Lösungsmitteln  $T_1$  und  $T_2$  aufgrund der Molekülbewegungen etwa gleich groß. Quadrupolmomente der Kerne mit  $I > 1/2$  oder paramagnetische Stoffe bewirken eine deutliche Verkürzung der Zeit  $T_1$  und daher eine Linienverbreiterung. Durch die stark verminderte Beweglichkeit gilt im Festkörper für Kerne mit  $I = 1/2$   $T_2 \ll T_1$  und die Relaxationszeiten können sich drastisch verlängern, was zu langen Meßzeiten führt. Während in Lösung aufgrund der Molekülbeweglichkeit der Mittelwert des Abschirmungstensors  $\sigma$  und damit die isotrope Verschiebung gemessen wird, beobachtet man im Festkörper den gesamten Tensor  $\sigma$ . Dies führt unter statischen Bedingungen zu einer starken Linienverbreiterung (einige kHz). Die Linienbreite läßt sich durch eine Mittelung der anisotropen Wechselwirkungen verringern. Dazu erfolgt eine schnelle Rotation (einige kHz) der Probe unter dem „magischen Winkel“ (MAS:  $3 \cdot \cos^2\theta = 1$ ) im Feld  $B_0$ .

Der für diese Arbeit interessanteste Kern war  $^{29}\text{Si}$  ( $\mathcal{E}_{29\text{Si}} = 19.687184$  MHz). Der Kernspin  $I = 1/2$  ist gleich dem von  $^1\text{H}$ , jedoch liegt die natürliche Häufigkeit bei nur etwa 5 %. Das magnetogyrische Verhältnis  $\gamma_{\text{Si}}$  ist mit  $^1\text{H}$  verglichen ebenfalls kleiner, wodurch die absolute Empfindlichkeit (bezogen auf  $^1\text{H}$ ) nur etwa  $4 \cdot 10^{-4}$  beträgt. Neben der geringen Empfindlichkeit klingt die Magnetisierung dieses Kerns in der Regel nur langsam ab, so daß meist lange Meßzeiten resultieren. Eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit und damit eine Verkürzung der Meßzeit kann durch spezielle Pulsfolgen erreicht werden. In der Lösungs-NMR wird dabei die Kopplung zu benachbarten  $^1\text{H}$ -Kernen ausgenutzt. Dazu werden diese angeregt und die Magnetisierung auf die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne übertragen (INEPT, INEPTRD). Wegen der schlechteren Frequenzauflösung ist diese Methode in der Festkörper-NMR nicht anwendbar. Da im Festkörper die Kerne kaum beweglich sind, kann hier die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ausgenutzt werden. Nach der Anregung der  $^1\text{H}$ -Kerne (Populationsinversion) wird mittels Kreuzpolarisierung (CP) die Populationsinversion während der Kontaktzeit auf räumlich benachbarte Kerne übertragen.

Ähnlich empfindlich wie der  $^{29}\text{Si}$ -Kern ist der  $^{13}\text{C}$ -Kern ( $I = 1/2$ , ca. 1 % natürliche Häufigkeit,  $\mathcal{E}_{13\text{C}} = 25.145004$  MHz). Trotz der geringeren Häufigkeit sind die Meßzeiten verglichen mit  $^{29}\text{Si}$  kürzer, da die Relaxationszeiten kürzer und somit die Anzahl der Messungen pro Zeiteinheit höher ist. Die  $^{13}\text{C}$ -Messungen in Lösung erfolgten ausschließlich mit direkter Anregung.

Bei N existieren zwei für die NMR-Spektroskopie geeignete Kerne, die jedoch gleiche Verschiebungen aufweisen. Trotz seiner geringen natürlichen Häufigkeit von ca. 0.4 % ist

$^{15}\text{N}$  ( $I = 1/2$ ,  $\mathcal{E}_{^{15}\text{N}} = 10.136767$  MHz, absolute Empfindlichkeit  $4 \cdot 10^{-6}$ ) für Festkörperuntersuchungen geeignet, da hier durch CP-Experimente die Empfindlichkeit deutlich erhöht werden kann, wenn  $^1\text{H}$ -Kerne räumlich benachbart sind. Aufgrund seines Quadrupolmoments war für  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ , ca. 99.6 % natürliche Häufigkeit,  $\mathcal{E}_{^{14}\text{N}} = 7.226455$  MHz, absolute Empfindlichkeit  $1 \cdot 10^{-3}$ ) die Relaxationszeit  $T_q$  sehr kurz. Durch eine möglichst symmetrische Kernumgebung (hohe Symmetrie, hohe Beweglichkeit) kann die Linienbreite von  $^{14}\text{N}$  in vielen Verbindungen soweit reduziert werden, daß eine Beobachtung möglich ist. Aus der Linienbreite lassen sich Rückschlüsse auf die Symmetrie der  $^{14}\text{N}$ -Umgebung bzw. auf die Molekülgröße ziehen.

Für die Quadrupolkerne  $^{35}\text{Cl}$  ( $I = 3/2$ , ca. 76 % natürliche Häufigkeit,  $\mathcal{E}_{^{35}\text{Cl}} = 9.809$  MHz, absolute Empfindlichkeit  $4 \cdot 10^{-3}$ ) und  $^{47}\text{Ti}$  ( $I = 5/2$ , ca. 7 % natürliche Häufigkeit,  $\mathcal{E}_{^{47}\text{Ti}} = 5.636$  MHz, absolute Empfindlichkeit  $1.5 \cdot 10^{-4}$ )  $^{49}\text{Ti}$  ( $I = 7/2$ ,  $\mathcal{E}_{^{49}\text{Ti}} = 5.638$  MHz, absolute Empfindlichkeit  $2 \cdot 10^{-4}$ ) war die Umgebung meist zu asymmetrisch, so daß nur selten eine Beobachtung gelang. Aufgrund der sehr ähnlichen Resonanzfrequenz der beiden NMR-aktiven Ti-Kerne, konnten diese nur zusammen beobachtet werden.

### 2.3.2 Verwendete Geräte und Programme

Die Lösungs-NMR-Spektren wurden an Geräten mit 5 mm bzw. 10 mm Multikernprobenköpfen gemessen, deren  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz zwischen 250 MHz (ARX250, Bruker) und 400 MHz (eclipse-270, eclipse-400 und EX-400, Jeol) lagen. Die Festkörper-NMR-Messungen erfolgten mit 2.5 mm und 4 mm MAS-Probenköpfen an einem DSX500 Avance-NMR-Spektrometer (Bruker).

Neben der Software der Gerätehersteller erfolgte die Auswertung der Lösungs-NMR-Spektren mit MESTREC [34]. Die Anpassung der FK-NMR-Messungen erfolgte mit ORIGIN [35], wobei als PseudoVoigt-Funktion die Funktion PsdVoigt1 verwendet wurde. Diese war nach Gl. 2.3.2 definiert mit der Amplitude  $A$ , der Halbwertsbreite (FWHM)  $w$  und dem Lorenz-Koeffizient  $m_u$ .

$$y = y_0 + A \left[ m_u \frac{2w}{4\pi(x-x_c)^2 + w^2} + (1-m_u) \frac{\sqrt{4\ln 2}}{w\sqrt{\pi}} e^{-\frac{4\ln 2}{w^2}(x-x_c)^2} \right] \quad \text{Gl. 2.3.2}$$

## 2.4 Massenspektrometrie

Nachdem Verdampfen der Probe und Ionisation werden die entstandenen Molekül- und Fragmentationen im elektrischen Feld beschleunigt. Anschließend werden die Ionen durch magnetische und elektrische Felder im Hochvakuum nach ihrem Verhältnis Masse zu Ladung (meist +1) separiert und detektiert. Da die Massenauflösung unter 1 u/e liegt, wird für einige Elemente (z.B. Cl, Ti) ein typisches Isotopenmuster beobachtet, woraus auf die Zusammensetzung der beobachteten Ionen geschlossen werden kann. Daneben sind häufig Fragmentierungsfolgen zu beobachten, die Rückschlüsse auf den molekularen Bau der untersuchten Verbindung zulassen [36]. Die beobachteten Fragmentierungen und Intensitäten der Fragmente sind dabei stark von der verwendeten Ionisierungsmethode abhängig. Für diese Arbeit wurde in erster Linie mit Elektronenstoß-Ionisation (EI) gearbeitet. Für die MS-Experimente wurde ein MStation JMS700 (Jeol) verwendet, die Simulation der Isotopenmuster erfolgte mit der zugehörigen Software.

## 2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Lenkt man einen fein fokussierten Strahl beschleunigter Primärelektronen in Linien und Zeilen (Raster) über eine elektrisch leitfähige Probe läßt sich mit Hilfe der Rückstreu- und Sekundärelektronen ein Kontrastbild der Oberfläche mit sehr guter Tiefenschärfe erhalten. Die Auflösung des Mikroskops ist dabei vom Durchmesser ( $\geq 1$  nm) des Elektronenstrahls abhängig. Ist die Probe selbst nicht leitfähig, muß diese zur Vermeidung von Aufladungen vor der Messung mit einem leitfähigen Material dünn beschichtet (besputtert) werden. Dies erfolgt im Hochvakuum mit C oder Au. Besitzen die Elektronen genug kinetische Energie wird durch inelastische Streuung an den Atomen der Probe das elementspezifische Röntgenspektrum erzeugt. Durch die energiedispersive (EDX) oder wellenlängendispersive (WDX) Analyse dieses Spektrums kann eine qualitative und quantitative Bestimmung der Elemente erfolgen. Der Fehler bei der Quantifizierung ist dabei stark von den Meßbedingungen abhängig und für leichte Elemente besonders groß.

Für die REM-Untersuchungen stand ein JSM-6500F(Jeol) zur Verfügung, die EDX-Analytik erfolgte mit einem EDX-Detektor (Modell 7418, Oxford Instruments) und die Auswertung mit dem zugehörigen Programmpaket INCA.



## 2.6 Thermische Analytik

### 2.6.1 Thermogravimetrie (TG)

Mit dieser Methode ist es möglich die Massenänderung einer Probe (mg-Bereich) in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen [37]. Dazu wird die Probe in der Regel mit einer konstanten Heizrate erwärmt. Bei dieser dynamischen Erwärmung wird die Zersetzung meist in einem Temperaturbereich  $T_i - T_f$  mit einem Massenverlust  $\Delta m$  beobachtet. Die beobachteten Massen und Massenänderungen sind Eigenschaften der Probe. Sie können daher quantitativ ausgewertet werden und erlauben Aussagen über Änderungen der Zusammensetzung der Probe. Im Gegensatz dazu sind die beobachteten Temperaturen von der Heizrate, der Atmosphäre unter der die Messung durchgeführt wird, der Partikelgröße und weiteren Faktoren abhängig. Für einen Vergleich von Proben sind daher möglichst ähnliche Meßbedingungen erforderlich.

### 2.6.2 Differential-Thermoanalyse und Dynamische-Differential-Kalorimetrie

Beide Methoden beobachten die Differenz des Wärmeflusses bei einer konstanten Heizrate zwischen der Probe und einer inerten Referenz [37]. Bei der Differential-Thermoanalyse (DTA) werden Probe und Referenz in einem Ofen erwärmt, wobei exo- bzw. endotherme Vorgänge (z.B. Phasenumwandlungen, Reaktionen) zu einer Temperaturdifferenz zwischen Probenzelle und Referenzzelle führen. Die Temperaturdifferenz wird durch gegensinnig gepolte Thermoelemente in Probe und Referenz gemessen und gegenüber der durch ein drittes Thermoelement registrierten Umgebungstemperatur im Ofen aufgezeichnet. Für die Angabe der Ereignistemperatur werden nach Abb. 2.6.2 verschiedene Temperaturen verwendet. Das Integral von  $T_i$  bis  $T_f$  repräsentiert qualitativ die Umwandlungsenthalpie, wobei durch die Optimierung der Meßzellen-Auslegung auf das DTA-Signal eine quantitative Messung aufwendig ist. Eine Messung der Umwandlungsenthalpie erfolgt besser mit der Dynamischen-Differential-Kalorimetrie (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Diese arbeitet entweder analog zur DTA-Methode, wobei die Meßzellen-Auslegung sehr empfindlich auf eine kalorimetrische Änderung reagieren muß. Bei kompensierten DSC-Meßzellen wird durch zusätzliche Heizelemente die Temperatur der Probe und der Referenz konstant gehalten. Der dazu benötigte Wärmefluß wird direkt gemessen.

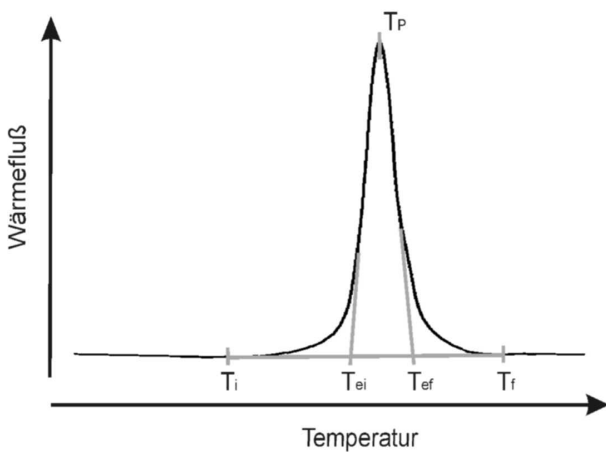


Abb. 2.6.2. Ermittlung der Ereignistemperatur für bei DTA- und DSC-Messungen. Der Beginn liegt bei  $T_i$ , das Ende bei  $T_f$  und wird durch die Abweichung von der Basislinie festgelegt. Die Onset- und Endset-Temperatur ( $T_{ei}$  und  $T_{ef}$ ) ist als Schnittpunkt der Tangenten des Graphen an den Wendepunkten mit der Basislinie definiert.  $T_P$  ist die Temperatur beim Signal- Maximum.

### 2.6.3 Verwendete Geräte

Für TG-Messungen stand ein mit DSC- und DTA-Meßköpfen ausrüstbares Gerät zur Verfügung (TG-DTA 92, Setaram). Die Auflösung der Waage betrug ca. 1  $\mu\text{g}$ . Je nach verwendetem Meßkopf und Ofenrohr waren Messungen im Bereich von 15 – 1500 °C (DTA) bzw. 200 – 1700 °C (DSC) unter He und N<sub>2</sub> oder im Bereich von ca. 1000 – 2400 °C unter He möglich.

DSC Messungen im Temperaturbereich von -40 – 800 °C konnten an einem nicht kompensierten Gerät (DSC 25, Metler-Toledo) durchgeführt werden. Eine kompensierte DSC (DSC 141, Setaram) war auch für Tieftemperatur-Messungen (-150 – 500 °C) und Messungen im geschlossenen System (Drucktiegel) verwendbar.

Die Auswertungen erfolgten mit den gerätespezifischen Programmen von Metler-Toledo bzw. Setaram.

## 2.7 Chemische Analytik

Die Elemente C, H und N wurden durch Verbrennungsanalytik (Vario EL, Elementar), Cl durch O<sub>2</sub>-Aufschluß nach Schöniger und potentiometrischer Titration mit 0.02 n AgNO<sub>3</sub> (Titroprozessor 868, Metrom) vom Labor für Microelementaranalyse des Departments quantitativ bestimmt. Die quantitative Bestimmung des Gehalts an Si, Ti etc. erfolgte nach dem Aufschluß mittels ICP-AES (Varian-Vista).

## Spezieller Teil

### 3 Silazane

#### 3.1 Einleitung und kommerzielle Edukte

Für das Verständnis der Reaktionen am und mit Silicium ist es wichtig, daß man sich nicht von der Chemie des leichteren Homologen, des Kohlenstoffs leiten läßt. So ist die Ionisierungsenergie für den  $sp^3$  Valenzzustand mit 12.3 eV für Silicium deutlich geringer als für Kohlenstoff mit 15.5 eV [38], entsprechend einem Unterschied von 309 kJ/mol. Da die Elektronenaffinitäten von Silicium und Kohlenstoff ähnlich sind ergibt sich für Silicium eine deutlich geringere Elektronegativität. Dies führt dazu, daß sich die Polarität der Bindung zu Wasserstoff umkehrt und die Polarität der Bindungen zu Chlor, Stickstoff und Sauerstoff stark erhöht (Elektronegativitäten nach Allred-Rochow Si 1.74, H 2.20, C 2.50, Cl 2.83, N 3.07, O 3.50 [38]). Die Bindungsenergie zu elektronegativeren Elementen nimmt in der Folge zu (in kJ/mol: CN/SiN = 305/335, CCl/SiCl = 327/398, CO/SiO = 358/444), zu Wasser- und Kohlenstoff hingegen ab (CH/SiH = 416/323, CC/CSi = 345/306) [38]. Trotz der höheren Bindungsenergie nimmt aufgrund der hohen Polarität die Reaktivität der Bindungen SiN und SiCl im Vergleich zu CN und CCl zu. So sind die Bindungen SiN bzw. SiCl sehr reaktiv gegenüber Verbindungen H-OR (R = H, Alkyl) und HNRR' (R, R' = H, Alkyl). Des weiteren sind die SiNH und SiOH Gruppen stark acide, wodurch leicht Kondensationsreaktionen möglich sind. Die geringe Polarität der SiC-Bindung bedingt trotz der vergleichsweise geringen Bindungsenergie eine hohe Stabilität der Si-Alkyl-Gruppen.

Ein weiterer, wichtiger Unterschied zur Chemie des Kohlenstoffes ist die kinetische Instabilität der Silicium  $p_\pi p_\pi$ -Bindungen [38]. Dies führt dazu, daß Doppelbindungen unter Beteiligung des Siliciums nur dann stabilisiert werden können, wenn diese durch geeignete Substituenten abgeschirmt werden. Ist dies nicht der Fall, kommt es zur Bildung von Oligo- oder Polymeren. Wie bei den Aldehyden existieren cyclische Trimere mit einer Einfachbindung Si-O. Diese Tri-Siloxane sind wichtige, molekulare Vorstufen der polymeren Silicone, in die sie z.B. durch ringöffnende Polymerisation überführt werden können. Silicone sind vielfältig einsetzbare, kommerziell wichtige Polymere (alleine bei Wacker-Chemie hatte der Bereich Silicones ca.  $1 \cdot 10^9$  € Umsatz im Jahr 2002), die heute in der Bauchemie aber auch in vielen anderen Bereichen, wie z.B. Elektrotechnik, Kosmetik oder Druckindustrie unverzichtbar geworden sind [39].

Die Darstellung der Siloxane und Silicone erfolgt mit Alkoholen bzw. Wasser aus den Alkylchlorsilanen, die industriell aus den Alkylhalogeniden und Si durch die Direktsynthese nach Müller und Rochow hergestellt werden. Arbeitet man unter

Ausschluß von Hydroxy-Gruppen mit Amino-Verbindungen sind aus den Alkylchlorsilanen die N-analogen Verbindungen zugänglich. Diese Silazane bzw. Poly-Silazane sind sowohl synthetisch als auch in materialchemischer Hinsicht interessant. So eröffnete Poly-Silazane neue Formgebungs- und Dotierungsmöglichkeiten zur Darstellung von SiN- bzw. SiNC-Hochleistungskeramiken [40].

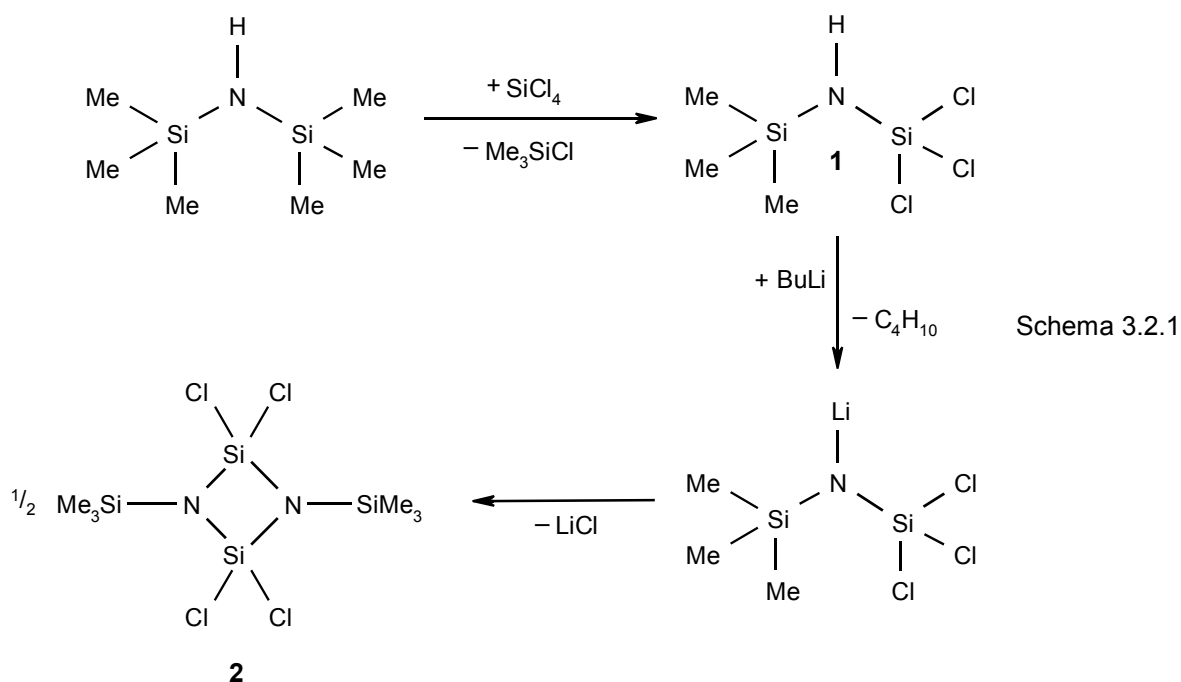
Neben den Poly-Silazanen sind molekulare Silazane interessant die als Komplexliganden in der Übergangsmetallchemie fungieren könnten. In Hinblick auf den Einsatz als prä-keramische Materialien sollten diese Silazane kostengünstig darstellbar und ausschließlich Cl und N substituierte Si-Atome enthalten. Als Edukte bieten sich daher Alkylchlorsilane und Chlorsilane an, die in großtechnischen Prozessen hergestellt werden, wie dies z.B. für  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $\text{SiCl}_4$  der Fall ist. Durch Ammonolyse kann aus  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  günstig Bis(trimethylsilyl)amin (Hexamethyldisilazan, HMDS) hergestellt werden. Während HMDS nur einen einzähnigen Liganden darstellt, sollten für die Umsetzung mit Übergangsmetallchloriden höhere Silazane als Chelatliganden interessant sein. Als Beispiel sei hier das einfach aus HMDS und  $\text{SiCl}_4$  zugängliche Trisilazan Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan genannt. Dieses eignete sich darüber hinaus zur Sol-Gel-Darstellung von Poly-Silazanen.

Nicht direkt als Komplexligand dürfte das im folgenden vorgestellte Tetrachloro-cyclodisilazan fungieren. Vielmehr könnte es sich für die Sol-Gel-Darstellung von Poly-Silazanen eignen.

### 3.2 Tetrachloro-cyclodisilazan

Die Synthese des cyclischen Disilazans 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]diazadisiletidin (**2**) wurde bisher nur von *Rosenberg* beschrieben [41]. Der zentrale Vierring N-Si-N-Si in der Molekülstruktur von **2** stellt das wesentliche Fragment zweier kantenverknüpfter Tetraeder  $\text{SiN}_4$  dar. Da an jedem Si des Vierrings noch zwei Cl gebunden sind, sollten durch Folgeumsetzungen (z.B. Ammonolyse) aus **2** molekulare und polymere Verbindungen mit dem Strukturmotiv von kantenverknüpften Tetraedern  $\text{SiN}_4$  zugänglich sein. Es schien daher interessant **2** zu reproduzieren, zumal die Verbindung bisher nur durch die drei wichtigsten IR-Absorptionsfrequenzen, den Schmelzpunkt (64 – 65 °C), die Elementaranalytik und den Massenpeak  $m/e = 355$  ( $M^+ = 15$ ) charakterisiert wurde. Die angegebene  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung von 0.05 ppm reicht nicht zur eindeutigen NMR-spektroskopischen Identifizierung, da sie für die tms-Gruppen fast immer im Bereich zwischen 0.0 und 0.1 ppm liegt. Weiterhin wurde **2** zwar als kristallin beschrieben, jedoch keinerlei Kristalleigenschaften angegeben.

Die Synthese von *Rosenberg* erfolgte ausgehend von Hexamethyldisilazan (HMDS) und  $\text{SiCl}_4$  in mehreren Stufen (Schema 3.2.1).



Im ersten Schritt wurde nach Schema 3.2.1 Trichlorsilyl-trimethylsilylamin (**1**) gebildet [42], wobei HMDS im vierfachen Überschuß eingesetzt wurde. Das im zweiten Schritt bei der Lithiierung von **1** entstandene Lithium-Chlorsilylamid war unbeständig und reagierte zu **2** ab.

Die Synthesebedingungen für den 2. Schritt wurden von *Rosenberg* wie folgt beschrieben [41]: Die Lithiierung erfolgte mit *n*-BuLi bei  $-40\text{ °C}$  in einem Gemisch von Diethylether und Hexan (vermutlich *n*-Hexan; Volumenanteil  $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_{14} \approx 1/4$ ). Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde der Ether abdestilliert und durch Hexan ersetzt. Das LiCl wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bei Atmosphärendruck abdestilliert. Durch anschließende fraktionierende Vakuumdestillation (keine Druckangabe) erhielt man **2** kristallin.

### 3.2.1 Versuche zur Darstellung

Der erste Syntheseschritt wurde im Gegensatz zur Literatur [42] im stöchiometrischen Ansatz durchgeführt. Trotz der verringerten HMDS-Menge verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur binnen 14 h nahezu quantitativ. Aufgrund der sehr hydrolyseempfindlichen Bindungen Si-N und Si-Cl wurde die Reaktion in geschlossenen Apparaturen durchgeführt. Dies war problemlos möglich, da die Reaktion bei Raumtemperatur isobar erfolgt.

Es ist bekannt, daß die Wahl des Lösungsmittels auf die Struktur der für die Lithiierung verwendeten Organolithium-Verbindungen (z.B. Komplexierung, Oligomerisierung) einen großen Einfluß hat [43]. Darüber hinaus kann das Solvens auch als Reaktand fungieren [44]. Um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Lithiierung zu testen, wurde der zweite Schritt der Synthese von **2** im unpolaren Solvens *n*-Pentan und den meist für Lithiierungen verwendeten Ethern  $\text{Et}_2\text{O}$  bzw. THF durchgeführt. Nach der jeweiligen Lithiierung mit *n*-BuLi bei  $-78\text{ °C}$  ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde die flüssige Phase mittels NMR-Spektroskopie und die feste Phase mit Röntgenpulverbeugung untersucht.

Dabei lieferte die Lithiierung in  $\text{Et}_2\text{O}$  das beste Ergebnis. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte nur schmale, intensive Reflexe von LiCl und keinen Hinweis auf eine röntgenamorphe Phase. Daraus konnte gefolgert werden, daß nach der Lithiierung eine LiCl-Eliminierung stattfand und keine unlöslichen Polymere gebildet wurden. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Lösung wies zwei etwa gleich intensive Resonanzfrequenzen auf. Da mit direkter Anregung gearbeitet wurde, konnte damit auf das Vorliegen von zwei Si-Umgebungen im Verhältnis 1 : 1 geschlossen werden. Eine Resonanz lag bei  $\delta(^{29}\text{Si}) = 5.4\text{ ppm}$  und damit im typischen Bereich für tms-Gruppen mit einer Umgebung  $\text{SiN}_x\text{Cl}_{4-x}$  (vgl. Kap. 3.3, 3.4, 3.6). Das zweite Signal zeigte eine Verschiebung von  $\delta(^{29}\text{Si}) = -38.7\text{ ppm}$ , was der Erwartung für eine  $\text{SiN}_2\text{Cl}_2$ -Umgebung entsprach (vgl. Kap. 3.3, 3.6). Durch vorsichtiges Abziehen des Diethylethers wurde **2** als

Öl erhalten und Kristallisationsversuche schlugen fehl. Dies deutete auf einen geringen Anteil an Nebenprodukten hin.

Die Lithiierung in THF führte zu einem feinkristallinen Niederschlag. Die meisten Röntgenbeugungsreflexe konnten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugeordnet werden, einige weitere, schwache Reflexe waren nicht zuzuordnen. Reflexe von  $\text{LiCl}$  konnten nicht beobachtet werden. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der öligen Lösung zeigten keine auswertbaren Signale. Das Entstehen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bewies eine Silazan-Spaltung, was ein Hinweis auf Feuchtigkeit im THF sein könnte. Da aber für den Versuch zuerst das Silazan bei Raumtemperatur in THF gelöst wurde und dabei keine Trübung beobachtet wurde, sind Feuchtigkeitsreste im Lösungsmittel unwahrscheinlich. Die Schwierigkeiten bei der Reaktionsaufklärung könnten durch die Ringöffnung von THF in Gegenwart von Silazan und *n*-BuLi erklärt werden, wie sie von *Klingebiel* beobachtet wurde [44].

Die nach der Lithiierung in *n*-Pentan und Waschen des Niederschlages erhaltenen und vereinigten Lösungen hatten ein komplexes  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum. Es traten allein sechs intensivere Verschiebungen zwischen 33 und 0 ppm auf, daneben war auch eine breitere Resonanz bei -24 ppm zu finden. Fraktionierende Destillation führte ebenfalls nur zu komplizierten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren, ein Hinweis auf Gemische. Der rasch aufgearbeitete Niederschlag war nur mäßig kristallin. Die Reflexe von  $\text{LiCl}$  waren stark verbreitert, was auf eine sehr geringe Kristallitgröße schließen lässt. Daneben fanden sich wenige, schmale Reflexe im Bereich von  $10^\circ - 20^\circ 2\theta$  ( $\lambda = 154.06 \text{ pm}$ ), die nicht von kristallinem **2** stammten. Da diese Reflexe nur im rasch aufgearbeiteten Niederschlag beobachtet wurden, könnte es sich um Reflexe einer lithiierten Zwischenstufe gehandelt haben. Durch Sublimation bei Atmosphärendruck konnten aus dem Niederschlag sehr gut kristalline Proben von **2** erhalten werden.

### 3.2.2 Charakterisierung

Für die folgende Charakterisierung wurden durch Sublimation gewonnene, kristalline Proben von 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2**) verwendet.

#### **E l e m e n t a r a n a l y t i k**

Die Elementaranalytik von **2** war in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten (Tabelle 3.2.2.1). Auf C normiert ergibt sich daraus eine analytische Summenformel von

$C_{6.00}H_{17.23}Cl_{4.04}N_{1.98}Si_{4.22}$ , wobei der Si-Anteil aus der fehlenden Restmasse ( $m_{Si} = 1 - m_C - m_H - m_{Cl} - m_N = 31.27$ ) berechnet wurde.

Tabelle 3.2.2.1. Elementaranalyse von **2** ( $C_6H_{18}Cl_4N_2Si_4$ , 372.42 g/mol), Angaben in Gew. %.

	C	H	Cl	N	Si
Theorie	19.35	4.88	38.08	7.52	30.17
Gefunden	19.02	4.59	37.79	7.33	31.27*

\* Si-Anteil nach  $m_{Si} = 1 - m_C - m_H - m_{Cl} - m_N$  berechnet.

## Kalorimetrische Messungen

Die Einwaage für die DSC-Messungen erfolgten in einer Glovebox. Gemessen wurde im Bereich von Raumtemperatur bis 100 °C, als Meßgefäß wurden kaltverpresste Al-Tiegelchen gewählt. Aus der DSC-Messung mit einer Heizrate von 2 °C/min konnte die Schmelzenthalpie zu 14.5(3) kJ/mol und eine Onset-Temperatur (Schmelzpunkt) von 57.5 °C bestimmt werden. Der Energiefluß erreichte bei 59.5 °C das Maximum und ist damit signifikant niedriger als der in der Literatur beschriebene Schmelzpunkt [41]. Im gewählten Meßbereich konnten keine Hinweise auf weitere kristalline Phasen von **2** oder Verunreinigungen in der Probe gefunden werden.

## NMR-Spektroskopie

Ein wertvolles Hilfsmittel zur Identifizierung verschiedener Silazane ist die  $^{29}Si$ -NMR-Verschiebung. Im  $^{29}Si$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des festen **2** sind nur zwei Signale zu beobachten. Das Signal bei 4.8 ppm ist im typischen Bereich einer an Stickstoff gebundenen tms-Gruppe. Das an Stickstoff und Chlor gebundene Silicium hat eine Verschiebung von -39.4 ppm. Im Vergleich zu N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan (DCTS, **3**, Kap. 3.3) ist die Resonanzfrequenz zu deutlich niedriger Frequenz verschoben und bereits im Bereich, der für an vier Stickstoffatome gebundenes Silicium gefunden wird. Die Signale haben eine für kristalline Proben typische geringe Linienbreite, wobei das Signal des an Cl gebundenen Si gegenüber dem der tms-Gruppe etwas verbreitert ist. Beide Signale sind nicht aufgespalten, daher ist in der Kristallstruktur für **2** entweder ein lokales, molekulares oder ein kristallographisches Symmetrieelement zu erwarten, daß die tms-Gruppen bzw. die Ring-Si-Atome ineinander überführt.

NMR-Untersuchungen in Lösung ergaben für die tms-Gruppe eine  $^{29}Si$ -Verschiebung von 5.1 ppm und für die Gruppe  $N_2SiCl_2$   $\delta(^{29}Si) = -39.1$  ppm. Arbeitete man mit direkter Anregung ist das Intensitätsverhältnis der Signale beider Si-Umgebungen etwa 1 : 1. Verwendet man die INEPT-Pulsfolge (vgl. Kap. 2.3) war das Signal der Gruppe  $N_2SiCl_2$



nur schwach oder gar nicht zu detektieren. Eine Beobachtung der  $^{35}\text{Cl}$ -Verschiebung in Lösung gelang nicht, wogegen bei  $-293.5$  ppm ein  $^{14}\text{N}$ -Signal mit einer Halbwertsbreite von etwa 180 Hz beobachtet wurde. Das  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signal war damit deutlich schmäler als für die Gruppierung  $\text{HNSi}_2$  in **3** mit  $\text{FWHM} = 265$  Hz, was sich auf die im Vergleich höher symmetrische Umgebung ( $\text{NSi}_3$ ) zurückführen läßt. Für die tms-Gruppe lag die  $^{13}\text{C}$ - bzw.  $^1\text{H}$ -Verschiebung in **2** bei 0.93 ppm respektive 0.23 ppm. Die Beträge der Kopplungskonstanten konnten zu  $J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 58.4$  Hz,  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 119.1$  Hz und  $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.8$  Hz bestimmt werden.

## Einkristalluntersuchungen

Langsame Sublimation bei Raumtemperatur führte binnen einiger Monate zu farblosen, quaderförmigen Kristallen mit Kantenlängen von ca. 1 mm. Temperaturerhöhung beschleunigte die Sublimation deutlich, veränderte allerdings auch den Kristallhabitus. So wuchsen bei ca.  $50$  °C innerhalb weniger Tage plättchenförmige Kristalle mit einer Dicke von nur 0.1 - 0.3 mm bei einer lateralen Ausdehnung von einigen Millimetern. Es wurden daher zwei unabhängige Einkristalluntersuchungen auf einem IPDS-I-Diffraktometer (Stoe) vorgenommen. Für eine Messung wurde ein langsam gewachsener Einkristall ausgewählt und bei 200 K vermessen. Bei dieser Messung wurden Beugungsringe, was sich auch in dem schlechten internen  $R$ -Wert des Datensatzes von 15.0 % widerspiegelte. Mit SHELXS gelang die Strukturlösung nur in  $P2_1$ , obwohl die Auslöschungsbedingungen für  $P2_1/n$  erfüllt waren. Das bei der Verfeinerung mit SHELXL erhaltene Strukturmodell wies zwei Moleküle **2** in der asymmetrischen Einheit auf und ließ zwei mögliche Lagen für ein Inversionszentrum erkennen. Eine Lage war zwischen benachbarten Molekülen und eine im Schwerpunkt der Moleküle. Bei der weiteren Strukturverfeinerung zeigte sich, daß eine Verfeinerung in der Raumgruppe  $P2_1/n$  nur möglich war, wenn das kristallographische Inversionszentrum auf die Lage zwischen den Molekülen gesetzt wurde. Der Wechsel der Raumgruppe verschob die Position der Schraubenachse  $2_1$  in der Elementarzelle und hatte damit eine Verschiebung des Ursprungs zufolge. Eine Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nichtwasserstoffatome und Wasserstoffatome auf berechneten Positionen konvergierte gegen  $R1 = 8.5$  % ( $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ). Für eine weitere Messung bei Raumtemperatur wurde ein schnell gewachsener Einkristall verwendet. Dieser wies einen internen  $R$ -Wert von 10.6 % auf. Hier gelang die Strukturlösung in  $P2_1/n$ , wobei alle Nichtwasserstoffatome gefunden wurden. Die asymmetrische Einheit wurde von einem Molekül **2** gebildet, das kristallographische Inversionszentrum lag zwischen den Molekülen. Die Verfeinerung analog zur 200 K-Messung konvergierte gegen  $R1 = 5.2$  % ( $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ). Weitere

Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung sind in Tabelle 3.2.2.2 zusammengefaßt. Die Messungen ließen den Schluß zu, daß bei der Abkühlung keine Phasenumwandlung auftrat. Bemerkenswert ist, daß obwohl die Festkörper-NMR-Spektroskopie die Punktgruppe  $C_i$  für das Molekül nahelegte, **2** im Kristall die Punktgruppe C aufwies.

Tabelle 3.2.2.2. Kristall- und Strukturdaten der beiden vermessenen Kristalle von 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2**), Standardabweichungen in Klammern.

	Tieftemperatur	Raumtemperatur
Formel, $M$	$C_6H_{18}Cl_4N_2Si_4$ , 372.42 g/mol	
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), 4	
Kristallgröße / $mm^{-3}$	$0.11 \times 0.09 \times 0.06$	$0.40 \times 0.24 \times 0.09$
Habitus, Farbe	Quader, farblos	Plättchen, farblos
Meßtemperatur $T / K$	200(2)	293(3)
Gitterparameter $a / pm$	903.85(4)	910.80(8)
$b / pm$	1746.35(9)	1757.5(2)
$c / pm$	1250.67(7)	1274.6(2)
$\beta / ^\circ$	109.389(2)	108.90(2)
Zellvolumen $V / 10^6 pm^3$	1862.2(2)	1930.4(3)
Röntgenogr. Dichte $\rho_x / g cm^{-3}$	1.328	1.281
Strahlung, Monochromator	Mo- $K_\alpha$ , Graphit	
Wellenlänge $\lambda / pm$	71.073	
Diffraktometer	Stoe IPDS-I	
Meßbereich	$4.0^\circ \leq 2\theta \leq 58.0^\circ$	$4.0^\circ \leq 2\theta \leq 45.8^\circ$
	$-11 \leq h \leq 11$	$-10 \leq h \leq 10$
	$-22 \leq k \leq 22$	$-20 \leq k \leq 20$
	$-16 \leq l \leq 16$	$-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	38235 ( $R_{int} = 0.1495$ )	10913 ( $R_{int} = 0.1057$ )
Unabhängig ( $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ )	4262 (2129)	2864 (1307)
$F(000)$	768	768
Absorptionskoeffizient $\mu / mm^{-1}$	0.844	0.844
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe; 151 verfeinerte Parameter, keine Restraints	
Goodness of fit	1.127	0.795
Restel.dichte / $10^{-6} e pm^{-3}$	max 0.465 / min -0.883	max 0.339 / min -0.216
$R1$ -Wert $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ (alle)	0.0855 (0.1991)	0.0521(0.1083)
$wR2$ -Wert $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ (alle)	0.2092 (0.2702)	0.1296 (0.1495)

Die verfeinerten Lageparameter der Raumtemperatur-Messung sind in Tabelle 3.2.2.3 zusammengefaßt. Sehr ähnlich waren die Lageparameter der Tieftemperatur-Messung, wobei die Abweichung durchschnittlich 1.0 % bei den Si- und N-Lagen bzw. 2.3 % bei den Cl- und C- Lagen betrug. Die Auslenkungsellipsoide der C-Atome zeigten bei beiden Messungen eine besonders starke Elongation in eine Richtung (Tabelle 3.2.2.4, Abb. 3.2.3.2). Als Ursache kam neben einer rotatorischen Fehlordnung die Libration der tms-Gruppen in Betracht. Der Vergleich der Auslenkungsparameter beider Messungen zeigte, daß die Auslenkung der C-Atome mit der Temperatur stärker zunahm als die der restlichen Atome. Eine Aufspaltung der betroffenen C-Lagen und die anschließende isotrope Verfeinerung konvergierte für beide Datensätze zu schlechteren *R*-Werten. Verfeinerte man diese Split-Lagen anisotrop, zog das eine weitere Aufspaltung nach sich. Es erschien daher sinnvoller, ganz auf gespaltene C-Lagen zu verzichten und von einer temperaturabhängigen Librationsbewegung auszugehen.

Tabelle 3.2.2.3. Lageparameter und isotrope mittlere quadratische Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  ( $U_{eq} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ,  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter) der Nichtwasserstoffatome in **2** bei Raumtemperatur, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	$U_{eq} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Si1	0.6068(2)	0.22742(7)	0.7505(2)	0.0671(5)
Si2	0.4137(2)	0.13792(8)	0.7614(2)	0.0721(5)
Si3	0.2938(2)	0.30943(9)	0.7477(2)	0.0873(6)
Si4	0.7268(2)	0.05562(9)	0.7643(2)	0.0879(6)
Cl1	0.7633(2)	0.2817(2)	0.8768(2)	0.1209(7)
Cl2	0.2567(2)	0.0836(2)	0.6347(2)	0.1293(8)
Cl3	0.6468(2)	0.2646(2)	0.6124(2)	0.1076(6)
Cl4	0.3721(2)	0.1008(2)	0.8991(2)	0.1221(7)
N1	0.4207(5)	0.2346(2)	0.7491(4)	0.068(2)
N2	0.6004(5)	0.1302(2)	0.7623(4)	0.072(2)
C1	0.0963(9)	0.2733(5)	0.686(2)	0.254(8)
C2	0.323(2)	0.3834(4)	0.653(2)	0.184(5)
C3	0.328(2)	0.3425(8)	0.8847(8)	0.32(1)
C4	0.737(2)	0.0370(7)	0.6285(8)	0.237(7)
C5	0.668(2)	-0.0268(4)	0.826(2)	0.231(7)
C6	0.922(2)	0.0836(5)	0.856(2)	0.202(5)

Tabelle 3.2.2.4. Gegenüberstellung der Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Nichtwasserstoffatome beider Verfeinerungen von **2**, Angaben in  $(10^{-2} \text{ pm})^2$ , TT: Meßtemp. 200 K, RT: Meßtemp. 293 K.

		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Si1	TT	0.046(1)	0.037(1)	0.064(2)	0.0037(9)	0.0174(9)	0.0002(8)
	RT	0.065(1)	0.0481(8)	0.087(1)	0.0073(7)	0.0233(8)	-0.0016(7)
Si2	TT	0.048(1)	0.041(1)	0.064(2)	0.0023(9)	0.0220(9)	-0.0028(8)
	RT	0.075(2)	0.0510(9)	0.091(2)	0.0066(8)	0.0282(9)	-0.0080(7)
Si3	TT	0.057(2)	0.052(2)	0.080(2)	0.009(1)	0.032(1)	0.013(1)
	RT	0.086(2)	0.069(1)	0.116(2)	0.012(1)	0.045(1)	0.0217(9)
Si4	TT	0.071(2)	0.040(1)	0.067(2)	0.0054(9)	0.035(1)	0.0091(9)
	RT	0.110(2)	0.057(1)	0.107(2)	0.0109(9)	0.048(1)	0.0232(9)
Cl1	TT	0.072(2)	0.067(2)	0.089(2)	-0.009(1)	0.011(1)	-0.012(1)
	RT	0.109(2)	0.103(2)	0.132(2)	-0.015(1)	0.014(1)	-0.030(1)
Cl2	TT	0.079(2)	0.074(2)	0.089(2)	-0.010(1)	0.016(2)	-0.021(1)
	RT	0.125(2)	0.104(2)	0.139(2)	-0.014(2)	0.015(2)	-0.040(2)
Cl3	TT	0.069(2)	0.071(2)	0.083(2)	0.017(1)	0.035(1)	-0.002(1)
	RT	0.112(2)	0.100(2)	0.123(2)	0.028(1)	0.055(1)	-0.006(1)
Cl4	TT	0.085(2)	0.081(2)	0.082(2)	0.016(1)	0.043(2)	-0.005(1)
	RT	0.137(2)	0.116(2)	0.130(2)	0.030(2)	0.066(2)	-0.017(2)
N1	TT	0.046(3)	0.042(3)	0.068(4)	0.002(3)	0.026(3)	-0.003(3)
	RT	0.066(3)	0.045(3)	0.101(4)	0.006(2)	0.037(3)	0.003(2)
N2	TT	0.049(3)	0.038(3)	0.070(3)	0.006(4)	0.021(3)	0.001(3)
	RT	0.075(4)	0.043(3)	0.103(4)	0.009(3)	0.035(3)	0.005(2)
C1	TT	0.053(5)	0.079(7)	0.21(2)	0.040(7)	0.055(7)	0.013(5)
	RT	0.089(7)	0.124(8)	0.52(3)	0.00(1)	0.05(1)	0.032(6)
C2	TT	0.068(5)	0.064(5)	0.111(7)	0.027(5)	0.042(5)	0.021(4)
	RT	0.20(1)	0.086(6)	0.30(2)	0.078(7)	0.14(1)	0.068(6)
C3	TT	0.16(1)	0.096(8)	0.099(7)	-0.001(6)	0.057(7)	0.059(7)
	RT	0.46(3)	0.35(2)	0.128(8)	0.00(1)	0.08(1)	0.32(2)
C4	TT	0.22(2)	0.097(8)	0.075(7)	0.002(6)	0.066(8)	0.067(9)
	RT	0.39(2)	0.21(2)	0.149(9)	0.024(8)	0.14(1)	0.17(2)
C5	TT	0.101(7)	0.046(5)	0.147(9)	0.023(5)	0.074(7)	0.008(5)
	RT	0.27(2)	0.074(5)	0.45(2)	0.106(8)	0.25(2)	0.075(7)
C6	TT	0.051(5)	0.070(6)	0.16(1)	-0.012(6)	0.025(6)	0.021(4)
	RT	0.113(7)	0.161(9)	0.30(2)	-0.048(9)	0.025(9)	0.060(7)

## Pulverdiffraktometrie

Das bei Raumtemperatur gemessene Pulverdiffraktogramm von **2** ließ sich mit EXPO-2000/NTREOR monoklin ( $a = 911.2(3)$  pm,  $b = 1756.7(4)$  pm,  $c = 1271.6(4)$  pm,  $\beta = 108.87(2)^\circ$ ,  $V = 1924(4) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, de Wolff figure of merit  $M(20) = 15$ ) indizieren. Die Raumgruppe  $P2_1/n$  ergab sich eindeutig aus den beobachteten Auslöschungsbedingungen, wobei die LeBail-Profilanpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms mit GSAS zu einem  $wR_p$ -Wert von 5.9 % konvergierte (Abb. 3.2.2.1).

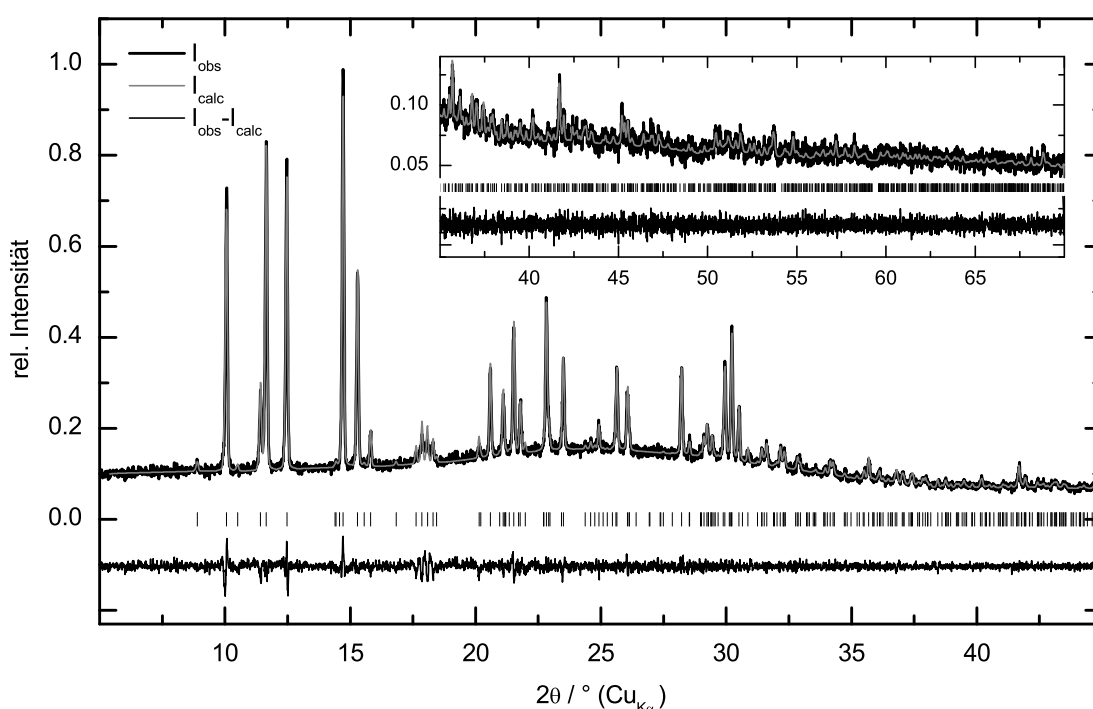


Abb. 3.2.2.1. LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms von **2** (Stoe Stadi P,  $\lambda = 154.06$  pm) in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit GSAS. Konvergenz wurde bei  $wR_p = 0.0592$  und  $R_p = 0.0456$  mit den Gitterparametern  $a = 910.8(9)$  pm,  $b = 1756(2)$  pm,  $c = 1271(2)$  pm und  $\beta = 108.86(7)^\circ$  ( $V = 1924(4) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>) erreicht (10 verfeinerte Variablen, Untergrund festgesetzt).

## IR-Spektroskopie und theoretische Rechnungen

Die Qualität des IR-Spektrums war stark abhängig von dem Verhältnis Probenmenge zu KBr-Matrix. Eine geringere Probenmenge führte u.a. zu einer wesentlich intensiveren, breiten Bande um  $3150\text{ cm}^{-1}$  als in der abgebildeten Messung (Abb. 3.2.2.2). Die IR-Spektren des reinen KBr zeigten einen geringen Rest an  $\text{H}_2\text{O}$ , so daß die Bande um  $3150\text{ cm}^{-1}$  auf Hydrolyseprodukte von **2** zurückgeführt werden konnte.

Gut erkennbar sind die typischen Absorptionsbanden für CH<sub>3</sub> und SiN. Da die SiCl-, SiN- und SiC-Bereiche teilweise überlagern, war hier die Zuordnung schwierig und es wurden in unklaren Fällen beide Möglichkeiten in Tabelle 3.2.2.5 angegeben [45].

Tabelle 3.2.2.5. Schwingungsfrequenzen / cm<sup>-1</sup> von **2** in KBr-Matrix und deren Zuordnung.

$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{SiN})$	$\nu(\text{SiN})$	$\nu(\text{SiC/SiN})$
2960	2899	1408	1257	1038	893	846
$\delta(\text{SiC})$	$\delta(\text{SiC})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SiCl}), \delta(\text{SiC})$		$\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$	$\delta(\text{SiN})$	$\nu(\text{SiCl})$
759	693	645		609	487	415

Um der Frage nachzugehen, ob das Molekül zentrosymmetrisch aufgebaut ist, wurden verschiedene Geometrieoptimierung durchgeführt [46]. Aufgrund der Größe des Moleküls war eine Rechnung ohne interne Symmetrieelemente nicht sinnvoll. Daher wurden für erste Versuche die tms-Gruppen durch H ersetzt. Während bei Hartree-Fock-Rechnungen die Umgebung der Stickstoffatome planar war, führten Rechnungen auf DFT-Niveau (B3LYP) zu einer leicht trigonal-pyramidal verzerrten Umgebung für beide N. Für alle optimierten Strukturen war ein Inversionszentrum im Ring zu beobachten. Ein Ersatz der H-Atome durch tms-Gruppen bestätigte diesen Befund. Um realistische Rechenzeiten für DFT-Rechnungen (B3LYP, 6-31g(d,p)) zu erzielen, erfolgte daher die Berechnung der Schwingungsfrequenzen von **2** nach einer Geometrieoptimierung in der Punktgruppe C<sub>i</sub>.

Insgesamt errechneten sich  $3 \cdot 34 - 6 = 96$  Eigenfrequenzen für Schwingungen, die zur Hälfte IR-inaktiv und Raman-aktiv ( $A_g$ ) bzw. Raman-inaktiv und IR-aktiv ( $A_u$ ) sind. Die Zuordnung der Schwingungsmoden aufgrund der Rechnung für ein isoliertes Molekül und eine Gegenüberstellung der beobachteten und errechneten Frequenzen für die kristalline Verbindung ist in Tabelle 3.2.2.3 zu finden. Die berechneten Frequenzen stimmten sehr gut mit den Experimenten überein, nachdem die Schwingungen mit C- und H-Dominanz in der Frequenz-Domäne mit dem empirischen Faktor 0.95 skaliert wurden (Abb. 3.2.2.2 und 3.2.2.3) [47].

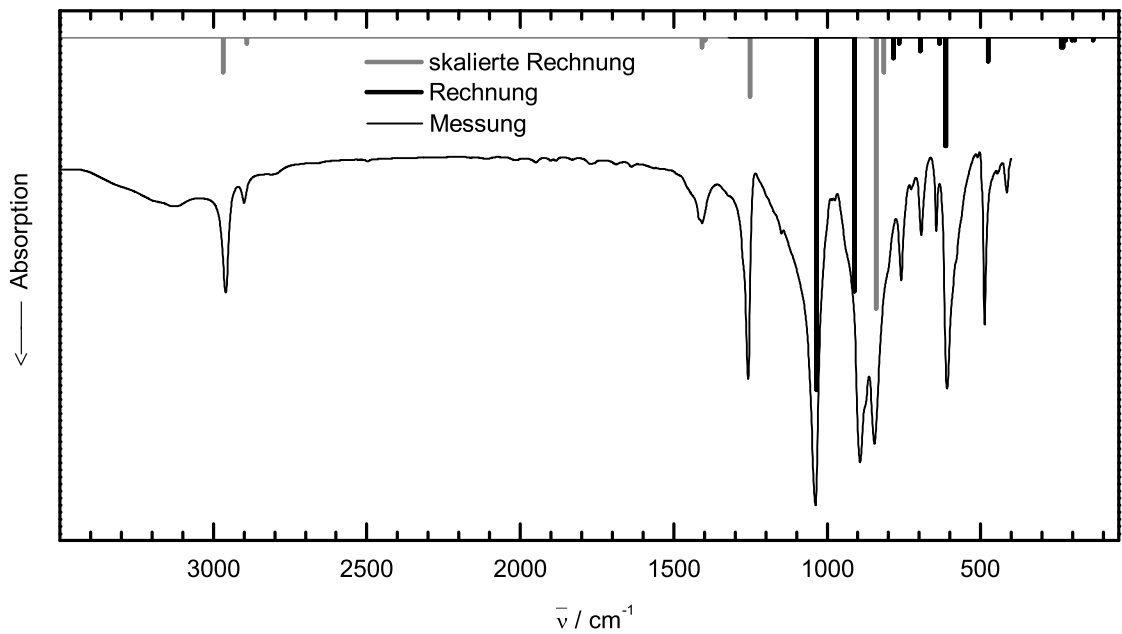


Abb. 3.2.2.2. IR-Spektrum aufgenommen in KBr-Matrix mit berechneten Frequenzen und Intensitäten (oben, B3LYP,  $C_i$ ) von feinkristallinem **2**. Die in der Frequenz-Domäne (CH-Schwingungen) mit dem Faktor 0.95 skalierten Werte sind grau dargestellt.

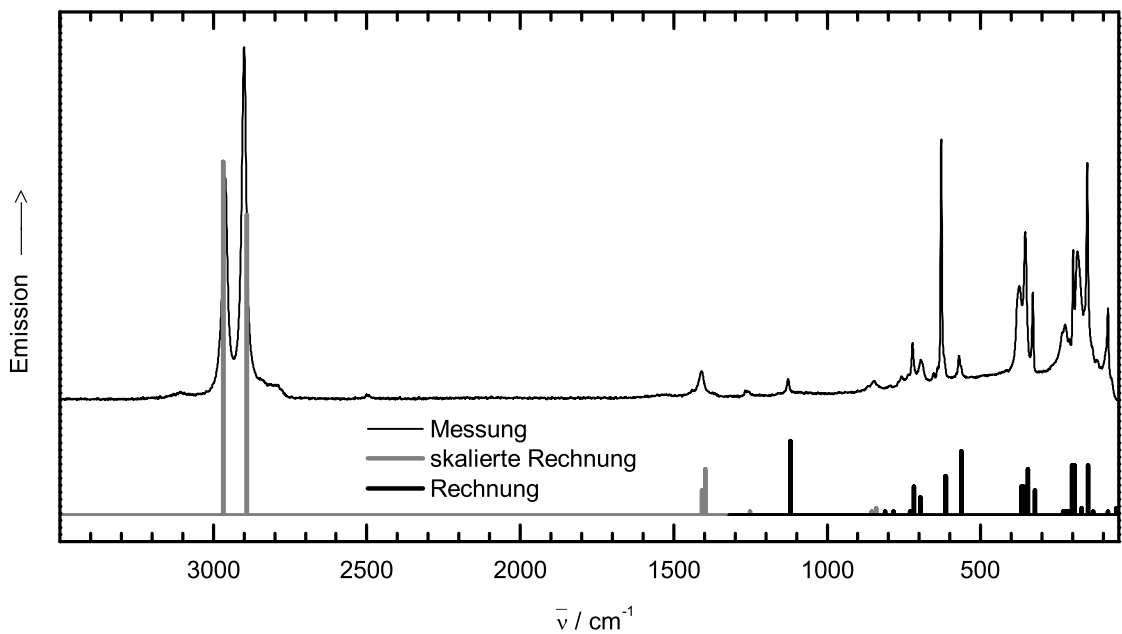


Abb. 3.2.2.3. Raman-Spektrum gemessen in einer 0.7 mm Glas-Kapillare mit berechneten Frequenzen und Intensitäten (oben, B3LYP,  $C_i$ ) von kristallinem **2**. Die in der Frequenz-Domäne (CH-Schwingungen) mit dem Faktor 0.95 skalierten Werte sind grau dargestellt.

Tabelle 3.2.2.3. Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), rel. Intensitäten (in %, Raman-Intensitäten mit der reduzierten Masse multipliziert) und Beschreibung der Schwingungen. N ist die Anzahl der gemittelten Schwingungen, deren berechnete Frequenzen eng (bis zu  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) zusammen lagen. Weitere 6 Schwingungen waren nicht meßbar ( $< 60 \text{ cm}^{-1}$ ).

wahrscheinliche Zuordnung	N	IR				Raman				
		Experiment		Rechnung		Experiment		Rechnung		
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	12	2960,	40	3122,	13	2966	2962,	62	3122,	100
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	6	2899,	14	3043,	2	2891	2900,	100	3043,	85
$\delta(\text{CH}_3)$	12	1408,	20	1480,	3	1406	1409,	8	1480,	18
$\nu(\text{SiC}) + \delta(\text{CH}_3)$	6	1257,	64	1321,	17	1255	1261,	2	1321,	1
$\nu_{\text{s}}(\text{SiN})$	1						1128,	6	1120,	21
$\nu_{\text{as}}(\text{SiN})$	1	1038,	100	1035,	100					
$\nu_{\text{as}}(\text{SiN})$	1	893,	88	911,	72					
$\nu_{\text{s}}(\text{SiN})$	1								900,	1
$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}) + \delta(\text{CH}_3)$ , $\nu(\text{SiN}) + \delta(\text{CH}_3)$	4	846,	83	885,	77	841	846,	5	885,	1
$\nu_{\text{as}}(\text{SiN}) + \delta(\text{CH}_3)$	1	805*,	31	858,	10	815				
$\nu_{\text{s}}(\text{SiN}) + \delta(\text{CH}_3)$	1						796,	4	812,	1
$\delta(\text{SiC}, \text{CH}_3)$	2	759,	36	787,	6	747	758,	6	785,	1
$\nu_{\text{as}}(\text{SiN}, \text{SiC}) + \delta(\text{CH}_3)$	1	726,	10	766,	2	728				
$\nu_{\text{s}}(\text{SiN}, \text{SiCl}) + \delta(\text{CH}_3)$	2						722,	16	723,	8
$\delta(\text{SiN}, \text{SiC}, \text{CH})$	6	693,	24	696,	3		693,	11	696,	5
$\nu(\text{SiN}, \text{SiCl})$	1	645,	18	635,	2					
$\nu_{\text{s}}(\text{SiC})$	1						629,	74	613,	11
$\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$	1	609,	67	615,	31					
$\nu_{\text{s}}(\text{SiCl})$	1						570,	13	565,	18
$\nu(\text{SiN}) + \delta(\text{SiC}, \text{SiCl})$	1								500,	0
$\nu_{\text{as}}(\text{SiCl}) + \delta(\text{SiN})$	1	487,	49	475,	7					
$\delta_{\text{as}}(\text{SiN})$	1	415,	12	409,	1					
$\delta_{\text{s}}(\text{SiN})$	1						376,	32	368,	8
$\delta_{\text{s}}(\text{SiCl}, \text{SiN})$	1								361,	1
$\delta$	2						355,	48	347,	13
							330,	30	324,	7
$\delta$	6			243,	3		227,	21	223,	1
				203,	1				215,	1
$\delta(\text{SiCl})$	1						199,	42	193,	14
$\delta_{\text{r}}(\text{CH}_3)$	8			167,	0		186,	43	167,	2
$\delta_{\text{r}}(\text{CH}_3), \delta$	3						153,	67	151,	14
$\delta(\text{SiCl}), \delta(\text{SiN})$	2			85,	0		85,	26	75,	1

\* Schulter,  $\delta_{\text{r}}$ : rocking,  $\delta$ : Gerüstschwingung.



Während die IR-Intensitäten eine gute Korrelation zwischen Rechnung und Experiment zeigten, mußten die berechneten Raman-Intensitäten mit der reduzierten Masse multipliziert werden. Verzichtet man auf die Multiplikation beträgt die maximale relative Intensität für Wellenzahlen  $< 1500 \text{ cm}^{-1}$  ca. 1 %.

Die in Tabelle 3.2.2.2 getroffenen Zuordnungen waren insofern zu revidieren, daß bei den meisten Schwingungen nicht nur eine Gruppe oder eine Bindung beteiligt war, sondern meist Kombinationen zu beobachten waren. Die Rechnungen bestätigten aber auch daß sehr wohl einzelne Schwingungen Fragmenten zugeordnet werden können. Ein sehr wichtiges Ergebnis der Rechnungen war, daß **2** auch im kristallinen Zustand  $C_i$  Symmetrie besaß. Exemplarisch kann dies an den intensiven Schwingungen  $\nu_{\text{as}}(\text{SiN})$  ( $A_g$ ) und  $\nu_{\text{s}}(\text{SiC})$  ( $A_u$ ) (Abb. 3.2.2.4) verdeutlicht werden, die nicht mit weiteren Schwingungen überlagert sind und jeweils nur im IR- oder Raman-Spektrum beobachtet werden konnten.

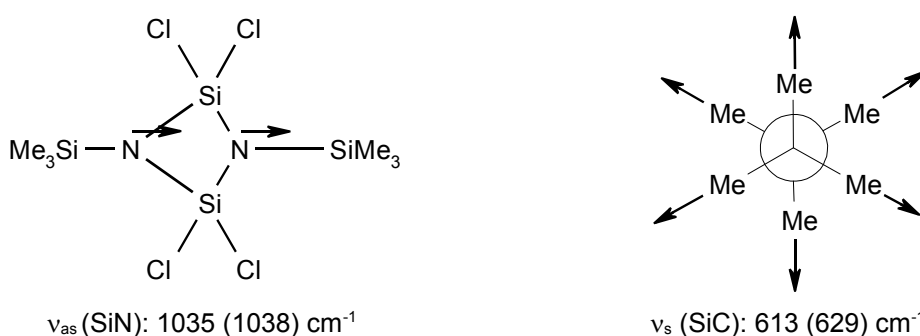


Abb. 3.2.2.4. Skizzen der wichtigsten Schwingungen und berechnete (gemessene) Wellenzahlen.

### 3.2.3 Beschreibung der Struktur im Kristall

Ein zentrosymmetrisch gebautes 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]diazadisiletidin (**2**) bildet die asymmetrische Einheit, die in Abb. 3.2.3.1 dargestellt ist. Dabei ist die Zentrosymmetrie des Moleküls offenbar nicht kristallographisch bedingt, aber durch spektroskopische Untersuchungen (IR, Raman, MAS-NMR) belegbar. Das zentrale Strukturelement ist der planare Vierring N-Si-N-Si (Winkelsumme  $360.0^\circ$ , mittlere Abweichung  $0.2 \text{ pm}$ ), der mit endocyclischen Winkeln von  $89.0(2)^\circ - 91.1(2)^\circ$  nahezu quadratisch ist. Aus der Ebene dieses Rings sind die Si-Atome der tms-Substituenten bei Raumtemperatur nur um ca.  $3^\circ$  (bei  $200 \text{ K}$  um ca.  $5^\circ$ ) ausgelenkt, so daß die N-Atome annähernd trigonal-planar von Si umgeben sind (Winkelsumme  $\geq 359.5^\circ$ , mittlere Abweichung  $1.7 \text{ pm}$ ). Die Ebene des Vierrings N-Si-N-Si steht mit  $89.2(1)^\circ$  fast senkrecht zur Ebene der 6 Atome  $\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2$  (Winkelsumme  $360.0^\circ$ , mittlere Abweichung  $0.2 \text{ pm}$ ).

Die Umgebung der endocyclischen Si-Atome ist verzerrt-tetraedrisch. Sie wird durch die beiden N- und je zwei Cl-Atome gebildet. Die Winkel N-Si-N um  $91^\circ$  und Cl-Si-Cl um  $105^\circ$  verursachen eine Aufweitung der Winkel N-Si-Cl gegenüber dem Tetraeder-Winkel auf im Mittel  $115^\circ$ . Die exocyclischen Si-Atome der tms-Gruppen sind tetraedrisch umgeben mit Winkeln im Bereich von  $107^\circ - 113^\circ$  für C-Si-C und  $107^\circ - 112^\circ$  für N-Si-C. Die Atomabstände und Bindungswinkel stimmten für die besten Strukturmodelle beider Messungen im Rahmen der Standardabweichung überein. In Tabelle 3.2.3.1 sind ausgewählte Winkel des Strukturmodells von **2** bei Raumtemperatur denen des gerechneten Modells (Gasphase, Raumtemperatur) gegenübergestellt.

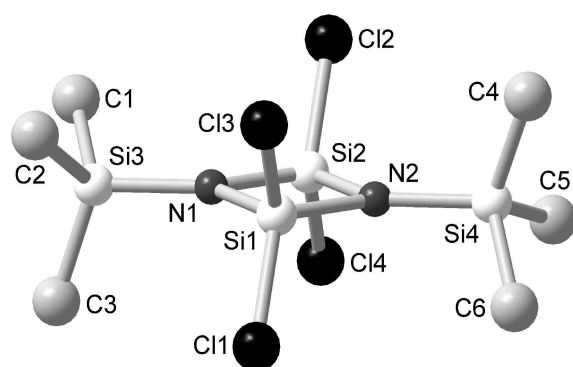


Abb. 3.2.3.1. 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2**) im Kristall. Alle Atomlagen sind symmetrieunabhängig, dennoch ist das Molekül im Rahmen der 3-5 fachen Standardabweichung zentrosymmetrisch aufgebaut. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Auslenkungsparameter und der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 3.2.3.1. Ausgewählte Winkel des Strukturmodells von 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2**) nach der Einkristallstrukturanalyse (Meßtemp. 298 K) und der Geometrieoptimierung (B3LYP, 6-31g(d,p), Gasphase, 298 K), Angaben in  $^\circ$ .

Winkel	EK	B3LYP	Winkel	EK	B3LYP
N1-Si1-N2	90.7(2)	91.1	Si1-N1-Si3	135.4(2)	135.7
N1-Si2-N2	90.8(2)		Si1-N2-Si4	135.2(3)	135.0
Si1-N1-Si2	89.5(2)	88.9	Si2-N1-Si3	134.8(3)	135.0
Si1-N2-Si2	89.0(2)		Si2-N2-Si4	135.7(2)	135.7
N-Si-Cl, min.	114.6(2)	115.0	Si3-Si1-Si2-N1	2.0(2)	2.8
N-Si-Cl, max.	115.9(2)		Si4-Si1-Si2-N2	1.6(2)	
Cl1-Si1-Cl3	105.3(2)	105.8	Si3-N1-N2-Si4	179.6(6)	180.0
Cl2-Si2-Cl4	105.0(2)				
N-Si-C	107.4(3) – 111.3(3)	107.6 – 109.5	Cl1-Cl2-Cl3-Cl4	0.1(1)	0.0
C-Si-C	106.9(6) – 113.1(6)	109.9 – 112.4	N-Si1-Si2-Cl	89.1(3) – 91.1(3)	90.0

Aufgrund der großen Auslenkungsparameter (Tabelle 3.2.2.4, Abb. 3.2.3.2) war der Abstand zwischen den Zentren zweier Auslenkungselipsoide (Atomabstand) signifikant kürzer als die Bindungslänge. Zur Ermittlung der Bindungslänge mußte daher eine

Librations-Korrektur durchgeführt werden. Diese erfolgte mit PLATON und THMA11 (WINGX), wobei hier die tms-Gruppen als „Rigid Bodies“ behandelt werden konnten. Die Atomabstände und die mittels Librations-Korrektur berechneten Bindungslängen sind in Tabelle 3.2.3.2 den Bindungslängen der geometrieoptimierten Struktur gegenübergestellt. Die Winkel und durch die Korrektur aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Bindungslängen stimmten gut mit dem optimierten Strukturmodell überein. Dies ließ auf eine sehr geringe Verzerrung des Moleküls **2** im Kristall schließen. Packungseffekte haben also kaum einen Einfluß auf die Struktur des Moleküls.

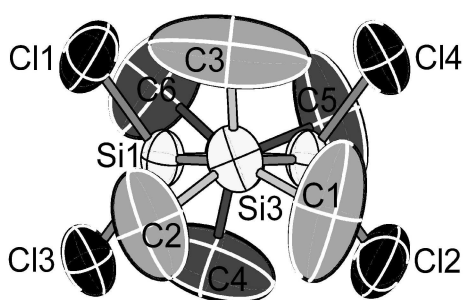


Abb. 3.2.3.2. Die Auslenkungsparameter der C-Atome von **2** zeigten eine hohe Fehlordnung. Der Blick entlang der Achse Si3-N1-N2-Si4 legte den Schluß nahe, das die Ursache eine Librationsbewegung der tms-Gruppen war. Daher konnten für die Korrektur mit THMA11 die tms-Gruppen als „Rigid Body“ mit den Drehachsen Si3-N1 und Si4-N2 definiert werden.

Tabelle 3.2.3.2. Gegenüberstellung der Atomabstände aus der anisotropen Verfeinerung von **2** (Meßtemp. 298 K)  $d_{\text{anis}}$  mit den daraus mit PLATON bzw. THMA11 (WINGX) berechneten ( $d_{\text{cor}}$  bzw.  $d_{\text{THMA}}$ ) Bindungslängen und den Bindungslängen aus der Geometrieoptimierung auf DFT-Niveau (B3LYP, 6-31g(d,p), Gasphase, 298 K)  $d_{\text{DFT}}$  in pm.

Atompaar	$d_{\text{anis}}$	$d_{\text{cor}}$	$d_{\text{THMA}}$	$d_{\text{DFT}}$
Si-C, min.	178.5(8)	182.7	180.0	
Si-C, max.	184.0(8)	187.6	185.5	188.3
Si1-N1	169.5(4)	172.7	170.7	
Si1-N2	171.8(4)	174.8	173.1	173.3
Si2-N1	171.0(4)	173.9	172.2	
Si2-N2	170.2(5)	173.5	171.5	
Si3-N1	174.7(4)	177.6	175.8	
Si4-N2	173.9(4)	176.8	175.0	177.1
Si-Cl, min.	201.1(2)	205.7	202.9	
Si-Cl, max.	202.1(2)	206.2	203.6	204.8
Si...Si	239.7(2)	244.7	241.7	242.7

### 3.2.4 Vergleich mit anderen 1,3-Bis(silyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidinen

1,3-Bis(silyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidine, auch als Cyclodisilazane bezeichnet, waren bereits mit ausschließlich organischen Resten an den Si-Atomen [48,49] als auch perchloriert [45] bekannt. Diese 1,3-Bis(silyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidine wiesen im kristallinen Zustand alle ein Inversionszentrum in der Ringmitte auf, so daß eine halbe Formeleinheit die asymmetrische Einheit repräsentierte und im Gegensatz zu **2** die Planarität des Vier-rings Si-N-Si-N kristallographisch erzwungen war. Für den Vergleich besonders interessant waren das 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2b**) [49] und das 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trichlorsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2c**) [45] (Abb. 3.2.4.1). Wichtige kristallographische Daten der Verbindungen **2**, **2b** und **2c** sind in Tabelle 3.2.4.1 zusammengefaßt. Auffällig ist, daß alle Verbindungen in der Raumgruppe Nr. 14 kristallisierten, jedoch für **2b** und **2c** *Z* nur halb so groß war. Das Zellvolumen bezogen auf eine Formeleinheit war für die perchlorierte Verbindung **2c** deutlich kleiner, für die permethylierte und gemischt substituierte Verbindung (**2b** bzw. **2**) in etwa gleich.

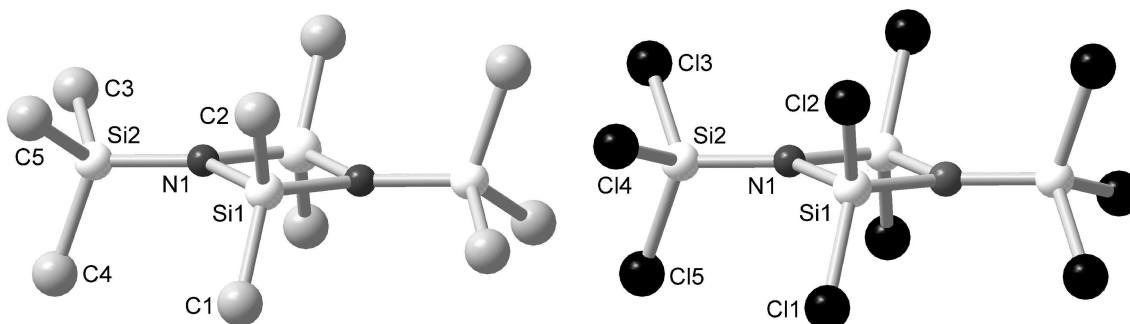


Abb. 3.2.4.1. 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)- (**2b**) (links) und 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis-(trichlorsilyl)-[1,3,2,4]diazadisiletidin (**2c**) (rechts). Auf die Darstellung der H-Atome wurde verzichtet.

Tabelle 3.2.4.1. Zusammenfassung wichtiger kristallographischer Daten für **2**, **2b** und **2c**.

	<b>2b</b> [49]	<b>2</b>		<b>2c</b> [45]
Formel	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>		Cl <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
Raumgruppe, <i>Z</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> , 2	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> , 4		<i>P2<sub>1</sub>/n</i> , 2
Meßtemperatur <i>T</i> / K	223	200	293	293
Gitterparameter <i>a</i> / pm	667.4(1)	903.9(1)	910.8(1)	647.5(1)
<i>b</i> / pm	1313.8(1)	1746.4(1)	1757.5(2)	1287.5(1)
<i>c</i> / pm	1114.6(1)	1250.7(1)	1274.6(2)	1076.9(1)
<i>β</i> / °	104.2(1)	109.4(1)	108.9(1)	102.6(1)
Zellvolumen <i>V</i> / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	947.4(1)	1862.2(2)	1930.4(3)	876.2(1)
<i>V</i> / <i>Z</i>	473.7	465.6	482.6	438.1

Die Geometrie der tms-Gruppe in **2** entsprach nach der Bindungslängenkorrektur der in **2b**, das nur isotrop verfeinert wurde (Si-C 186(3) pm, Winkel C-Si-C und N-Si-C am exocyclischen Si 108.6(1)° – 111.2(1)°). Die Bindungslänge Si-Cl war in **2c** mit 200(1) pm minimal kürzer als in **2**, dafür wurde an den Ring-Si-Atomen in **2c** mit 107.7(1)° ein etwas größerer Winkel Cl-Si-Cl gefunden. Dieser Winkel lag in **2** bei ca. 105° und damit im Bereich (103° – 107°) wie er auch sonst für die Gruppe SiN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in metallorganischen Verbindungen gefunden wurde [50].

Die exocyclischen Si-Atome in **2** waren etwas geringer aus der Ringebene ausgelenkt als in **2b** oder **2c** (Diederwinkel Si<sub>exoc.</sub>-(Si-Si)<sub>endoc.</sub>-N: **2** 1.8(4)°; **2b** 4.4(1)°; **2c** 3.9(2)°). Im Gegensatz zu den an allen Si-Atomen vollständig organisch (z.B. **2b**) oder vollständig mit Chlor (**2c**) substituierten 1,3-Bis(silyl)[1,3,2,4]-diazadisiletidinen waren in **2** die Bindungslängen Si-N im Ring etwas kürzer als die exocyclischen (**2**: Si<sub>endoc.</sub>-N 170(2) pm, Si<sub>exoc.</sub>-N 174(1) pm; **2b**: Si<sub>endoc.</sub>-N 174(1) pm, Si<sub>exoc.</sub>-N 172(1) pm; **2c**: Si<sub>endoc.</sub>-N 173(1) pm, Si<sub>exoc.</sub>-N 169(1) pm) und die endocyclischen Winkel Si-N-Si kleiner als 90°. Ein analoges Verhalten wurde beobachtet, wenn die 1,3-Bis(silyl)[1,3,2,4]-diazadisiletidine am exocyclischen Silicium organisch und am endocyclischen Silicium mit Fluor substituiert wurden [51, 52]. Wie in diesen fluorierten Verbindungen war auch der Atomabstand Si...Si in **2** unter 240 pm und damit fast im Bereich der Bindung Si-Si in Disilanen [50f]. Die Verbindungen **2b** und **2c** wiesen dagegen einen Abstand Si...Si von über 246 pm auf. Daher resultierten diese signifikanten Änderungen der Ringgeometrie wahrscheinlich aus der Kombination von elektronenschiebenden Substituenten am Stickstoff mit elektronenziehenden am endocyclischen Silicium. Rechnungen konnten diese Vermutung bestätigen (Tabelle 3.2.4.2). So konnte eine deutliche Änderung der Ladungsdifferenz zwischen den endocyclischen und exocyclischen Si-Atomen (**2**: Mulliken -0.096, NPA -0.013; **2b**: 0.099, 0.160; **2c**: 0.107, 0.214) beobachtet werden, was den kurzen Abstand Si...Si und die kleinen Winkel Si-N-Si im Ring erklärte. Im Zuge dieser Berechnungen erfolgte auch eine Analyse der Orbitale und deren Besetzung (Tabelle 3.2.4.2). Dabei zeigten sich für die nicht-bindende Orbitale der drei Verbindungen nur kleine Effekte, wobei dennoch eine Korrelation zwischen der Besetzung des nicht bindenden N-Orbitals und dem Diederwinkel Si<sub>exoc.</sub>-(Si-Si)<sub>endoc.</sub>-N zu beobachten war. Der Besetzungsgrad der bindenden Si-N-Orbitale war unabhängig von der Art der weiteren Substituenten am Si, jedoch leicht unterschiedlich für die exocyclischen bzw. endocyclischen Si-Atome. Dagegen korrelierte der Besetzungsgrad der antibindenden Si-N-Orbitale mit den Substituenten am Si und damit auch der Bindungslänge Si-N. Der Charakter der Si-Atome zeigte für alle Bindungen einen kleinen Beitrag der d-Orbitale (d<sup>0.1</sup>). Der Charakter der N-Orbitale zeigte für die Bindung zu den exocyclischen Si-Atomen eine deutlich

geringere p-Beteiligung als zu den endocyclischen Si-Atomen. Es wurden keine Anzeichen für delokalisierte Elektronen bzw. Orbitale gefunden.

Tabelle 3.2.4.2. Berechnete Elektronen-Populationen für die verglichenen 1,3-Bis(silyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidine. Die Berechnung erfolgte auf der Grundlage der Atom- und Molekülorbitale mit der Mulliken- und der „Natural Atomic and Natural Bond Orbital“-Populations-Analyse (NPA). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Ladungen bei gleichartigen Atomen gemittelt und auf die Angaben für die H-Atome verzichtet (NPA) bzw. deren Beitrag bei den C-Atomen berücksichtigt (Mulliken).

	Mulliken-Ladung			Mulliken-Ladung (Bindend)		
	<b>2b</b>	<b>2</b>	<b>2c</b>	<b>2b</b>	<b>2</b>	<b>2c</b>
Si <sub>endocyclisch</sub>	0.885	0.773	0.723	1.320	1.262	1.266
Si <sub>exocyclisch</sub>	0.786	0.869	0.616	1.334	1.249	1.399
N	-0.782	-0.736	-0.679	0.773	0.715	0.678
Cl (Si <sub>endoc.</sub> )		-0.214	-0.124		0.223	0.259
Cl (Si <sub>exoc.</sub> )			-0.137			0.217
C (Si <sub>endoc.</sub> )	-0.176			2.455		
C (Si <sub>exoc.</sub> )	-0.179	-0.158		2.450	2.354	
Summe	0	0	0	31.374	21.468	9.021

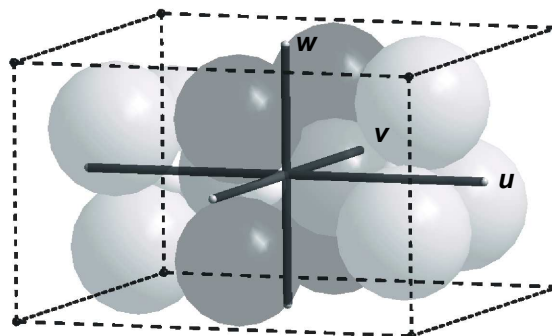
	NPA-Ladung			NPA-Ladung (Valenz)		
	<b>2b</b>	<b>2</b>	<b>2c</b>	<b>2b</b>	<b>2</b>	<b>2c</b>
Si <sub>endocyclisch</sub>	2.098	1.887	1.875	1.859	2.023	2.026
Si <sub>exocyclisch</sub>	1.938	1.990	1.661	2.028	1.976	2.220
N	-1.795	-1.787	-1.841	6.787	6.778	6.832
Cl (Si <sub>endoc.</sub> )		-0.374	-0.328		7.364	7.316
Cl (Si <sub>exoc.</sub> )			-0.347			7.334
C (Si <sub>endoc.</sub> )	-1.161			5.147		
C (Si <sub>exoc.</sub> )	-1.144	-1.233		5.131	5.224	
Summe	0	0	0	95.666	95.617	95.420

Tabelle 3.2.4.3. Ausgewählte Ergebnisse der „Natural Bond Orbital“ Analyse. Neben Atom und Art des Orbitals (BD: bindend; BD\*: antibindend; LP: nicht bindend) sind die Besetzung des Orbitals (0 – 2 e), der Polarisationskoeffizient und die Orbitalcharakteristik der beteiligten Atome angegeben. Für alle Si wurde zusätzlich ein geringer Beitrag der d-Orbitale gefunden ( $d^{0.1}$ ).

	<b>2b</b>	<b>2</b>	<b>2c</b>
N (LP)	1.83 (p)	1.81 (p)	1.82 (p)
Cl (LP)		1.98 ( $sp^{0.3}$ )	1.98 ( $sp^{0.3}$ )
Cl (2·LP)		1.93(1) (p)	1.92(1) (p)
Si <sub>endoc.</sub> -N (BD)	1.95 (0.40( $sp^{3.2}$ ) <sub>Si</sub> + 0.92( $sp^{2.3}$ ) <sub>N</sub> )	1.95 (0.41( $sp^{2.5}$ ) <sub>Si</sub> + 0.91( $sp^{2.4}$ ) <sub>N</sub> )	1.95 (0.40( $sp^{2.7}$ ) <sub>Si</sub> + 0.92( $sp^{2.3}$ ) <sub>N</sub> )
Si <sub>endoc.</sub> -N (BD*)	0.06 (0.92( $sp^{3.2}$ ) <sub>Si</sub> - 0.40( $sp^{2.3}$ ) <sub>N</sub> )	0.13 (0.91( $sp^{2.5}$ ) <sub>Si</sub> - 0.41( $sp^{2.4}$ ) <sub>N</sub> )	0.14 (0.92( $sp^{2.7}$ ) <sub>Si</sub> - 0.40( $sp^{2.3}$ ) <sub>N</sub> )
Si <sub>exoc.</sub> -N (BD)	1.97 (0.40( $sp^{3.1}$ ) <sub>Si</sub> + 0.91( $sp^{1.6}$ ) <sub>N</sub> )	1.97 (0.39( $sp^{3.5}$ ) <sub>Si</sub> + 0.92( $sp^{1.4}$ ) <sub>N</sub> )	1.97 (0.40( $sp^{2.4}$ ) <sub>Si</sub> + 0.92( $sp^{1.6}$ ) <sub>N</sub> )
Si <sub>exoc.</sub> -N (BD*)	0.05 (0.91( $sp^{3.1}$ ) <sub>Si</sub> - 0.40( $sp^{1.6}$ ) <sub>N</sub> )	0.07 (0.92( $sp^{3.5}$ ) <sub>Si</sub> - 0.39( $sp^{1.4}$ ) <sub>N</sub> )	0.16 (0.92( $sp^{2.4}$ ) <sub>Si</sub> - 0.40( $sp^{1.6}$ ) <sub>N</sub> )
Si-Cl (BD)		1.97 (0.49( $sp^{3.5}$ ) <sub>Si</sub> + 0.87( $sp^{3.1}$ ) <sub>Cl</sub> )	1.97(1) (0.50( $sp^{3.2}$ ) <sub>Si</sub> + 0.87( $sp^{2.9}$ ) <sub>Cl</sub> )
Si-Cl (BD*)		0.13 (0.87( $sp^{3.5}$ ) <sub>Si</sub> - 0.49( $sp^{3.1}$ ) <sub>Cl</sub> )	0.12(1) (0.87( $sp^{3.2}$ ) <sub>Si</sub> - 0.50( $sp^{2.9}$ ) <sub>Cl</sub> )
Si-C (BD)	1.97(1) (0.51( $sp^{2.9}$ ) <sub>Si</sub> + 0.86( $sp^{2.9}$ ) <sub>Cl</sub> )	1.97 (0.51( $sp^{2.8}$ ) <sub>Si</sub> + 0.86( $sp^{2.3}$ ) <sub>Cl</sub> )	
Si-C (BD*)	0.05(1) (0.86( $sp^{2.9}$ ) <sub>Si</sub> - 0.51( $sp^{2.9}$ ) <sub>Cl</sub> )	0.04 (0.86( $sp^{2.8}$ ) <sub>Si</sub> - 0.51( $sp^{2.3}$ ) <sub>Cl</sub> )	

Durch ihre Substitutionsmuster am Ring wiesen die Verbindungen **2**, **2b** und **2c** eine starke räumliche Anisotropie auf und ließen sich in erster Näherung mit einem Parallelepiped beschreiben (Abb. 3.2.4.2). Legte man dessen Schwerpunkt (SPE) in das Inversionszentrum der Moleküle, konnten die Begrenzungsflächen mit den Vektoren **u**, **v** und **w** beschrieben werden. Die Vektoren wurden für **2** wie folgt, für **2b** und **2c** analog definiert. Der Vektor **u** ist in **2** vom SPE auf den Schwerpunkt der C-Atome einer tms-Gruppe gerichtet, seine Länge u entspricht diesem Abstand zuzüglich der Bindungslänge C-H (114 pm) und dem Atomradius eines Wasserstoffatoms (37 pm). Der Vektor **v** ist von SPE auf die Mitte der Verbindungslinie Cl2-Cl4 gerichtet, seine Länge v entspricht diesem Abstand zuzüglich des effektiven Radius eines Cl-Atoms. Vektor **w** wird analog festgelegt, jedoch bezogen auf die Verbindungslinie Cl2-Cl3.

Abb. 3.2.4.2. 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2**) als Kalottenmodell und umschreibendes Parallelepiped, das durch die Vektoren  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{w}$  aufgespannt wird. Die Cl-Atome sind mit 144 pm und die C-Atome mit 151 pm Radius dargestellt. Die N- und Si-Atome sind mit ihren jeweiligen Ionenradien abgebildet.



Der effektive Radius der Cl-Atome wurde durch einen gewichteten Mittelwert nach Formel 3.2.4 aus Kovalenz- und Ionenradius der Cl-Atome (99 pm bzw. 167 pm) ermittelt. Dazu wurde das Volumen der Parallelepipede als Quader genähert und dem Volumen der Elementarzelle pro Formeleinheit ( $V/Z$ ) angepaßt. Für die Bindungslänge C-H und die Kovalenz- und Ionenradien wurden Werte aus der Literatur [53] verwendet. Die so ermittelten Beträge  $u$ ,  $v$  und  $w$  der Vektoren und der Anteil des Kovalenzradius zum effektiven Radius sind in Tabelle 3.2.4.4 zusammengestellt. Da für alle Verbindungen die Winkel zwischen  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{w}$  bzw.  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{u}$   $90 \pm 6^\circ$  waren, bedeutete dies einen Fehler von maximal  $1 - \sin(96^\circ) = 1\%$ .

$$r_{\text{effektiv}} = K \cdot r_{\text{kovalenz}} + (1 - K) \cdot r_{\text{ion}}$$

Formel 3.2.4

$r_{\text{ion}}$ : Ionenradius,  $r_{\text{kovalenz}}$ : Kovalenzradius, K: Anteil des Kovalenzradius.

Tabelle 3.2.4.4. Raumbedarf der 1,3-Bis(silal)-[1,3,2,4]-diazadisiletidine **2**, **2b** und **2c**. Die Längen sind in pm, das genäherte Volumen  $V_{\text{Quader}}$  ( $V = 2^3 \cdot u \cdot v \cdot w$ ) und das Volumen der Elementarzelle pro Formeleinheit  $V/Z$  in  $10^8 \cdot \text{pm}^3$  angegeben.

Verbindung	$V/Z$	$V_{\text{Quader}}$	$u$	$v$	$w$	$K$	$\angle(\mathbf{u}, \mathbf{w})$
<b>2</b>	4.82	4.78	507	387	305	$1/3$	$91.5^\circ$
<b>2b</b>	4.73	4.70	508	384	301		$96^\circ$
<b>2c</b>	4.38	4.34	492	374	295	$1/2$	$95.5^\circ$

Der größere effektive Radius der Cl-Atome, der sich in einem kleineren kovalenten Anteil  $K$  in **2** verglichen mit **2c** auswirkt, zeigte sich auch in den Rechnungen (Tabelle 3.2.4.2) in einer höheren negativen Partialladung der Cl-Atome in **2**.



### 3.2.5 Vergleich der Packungen im Kristall

Wie gezeigt haben die Verbindungen 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)- (**2b**), 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-bis(trichlorsilyl)- (**2c**) und 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2**) einen ähnlichen Raumbedarf und ließen sich mit nahezu quaderförmigen Parallelepipeden (im folgenden Quader genannt, Definition vgl. Abb. 3.2.4.2) umschreiben. Dabei waren an den Enden der Längsachse **u** in **2** und **2b** tms-Gruppen, in **2c** Trichlorsilyl-Gruppen. In der Äquatorebene, durch **v** und **w** aufgespannt, lagen in **2b** Me-Gruppen, in **2** und **2c** Cl-Atome. Dadurch waren in **2b** und **2c** die Oberflächenladungen relativ homogen, während in **2** zwischen der Äquatorebene und den Enden der Längsachse deutliche Ladungsunterschiede existierten, wie die Betrachtung der berechneten Quadrupolmomente zeigte (xx, yy, zz für **2b**: -130, -126, -125; **2**: -161, -157, -137; **2c**: -194, -189, -188; vgl. auch Tabelle 3.2.4.2). Dies wirkte sich auf die Packung im Kristall aus. Der Schmelzpunkt  $\vartheta_m$  der Verbindungen schien nicht von der Kristallstruktur abhängig zu sein, vielmehr stieg er mit der Molmasse und den Quadrupolmomenten von  $\vartheta_m = 38\text{ °C}$  (**2b**) [49] über  $\vartheta_m = 57.5\text{ °C}$  (**2**) auf  $\vartheta_m = 66\text{ °C}$  (**2c**) [45] an.

Wie aus Abbildung 3.2.5.1 ersichtlich, waren in **2c** die Längsachsen **u** der Moleküle parallel zu [001] ausgerichtet und die Parallelepipede in diese Richtung gestapelt. Der kürzeste intermolekulare Abstand Cl...Cl in dieser Richtung betrug 397(2) pm. In Richtung [100] waren die Ringebenen N-Si-N-Si der Quader durch die Translationssymmetrie parallel ausgerichtet und gegen die Ebene (011) um  $20^\circ$  verkippt. Der geringste intermolekulare Abstand Cl...Cl in [100] ist 376(1) pm. Der in [010] nächste Quaderstapel war mit der Ringebene zu (011) entgegengesetzt verkippt und um  $\frac{1}{2}b$  und  $\frac{1}{2}c$  versetzt. Dadurch liegen die Stapel in [010] quasi auf Lücke. Der insgesamt kürzeste intermolekulare Abstand Cl...Cl wurde in Richtung [010] mit 358(1) pm gefunden und war damit deutlich größer als der doppelte Cl-Ionenradius (334 pm). Durch den Versatz um  $\frac{1}{2}c$  lagen entlang [001] die äquatorialen Cl-Atome zwischen den Trichlorsilyl-Gruppen der benachbarten Quaderstapel.

An Stelle der Cl-Atome in **2c** befanden sich in **2b** Me-Gruppen, wodurch sich die Packung im Kristall von **2b** leicht änderte (Abb. 3.2.5.2). Auch hier richteten sich die Längsachsen **u** der Moleküle parallel zu [001] aus und die Quader waren in diese Richtung gestapelt. Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen den C-Atomen der Me-Gruppen betrug 433(3) pm. In Richtung [100] war der Aufbau ebenfalls analog zu **2c** mit kürzesten Abständen C...C von 407(2) pm. Der in [010] nächste Quaderstapel war mit der Ringebene ebenfalls entgegengesetzt zu (011) verkippt (ca.  $18^\circ$ ), jedoch im Gegensatz zu **2c** nur um  $\frac{1}{2}c$  versetzt nicht aber um  $\frac{1}{2}b$ . Der kürzeste intramolekulare Abstand C...C

betrug nur 287(1) pm zwischen den äquatorialen Me-Gruppen und den tms-Gruppen des in [010] nächsten Quaderstapels. Da die Summe über zwei Bindungslängen C-H (2·114 pm) und dem doppelten Atomradius (2·37 pm) von Wasserstoff 302 pm wäre, kann man von gewellten Schichten sprechen, die durch die Quaderstapel in der Ebene (011) gebildet wurden.

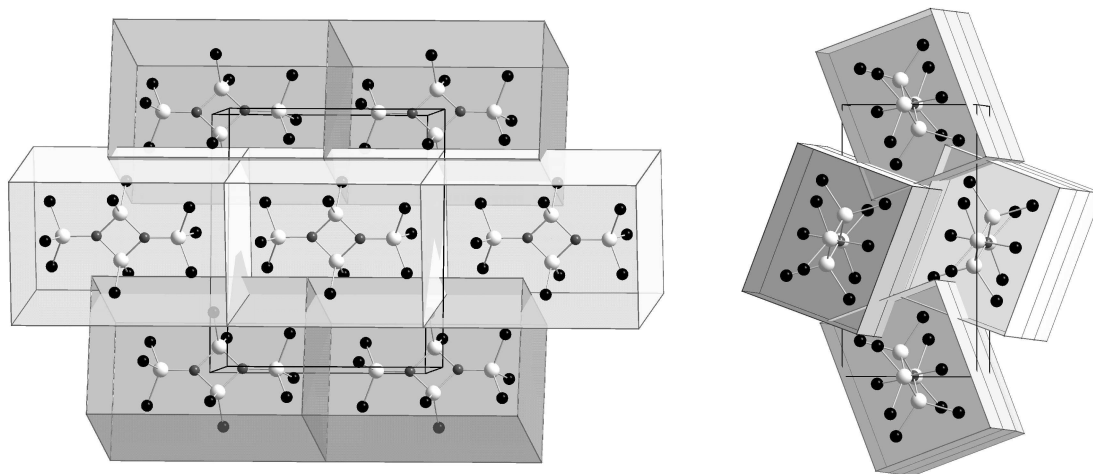


Abb. 3.2.5.1. Packung von **2c** im Kristall, Blickrichtung [100] auf die Quaderstapel (links) und entlang der Stapelrichtung [001] (rechts), [010] verläuft in beiden Darstellungen nach oben.

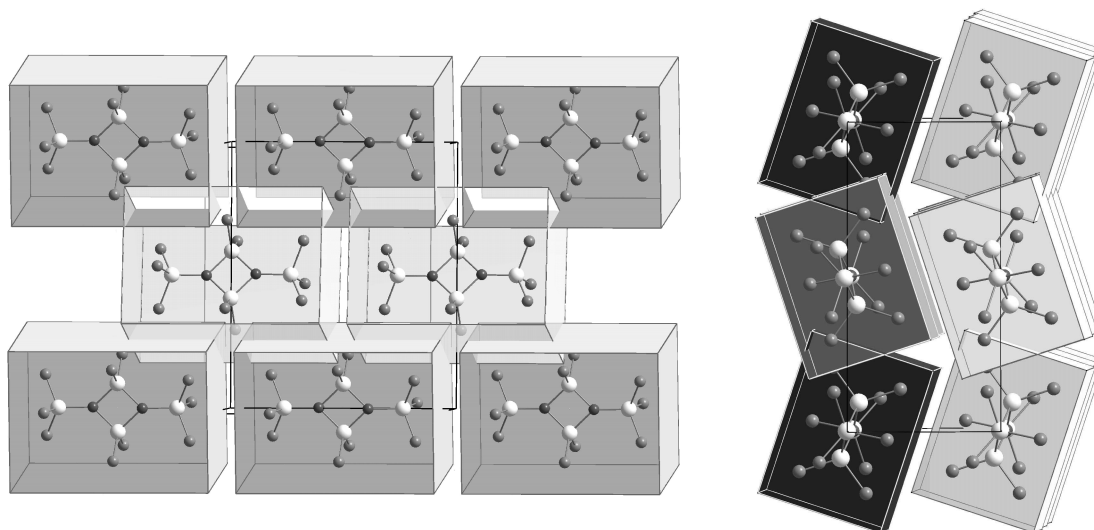


Abb. 3.2.5.2. Packung von **2b** im Kristall, Blickrichtungen [100] (links) und [001] (rechts), [010] verläuft in beiden Darstellungen nach oben.

Durch die veränderte Polarität in **2** unterschied sich die Packung im Kristall deutlich gegenüber **2b** und **2c** (Abb. 3.2.5.3). Die Längsachsen  $u$  der Moleküle waren in Richtung [010] alternierend nach [100] und  $[\bar{1}00]$  verkippt und damit nur noch teilweise parallel

ausgerichtet. Die Beschreibung gelang am besten durch leicht gewellte „Schichten“ parallel zur Ebene (110). Innerhalb der „Schicht“ waren die kürzesten Abstände Cl...C 390 (1) pm, was gegen Wasserstoffbrücken sprach [54]. Die Abstände Cl...C zwischen den „Schichten“ betragen minimal 386(1) pm und waren damit ähnlich lang wie in der „Schicht“. Aufgrund der großen Abstände Cl...C ist dabei der Begriff „Schicht“ nur als gedankliches und optisches Hilfsmittel aufzufassen. Der Eindruck von „Schichten“ entstand durch die Kombination der  $2_1$ -Schraubenachse entlang [010] mit der Translationssymmetrie in Richtung [100], die aus einem Molekül eine „Schicht“ generierte. Die Längsachsen  $u$  der Moleküle lagen parallel zur Ebene (110) und damit der Gleitspiegelebene  $n$ , die weitere „Schichten“ generierte. Da die tms-Gruppen so gerichtet waren, daß sie zu den Cl-Atomen zweier anderer Moleküle in der „Schicht“ zeigten und die Cl-Atome zwischen den tms-Gruppen zweier benachbarter Moleküle der „Schicht“ lagen, waren vermutlich elektrostatische Wechselwirkungen für die Orientierung der Quader maßgeblich, ebenso wie für die versetzte Stapelung der „Schichten“.

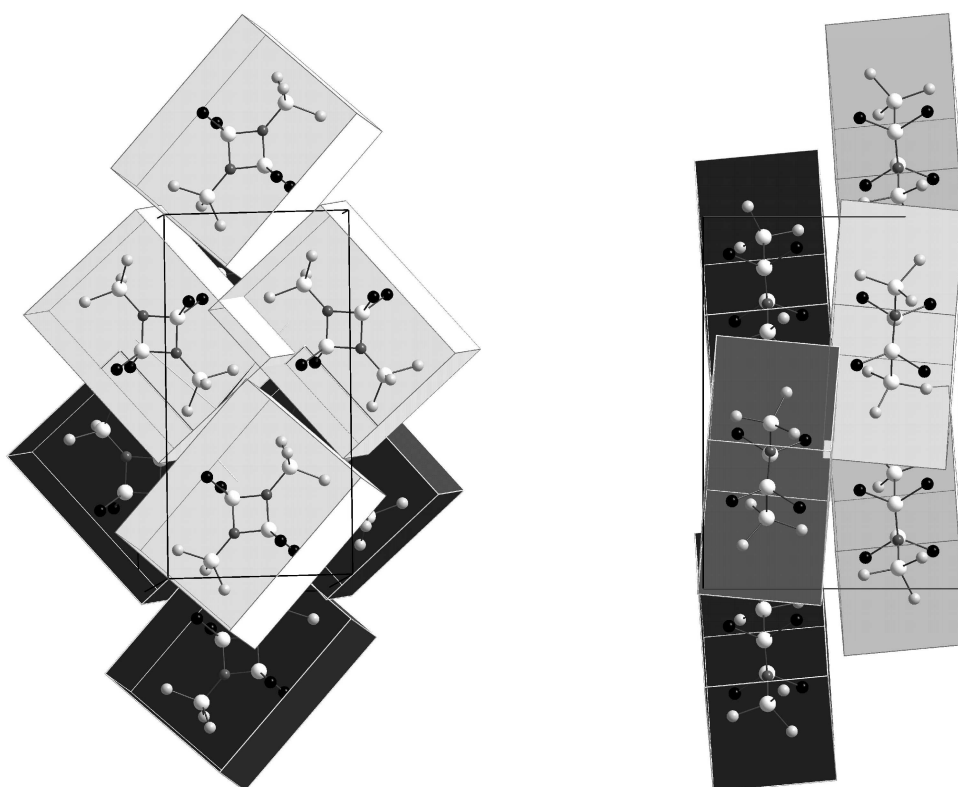
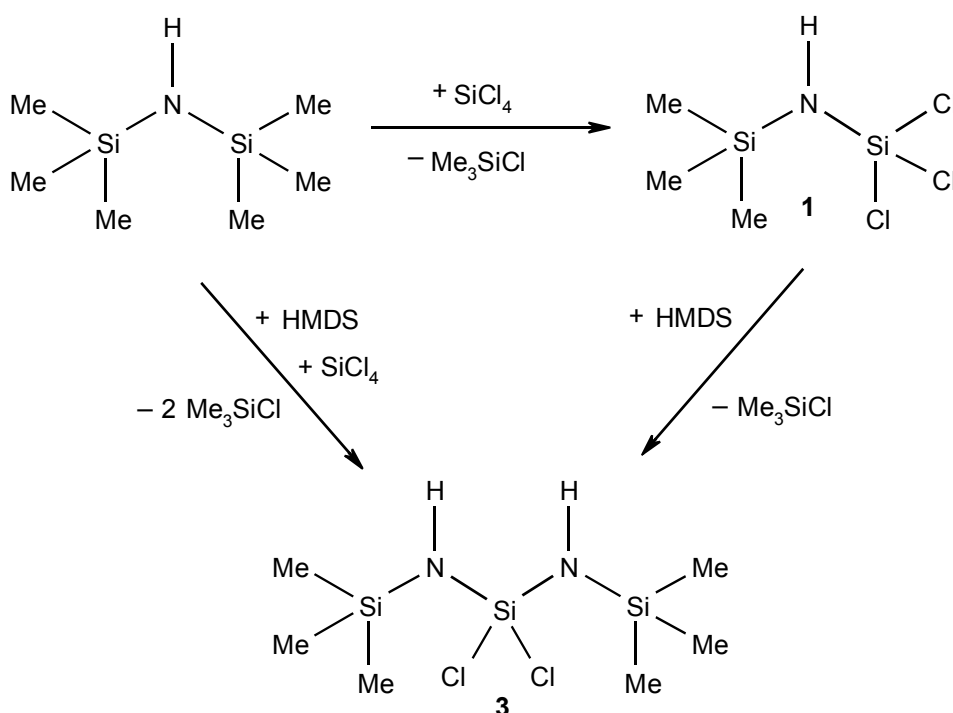


Abb. 3.2.5.3. Packung von **2** im Kristall, Blickrichtungen [001] (links) und [100] (rechts), [010] mit der  $2_1$ -Achse auf  $\frac{1}{4}a$  und  $\frac{1}{4}c$  verläuft in beiden Darstellungen nach oben. Die „Schichten“ parallel zur Ebene (110) sind entlang [001] versetzt gestapelt.

### 3.3 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan (DCTS)

Die Synthese von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan **3**, nach der trivialen Bezeichnung Dichlortrisilazan mit DCTS abgekürzt, verläuft in zwei Schritten ausgehend von HMDS und  $\text{SiCl}_4$  [55]. Wie im Schema 3.3.1 gezeigt, können durch einen stöchiometrischen Einsatz der Edukte beide Schritte auch ohne zwischenzeitliche Aufreinigung von Trichlor-trimethylsilylamin (**1**) durchgeführt werden.



Schema 3.3.1

Das zentrale Si-Atom weist zwei Arten von funktionellen Gruppen auf, die sich hinsichtlich ihrer Reaktivität und Selektivität stark unterscheiden. Aufgrund der Bindungen Si-Cl ist **3** einerseits sehr hydrolyseempfindlich, andererseits ermöglichen diese ein einfaches Einführen weiterer N-haltiger Substituenten. Wie bei den Metallsilazanen und in den folgenden Kapiteln noch ausführlicher beschrieben wird, scheint **3** ein guter Prototyp für Silazane zu sein, die zum Aufbau hochkondensierter multinärer Festkörper geeignet sind. Die Trimethylsilylamino-Funktionen eignen sich gut für Reaktionen mit Lewis-Säuren und sind in der Lage die entstehende Halogenwasserstoffsäure durch Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe abzufangen. Aufgrund der Nachbarschaft der SiCl- und NH-Gruppen kann diese Reaktion durch inter- oder intramolekular HCl-Abspaltung auch ohne Zugabe einer weiteren Lewis-Säure erfolgen. Sie findet bereits bei Raumtemperatur langsam statt und kann durch Lagerung bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  weitestgehend unterdrückt werden. **3** lässt sich als molekularer Vorstufe zu polymeren Siliciumdiimid  $[\text{Si}(\text{NH})_2]_x$  auffassen, in das es durch zweifache Abspaltung von Trimethylchlorosilan überführt werden kann (Kap. 3.4). Durch eine

weitere Kondensation läßt sich Poly-Siliciumdiimid in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  überführen, womit DCTS eine neue Synthesemöglichkeit für diesen wichtigen keramischen Werkstoff bietet (Kap. 3.5).

### 3.3.1 Charakterisierung von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan

#### **D a r s t e l l u n g**

N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan (DCTS, **3**) wurde meist durch einen stöchiometrischen Ansatz dargestellt. Als ideal hat sich herausgestellt, die Reaktionsmischung in einem Schlenkgefäß ohne Druckausgleich 2-3 d bei Raumtemperatur zu rühren. Dabei konnte ca. 10 min nach Reaktionsstart eine leichte Trübung beobachtet werden, die nach 1-2 h wieder verschwand. Wurde die Reaktionsmischung länger als 3 d bei Raumtemperatur belassen, war eine neuerliche Trübung zu beobachten, die nicht mehr verschwand. Diese war in einigen Fällen auf  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zurückzuführen, was im Kap. 3.4 zur Polykondensation von DCTS näher beschrieben wird.

Nach dem Abziehen des Trimethylchlorsilans bei 1 hPa wurde das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt lag bei 37 °C ( $10^{-1}$  Pa) bis 50 °C ( $5 \cdot 10^{-1}$  Pa). Hierbei mußte auf absoluten Feuchtigkeitsausschluß geachtet werden, da Feuchtigkeitsspuren in der Destillationsbrücke sonst zu einer raschen Trübung des Destillats führten. In den Kühlfallen konnten nach der Destillation NMR-spektroskopisch neben  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  manchmal auch **1**, Hexamethyldisilazan (HMDS) oder Hexamethyldisiloxan nachgewiesen werden. Letzteres bildet sich rasch durch Feuchtigkeitsspuren (z.B. in der Kühlfalle) aus  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  oder HMDS. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR der Destillationsrückstände waren gelegentlich Signale zu beobachten, die auf eine weiter Umsetzung von DCTS mit HMDS schließen ließen.

#### **N M R - s p e k t r o s k o p i s c h e C h a r a k t e r i s i e r u n g**

In **3** waren alle Kerne mit mehr oder weniger gut NMR-spektroskopisch beobachtbaren Isotopen vertreten. Dabei ließen sich die besten Aussagen über die Struktur von **3** über die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne erzielen. Diese haben nur eine mäßige natürliche Häufigkeit (ca. 5 %) und rel. lange Relaxationszeiten, so daß bei einer direkten Anregung lange Meßzeiten oder schlechte Signal zu Rausch-Verhältnisse in Kauf genommen werden mußten. Durch eine hohe Konzentration bis hin zur Messung in Substanz und/oder mit speziellen Pulsfolgen konnten dennoch die Meßzeiten auf unter 1 h verkürzt werden. Bei der dafür verwendeten Pulsfolge (INEPTRD) erfolgte eine Anregung der wesentlich empfindlicheren Protonen und anschließend eine Übertragung der Magnetisierung auf den unempfindlicheren Kern,

dessen Zerfall der Magnetisierung (FID) gemessen wurde. Um diese Pulsfolge anwenden zu können, muß der Betrag der J-Kopplung zu den Protonen groß genug sein und größer Null sein. Die mittels  $^{29}\text{Si}$ -INEPTRD-NMR-Spektroskopie beobachtete Verschiebung von  $\delta(^{29}\text{Si}) = 6.2$  ppm konnte damit der tms-Gruppe zugeordnet werden. Die dabei mögliche Beobachtung der durch die  $^1\text{J}_{\text{SiC}}$ -Kopplung verursachten  $^{13}\text{C}$ -Satelliten bestätigte diese Zuordnung (Abb. 3.3.1.1). Arbeitete man mit direkter Anregung und  $^1\text{H}$ -Entkopplung war eine weitere Verschiebung bei  $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.2$  ppm zu beobachten, die damit dem N- und Cl-gebundenen Si zuzuordnen war. Nahm man deutlich längere Meßzeiten in Kauf und verzichtete auf die  $^1\text{H}$ -Entkopplung, war eine vielfache Aufspaltung des  $^{29}\text{Si}$ -Signals bei 6.2 ppm zu beobachten (Abb. 3.3.1.2). Das Kopplungsmuster dieses Multipletts ließ sich gut durch ein duplettisiertes Dekaplett simulieren (20 Linien!), wie es für die Kopplung eines  $^{29}\text{Si}$  mit den 9 Protonen der Methylgruppen (Dekaplett) und einem zusätzlichen Proton (Duplettierung) zu erwarten war. Damit konnte die Nachbarschaft der NH-Gruppierung zur tms-Gruppe nachgewiesen werden. Das Signal bei  $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.2$  ppm wies gegenüber dem der tms-Gruppe eine deutlich größere Linienbreite auf, was auf die Umgebung des Si mit den Quadrupolkernen  $^{14}\text{N}$  und  $^{35,37}\text{Cl}$  zurückzuführen war.

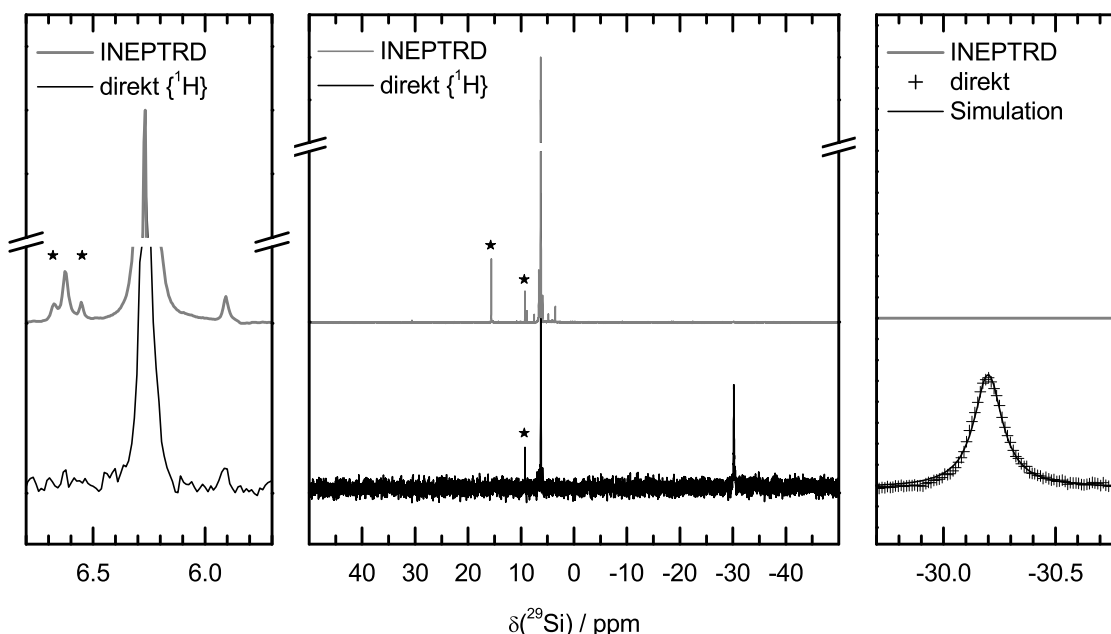


Abb. 3.3.1.1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren aquiriert mit unterschiedlichen Pulsfolgen. Mit der INEPTD Pulsfolge wurde das zentrale Si bei  $\delta = -30.2$  ppm nicht beobachtet. Das gute Signal zu Rausch Verhältnis der INEPTD-Messung erlaubte trotz kurzer Meßzeit die Beobachtung der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der tms-Gruppen (oben links). Deren Halbwertsbreite war mit 2 Hz deutlich geringer als die des zentralen Si-Signals mit 12 Hz (rechts). Die integrierten Intensitäten wurden mit direkter Anregung gemessen und war für die tms-Gruppe doppelt so groß wie für das zentrale Si. Verunreinigungen wurden mit \* markiert.

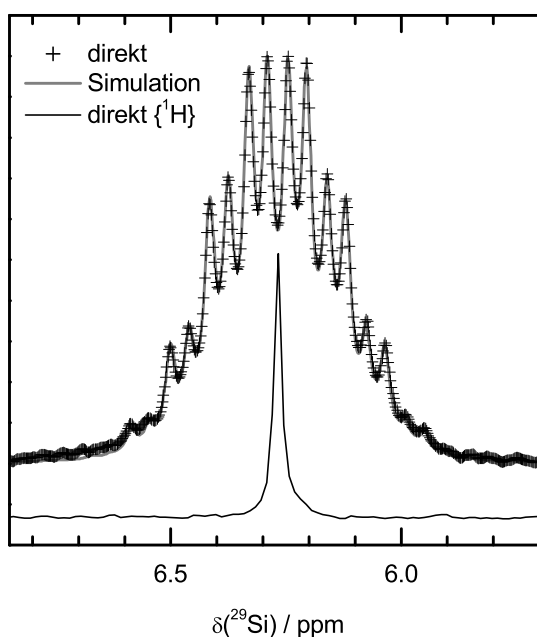


Abb. 3.3.1.2.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der tms-Gruppen, direkt angeregt mit Entkopplung ( $\{^1\text{H}\}$ ) und ohne  $^1\text{H}$ -Entkopplung. Im gekoppelten Spektrum wurde die charakteristische Aufspaltung zu einem duplettierten Dekaplett der tms-NH-Gruppe beobachtet und durch Simulation konnten  $^2J(\text{SiH}^a) = 6.8 \text{ Hz}$  und  $^2J(\text{SiH}^b) = 3.2 \text{ Hz}$  bestimmt werden.

Die  $^1\text{H}$ -Spektren von **2** zeigten ein schmales Singulett mit  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten für die tms-Gruppen und ein breites Singulett für das Fragment NH. Eine Vergrößerung ließ neben dem breiten Signal der  $^{14}\text{NH}$ -Protonen auch das Duplett der schmalen  $^{15}\text{NH}$ -Satelliten erkennen (Abb. 3.3.1.3).

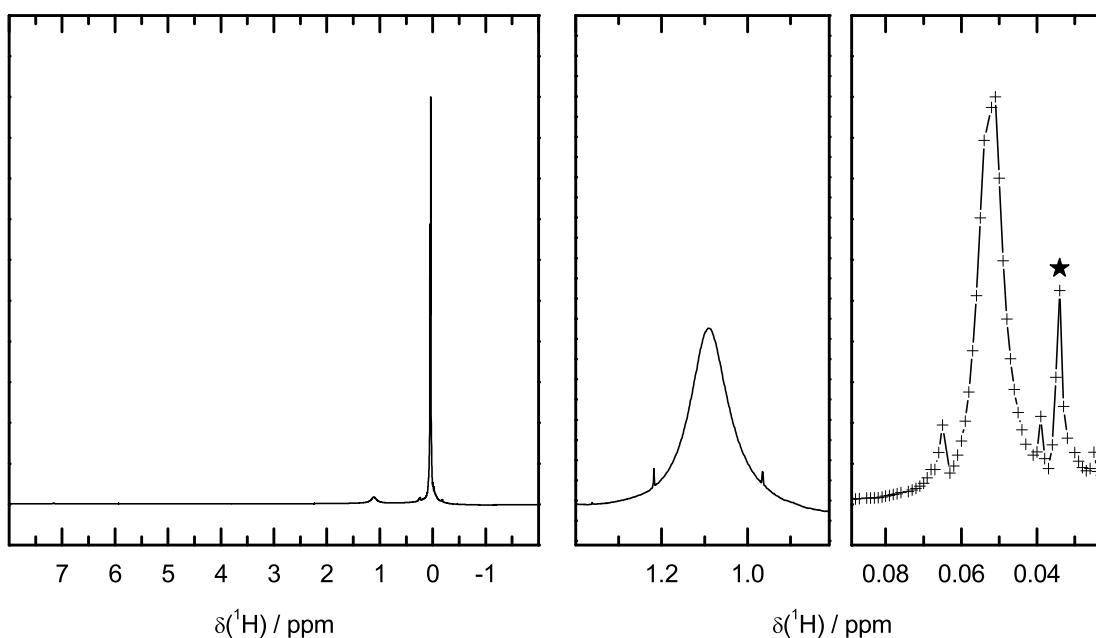
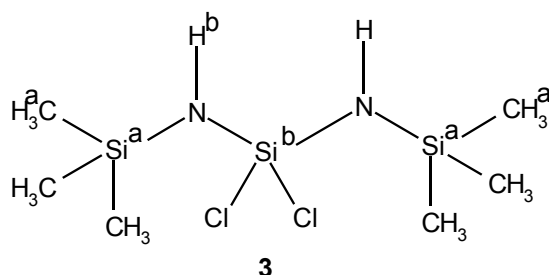


Abb. 3.3.1.3. Das Intensitätsverhältnis der Protonenresonanzen der tms-Gruppen zu den NH-Protonen betrug 9 : 1 (oben links). In der Vergrößerung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums waren neben dem breiten Signal der  $^{14}\text{NH}$ - auch die Satelliten der  $^{15}\text{NH}$ -Protonen zu erkennen. Neben dem Signal der tms-Gruppen von **3** bei 0.05 ppm und den  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten war trotz mehrfacher Destillation eine Verunreinigung (★) zu beobachten.

Versuche ohne  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung mit dem daraus bestimmten Betrag der Kopplungskonstante ein  $^{15}\text{N}$ -INEPTD-NMR-Spektrum aufzunehmen gelangen nicht. N zeigt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen keinen primären Isotopeneffekt, so daß die chemische Verschiebung des  $^{15}\text{N}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Isotops austauschbar sind [56]. Die Verschiebung des Quadrupolkerns  $^{14}\text{N}$  lag bei -352 ppm und wies bereits eine recht große Linienbreite auf. Für die Cl-Isotope war aufgrund der großen Linienbreite keine Bestimmung der Verschiebung mehr möglich. Eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten und deren Zuordnung ist in Schema 3.3.1 und Tabelle 3.3.1 zu finden.



Schema 3.3.1.1

Tabelle 3.3.1.1. Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Daten von **3**, die Atombezeichnungen erfolgten nach Schema 3.3.1.1. Neben der Anzahl N der Atome in **3** ist die natürliche Häufigkeit der Isotopen H angegeben. Bei  $^{29}\text{Si}^a$  konnten noch Satelliten mit 214.5 Hz bzw. 425.5 Hz beobachtet werden. Eine Zuordnung zu  $^{15}\text{N}$  oder  $^{29}\text{Si}^b$  war nicht sicher möglich.

Kern	N	H / %	$\delta$ / ppm	FWHM / Hz	Beträge der Kopplungskonstanten / Hz
$^{29}\text{Si}^a$	2	5	6.2	2	$^1\text{J}(\text{Si}^a\text{C}) = 57.2$ , $^2\text{J}(\text{Si}^a\text{H}^a) = 6.8$ , $^2\text{J}(\text{Si}^a\text{H}^b) = 3.2$
$^{29}\text{Si}^b$	1	5	-30.2	12	
$^{15}\text{N}$	2	<1			
$^{14}\text{N}$	2	99	-331	265	
$^{13}\text{C}$	6	1	1.76		$^1\text{J}(\text{Si}^a\text{C}) = 57.2$
$^1\text{H}^a$	18	100	0.05	2	$^2\text{J}(\text{Si}^a\text{H}) = 6.8$
$^1\text{H}^b$	2	100	1.10	37	$^1\text{J}(^{15}\text{N}\text{H}^b) = 68.3$ , $^1\text{J}(\text{C}\text{H}^a) = 118.8$

## Massenspektrometrische Charakterisierung

Um die aus den NMR-Daten abgeleitete Struktur zu überprüfen wurde mittels Elektronenstoß-Ionisation (70 eV) ein Massenspektrum aufgenommen. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur wurde bei  $m/z = 274$  u/e das Molekülion  $\text{M}^+$  beobachtet. Besser zu beobachten war das Fragment  $\text{M}^+ - 15$  u/e, das durch Abspaltung eines Radikals  $\cdot\text{CH}_3$  entstand. Dieses Fragment zeigte neben dem intensiven Signal bei  $m/z = 259$  u/e, das



auf die häufigsten Isotope zurückzuführen war, ein charakteristisches Isotopenmuster. Dieses Muster war in Übereinstimmung mit dem für  $C_5H_{17}Cl_2N_2Si_3$  erwarteten und bewies zwei Cl-Atome. Eine anschließende Abspaltung von tms-Cl ( $m/z = 108$  u/e) führte zu dem Hauptfragment bei 151 u/e, dessen Isotopenmuster durch ein Cl dominiert wurde. Die beobachteten Fragment-Ionen und ihre Bildung ist in Tabelle 3.3.1.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.1.2. Beobachtete Fragment-Ionen und ihre mögliche Bildung.

m/z / (u/e)	rel. Intensität / %	Fragment aus m/z / (u/e) durch Eliminierung von		
274	1	$C_6H_{20}Cl_2N_2Si_3^+ = M^+$		
259	28	$C_5H_{17}Cl_2N_2Si_3^+$	274 – 15	- $\cdot CH_3$
243	4	$C_4H_{13}Cl_2N_2Si_3^+$	259 – 16	- $CH_4$
223	14	$C_5H_{16}ClN_2Si_3^+$	259 – 36	- HCl
207	6	$C_4H_{12}ClN_2Si_3^+$	243 – 36	- HCl
171	3	$C_4H_{11}N_2Si_3^+$	207 – 36	- HCl
151	100	$C_2H_8ClN_2Si_2^+$	259 – 108	- $C_3H_9ClSi$
101	7	$C_2H_7NSi_2^+$	223 – 36 – 86	- HCl, $C_3H_8NSi$
93	5	$H_2ClN_2Si^+$	151 – 58	- $C_2H_6Si$
73	10	$C_3H_9Si^+$	274 – 201	- $C_3H_{11}Cl_2N_2Si_2$

## Möglich Konformationen

Versuche mittels DSC einen Schmelzpunkt für **3** zu bestimmen zeigten, daß es sich bei dieser Verbindung um einen Glasbildner handelt (Abb. 3.3.1.4).

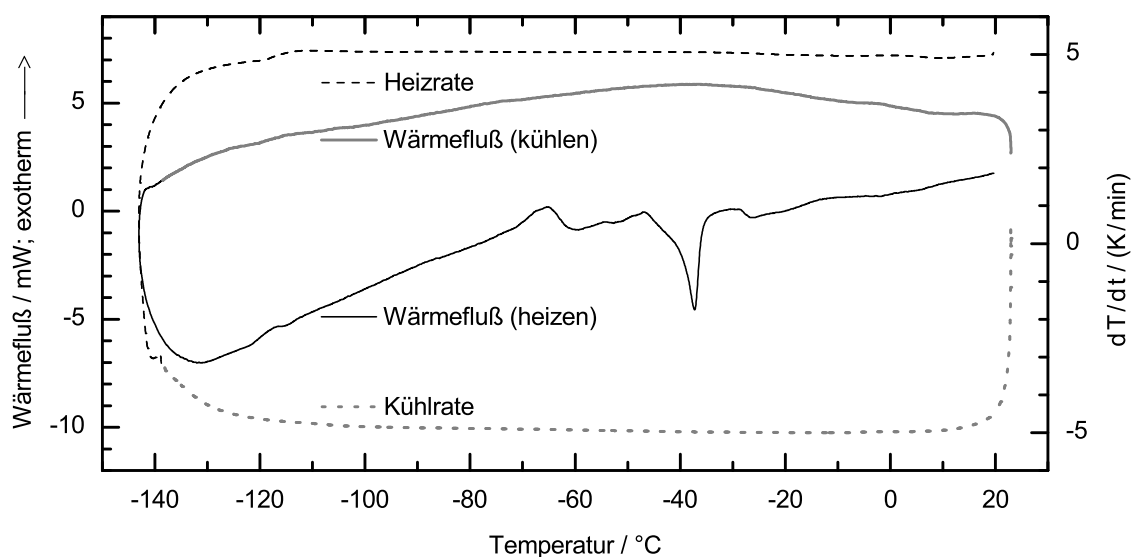


Abb. 3.3.1.4. Geglätteter Wärme flu ß von **3** beim Aufheizen (obere Kurven) mit verschiedenen Heizraten bzw. Abkühlen (unten) ohne Temperaturkorrektur. Der Glaspunkt lag um  $-125$  °C, die Rekristallisation ( $-80.0$  °C) und das Schmelzen ( $-51.7$  °C) war nur bei der der höheren Heizrate gut erkennbar.

Aus dem Wärmefluß der Abkühlkurven waren keine Phasenübergangs-Temperaturen bestimmbar. Beim Aufheizen war um  $-125\text{ °C}$  der Glaspunkt von **3** zu beobachten und die Verbindung begann bei etwa  $-50\text{ °C}$  zu schmelzen. Die Rekrystallisation fand bei einer Heizrate von  $5\text{ K/min}$  bei  $-80\text{ °C}$ , bei  $0.5\text{ K/min}$  Heizrate bereits bei  $-107\text{ °C}$  statt. Aufgrund der geringen Umwandlungsenthalpien waren die meisten Messungen mit einem hohen Rauschanteil verbunden, so daß eine Auswertung erst nach einer Glättung möglich war. Trotz der Kenntnis des Glaspunktes und damit der vermutlichen Kristallisations-Temperatur gelang es bei Tieftemperatur-Untersuchungen am Röntgen-Pulverdiffraktometer nicht Beugungsreflexe von **3** zu beobachten.

Betrachtet man **3** von den Si-Atomen aus, besteht das Molekül aus drei eckenverknüpften Tetraedern. Dieses Strukturmotiv der „offenen Dreier-Kette“ wurde bisher bei mineralischen und synthetischen Silicatanionen erst etwa ein dutzendmal gefunden, wobei verschiedene Anordnungen der Tetraeder zueinander beobachtet wurden [57]. Es stellte sich daher die Frage wie flexibel ein solches lineares Fragment im neutralen Molekül ist. Um Aussagen über die Konformation von **3** zu erlangen wurden mehrere vollständige Geometrieoptimierungen auf B3LYP-Niveau in  $C_1$  Symmetrie durchgeführt. Ausgehend von verschiedenen Startkonformationen konnten 3 nicht enantiomere Konformere mit minimal unterschiedlichen Energien (Abb. 3.3.1.5) berechnet werden. Eine Zusammenfassung wichtiger Parameter der Konformere ist in Tabelle 3.3.1.3 zu finden.

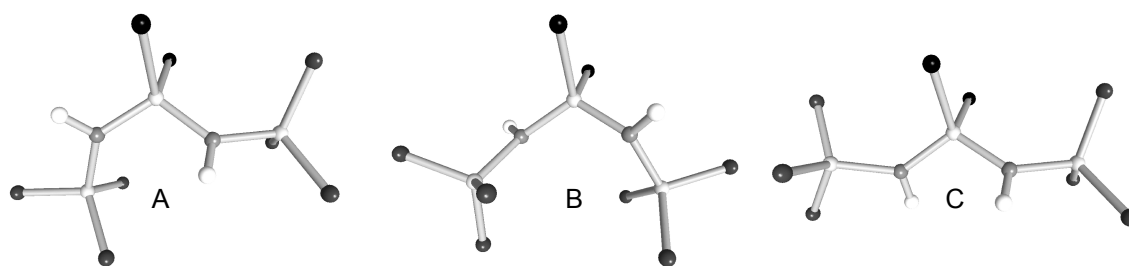


Abb. 3.3.1.5. Geometrie der Konformere von **3** nach der Optimierung mit Blick senkrecht auf die N-Si<sup>b</sup>-N-Ebene, zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome der Me-Gruppen nicht dargestellt. Die Energien steigen vom Konformer A über B zu dem energetisch ungünstigsten Konformer C an.

Von den in der Literatur beschriebenen Silicatanionen mit „offener Dreier-Kette“, haben Thalenit [58], Kinoit [59] und synthetische Fluorthalenite [60] große Ähnlichkeit zum Konformer B. Für die energetisch ungünstigste Form C finden sich neben synthetischen Silicaten [61] ebenfalls mineralische (Aminoffit [62], Tiragalloit [63]) mit ähnlicher Konformation. Im Mineral Rosenhahnit [64] wurde eine zum Konformer A ähnlich geformte Dreier-Kette beobachtet.

Tabelle 3.3.1.3. Ausgewählte Parameter der Konformere nach der Strukturoptimierung auf DFT-Niveau (B3LYP, Basissatz 6-31G(d,p)). Gleichartige Parameter wurden gemittelt und die Abweichung in Klammern angegeben.

	A	B	C
SCF-Energie / kJ·mol <sup>-1</sup>	E(A) = -5.62·10 <sup>6</sup>	E(A) + 1.63	E(A) + 3.44
Dipolmoment /	3.40	3.44	3.26
Si <sup>a</sup> -N / pm	177.8(3)	177.7	178.0
Si <sup>b</sup> -N, Si <sup>b</sup> -N' / pm	170.6	170.6	170.7
Si <sup>b</sup> -Cl / pm	209.3(3)	209.7	209.1
Si <sup>a</sup> -C, Si <sup>a'</sup> -C / pm	188.6(3)	188.6(4)	188.6(3)
N-Si <sup>b</sup> -N / °	111.4	115.2	110.8
Cl-Si <sup>b</sup> -Cl / °	104.6	105.2	104.9
Si <sup>b</sup> -N-Si <sup>a</sup> , Si <sup>b</sup> -N'-Si <sup>a'</sup> / °	134.5, 131.6	132.5	135.2
Si <sup>b</sup> -N-H <sup>b</sup> , Si <sup>b</sup> -N'-H <sup>b'</sup> / °	111.2, 114.0	112.4	111.2
Si <sup>a</sup> -N-H <sup>b</sup> , Si <sup>a'</sup> -N'-H <sup>b'</sup> / °	112.7, 114.1	113.5	112.7
Winkelsumme an N, N' / °	358.4, 359.7	358.4	359.1
Si <sup>a</sup> -Si <sup>b</sup> -Si <sup>a'</sup> / °	109.8	94.9	151.7
Si <sup>a</sup> -N-Si <sup>b</sup> -N', Si <sup>a'</sup> -N'-Si <sup>b</sup> -N / °	156.1, -41.3	-57.2	150.6

Erwartungsgemäß sind die entsprechenden Bindungslängen für alle Konformere praktisch gleich. Während in den Konformeren B und C beide N (N, N') identisch umgeben sind, unterscheiden sich in Konformer A die Bindungswinkel an N und N' leicht. Die Streckung des Moleküls kann durch den Winkel Si<sup>a</sup>-Si<sup>b</sup>-Si<sup>a'</sup> beschrieben werden, wobei Konformation A eine Zwischenstellung einnimmt. Gut geeignet zur Konformationsbeschreibung sind die Diederwinkel Si<sup>a'</sup>-N'-Si<sup>b</sup>-N und Si<sup>a</sup>-N-Si<sup>b</sup>-N'. Haben beide unterschiedliche Vorzeichen, liegen Si<sup>a</sup> und Si<sup>a'</sup> auf der gleichen Seite der Ebene N-Si<sup>b</sup>-N' und die beiden Protonen damit auf der anderen Seite dieser Ebene.

Ein Vergleich mit dem rechnerisch und experimentell gut charakterisierten 1,3-Bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin **2** (vgl. Kap. 3.2.3) und HMDS sollte zeigen, ob die berechneten Bindungsparameter für **3** plausibel waren. Da die Geometrieparameter für Raumtemperatur berechnet waren, dienten für HMDS die experimentell durch Elektronenbeugung (Gasphase, 293 K) bestimmten Werte zum Vergleich [65]. Gegenüber **2** waren die Bindungen N-SiCl<sub>2</sub> und Si-Cl in **3** um 1.5 % verkürzt, was mit der Ringsspannung in **2** erklärbar war. Die Bindungen N-SiMe<sub>3</sub> in **2** und **3** waren nahezu gleich lang und gegenüber HMDS bei Raumtemperatur um ca. 2% verlängert, was ein Effekt des elektronenziehenden Fragments SiCl<sub>2</sub> sein sollte. Der Bindungswinkel Si-N-Si war in HMDS mit 131.3° am unteren Rand der in den Konformeren von **3** beobachteten Winkeln.

Um sicherzugehen, daß die berechneten Konformationen wirklich den energetisch günstigen entsprachen, war eine Berechnung aller Kombinationen der Diederwinkel  $\text{Si}^a\text{-N-Si}^b\text{-N}'$  und  $\text{Si}^a\text{-N}'\text{-Si}^b\text{-N}$  nötig. Dies erfolgte in Schritten von  $30^\circ$  im Intervall von  $0 - 330^\circ$  für den 1. Diederwinkel und von  $180^\circ - 360^\circ$  für den 2. Diederwinkel. Eine weitere Variation des 2. Diederwinkels lieferte nur weitere spiegelbildliche Konformere (kein Informationsgewinn) zu bereits berechneten Konformationen liefern. Auf diese Art ergeben sich 84 Start-Konformationen, für die eine Optimierung durchgeführt werden mußte. Versuche diese Optimierungen auf DFT-Niveau in  $C_1$  durchzuführen zeigten rasch, daß dies pro Konformation im günstigsten Fall 1-2 d Rechenaufwand am PC bedeutete (Prozessor AMD Athlon XP 2600+, 1 GB Speicher), wobei die meiste Energie in der Rotation der tms-Gruppe um die Bindung  $\text{Si}^a\text{-N}$  steckte. Um den Rechenaufwand zu reduzieren mußten folgende Vereinfachungen gemacht werden:

- Die Optimierungen erfolgten mit dem gleichen Basissatz (6-31G(d,p)) aber es wurde nur auf Hartree-Fock-Niveau gerechnet.
- Ein Austausch der Me-Gruppen gegen Cl-Atome konnte die Anzahl der Variablen drastisch reduzieren. Der sterische Anspruch rotierender Me-Gruppen wurde durch Cl gut beschrieben, ohne daß sich der Einfluß auf die Konformation ändern sollte, wie die Rechnungen an den 1,3-Bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidinen zeigten (vgl. Kap. 3.2). Zusätzlich wurden diese Trichlorsilyl-Gruppen als „Rigid-Body“ beschrieben, die nur um die Achsen  $\text{Si}^a\text{-N}$  bzw.  $\text{Si}^a\text{-N}'$  rotieren konnten. D.h. es konnte die Rotation mit nur noch einer Variable pro Gruppe beschrieben werden.
- Die Bindungslängen wurden nicht verfeinert. Für sie wurde der gemittelte Wert gleichartiger Bindungslängen der optimierten Konformere A, B und C verwendet: N- $\text{Si}^b$  170.5 pm; N- $\text{Si}^a$  177.7 pm;  $\text{Si}^b\text{-Cl}$  209.5 pm;  $\text{Si}^a\text{-Cl}$  188.6 pm.
- Die Umgebung des zentralen Atoms  $\text{Si}^b$  wurde leicht verzerrt tetraedrisch mit Winkeln von  $109.5^\circ$  festgelegt.

Durch diese Vereinfachungen mußte neben den beiden Rotationen nur noch die Position der Protonen an den beiden N-Atomen verfeinert werden. Dennoch war pro zu verfeinernden Konformation ein Rechenaufwand von mindestens 4 h nötig. Häufiger war die Rechenzeit für eine Optimierung deutlich länger, da ein stabiles Ergebnis erst nach mehrere Anläufen mit unterschiedlichen Start-Werten für die die Rotation beschreibenden Variablen erhalten werden konnte. Die berechneten Energien der optimierten Konformere (Energiewandlung) sind in den Abbildungen 3.3.1.6 und 3.3.1.7 visualisiert.

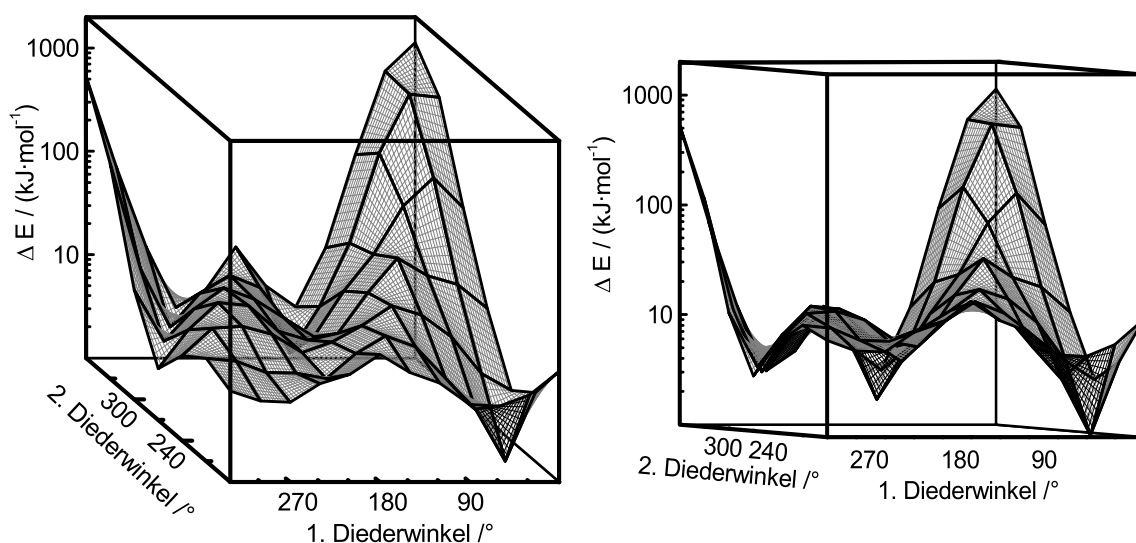


Abb. 3.3.1.6. 3D-Ansicht der Energielandschaft denkbarer Konformationen in Abhängigkeit von den Diederwinkeln  $\text{Si}^a\text{-N-Si}^b\text{-N}'$  und  $\text{Si}^a\text{-N}'\text{-Si}^b\text{-N}$ . Die Konformation mit beiden Diederwinkeln um  $0^\circ$  bildet das globale Maximum. In dieser Konformation kommen sich die Substituenten von  $\text{Si}^a$  und  $\text{Si}^a$  durch den kleinen Winkel  $\text{Si}^a\text{-Si}^b\text{-Si}^a = 64.9^\circ$  zu nahe.

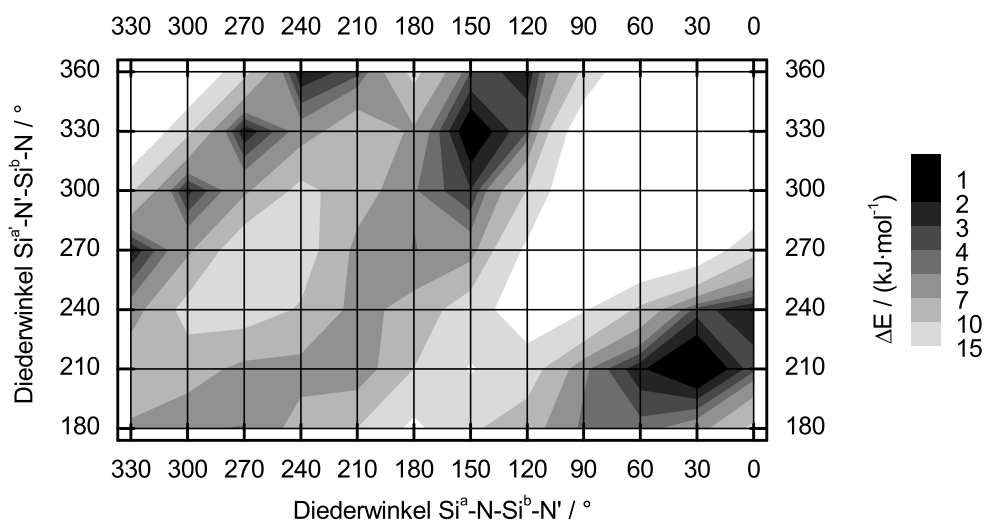


Abb. 3.3.1.7. Aufsicht auf die Energielandschaft der denkbaren Konformationen, wobei nur die Energien der Gitterpunkte berechnet sind.

Das globale Minimum bei  $(30; 210)^\circ$  und das nahezu äquivalente Minimum bei  $(150; 330)^\circ$  hatten einen Winkel  $\text{Si}^a\text{-Si}^b\text{-Si}^a = 109.2^\circ$  und entsprachen der Konformation A von **3**. Beide Konformationen waren energetisch deutlich günstiger als benachbarte Konformationen und bilden damit Senken in der Energielandschaft. Im Gegensatz dazu lagen zwischen  $(240; 360)^\circ$  und  $(330; 270)^\circ$  mehrere Konformationen auf nahezu gleichen Energieniveau, wovon die bei  $(300; 300)^\circ$  der Konformation B von **3** entspricht. Der Streckungs-Winkel  $\text{Si}^a\text{-Si}^b\text{-Si}^a$  des Moleküls bewegte sich bei diesen Konformationen

zwischen  $100.5^\circ$  und  $95.0^\circ$ . Die Konformation bei  $(210; 210)^\circ$  entsprach der Konformation C von **3** und scheint energetisch kein ausgeprägtes lokales Minimum zu bilden ( $+6.4$  kJ/mol gegenüber globales Minimum). Bei dieser Konformation betrug der Winkel  $\text{Si}^a\text{-Si}^b\text{-Si}^a'$   $155.2^\circ$  und ist damit in der Nähe des maximal möglichen Winkels der Konformation  $(180; 180)^\circ$  von  $160^\circ$ . Die Energiebarrieren zwischen den lokalen Energieminima in der Energielandschaft betragen maximal ca. 10 kJ/mol. Ausgehend von den optimierten Strukturen der Konformere A und C konnte auf DFT-Niveau (B3LYP, Basissatz 6-31G(d,p)) zusätzlich ein optimierter Übergangszustand berechnet werden, dessen Energie um 9.44 kJ/mol höher lag als die der Konformation A.

Die Berechnung der Energielandschaft mit der vereinfachten Struktur und die Optimierung einzelner Konformationen der vollständigen Struktur von **3** zeigten keinen Widerspruch. Es ergaben sich auch keine Anhaltspunkte für die Existenz weiterer, energetisch günstigerer Konformere.

## IR - und Raman - Spektroskopie

Während das Raman-Spektrum auf den ersten Blick keine Besonderheiten zeigte, fiel das IR-Spektrum durch 3 Absorptionsbanden im Bereich der Streckschwingungen N-H, einer relativ schmalen, intensiveren und zwei breiteren auf (Abb. 3.3.1.8). Eine Frequenzberechnung für die einzelnen Konformere ergab für jedes Konformer zwei verschiedene Frequenzen für  $\nu(\text{NH})$ . Bei Konformer A war den Rechnungen (B3LYP, 6-31G(d,p)) zufolge jeweils nur eine Bindung NH angeregt, wobei sich die Eigenfrequenzen deutlich unterschieden. Konformer B und C zeigten je eine symmetrische und eine asymmetrische  $\nu(\text{N-H})$  mit ähnlicher Frequenz (Tabelle. 3.3.1.4). Der experimentelle Befund legte daher nahe, daß neben Konformation A mindestens eine weitere Konformation in der flüssigen Phase vorlag.

Wie der Gegenüberstellung der einzelnen Frequenzen zu entnehmen ist, konnte das IR-Spektrum durch die Rechnungen gut beschrieben werden, wenn die Frequenzen der Schwingungen mit starker H-Beteiligung skaliert wurden (Tabelle. 3.3.1.4). Für die Schwingungen NH wurde eine zufrieden stellende Übereinstimmung erst erreicht, wenn man für die Konformere verschiedene Skalierungsfaktor verwendete. Die berechneten und beobachteten Intensitäten konnten durch unterschiedliche Beiträge der Konformere angepaßt werden. Der Anteil der Konformere an der Gesamtintensität stand im Einklang mit den Energien der Konformerer.

Tabelle 3.3.1.4. Vermutliche Zuordnung der gemessenen (exp.) Raman- und IR-Schwingungen in  $\text{cm}^{-1}$  und deren rel. Intensitäten in %. Die Zuordnung erfolgte aufgrund von Rechnungen (B3LYP), soweit in der Abb. 3.3.1.8 eine Skalierung der Frequenz erfolgte, wurden diese Werte ebenfalls angegeben. Gleichartige Schwingungen (Anzahl N) wurden sofern deren Frequenz eng zusammenlag ( $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) gemittelt. Die Intensitätsberechnung erfolgte nur für IR-Schwingungen.

wahrscheinliche Zuordnung	N	Raman (exp.)	IR (exp.)	Rechnung			skalierte Werte		
				A	B	C	A	B	C
$\nu(\text{NH})$	1	3373, 2	3372, 40	3584, 4	3566, 7	3560, 3	3369 <sup>v</sup>	3138 <sup>v</sup>	3062 <sup>v</sup>
$\nu(\text{NH})$	1		3150, 19 3052, 16	3563, 2	3566, 1	3559, 1	3349 <sup>v</sup>	3138 <sup>v</sup>	3061 <sup>v</sup>
$\nu(\text{CH}_3)$	12	2961, 36	2958, 56	3121, 23	3121, 15	3122, 23	2965 <sup>#</sup>	2965 <sup>#</sup>	2966 <sup>#</sup>
$\nu(\text{CH}_3)$	6	2900,100	2899, 20	3041, 3	3041, 4	3041, 3	2889 <sup>#</sup>	2889 <sup>#</sup>	2889 <sup>#</sup>
$\delta(\text{CH}_3)$	12	1414, 6	1411, 30	1478, 3	1477, 2	1478, 3	1404 <sup>#</sup>	1403 <sup>#</sup>	1404 <sup>#</sup>
$\delta(\text{CH}_3)$	6	1263, 2		1316, 21	1317, 24	1316, 17	1250 <sup>#</sup>	1251 <sup>#</sup>	1250 <sup>#</sup>
$\delta(\text{NH})$	1			1229, 44	1240, 31	1229, 3	1168 <sup>#</sup>	1178 <sup>#</sup>	1168 <sup>#</sup>
$\delta(\text{NH})$	1			1217, 21	1227, 40	1219, 56	1156 <sup>#</sup>	1166 <sup>#</sup>	1158 <sup>#</sup>
$\nu(\text{SiN}) + \delta$	1		974, 83	973, 39	991, 41	962, 37			
$\nu(\text{SiN}) + \delta$	1		944, 78	943, 35	939, 60	953, 9			
$\delta$	6	843, 2	842, 100	887, 100	886, 100	888, 100	843 <sup>#</sup>	842 <sup>#</sup>	844 <sup>#</sup>
$\delta_w(\text{NH}, \text{CH}_3)$	4	759, 2	768, 63	790, 17	790, 19	790, 14			
$\nu + \delta^*$	7	693, 7	689, 39	695, 7	696, 7	695, 7			
$\nu(\text{SiC}) + \delta(\text{CH}_3)^*$	1	637, 10		678, 4	661, 1	674, 3	644 <sup>#</sup>	628 <sup>#</sup>	640 <sup>#</sup>
$\nu(\text{SiC}) + \delta(\text{SiN})$	2	604, 34	603, 79	593, 8	586, 5	590, 10			
$\nu(\text{SiCl}) + \delta$	1		550	557, 24	547, 27	555, 10			
$\nu(\text{SiCl}) + \delta$	1		512, 35	471, 6	519, 21	452, 4			
		471	473, 34						
**	1			432, 7	442, 1	450, 0			
**	1			387, 2	427, 10	406, 1			

$\delta_w$  wagging,  $\delta$  Gerüstschwingung, \* verschiedene Kombinationen, \*\* abhängig vom Konformer,

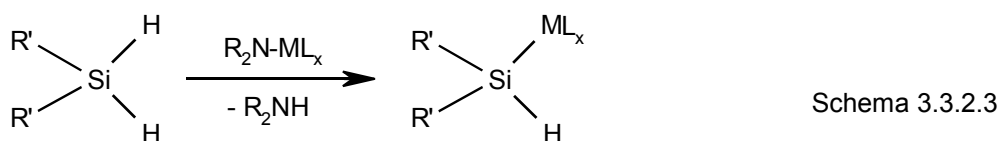
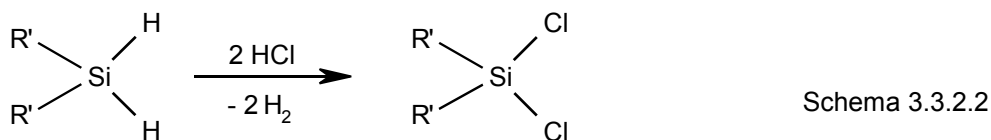
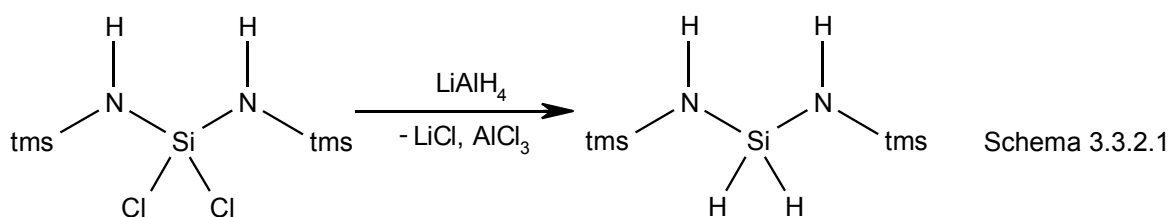
<sup>v</sup> Faktor für A (0.94), B (0.88) und C (0.86) getrennt angepasst, <sup>#</sup> Faktor = 0.95.

Abb. 3.3.1.8. Gegenüberstellung der gemessenen Raman (unten, 0.7 mm Kapillare) und IR-Spektren (Film). Die auf DFT-Niveau (B3LYP) berechneten IR-Wellenzahlen und Intensitäten stimmen nach der Frequenz-Skalierung und Wichtung der Konformeren (70 % A, 20 % B, 10 % C) gut überein (vgl. Tab. 3.3.1.4).

### 3.3.2 Hydrierungs- und Lithiierungsversuche

#### Hydrierungsversuche

Um die hohe Hydrolyseempfindlichkeit von **3** zu reduzieren, bot sich eine Hydrierung des Si nach Schema 3.3.2.1 an [66]. Durch den Austausch der Bindung Si-Cl mit Si-H sollte sich weiterhin die Reaktivität der Amino-Funktion deutlich ändern. Nach Schema 3.3.2.2 wäre anschließend eine Wiederherstellung der Bindung Si-Cl für Folgereaktionen denkbar. Aber auch die Bindung Si-H bietet zusätzliche Möglichkeiten für Kondensationsreaktionen z.B. unter Abspaltung von Aminen, Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff, wie in Schema 3.3.2.3 dargestellt [67, 68]. Dadurch ergäben sich weitere Möglichkeiten zur Knüpfung von Bindungen M-N-Si bzw. M-Si-N ausgehend von **3**.



Die durchgeführten Versuche zur Hydrierung in THF ergaben jedoch nur schwer charakterisierbare Mischungen, woraus keine Reinsubstanz gewonnen werden konnte.

Die chemischen Verschiebungen der tms-Gruppen, die mittels der  $^{29}\text{Si}$ -INEPTD-NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnten, zeigten eine Tieffrequenz-Verschiebung der Hydrierungsprodukte gegenüber **3** (Abb. 3.3.2.1), genauso wie die  $^1\text{H}$ -Resonanz der Gruppierung NH (Abb. 3.3.2.2). Eine ähnliche  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebung wie hier wurde auch für tms-Gruppen in Polyhydridosilazanen ( $\delta(^{29}\text{Si}) = 2.4 \text{ ppm}$ ) beobachtet [69], so daß von einem Austausch der Cl-Substituenten durch H am zentralen Si in **3** auszugehen ist.



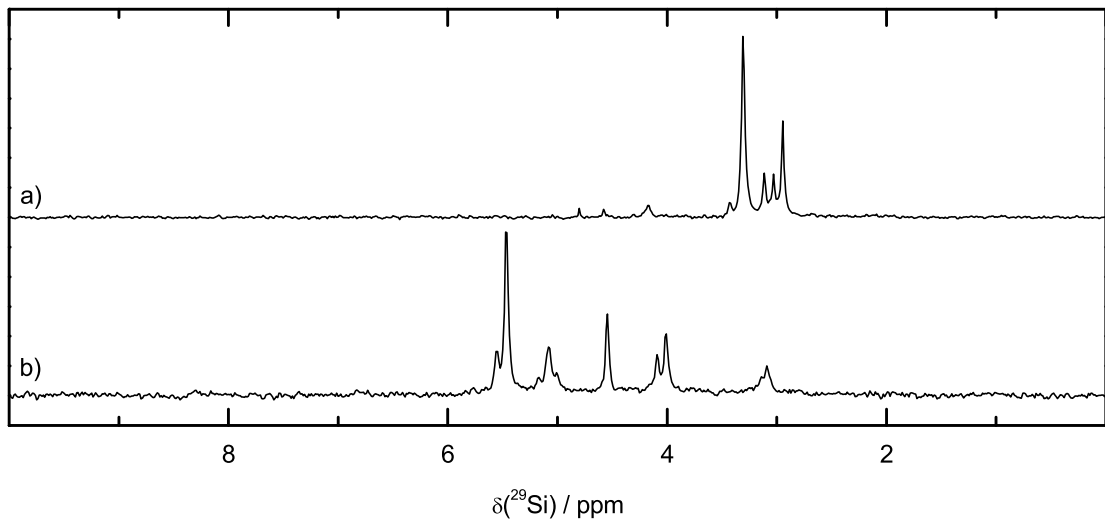


Abb. 3.3.2.1. Relevanter Bereich der  $^{29}\text{Si}$ -INEPTD-NMR-Spektren der Hydrierungsprodukte von DCTS mit  $\text{LiAlH}_4$  in äquimolarer Menge ( $n(\text{DCTS})/n(\text{LiAlH}_4) = 2/1$ , a) und im Überschuß (b).

Die Aufspaltung der NH-Protonen-Resonanz und das Vorliegen mehrerer Resonanzen für die tms-Gruppen um 0.1 ppm im  $^1\text{H}$ - bzw. um 3 ppm im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum zeigte, daß bei der Hydrierung ein Produktgemisch oder ein Polymer entstand. Setzte man eine äquimolare Menge Hydrid und Cl-Substituenten um ( $n(\text{DCTS})/n(\text{LiAlH}_4) = 2/1$ ) war der Verschiebungsbereich für die tms-Gruppen deutlich kleiner und näher an 2.4 ppm, als bei einem Überschuß des Hydrierungsmittels. Eine Isolation von Reinsubstanzen nach der Hydrierung gelang nicht.

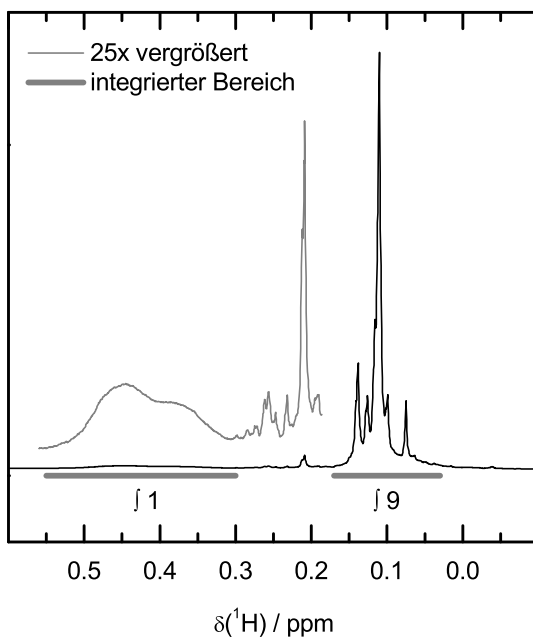
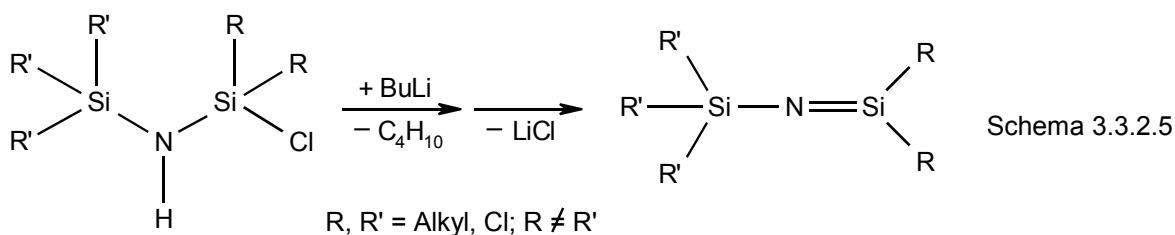
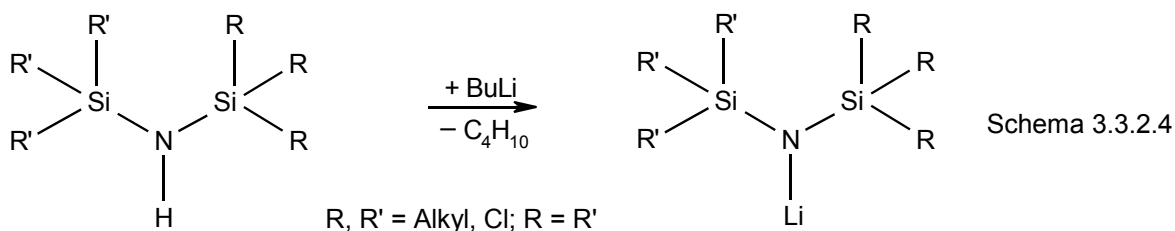


Abb. 3.3.2.2. Relevanter Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums nach der Hydrierung von DCTS mit  $n(\text{DCTS})/n(\text{LiAlH}_4) = 2/1$ . Die integrierten Intensitäten der NH-Protonen und der tms-Protonen sind etwa im Verhältnis 1 zu 9.

## Lithierungsversuche

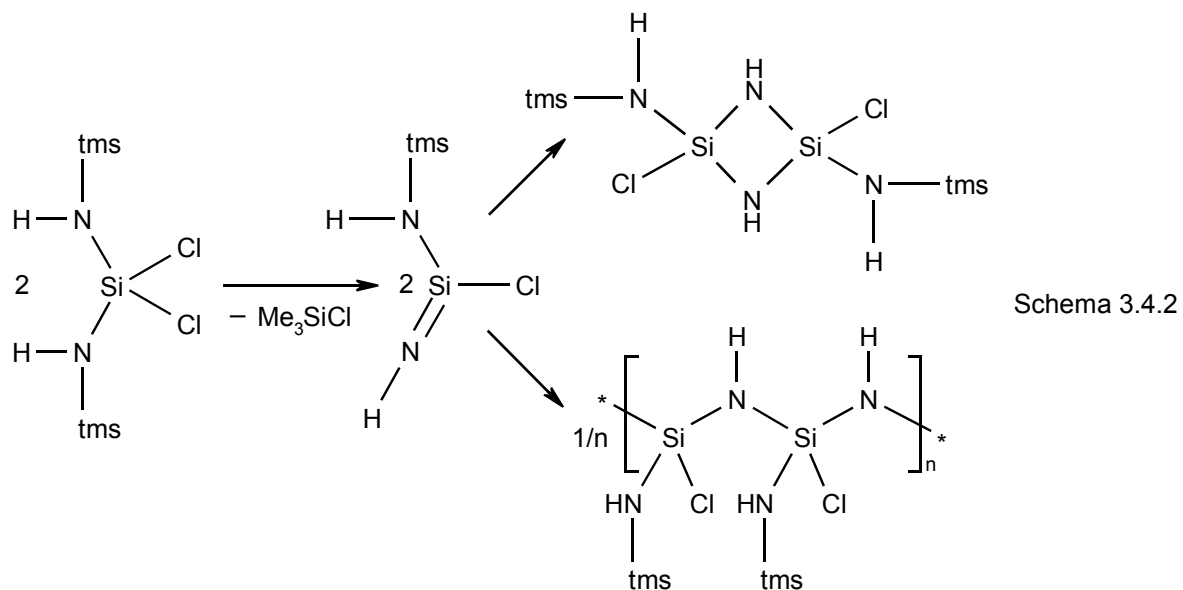
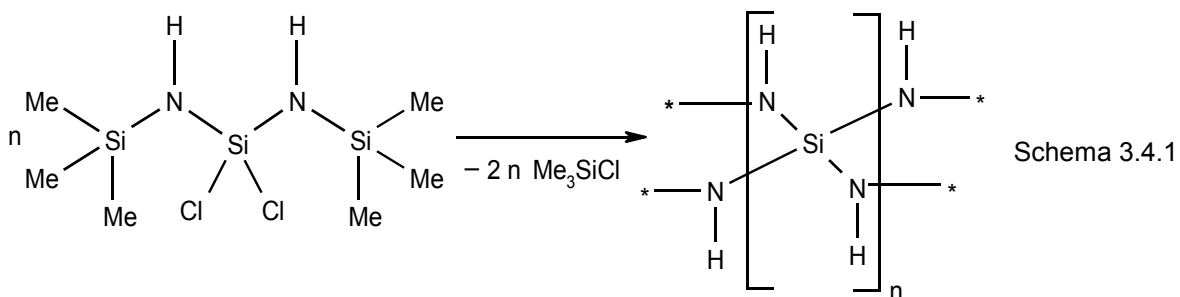
Ein anderer, in der metallorganischen Chemie häufig beschrittener Weg zur Bindungsknüpfung speziell zwischen Metallhalogeniden und H-haltigen Substituenten ist die Lithierung unter Deprotonierung z.B. der Funktion N-H und anschließender Salzeliminierung. Im Fall der am Si gleich substituierten Disilazane Hexachlordisilazan (HCDS) und Hexamethyldisilazan (HMDS) war dies eine häufig erfolgreich verwendete Methode (Schema 3.3.2.4) [70-73]. Sind die Disilazane gemischt substituiert (z.B. Trichlorsilyltrimethylsilylamin **1**) konnte es nach der Lithierung zur Eliminierung von LiCl kommen, was Di-, Oligo- oder Polymerisation zur Folge hatte. Dabei treten vermutlich in einer Zwischenstufe Doppelbindungen Si=N auf (Schema 3.3.2.5), die z.B. zu Diazadisiletidinen (z.B. **2**, Kap. 3.2) dimerisieren.

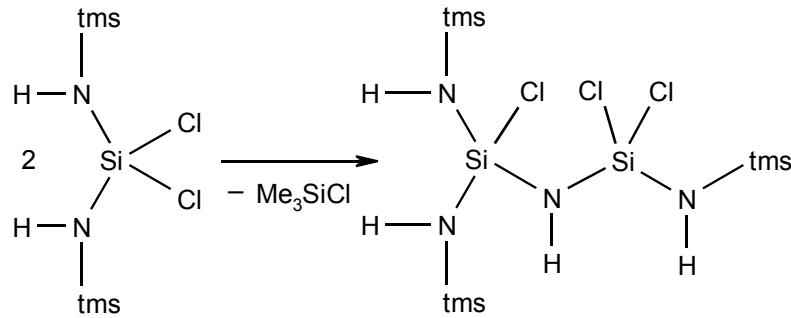


Mit dem Vorliegen von Bindungen Si-Cl und Si-Me gehört **3** zu den gemischten Silazanen. Erfolgte die Zugabe von BuLi bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu Lösungen von **3** in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder *n*-Pentan, konnte beim Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur stets die Bildung einer weissen Suspension beobachtet werden und der Feststoff als LiCl identifiziert werden. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der farblosen Lösung deuteten auf ein Polymer hin, wofür auch die Beobachtung spricht, daß die Lösung beim Einengen aufschäumte. Der erhaltene farblose Polymerschaum blieb auch nach längerem Trocknen klebrig und war in Ethern, chlorierten und nicht chlorierten Kohlenwasserstoffen unlöslich. Es gelang nicht molekulare Verbindungen nach der Lithiierung zu isolieren. Versuche die Polymere mit  $\text{TiCl}_4$  umzusetzen, führten offensichtlich zur Reduktion des Metallchlorids (dunkelgrüne bis schwarze Färbung der Reaktionsmischung) und der lichtmikroskopisch Untersuchung zufolge entstanden inhomogene Produkte. Der Weg über Lithiierung polymere Silazane herzustellen wurde nicht weiter verfolgt, da für die Polykondensation von **3** ein günstigerer Weg gefunden wurde.

### 3.4 Polykondensation – Bildung von Poly-Siliciumdiimid

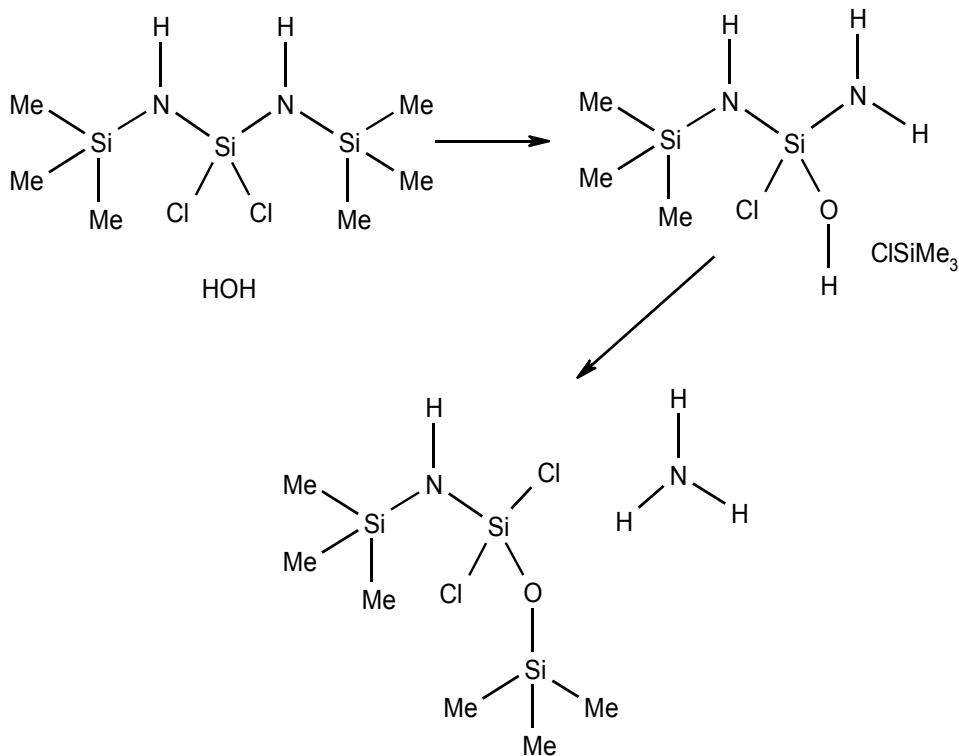
Spaltet man von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan (Dichlortrisilazan, DCTS, **3**) zwei Moleküle tms-Cl ab, kann man gemäß Schema 3.4.1 Poly-Siliciumdiimid erhalten. Für die Reaktion selbst sind verschiedene Mechanismen denkbar. So würde eine intramolekulare Abspaltung von tms-Cl, eventuell als Folge einer vorausgehenden intramolekularen HCl Abspaltung zur intermediären Bildung einer Doppelbindung Si=N führen. Nach Schema 3.4.2 können die Doppelbindungen unter Bildung von Vierringen dimerisieren oder durch Oligo- bzw. Polymerisation zur Bildung größerer Cyclen oder Ketten führen. Eine intermolekulare Kondensation unter HCl-Bildung hätte nach einer anschließenden Bindungsspaltung tms-N ebenfalls die Bildung von tms-Cl und neuer NH-Brücken zwischen Si-Atomen zur Folge (Schema 3.4.3). Weitere Kondensationschritte können dann zur Bildung von Cyclen oder Ketten führen. Aufgrund der Ringspannung ist dieser Mechanismus für die Bildung von Vierringen wenig wahrscheinlich.





Schema 3.4.3

Wurde **3** bei Raumtemperatur über Monate gelagert, entstanden häufig weißliche, getrübe Gele, manchmal auch farblose, klare Gele. War die Gel-Bildung bei den getrübten Proben noch nicht sehr weit fortgeschritten (Sol), gelang es, nach der Verdünnung mit *n*-Pentan einen weißen Niederschlag abzuzentrifugieren. Dieser Niederschlag konnte mittels Röntgenbeugung als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  identifiziert werden und könnte die Folge von eingedrunenem Wasserdampf sein. Dieser führt nach Schema 3.4.1 zur Entstehung von  $\text{NH}_3$ , wodurch letztendlich  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht. Über den Verbleib des Sauerstoffs kann nur spekuliert werden. Neben der im Schema 3.4.1 vorgeschlagenen Verbindung, wäre auch Hexamethyldisiloxan oder ein amorpher  $\text{SiO}_2$  Niederschlag denkbar, eine Identifizierung mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR gelang nicht.



Schema 3.4.1

Um die entstandenen Gele zu charakterisieren waren keine klaren, aber möglichst saubere Gele nötig. Eine gute Möglichkeit die Reaktionszeit der Kondensation zu ver-

kürzen und damit die Gefahr einer Verunreinigung durch Feuchtigkeitsspuren zu minimieren bietet die Temperaturerhöhung. Die thermische Kondensation wurde durch Erhitzen von **3** auf Temperaturen um 120 °C und Abtrennung des dabei entstehenden tms-Cl im Vakuum erzielt.

Die Untersuchung des aus **3** dargestellten Poly-Siliciumdiimids ist besonders interessant, da ein isomeres Polymer bisher nach dem Diimid-Verfahren durch die Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NH}_3$  hergestellt wird [74]. Das so gebildete Rohprodukt wird im  $\text{NH}_3$ -Strom bei Temperaturen bis 600 °C ausgeheizt um das bei der Synthese entstandene  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abzutrennen und eine weitere Vernetzung des Polymers zu erreichen. Dieses sogenannte „Siliciumdiimid“ wird auch industriell hergestellt und ist ein technisch bedeutsames Polymer zur Darstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Es wird auch im Arbeitskreis als Edukt für multinäre Siliciumnitride verwendet. Eine genauere Charakterisierung des nach dem Diimid-Verfahren hergestellten Polymers ergab jedoch recht uneinheitliche Si- und N-Umgebungen [75].

### 3.4.1 Bestimmung des Umsetzungsgrades

Charakteristisch für die vernetzende Polykondensation ist, daß ab einem gewissen Umsetzungsgrad (Reaktionsausmaß) eine abrupte, sehr starke Viskositätszunahme erfolgt. An diesem Gelpunkt werden diskrete Polymer-Moleküle des Sols zu einem einzigen Makro-Molekül verknüpft, wodurch sich ein Gel bildet [76]. Die Beweglichkeit einzelner funktioneller Gruppen im Sol nimmt aufgrund der hohen Konnektivität bereits deutlich ab und kommt bei der makroskopischen Verknüpfung im Gel aufgrund der hohen Viskosität fast vollständig zum Erliegen.

Diese Eigenheiten der Polykondensation machten eine vollständige Umsetzung von **3** unter tms-Cl Abspaltung praktisch unmöglich. Sowohl in den Sol-Teilchen als auch an deren Grenzflächen im Gel waren tms-Endgruppen und nicht verbrückende Bindungen Si-Cl zu erwarten. Für die Charakterisierung des Gels war daher die Bestimmung des Umsetzungsgrades  $u$  bzw. damit verbunden eine Bestimmung der Anzahl  $a$  der tms-Endgruppen oder der nicht verbrückenden Bindungen Si-Cl notwendig. Für die quantitative Bestimmung waren verschiedene Methoden denkbar. Die einfachste Methode beruhte auf der Bestimmung des bei der Kondensation auftretenden Massenverlusts. Dazu mußte die Einwaage von **3** genau bekannt sein und es mußte sichergestellt werden, daß während der Kondensation kein DCTS z.B. durch Verdampfen verloren ging.

Eine bessere Möglichkeit bietet die  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie. Während die tms-Gruppen chem. Verschiebungen um  $\delta(^{29}\text{Si}) \approx 2.5$  ppm aufweisen sind die tetraedrisch von N umgebenen  $^{29}\text{Si}$  bei ca. -40 ppm zu erwarten. Aus dem Verhältnis der integrierten

Intensitäten kann der Umsetzungsgrad  $u$  bestimmt werden, wenn mit direkter Anregung der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne gearbeitet und auf eine vollständige Relaxation der Kerne geachtet wird. Bei einem hinreichenden Signal/Rausch-Verhältnis läßt sich aus dem Verhältnis der integrierten Intensitäten der Anteil  $a$  der tms-Gruppen und somit der Umsetzungsgrad  $u$  bestimmen. Da der natürliche Anteil an  $^{29}\text{Si}$  nur ca. 5 % beträgt, sind ohne sehr teure und präparativ aufwendige Isotopen-Anreicherung allerdings Meßzeiten von mehreren Tagen nötig. Wesentlich kürzere Meßzeiten ermöglicht die CP-Technik, bei der die Anregung über die Protonen der restlichen tms-Gruppen erfolgt. Eine Bestimmung von  $a$  bzw.  $u$  aus den integralen Intensitäten ist hier zwar nicht möglich, über die chemische Verschiebung und die Halbwertsbreiten können allerdings qualitative Informationen über die chemische Struktur des Gels gewonnen werden.

Auch die IR-Spektroskopie erlaubt eine Quantifizierung der tms-Gruppen. So läßt sich über das Lambert-Beersche-Gesetz eine Korrelation zwischen Teilchenanzahl und Absorption herstellen, jedoch ist dies für Feststoffe aufwendig und ungenau. Eine grobe Abschätzung des Umsetzungsgrades kann relativ einfach erhalten werden. Dazu wird die Intensität der Schwingungen  $\nu(\text{NH})$  und  $\nu(\text{CH})$  auf die Anzahl der beteiligten Protonen gemäß  $\text{Si}(\text{NH})_2$  bzw.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  skaliert und das Verhältnis der skalierten Intensitäten ausgewertet.

Etwas rechenaufwendiger ist die Bestimmung des Umsetzungsgrades mit Hilfe der Elementaranalytik. Gemäß Schema 1.4.1 läßt sich das Massenmittel der Repetiereinheit  $M(u)$  in Abhängigkeit von  $u$  bzw.  $a$  formulieren (Formel 3.4.1.1). Damit ist es möglich die experimentell bestimmten C-, H- bzw. N-Anteile des Polymers mit dem Anteil der tms-Gruppen zu verknüpfen (Formeln 3.4.1.2 - 3.4.1.4 ). Die daraus abgeleiteten Formeln 3.4.1.5 - 3.4.1.7 erlauben dann eine Berechnung des Umsetzungsgrades  $u$  aus der C-, H- und N-Analytik.

$$M(u) = M(\text{DCTS}) - 2 \cdot u \cdot M(\text{Me}_3\text{SiCl})$$

$$M(u) = M(\text{H}_2\text{N}_2\text{Si}) + 2 \cdot a \cdot M(\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}) \quad \text{mit } u = 1 - a \quad \text{Formel 3.4.1.1}$$

$$\frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{ges}}} = \frac{2 \cdot a \cdot M(\text{C}_3)}{M(\text{H}_2\text{N}_2\text{Si}) + 2 \cdot a \cdot M(\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi})} \quad \text{Formel 3.4.1.2}$$

$$\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{ges}}} = \frac{M(\text{H}_2) + 2 \cdot a \cdot M(\text{H}_9)}{M(\text{H}_2\text{N}_2\text{Si}) + 2 \cdot a \cdot M(\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi})} \quad \text{Formel 3.4.1.3}$$

$$\frac{m_N}{m_{\text{ges}}} = \frac{M(\text{N}_2)}{M(\text{H}_2\text{N}_2\text{Si}) + 2 \cdot a \cdot M(\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi})} \quad \text{Formel 3.4.1.4}$$

$$u(\text{C}) = 1 - \frac{M(\text{H}_2\text{N}_2\text{Si})}{\frac{2 \cdot M(\text{C}_3)}{m_{\text{C}}/m_{\text{ges}}} - 2 \cdot M(\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi})} \quad \text{Formel 3.4.1.5}$$

$$u(\text{H}) = 1 - \frac{M(\text{H}_2\text{N}_2\text{Si}) - \frac{M(\text{H}_2)}{m_{\text{H}}/m_{\text{ges}}}}{\frac{2 \cdot M(\text{H}_9)}{m_{\text{H}}/m_{\text{ges}}} - 2 \cdot M(\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi})} \quad \text{Formel 3.4.1.6}$$

$$u(\text{N}) = 1 - \frac{\frac{M(\text{N}_2)}{m_{\text{N}}/m_{\text{ges}}} - M(\text{H}_2\text{N}_2\text{Si})}{2 \cdot M(\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi})} \quad \text{Formel 3.4.1.7}$$

### 3.4.2 Präparation der Proben und Elementaranalytik

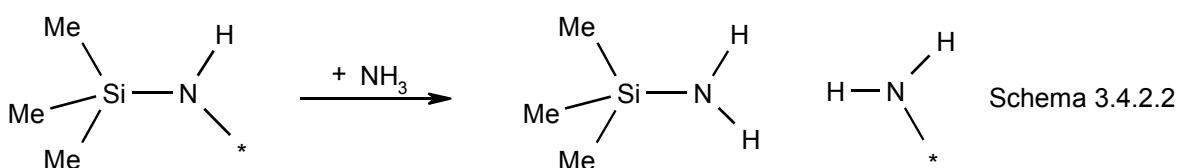
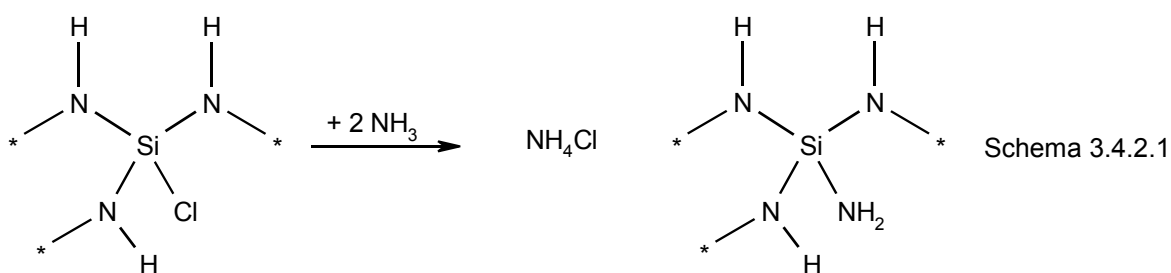
#### Probe 0 (3-K0)

Über ca. 10 Monate hatte sich aus DCTS (**3**) in einem fest verschlossenen Kolben ein klares Gel gebildet. Da der Enddruck nach Evakuieren über Nacht noch nicht konstant blieb, wurde die Probe unter Vakuum im Drehrohrföfen für 4 h bei 100 °C und anschließend für 16 h bei 150 °C ausgeheizt. Der Massenverlust für Probe 0 (**3-K0**) betrug 71.0 % bezogen auf die Einwaage an **3**. Umgerechnet entsprach dies einem Verlust von 1.8 Molekülen Me<sub>3</sub>SiCl oder einem Umsetzungsgrad von 90 %. In guter Übereinstimmung damit errechnete sich für **3-K0** aus der Elementaranalytik ein Umsetzungsgrad von etwa 86 % (Tabelle 3.4.2.1). IR-spektroskopisch wurde für die röntgenamorphe Probe ein Umsetzungsgrad von 91 % bestimmt.



## Thermische Kondensation und Ammonolyse

Weitere Proben von Poly-Siliciumdiimid (**3-K**) wurden durch thermische Kondensation von **3** hergestellt und nachbehandelt. Um die Umsetzung trotz der geringen Beweglichkeit in den Makromolekülen zu vervollständigen erfolgte diese unter Ammoniak. Dadurch sollte gemäß Schema 3.4.2.1 und 3.4.2.2 Cl durch  $\text{NH}_2$  substituiert und die tms-Gruppe abgespalten werden. Anschließend sollte eine Kondensation benachbarter Aminogruppen unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung erfolgen.



Das nach Schema 3.4.2.2 primär gebildete Trimethylsilylamin ist unbeständig und kondensiert unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung zu HMDS. Waren nun im Polymer Amino-Gruppen benachbart, kondensierten diese unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung und die Formeln zur Bestimmung des Umsetzungsgrades aus der Elementaranalytik blieben in guter Näherung gültig. Die einzelnen Proben wurden nach der Kondensation von **3** bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  wie folgt behandelt:

**Probe 1 (3-K1)** wurde im Vakuum bei Raumtemperatur bis zur Druckkonstanz bei  $10^{-3}$  hPa getrocknet. Die Probe war transparent und hartgummiartig, röntgenamorph und enthielt kein feinkristallines  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Der Umsetzungsgrad betrug 75 % (Elementaranalyse) und um 90 % (Abschätzung aus IR-Spektrum).

**Probe 2 (3-K2)** wurde nach der Trocknung im Vakuum bei etwa  $10^5$  Pa  $\text{NH}_3$ -Druck 2 d bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und weiter 2 d bei  $140\text{ }^\circ\text{C}$  ammonolysiert. Dabei wurde in  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre eine farblose Flüssigkeit abdestilliert, die NMR-spektroskopisch als HMDS identifiziert werden konnte. Nach der Ammonolyse wurde das Kondensat bei  $140\text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Druckkonstanz bei  $10^{-3}$  hPa getrocknet. Dabei wurde ein weißer Feststoff absublimiert, der röntgendiffraktometrisch und IR-spektroskopisch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsprach. Die Probe **3-K2** war

transparent, spröde und wies im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe auf. Der Versuch **3-K2** unter milden ammonothermalen Bedingungen und Basenkatalyse ( $\text{NH}_3$ , flüssig,  $35\text{ °C}$ , 14 d,  $\text{LiNH}_2$ ) zu kristallisieren führte zu einem röntgenamorphen Produkt und wenigen Kristallen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die im abgetrennten flüssigen Ammoniak beim Verdampfen auskristallisierten. Das Polymer **3-K2** wies elementaranalytisch einen Umsetzungsgrad von 93 % auf, IR-spektroskopisch von 96 %.

**Probe 3 (3-K3)** wurde analog zu **3-K2** behandelt, jedoch erfolgte der Ammonolyse-Schritt bei  $140\text{ °C}$  für 4 d, gegenüber 2 d für **3-K2**. Diffraktometrisch war **3-K3** mit Probe 2 identisch, erschien jedoch leicht gelblich. Die Elementaranalyse ergab einen Umsetzungsgrad von 97 %, IR-spektroskopisch wurde er auf 96 % geschätzt.

**Probe 4 (3-K4)** wurde ebenfalls im Vakuum getrocknet. Die Nachbehandlung unter etwa  $10^5\text{ Pa}$   $\text{NH}_3$ -Druck erfolgte für 2 d bei  $100\text{ °C}$ , 2 d bei  $140\text{ °C}$  und weitere 2 d bei  $220\text{ °C}$ . Im Vakuum bei  $220\text{ °C}$  wurden flüchtige Reaktionsprodukte abdestilliert und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  absublimiert. Das Polymer **3-K4** war optisch mit Probe 3 identisch und ebenfalls röntgenamorph. Die Probe **3-K4** reagierte mit Wasser unter Bildung von  $\text{NH}_3$ , ein naßchemischer Nachweis von Cl-Ionen mit  $\text{AgNO}_3$  im Salpetersauren verlief negativ. Die Umsetzung war zu 98 % (Elementaranalyse) bzw. 97 % (IR-Spektroskopie) erfolgt.

Eine Zusammenfassung der elementaranalytischen Ergebnisse für die Polymere **3-K0** bis **3-K4** sind in Tabelle 3.4.2.1 zusammengefasst. Wich der aus der N-Analytik bestimmte Umsetzungsgrad stark von den übrigen Ergebnissen stark ab, fand er bei der Mittelung des Umsetzungsgrades keine Berücksichtigung. Zum Vergleich wurde auch das Edukt **3** und das theoretische Monomer  $\text{Si}(\text{NH})_2$  in die Tabelle aufgenommen.

Tabelle 3.4.2.1. Zusammenfassung der aus der Elementaranalytik der Elemente EI bestimmten Umsetzungsgrade  $u(\text{EI})$  und der gemittelte Umsetzungsgrad  $u$ , wobei Werte in Klammern nicht berücksichtigt wurden. Zum Vergleich wurden die für **3** bzw.  $\text{Si}(\text{NH})_2$  berechneten Werte eingefügt.

Element EI	C	u(C)	H	u(H)	N	u(N)	u
$m_{\text{EI}}/m_{\text{ges}}$ ( <b>3</b> )	26.2 %	0	7.3 %	0	10.2 %	0	0
$m_{\text{EI}}/m_{\text{ges}}$ ( <b>3-K0</b> )	11.7 %	86 %	5.1 %	87 %	14.6 %	(38 %)	86 %
$m_{\text{EI}}/m_{\text{ges}}$ ( <b>3-K1</b> )	15.5 %	77 %	5.9 %	73 %	17.7 %	(54 %)	75 %
$m_{\text{EI}}/m_{\text{ges}}$ ( <b>3-K2</b> )	7.7 %	92 %	4.3 %	94 %	24.3 %	(74 %)	93 %
$m_{\text{EI}}/m_{\text{ges}}$ ( <b>3-K3</b> )	-	1	4.2 %	95 %	42.7 %	97 %	97 %
$m_{\text{EI}}/m_{\text{ges}}$ ( <b>3-K4</b> )	-	1	4.0 %	97 %	42.8 %	97 %	98 %
$m_{\text{EI}}/m_{\text{ges}}$ ( $\text{Si}(\text{NH})_2$ )	-	1	3.5 %	1	48.2 %	1	1

### 3.4.3 IR-spektroskopische Untersuchungen

Um das nach dem Diimid-Verfahren hergestellte Siliciumdiimid mit dem Kondensat von **3** vergleichen zu können, wurde für die IR-Spektroskopie und die Thermogravimetrie eine Charge des Rohproduktes aus der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NH}_3$  im Drehrohrföfen 2 d unter  $10^5$  Pa  $\text{NH}_3$ -Druck bei  $140^\circ\text{C}$  behandelt. Zur Abtrennung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde diese Probe (**3-D**) bei  $220^\circ\text{C}$  bis zur Druckkonstanz bei  $10^{-3}$  hPa evakuiert. Es entstand ein kaum verklumptes, sehr feines weißes  $\text{Si}(\text{NH})_2$ -Pulver (Diimid, **3-D**). Die IR-Spektren sind in Abb. 3.4.3.1 dargestellt, wobei **3-D** vier breitere Absorptionsbanden zeigte. Eine Zuordnung erfolgte über die Absorptionsfrequenzen von kommerziellem, röntgenamorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver und flüssigem HMDS. Die Messungen erfolgten in KBr-Matrix (Feststoffe) bzw. mit einem Flüssigkeitsfilm zwischen KBr-Platten am gleichen Gerät. Ausgehend von den Zuordnungen in HMDS und **3-D** waren die Absorptionen in den Kondensaten von DCTS gut zu erklären. Eine Zusammenfassung der Schwingungsfrequenzen ist in Tabelle 3.4.3.1 zu finden.

Tabelle 3.4.3.1. Zuordnung der gemessenen Schwingungsfrequenzen  $\bar{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  (auf 5 gerundet).

	$\text{Si}_3\text{N}_4$	HMDS	<b>3-D</b>	<b>3-K0</b>	<b>3-K1</b>	<b>3-K2</b>	<b>3-K3</b>	<b>3-K4</b>
$\nu$ (NH)	-	3380	3375	3380	3380, 3150	3380	3380 vb	3380 b
$\nu_{\text{as}}$ (CH)	-	2960	-	2960	2960	2960	2960	2960
$\nu_{\text{s}}$ (CH)	-	2900	-	2900	2900	2900	2900	2900 w
$\delta$ ( $\text{NH}_2$ )	1550 w	-	1550 w	-	-	1550 w	1550	1550
$\delta$ ( $\text{CH}_3$ )	-	1440, 1400	-	1410 w	1410	1410 w	1410 w	fl
$\nu$ (SiC) + $\delta$ ( $\text{CH}_3$ )	-	1260	-	1250	1250	1250 w	1250 w	1250 w
$\delta$ (SiNH)	fl	1185	1185 b	1190 b	1190 b	1185 b	1190 b	1190 b
$\nu$ (SiN)	910 b	940	915 b	930	940	920	910 b	900 b
$\nu$ (SiC)	-	890, 850	-	840	840	w	sh	sh
$\delta$ (SiC)	-	755	-	760	765	sh	sh	sh
$\delta$ (SiC)	-	690	-	685	690	sh	sh	fl
$\delta$ (SiC)	-	620	-	600	600	sh	600	600
$\delta$ (SiN)	495	500	510 vb	460 vb	520, 475	510 vb	520 w	490 b

sh: Schulter; fl: Flanke, unsicher; w: schwach; b: breit; vb: sehr breit.

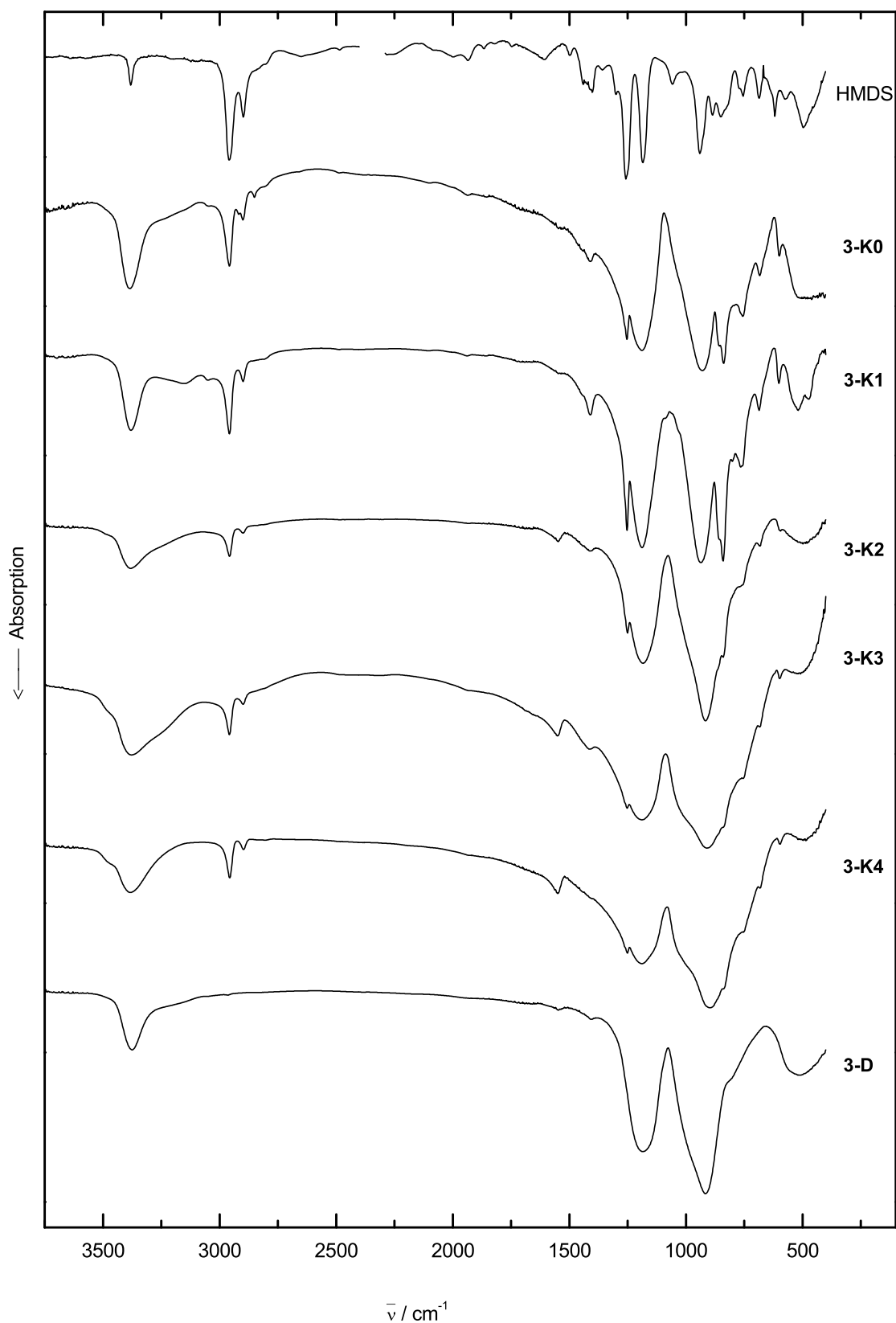


Abb. 3.4.3.1. IR-Spektren der Kondensate von **3** und von konventionell dargestelltem  $\text{Si}(\text{NH})_2$  (**3-D**) aufgenommen in KBr-Matrix. HMDS wurde als Film zwischen KBr-Platten aufgenommen, der Bereich der Schwingungen von  $\text{CO}_2$  wurde ausgeblendet.

### 3.4.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Bisherige Untersuchungen zur Struktur des röntgenamorphen „Siliciumdiimid“ wurden an nach dem Diimid-Verfahren dargestellten, zum Teil  $^{15}\text{N}$ -markierten Proben durchgeführt. Neben Proben des Rohproduktes aus der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  und kondensiertem  $\text{NH}_3$  wurden auch Proben verwendet, die nach dem Ausheizen bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  im  $\text{NH}_3$ -Strom  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -frei waren (im folgenden **3-DP** genannt). Die stark asymmetrische  $^{29}\text{Si}$ -Resonanz des ausgeheizten Diimids (**3-DP**) hatte eine Verschiebung von  $-41.6\text{ ppm}$  bei einer Halbwertsbreite (FWHM) von etwa  $1200\text{ Hz}$  [75, 77]. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von **3-DP** zeigten neben den erwarteten zweifach Si-verbrückenden Imido-Gruppen auch eindeutig dreifach Si-verbrückende N-Atome [75]. Daneben ergaben sich NMR-spektroskopische Indizien für  $\text{SiNH}_2$ . Die Elementaranalyse entsprach in etwa der Summenformel  $\text{Si}(\text{NH})_2$ , was in Übereinstimmung mit einer gleichzeitigen Anwesenheit von Nitrido- ( $\text{NSi}_3$ ) Imido- ( $\text{Si}_2\text{NH}$ ) und Amido- ( $\text{SiNH}_2$ ) Stickstoff war. Das Diimid-Rohprodukt (**3-D**) zeigte eine  $^{15}\text{N}$ -Verschiebung von  $-330\text{ ppm}$  (FWHM ca.  $850\text{ Hz}$ ) neben der sehr scharfen Resonanzlinie von  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  [75].

#### $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Experimente

Entsprechend dem aus der Elementaranalyse berechneten Umsetzungsgrad  $u < 1$  und der in den IR-Spektren beobachteten Schwingung  $\nu(\text{CH})$ , konnte auch im Polymer **3-K4** ein  $^{13}\text{C}$ -Signal beobachtet werden. Das Signal war nur leicht asymmetrisch und hat bei einer Verschiebung von  $1.5\text{ ppm}$  eine Breite (FWHM) um  $400\text{ Hz}$ . Dies entsprach der Erwartung für an N gebundene tms-Gruppen.

#### $^{15}\text{N}$ -CP-MAS-Experimente

Bei der CP-Technik erfolgt keine direkte Anregung der untersuchten Kerne. Vielmehr werden empfindlichere Kerne (meist Protonen) angeregt und anschließend deren Magnetisierung während der Kontaktzeit auf die untersuchten Kerne übertragen. Da die Aufbauzeiten für die Magnetisierung vom Abstand der untersuchten Kerne zu den angeregten Kernen und deren Anzahl abhängt, sind diese für die Fragmente  $\text{NSi}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{NH}$  und  $\text{SiNH}_2$  unterschiedlich. Eine Variation der Kontaktzeit muß daher zu unterschiedlichen Intensitäten der Fragmente in den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren führen.

Wie aus den Abbildungen 3.4.4.1 und 3.4.4.2 ersichtlich ist, wiesen in **3-K0** alle und in **3-K4** die meisten Stickstoffatome die gleiche Konnektivität auf. Die Verschiebung betrug ca.  $-330\text{ ppm}$  mit einer Halbwertsbreite um  $850\text{ Hz}$ , wie sie auch in **3-D** beobachtet wurde.

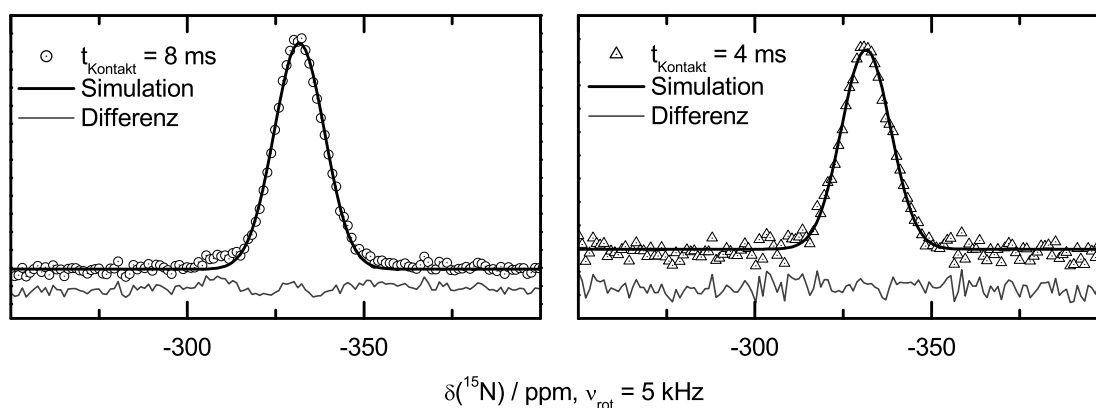


Abb. 3.4.4.1.  $^{15}\text{N}$ -CP-MAS-NMR von **3-K0**, die Anpassung mit einer Gausskurve ergab in beiden Fällen eine Verschiebung von -331.5 ppm und FWHM  $\approx$  850 Hz.

Das Polykondensat **3-K4** wies zusätzlich Resonanzen um -310 und -360 ppm auf, deren Halbwertsbreiten etwas größer waren. Die Resonanz bei -310 ppm nahm dabei mit zunehmender Kontaktzeit zu, so daß hier eventuell ein geringer Anteil von N-Atomen mit höherer Konnektivität vorlag.

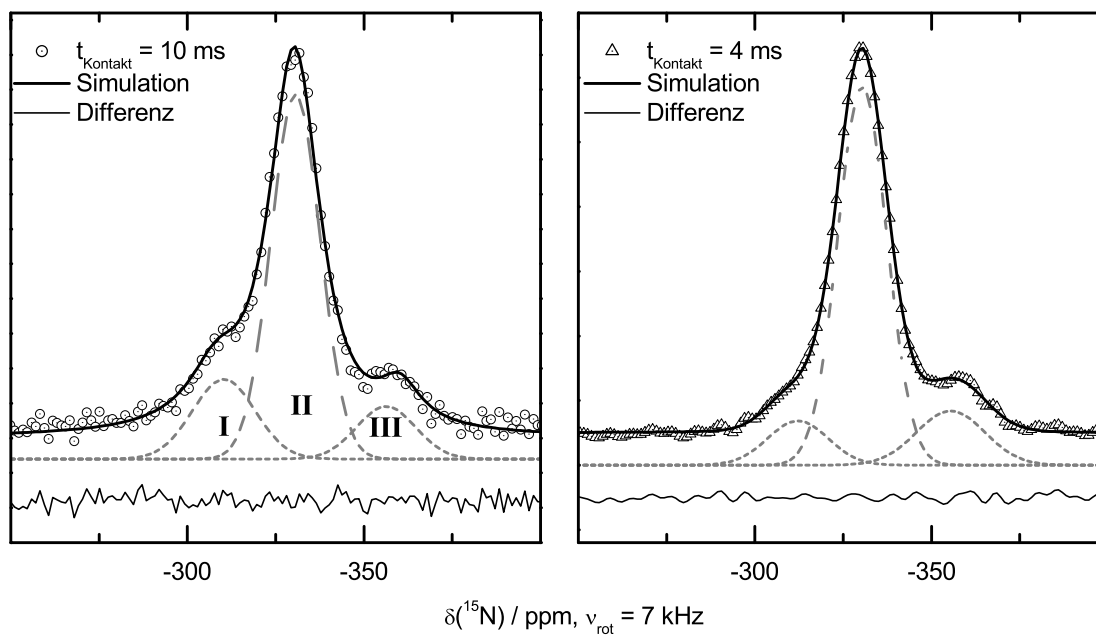


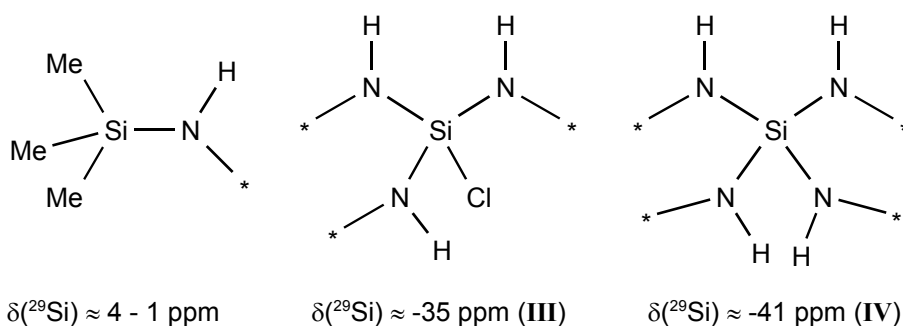
Abb. 3.4.4.2.  $^{15}\text{N}$ -CP-MAS-NMR von **3-K4**. Alle Resonanzen ließen sich mit Gausskurven anpassen. Neben der zentralen Resonanz **II** ( $\delta = -330.7(5)$  ppm, FWHM  $\approx$  850(50) Hz) werden Signale bei -310(2) ppm (**I**) und -360(5) ppm (**III**) mit FWHM  $\approx$  1.1(2) kHz beobachtet. Die relative Intensität der Resonanzen **I** / **II** / **III** ändert sich von 17 / 70 / 13 bei  $t_{\text{Kontakt}} = 10$  ms auf 9 / 78 / 13 bei  $t_{\text{Kontakt}} = 4$  ms.

Berücksichtigt man auch die IR-spektroskopischen und die im folgenden vorgestellten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Ergebnisse, kann davon ausgegangen werden, daß in den

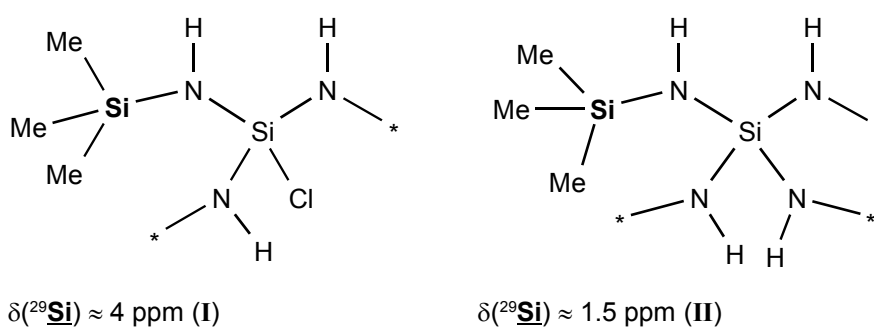
Proben hauptsächlich Imido-Brücken vorhanden waren. Dreifach verbrückende N-Atome und eventuell auch terminale Amino-Gruppen dagegen traten in den Kondensaten von **3** erst nach einer thermischen Behandlung mit  $\text{NH}_3$  über  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (**3-K4**) in geringem Umfang auf.

## <sup>29</sup>Si-CP-MAS-Experimente

Die <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektren deuteten aufgrund der relativ geringen Halbwertsbreiten (FWHM) auf verschiedene aber in sich homogene Si-Umgebungen und damit auf eine recht hohe Nahordnung ohne Fernordnung hin (Tabelle 3.4.4.1). Dabei entsprachen die vier intensivsten Resonanzfrequenzen sowohl in ihrer Verschiebung als auch im Trend der Linienbreiten den in Schema 3.4.4.1 dargestellten Fragmenten bzw. Umgebungen in der Lösungs-NMR-Spektroskopie. Mit höherer N-Substitution am benachbarten Si verschob sich die Resonanz der Me<sub>3</sub>Si-Gruppe dabei zu tieferer Frequenz (Schema 3.4.4.2).



Schema 3.4.4.1



Schema 3.4.4.2

Daher wurde die offensichtlich asymmetrische Resonanzlinie um 4 ppm des <sup>29</sup>Si-Spektrums von **3-K0** in Abb. 3.4.4.3 nicht mit einer asymmetrischen Profilfunktion angepasst, sondern mit zwei Gaussfunktionen. Daß diese Unterscheidung leicht verschiedener chemischer Umgebungen auch in der Festkörper-NMR-Spektroskopie gerechtfertigt war, zeigten die <sup>29</sup>Si-Spektren der Polymer-Proben **3-K1** bis **3-K4** (Abb. 3.4.4.4). In **3-K1** war für die tms-Gruppe fast ausschließlich Umgebung **I** zu beobachten, dagegen lag in **3-K4** diese Gruppe in der Umgebung **II** vor.

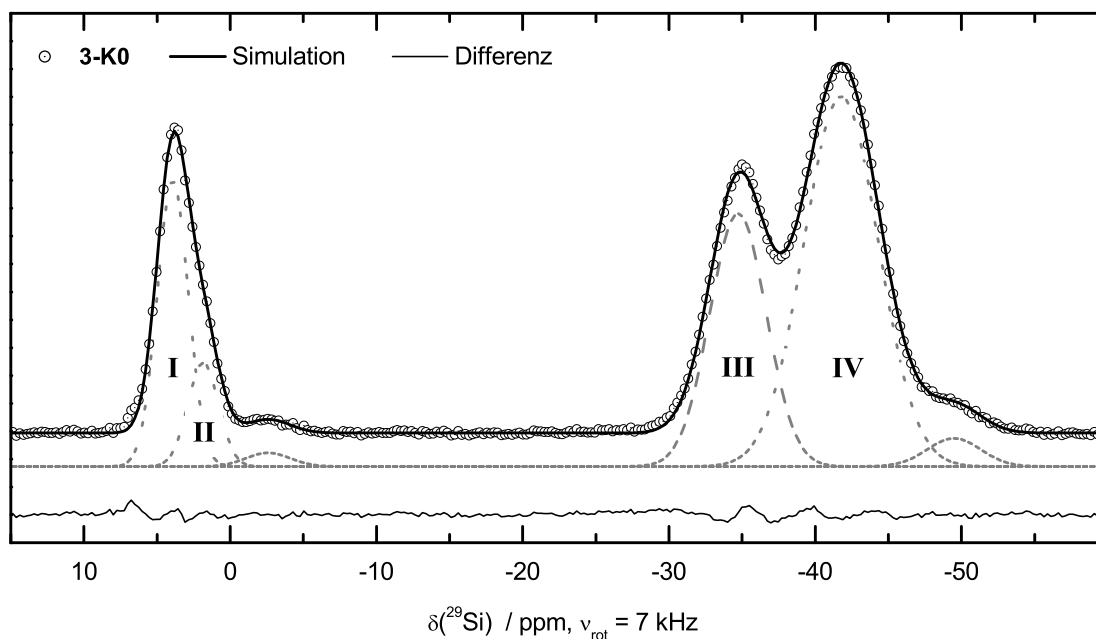


Abb. 3.4.4.3. Weitere Messungen zeigten, daß die Anpassung aller Resonanzen im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von **3-K0** auch der um 4 ppm (I, II) mit Gausskurven gerechtfertigt war.

Tabelle 3.4.4.1. Zusammenfassung der Kurvenanpassungen für die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **3-K0** bis **3-K4**. Die Anpassung erfolgte mit Gaussfunktionen (**3-K0**) oder PseudoVoigt-Funktionen (andere Proben), wobei  $m_u$  den Lorentz-Anteil beschreibt.

Resonanz	<b>3-K0</b>	<b>3-K1</b>	<b>3-K2</b>	<b>3-K3</b>	<b>3-K4</b>
I $\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm	3.94	3.98			
I FWHM / Hz	250	230			
I rel. Intensität	27	24			
I $m_u$	-	0.41			
II $\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm	1.84		1.1	1.24	0.75
II FWHM / Hz	250		300	280	260
II rel. Intensität	10		12	10	8
II $m_u$	-		0.56	0.86	0.21
III $\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm	-34.73	-35.20	-34.41	-33.63	
III FWHM / Hz	450	340	390	350	
III rel. Intensität	24	37	6	2	
III $m_u$	-	0.47	0	0.18	
IV $\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm	-41.77	-42.44	-41.32	-41.09	-41.13
IV FWHM / Hz	600	570	630	640	650
IV rel. Intensität	36	39	82	88	92
IV $m_u$	-	0	0.34	0.32	0.21



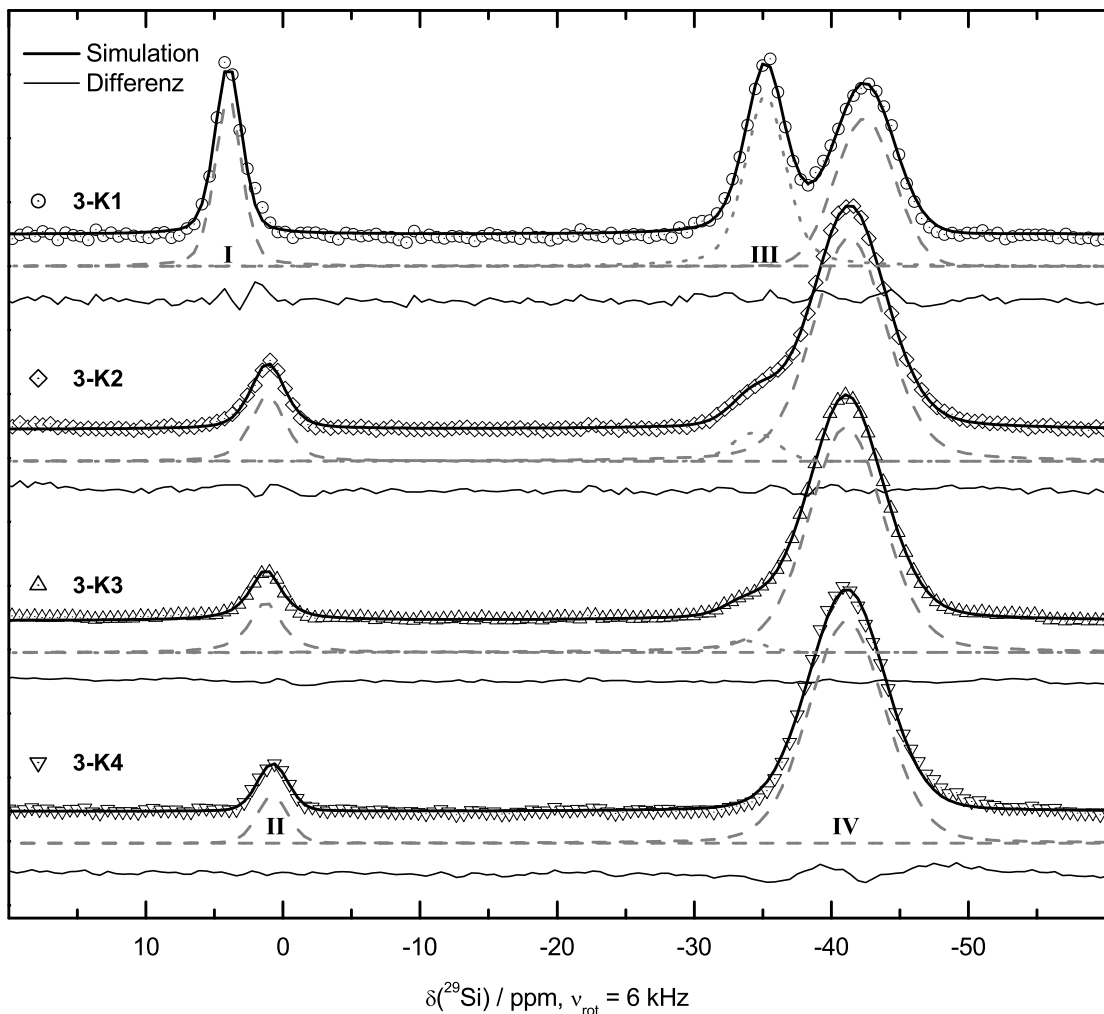


Abb. 3.4.4.4. Die Kurvenanpassung der  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Polymere **3-K1** bis **3-K4** erfolgte einer mit PseudoVoigt-Funktion. Die Fragmente **I** und **III** konnten nach der Behandlung mit Ammoniak nicht mehr beobachtet werden.

Aufgrund der benötigten CP-Aufnahmetechnik war eine quantitative Auswertung der integrierten Intensitäten innerhalb eines Spektrums nicht möglich. Andererseits sollten sich die Aufbauzeiten für die einzelnen Fragmente zwischen den Polymer-Proben kaum unterschieden haben, so daß ein Vergleich der Intensitäten zwischen verschiedenen Proben möglich war. Der Vergleich ergab (Abb. 3.4.4.4., Tabelle 3.4.4.1), daß bereits mit der ersten Ammonolyse (**3-K2**) eine nahezu vollständige Umsetzung der restlichen Bindungen  $\text{SiCl}$  und eine drastische Reduzierung der  $\text{tms}$ -Gruppen gelang. Eine Verlängerung der Ammonolyse (**3-K3**) führte zu einer weiteren Erhöhung des Umsetzungsgrads, dennoch verblieb ein Anteil von  $\text{tms}$ -Gruppen im Polymer. Diese Gruppen waren vermutlich im bereits dreidimensional stark vernetzten Polymer eingeschlossen, so daß  $\text{NH}_3$  nicht mehr eindiffundieren oder entstandenes Trimethylsilylamin nicht mehr herausdiffundieren konnte und eine Rückreaktion im  $\text{Si}(\text{NH})_4$ -Tetraeder-Netzwerk stattfand.

### 3.4.5 Röntgendiffraktometrische Untersuchung

Obwohl alle erhaltenen Kondensate röntgenamorph waren, erlaubte die Röntgenbeugung einen zusätzlichen Einblick in die Ordnung des amorphen Festkörpers. Für diese Untersuchungen wurde **3-K4** ausgewählt, da hier der Anteil an tms-Gruppen am geringsten und für diffraktometrische Untersuchungen vernachlässigbar war. Aus dem Pulverdiffraktogramm in Abb. 3.4.5.1 ist ersichtlich, daß keine kristalline Ordnung vorhanden war. Nach Absorptions-, Polarisations- und Untergrundkorrektur mit dem Programm RAD ergab sich aus dem ersten Maximum ein intermediärer Strukturparameter  $b$  [78] von ca. 560(5) pm und eine Korrelationslänge  $L$  um 0.85(3) nm. Die Korrelationslänge war im Bereich natürlicher Silicat-Gläser [79]. Der intermediäre Strukturparameter  $b$ , der im Zusammenhang mit der Größe der raumfüllenden Polyeder der Struktur steht, bewegte sich zwischen dem für  $\alpha$ -Quarz ( $b = 503$  pm) und  $\alpha$ -Cristobalit ( $b = 603$  pm) [78]. Dies sprach ebenso wie die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Daten für ein  $\text{Si}(\text{NH})_4$ -Tetraeder-Netzwerk ohne nennenswerte Porosität im Poly-Siliciumdiimid.

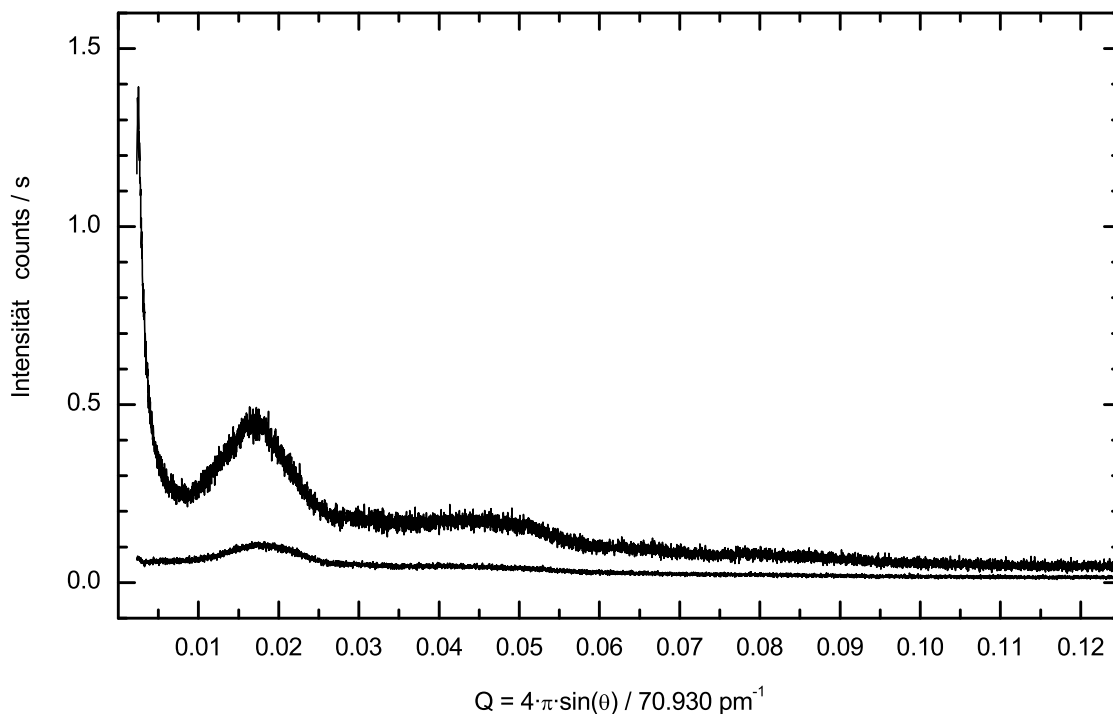


Abb. 3.4.5.1. Beugungsintensität ( $\lambda = 70.930$  pm) des Kondensats **3-K4** und einer leeren Kapillare gegen den Streuvektor  $Q$ .

Nach den oben beschriebenen Korrekturen wurde mit dem Programm RAD auch die Fourier-Transformierte, die reduzierte Verteilungsfunktion  $G_{\text{red}}$  und die Verteilungsfunktion  $G(r)$  (Abb. 3.4.5.2, Abb. 3.4.5.4) berechnet.  $G(r)$  spiegelt die Teilchenanzahl als Funktion des Abstandes  $r$  wider, und für die Berechnung wurde eine Zusammensetzung  $\text{Si}(\text{NH})_2$

angenommen. Die Dichte  $\rho$  ließ sich etwa  $1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $r_{\text{Si-N}} \approx 0.17 \text{ nm}$ ) annehmen ( $\text{SiO}_2$ -Glas:  $r_{\text{Si-O}} \approx 0.16 \text{ nm}$ ,  $\rho \approx 2.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [80]), wobei eine Änderung der Dichte um  $\pm 20 \%$  in dem für die Auswertung interessanten Bereich ab  $100 \text{ pm}$  keine Rolle spielte. Ein Vergleich der reduzierten Verteilungsfunktionen  $G_{\text{red}}(r)$  legt für Poly-Siliciumdiimid eine dem amorphen  $\text{SiO}_2$  recht ähnlichen Struktur nahe (Abb. 3.4.5.3) [81].

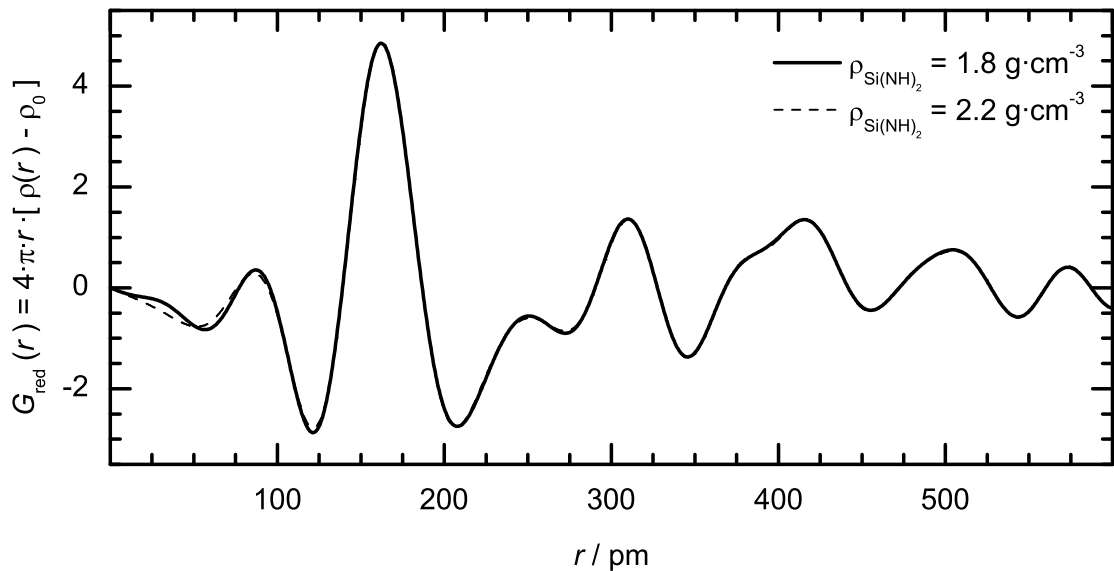


Abb. 3.4.5.2. Reduzierte Verteilungsfunktion  $G_{\text{red}}(r)$  von **3-K4** berechnet bis  $600 \text{ pm}$ . Eine Veränderung der Dichte um  $\pm 20 \%$  war für die Auswertung nicht relevant.

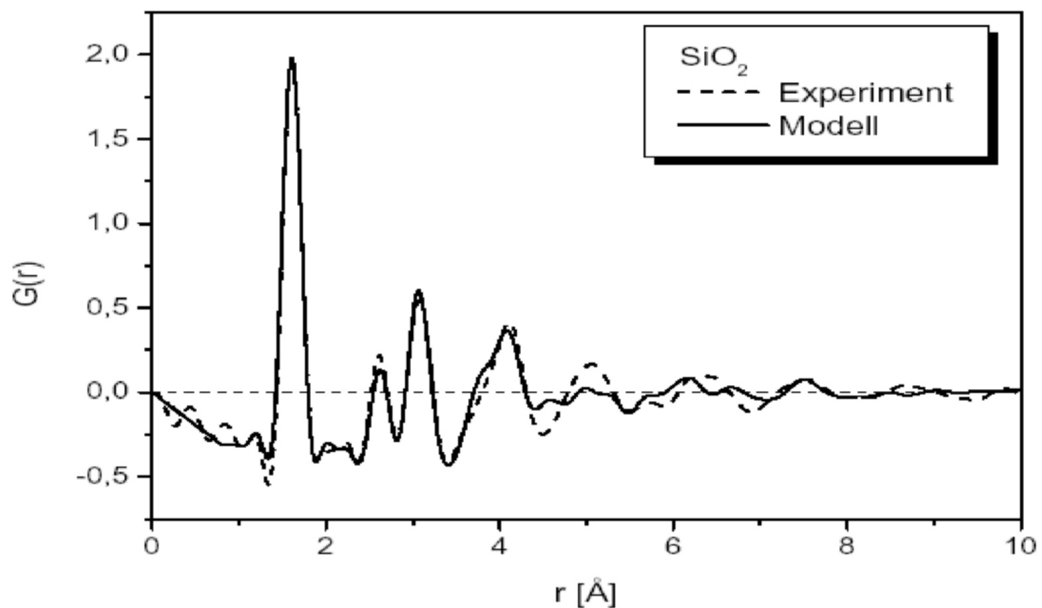


Abb. 3.4.5.3. Reduzierte Verteilungsfunktion (hier als  $G(r)$  bezeichnet) für amorphes  $\text{SiO}_2$  nach Schlenz [81].

Die Verteilungsfunktion  $G(r)$  konnte mit mehreren Gaussfunktionen simuliert werden (Abb. 3.4.5.4). Die bestimmte Verteilungsfunktion  $G(r)$  setzt sich aus den partiellen Verteilungsfunktionen  $g(r_{ij})$  der Elemente  $i, j = \text{Si}, \text{N}, \text{H}$  zusammen. Da diese sehr rasch überlappen, war eine einfache Interpretation nur bei kleinen Abständen  $r$  möglich [81,82].

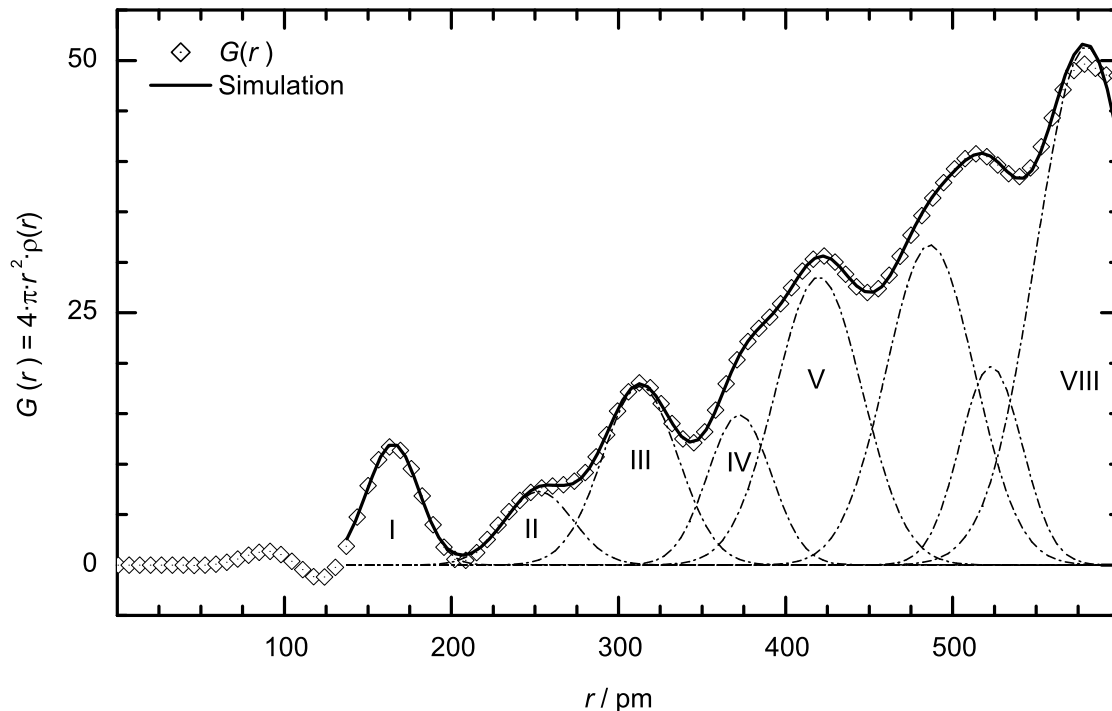


Abb. 3.4.5.4. Die Simulation der Verteilungsfunktion  $G(r)$  mit Gaussfunktionen lieferte folgende mittlere Abstände  $r$  / Halbwertsbreiten in pm für die Funktionen I - V: 165(1) / 16(1); 252(1) / 20(1), 313(1) / 23(1), 372(3) / 19(2), 420(3) / 26(5). Da die Funktion VIII zur Abgrenzung der Simulation manuell festgelegt werden mußte, war die Auswertung nur bis zur Funktion V sinnvoll.

Eine Auswertung der Einkristalldatenbanken (CSD und ICSD) lieferte Erwartungswerte für die Bindung Si-NH von 165 bis 180 pm (ca. 95 % der Einträge) und den Winkel Si-(NH)-Si von  $120^\circ$  -  $150^\circ$  (über 90 % der Einträge). Für Kieselglas wurden mittels Diffraktometrie mittlere Abstände  $r_{\text{Si-O}} = 161(1)$  pm,  $r_{\text{O-O}} = 262(2)$  pm,  $r_{\text{Si-Si}} = 310$  pm und Bindungswinkel O-Si-O  $\approx 109^\circ$  bzw. Si-O-Si  $\approx 149^\circ$  bestimmt [81,82].

Das Maximum I der Verteilungsfunktion  $G(r)$  bei 165 pm konnte daher der Bindungslänge  $r_{\text{Si-N}}$  zugeordnet werden und lag am unteren Rand der Erwartung. Aus der Zuordnung des Abstandes III zu  $r_{\text{Si-Si}} = 313(1)$  pm resultierte ein mittlerer Bindungswinkel Si-N-Si um  $143^\circ$ . Eine Simulation für  $r_{\text{N-N}}$  mit dem Winkel N-Si-N =  $109^\circ$  ( $r_{\text{N-N}} = 269$  pm) konnte die Schulter bei  $r = 252$  pm nicht erklären. Ordnete man diese Schulter dennoch  $r_{\text{N-N}}$  bzw.  $r_{\text{Si-Si}}$  zu, errechnete sich ein mittlerer Winkel N-Si-N bzw. Si-N-Si von  $100^\circ$ . Dies legt die Vermutung nahe, daß sich auch Vierringe Si-N-Si-N gebildet haben. Solche Vierringe sind aus kristallinen Verbindungen mit Abständen  $r_{\text{Si-Si}}$  zwischen 234 pm und 256 pm bekannt

(vgl. Kap. 3.2). Diese Vierringe könnten durch die Dimerisierung der Doppelbindung Si=N entstanden und damit ein Indiz für die Bildung von Doppelbindungen Si=N bei der DCTS-Kondensation sein. Für größere Abstände  $r$  (IV, V) wäre eine Interpretation nur mit aufwendigeren Struktursimulationen möglich.

### 3.5 Von Poly-Siliciumdiimid zu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Das Diimid-Verfahren wird industriell verwendet, um Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hoher Reinheit herzustellen. Dabei wandelt sich das „Siliciumdiimid“ bei 800 – 1100 °C in amorphes und bei 1200 – 1500 °C in kristallines  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> um [83]. Da durch die Gelbildung bei der Kondensation von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan (DCTS, **3**) jedes Partikel aus einem einzigen Molekül bestand, stellte sich die Frage nach seinem thermischen Verhalten. Zusätzlich mußte berücksichtigt werden, daß aus **3** kein gänzlich C-freies Poly-Siliciumdiimid dargestellt werden konnte. Bei einem Umsetzungsgrad von 98 % entsprechen die verbleibenden tms-Gruppen einem C-Anteil von etwa 2.5 Gew.% (vgl. Kap. 3.4.2). Diese C-Verunreinigung könnte eine Verzögerung der Kristallisation zur Folge haben, wie sie auch bei der Pyrolyse von Polyborocarbo- und Polycarbosilazanen beobachtet wurde [40,84]. Eine späte oder keine Kristallisation ist v.a. für keramische Fasern erwünscht, da die Kristallisation mit einer drastischen Verschlechterung der mechanischen Faser-Eigenschaften verbunden war [40]. Pyrolysate dieser Polycarbosilazane waren bis 1400 °C und höher amorph und bildeten beim weiteren Erhitzen amorphes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und kristallines  $\beta$ -SiC. Wurde die Kristallisationstemperatur noch höher gewählt, entstanden direkt  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und  $\alpha$ -SiC [40,83,84]. Ein Einbau von C in  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gelang mittels Mikrowellen-Plasma-CVD bei 1550 °C bis etwa 3.5 Gew.% (6 at%) C [85]. Ein höherer C-Gehalt destabilisierte das Gitter, weshalb von SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> keine Mischkristalle bekannt sind [86]. Die bisher bekannten kristallinen Carbidonitridosilicate besitzen im anionischen Gerüst [Si<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C]<sup>6-</sup> einen etwas höheren C-Anteil von 5.8 Gew.% (9 at%) [87]. Weitere kristalline Si-C-N-Phasen mit höherem C-Gehalt entsprechen einer Mischung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit hypothetischem C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [86]. Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurden mit Polyhydrochlormethylsilazan bzw. Polyhydridomethylsilazan unter NH<sub>3</sub> durchgeführt [88,89]. Dabei bildete sich zuerst ausschließlich  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mit einem diffusionskontrollierten Wachstumsmechanismus für die Kristallite. Die Aktivierungsenergie der Kristallisation wurde zu  $318 \pm 45$  kJ/mol bestimmt, unabhängig vom verwendeten Polysilazan. Sie entspricht damit im Rahmen des Fehlers der Bindungsenergie SiN [89]. Die zeitliche Verzögerung der Kristallisation  $\tau$ , u.a. durch die Bildung von Kristallisationskeimen verursacht, verkürzte sich mit steigender Temperatur. Für das Cl-haltige Polysilazan war  $\tau$  deutlich länger als für das Cl-freie und betrug bei 1325 °C 6 min, bei 1575 °C nur noch etwa 1 min [88]. Bei 1200 °C wurde nach 30 min ein kristalliner Anteil von 10 % beobachtet. Bei der üblichen Sintertemperatur von 1900 °C, die in etwa der Zersetzungstemperatur unter Normaldruck entspricht, erfolgte die Umwandlung in kristallines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sehr rasch [88]. Das Cl-freie Polysilazan kristallisierte bereits ab 900 °C unter NH<sub>3</sub> bzw. 1100 °C unter N<sub>2</sub>. Bei 1200 °C betrug  $\tau$  2.7 min und wurde bei höheren Temperaturen sogar negativ [89].

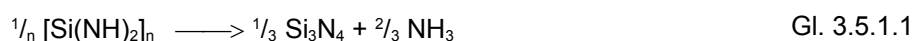
Thermodynamische Untersuchungen zum Verdampfungsverhalten von Siliciumnitrid zeigten, daß die Partialdampfdrücke im Gleichgewicht über festen Si, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in der Reihenfolge N<sub>2</sub>, SiO, Si, Si<sub>2</sub>N, Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SiN, Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, N abnahmen [90]. Dabei zersetzt sich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bei etwa 1850 °C unter Normaldruck in die Elemente [91].

Zwischen dem röntgenamorphen Siliciumdiimid und dem kristallinen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist das kristalline Siliciumnitridimid Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH als Zwischenstufe bekannt. Durch Reaktion von Silicium mit KNH<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub> (6·10<sup>8</sup> Pa) bei 600 °C wurde Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH kristallin dargestellt und seine Struktur aus Pulverdaten aufgeklärt [92]. Bei der Ammonolyse von Octamethylcyclotetrasilazan [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiNH]<sub>4</sub> bei 8·10<sup>7</sup> Pa, 900 °C wurde Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH ebenfalls feinkristallin erhalten, kondensierte über 1000 °C unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung und bildete ab 1500 °C kristallines α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [93]. Bei der Darstellung von α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> durch Ammonolyse von SiCl<sub>4</sub> wird es als Zwischenstufe vermutet [94].

Die im folgenden vorgestellten Untersuchungen wurden mit den im vorausgehenden Kapitel vorgestellten Proben durchgeführt. Das konventionell dargestellte Diimid wurde teils bei 220 °C im Vakuum von NH<sub>4</sub>Cl befreit (**3-D**), bei älteren Untersuchungen erfolgte bei 600 °C eine Pyrolyse im NH<sub>3</sub>-Strom (**3-DP**). Das aus DCTS (**3**) hergestellte Kondensat wies je nach Behandlung unterschiedliche Umsetzungsgrade u und damit C-Gehalte auf (**3-K1** bis **3-K4**), wie in Kap. 3.4 beschrieben.

### 3.5.1 Thermogravimetrische Untersuchungen

Nach Gleichung 3.5.1.1 erwartete man für die Bildung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aus Si(NH)<sub>2</sub> einen Massenverlust von 19.5 %. Die Messungen wurden in offenen Korund-Meßtiegelchen unter N<sub>2</sub> (**3-DP** unter He) durchgeführt.



Tatsächlich zeigt die Thermogravimetrie für das ausgeheizte Diimid (**3-DP**) und das thermisch weniger belastete Diimid (**3-D**) sehr unterschiedliche Verläufe (Abb. 3.5.1.1). Der Massenverlust verlief für **3-DP** in zwei Stufen mit 9 % bis 400 °C und weiteren 7.5 % bis 1000 °C. Das nur moderat ausgeheizte Diimid (**3-D**) wies bis 1300 °C einen kontinuierlichen Massenverlust von 26.7 % auf. Der höhere Massenverlust war nicht auf Reste von NH<sub>4</sub>Cl zurückzuführen, da dies bei 340 °C sublimiert und dementsprechend um 350 °C eine Stufe im Massenverlust erkennbar sein müßte. Der theoretisch um 7 % zu hohe Massenverlust war vermutlich auf die Bildung von flüchtigen Si-Verbindungen

zurückzuführen. Wie sich bei thermodynamischen Untersuchungen zeigte, entsteht durch die Reaktion von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund-Probenkammer) SiO [90]. Auch der ab 1300 °C wieder beschleunigte Massenverlust wäre damit erklärbar. Eine beginnende Zersetzung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist trotz der großen Oberfläche des Pulvers bei diesen Temperaturen unwahrscheinlich.

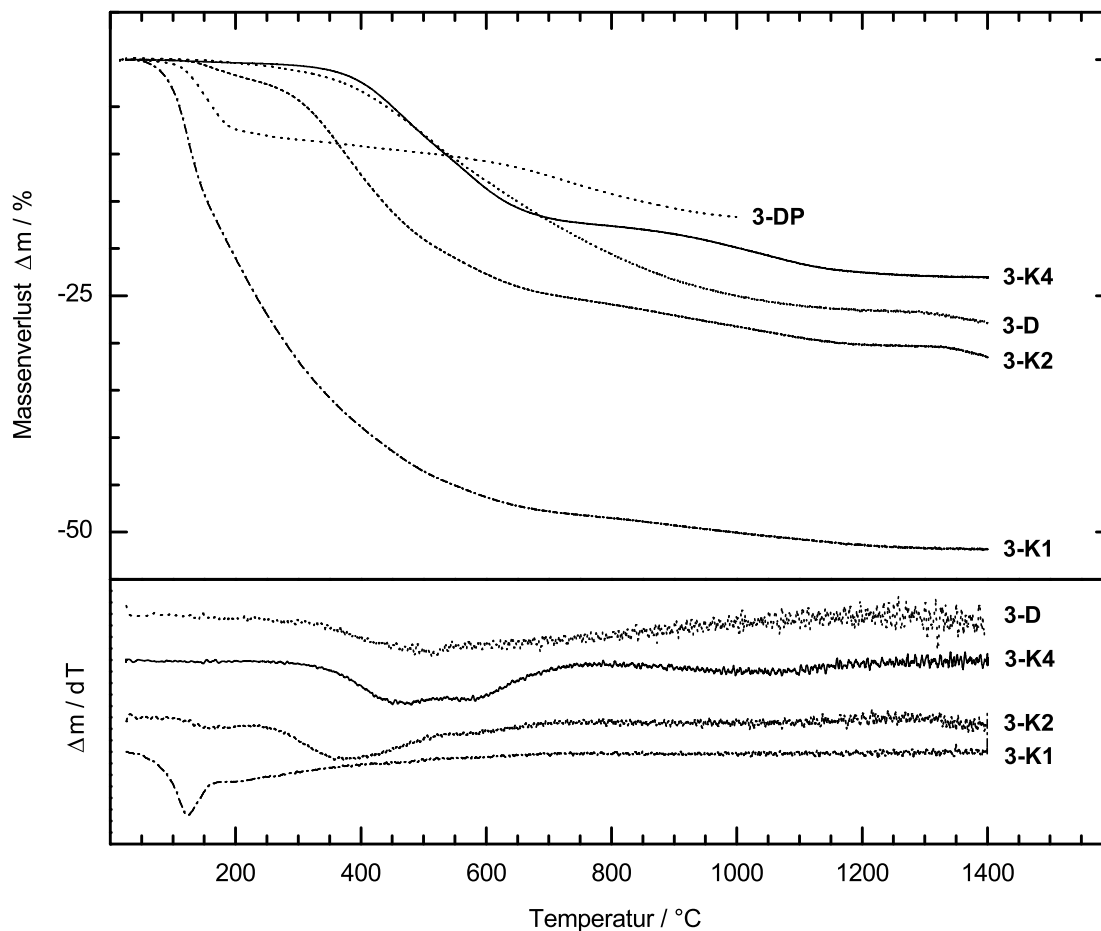


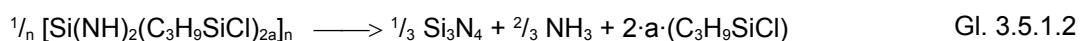
Abb. 3.5.1.1. Auftragung des Massenverlustes und der 1. Ableitung des Massenverlustes für ausgeheiztes Si(NH)<sub>2</sub> (**3-DP**), Si(NH)<sub>2</sub> (**3-D**) und den Kondensaten von DCTS **3-K1**, **3-K2** und **3-K4**. Alle Messungen erfolgten mit einer Aufheizrate von 2 °C/min. Zur Wärmeübertragung diente N<sub>2</sub> bzw. He (**3-DP**).

Einen ähnlichen Verlauf, jedoch bei niedrigerer Temperatur, beobachtete man für das bei 140 °C mit NH<sub>3</sub> nachbehandelte Kondensat **3-K2**. Bis 1300 °C betrug der Massenverlust 30,3 %. Die Verschiebung der Kurve zu niedrigeren Temperaturen wurde durch die enthaltenen tms-Gruppen bedingt. Diese wurden bei ca. 200 °C abgespalten, wie das Plateau in der 1. Ableitung  $\Delta m / dT$  des Massenverlustes  $\Delta m$  und der Siedepunkt von HMDS (125 °C) zeigten. Die unvollständige Kondensation wirkte sich auch in der Thermogravimetrie von **3-K1** aus. Diese zeigte ab etwa 100 °C einen kontinuierlichen



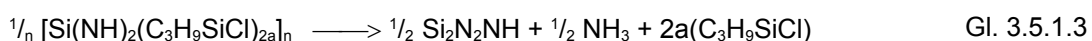
Massenverlust, der bereits bei 125 °C, dem Siedepunkt von HMDS, ein Maximum in der 1. Ableitung aufwies. Der Massenverlust betrug 51.7 % bis 1300 °C .

Für **3-K1** und **3-K2** war zur Berechnung des theoretischen Massenverlustes die Berücksichtigung des Umsetzungsgrades nötig (vgl. Kap. 3.4.2). Nach Gleichung 3.5.1.2 wurde für **3K-1** ( $u \approx 75 \%$ ,  $a = 1 - u$ ) ein Massenverlust von 58.4 % und für **3-K2** ( $u \approx 93 \%$ ) von 36.2 % erwartet. In beiden Fällen war der beobachtete Massenverlust ca. 6 % kleiner als der erwartete.



Der zu geringe Massenverlust konnte mit einem aus der Elementaranalytik zu niedrig bestimmten Umsetzungsgrad oder einer unvollständige Reaktion zu Siliciumnitrid erklärt werden. Durch Nebenreaktionen könnte C oder Cl eingebaut worden sein, weshalb die bei den TG-Messungen entstandenen Pyrolysate weiter analysiert wurden. Die Elementaranalyse des Pyrolysats von **3-K2** (C 0.5 %, H 0.5 %, N 17.3 %) lieferte einen Hinweis auf den Einbau von C. Die IR-Spektren der Pyrolysate von **3-K1** und **3-K2** sind dem des röntgenamorphen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ähnlich. Die Absorption um 900 cm<sup>-1</sup> war jedoch verbreitert, was durch Bindungen Si-C verursacht sein kann. Der Einbau von Cl war weder naßchemisch, noch mittels EDX nachweisbar. Das Pyrolysat von **3-K2** ließ im Lichtmikroskop einige farblose, transparente Partikel mit diskreten Flächen erkennen. Laue-Aufnahmen dieser Partikel zeigten keine Reflexe, ebenso war auch die restliche Probe röntgenamorph.

Aufgrund der sehr ähnlichen Analytik-Ergebnisse (Kap. 3.4.2 - 3.4.4) für **3-K3** und **3-K4** wurde nur letzteres thermogravimetrisch untersucht. Für das mit NH<sub>3</sub> bei 220 °C nachbehandelte Poly-Siliciumdiimid (**3-K4**) betrug der Umsetzungsgrad 98 % – 99 % (Elementaranalyse). Daraus errechnete sich nach Gleichung 3.5.1.2 ein theoretischer Massenverlust von 25.1 % bzw. 22.4 %. Im Massenverlust waren deutlich zwei Stufen zu erkennen (Abb. 3.5.1.1). Er summierte sich auf 23.0 % bis 1300 °C und lag damit genau im erwarteten Bereich. Bis 800 °C belief sich der Massenverlust auf 17.6 %, was mit der Formel Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH übereinstimmte. Nach Gleichung 3.5.1.3 war dafür ein Massenverlust von 20.6 % ( $u = 98 \%$ ) – 17.7 % ( $u = 99 \%$ ) zu erwarten.



Das Pyrolysat von **3-K4** ließ im Pulverdiffraktogramm nur zwei breite amorphe Halos bei etwa 11.7° und 21.6° 2θ ( $\lambda = 154.06 \text{ pm}$ ) erkennen, das IR-Spektrum entsprach dem des röntgenamorphen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Um den Fortschritt der Reaktion besser zu erkennen, wurde die Molmasse der Repeatingeinheit gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 3.5.1.2.). Dazu mußte bei der Auswertung der Thermogravimetrie die Annahme getroffen werden, daß bei der Pyrolyse Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entstand und dieses bei 1300 °C bzw. im Falle von **3-DP** bereits bei 1000 °C quantitativ vorlag.

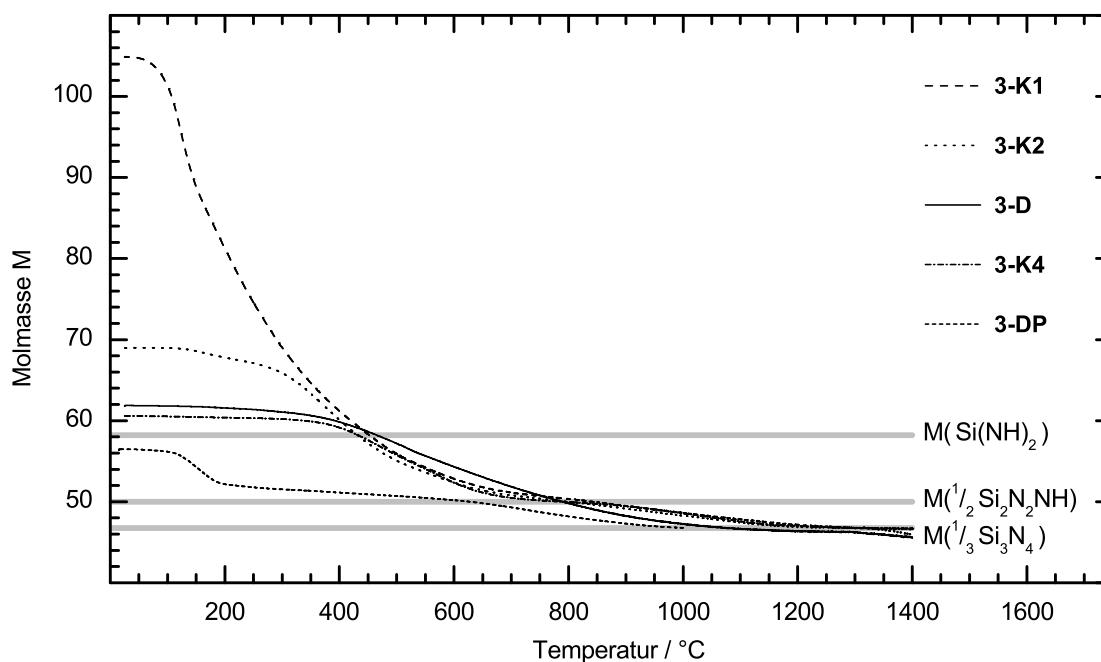


Abb. 3.5.1.2. Darstellung der Molmasse normiert auf das fiktive Si<sub>1</sub>-Monomer und Fortschritt der Umsetzung zu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

In dieser modifizierten Auftragung war das analoge Verhalten der Poly-Siliciumdiimid Proben, die durch Kondensation von **3** hergestellt wurden, noch deutlicher. Nach dem Entweichen der tms-Gruppen bis ca. 400 °C war der Massenverlust der Proben identisch. Auch die Kurvenkrümmung verlief über den gesamten Temperaturbereich gleich. Die Diimid Probe **3-D** zeigte im Bereich zwischen 400 °C und 1200 °C einen signifikant anderen Verlauf der Kurvenkrümmung.

Nach den eingangs beschriebenen Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurde zumindest eine teilweise Kristallisation der Proben erwartet, da sogar das schlechter kristallisierende Polysilazan nach 30 min bei 1200 °C bereits 10 % kristallinen Anteil aufwies [88]. Bei den hier vorgestellten thermogravimetrischen Untersuchungen betrug die Zeitspanne mit einer Temperatur über 1200 °C 125 min (Heizrate 2 °C/min, Höchsttemperatur 1400 °C gehalten für 5 min, Kühlrate 10 °C/min). Dennoch wurden ausschließlich röntgenamorphe Produkte beobachtet. Neben der IR- und Elementanalytik war dies ein weiterer Hinweis auf C im Poly-Siliciumdiimid, der die Kristallisation verzögerte [40,84].

### 3.5.2 Hochtemperatur Pyrolyse der DCTS-Kondensate

Um der Frage nachzugehen, ob und wann das aus DCTS hergestellte Poly-Siliciumdiimid kristallisiert, wurden die DCTS-Kondensate **3-K3** bzw. **3-K4** im Hochtemperatur-Rohröfen oder im Hochfrequenzofen (HF-Ofen) pyrolysiert. Im Rohröfen wurde das Poly-Siliciumdiimid **3-K4** auf einer Wolfram-Folie liegend im schwachen N<sub>2</sub>-Strom auf eine maximale Temperatur T<sub>max</sub> von 1500 °C, 1600 °C bzw. 1700 °C erhitzt. Bis T = T<sub>max</sub> - 1000 °C betrug die Heizrate 10 °C/min, danach 2 °C/min bis T<sub>max</sub>. Nach 2 h wurde mit 1 °C/min auf 1000 °C und anschließend mit 5 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Im HF-Ofen wurden die Proben unter N<sub>2</sub> im Wolfram-Tiegel mit aufliegendem Wolfram-Deckel pyrolysiert. Mit einer Heizrate von 5.4 bis 6.9 °C/min (4 h Heizphase) wurde auf T<sub>max</sub> = 1300 °C (**3-K3**), 1500 °C (**3-K3**, **3-K4**) bzw. 1650 °C (**3-K4**) erhitzt. Nach einer Kühlphase von 16 h auf 1000 °C (0.3 bis 0.7 °C/min) wurde die Probe auf Raumtemperatur abgeschreckt (ca. 30 min). Nach der Keimbildung bei hoher Temperatur konnte während des Abkühlens Kristallwachstum stattfinden. Im Gegensatz zum Rohröfen erfolgte die Temperaturmessung nicht über ein Thermoelement sondern über ein Einkanal-Pyrometer. Die so gemessenen Temperaturen waren in der verwendeten Apparatur ca. 200 – 300 °C zu niedrig. Real betrug die Höchsttemperaturen daher mindestens 1500 °C, 1700 °C und 1850 °C. Im folgenden werden die gemessenen, nominellen Temperaturen angegeben und mit HF gekennzeichnet, da die Differenz zwischen gemessener und realer Temperatur nicht genau bekannt ist.

Die bei 1300 °C (HF), 1500 °C (HF) und alle im Rohröfen pyrolysierten Proben bildeten ein lockeres Pulver das nicht zusammengesintert oder mit dem Wolfram verbacken war. Alle Proben waren röntgenamorph (vgl. Kap. 3.5.4). Der Massenverlust betrug jeweils um 22 %, was dem thermogravimetrisch beobachteten Massenverlust entsprach. Die REM Untersuchungen zeigten eine sehr ähnliche Morphologie der Proben zu den Thermogravimetrie-Produkten von **3-K2** bzw. **3-K4** (vgl. Kap. 3.5.5). Durch EDX-Analysen wurde neben Si und N nur O eindeutig nachgewiesen, es konnte jedoch kein Cl gefunden werden. Aufgrund der Probenpräparation (Beschichtung mit C) war C stets nachweisbar. Alle im Rohröfen hergestellten Pyrolysate waren weiß bis leicht beige und ließen unter dem Lichtmikroskop farblos-transparente Partikel erkennen. Die im Hochfrequenzofen hergestellten Pyrolysate von **3-K3** und **3-K4** erschienen schwarz. Unter dem Lichtmikroskop ließen sich neben den schwarz gefärbten Partikeln auch farblose erkennen. Als Ursache für die Färbung war elementares Silicium, entstanden durch beginnende Zersetzung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aber auch elementarer Kohlenstoff, gebildet durch Pyrolyse der eingekapselten tms-Gruppen, denkbar. MAS-NMR-Untersuchungen an einem bei 1500 °C (HF) hergestellten Pyrolysat sollten neben strukturellen Informationen auch helfen die Ursache der Färbung aufzuklären (vgl. Kap. 3.5.3).

Erhöhte man die Pyrolysetemperatur auf 1650 °C (HF) entstand ein feines weißes Pulver das nicht zusammengesintert, aber leicht mit der Wand des Tiegels verbacken war. Der Massenverlust erhöhte sich signifikant auf 47 %, was auf eine Reaktionstemperatur nahe der Zersetzungstemperatur von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1850 – 1900 °C) schließen läßt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte eine gut kristallisierte Probe (vgl. Kap. 3.5.4) ebenso wie die REM-Aufnahmen (vgl. Kap. 3.5.5).

### 3.5.3 NMR-Untersuchungen am Pyrolysat von Poly-Siliciumdiimid

Mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie konnten zum einen strukturelle Informationen (Umgebung der Si-Atome) erhalten werden, zum anderen wurden Hinweise auf die Ursache der schwarz Färbung einiger Pyrolysate erhofft. Für diese Färbung erschien Graphit oder elementares Si als Ursache wahrscheinlich. Die sonst zur Empfindlichkeitserhöhung verwendete CP-Methode konnte mangels Protonen in den Pyrolysaten nicht eingesetzt werden. Da <sup>29</sup>Si nur einen Isotopen-Anteil von 5 % hat und Si in einem starren Netzwerk nur langsam relaxiert, waren lange Meßzeiten zu erwarten. Es wurde daher eine Probe gewählt, die auch die Verfärbung erklären konnte. Durch den etwas geringeren Umsetzungsgrad (u = 97%, Elementaranalyse) von **3-K3** und damit etwas höheren C-Gehalt (max. 3 Gew.%) bot sich das 1500 °C (HF) Pyrolysat dieses Poly-Siliciumdiimids zur Untersuchung an.

Für amorphes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, das durch Calcination bei 1150 °C aus Siliciumdiimid hergestellt wurde, wurde eine Verschiebung von  $\delta(^{29}\text{Si}) = -47.1$  ppm mit einer umgerechneten Halbwertsbreite (FWHM) von 800 Hz beobachtet [95]. In einer anderen Quelle wurde eine <sup>29</sup>Si-Verschiebung zwischen -44 und -48 ppm berichtet [96]. An kristallinen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phasen durchgeführte NMR-Untersuchungen lieferten <sup>29</sup>Si-Verschiebungen für die SiN<sub>4</sub>-Tetraeder zwischen -46.1 und -50.0 ppm [95,97,98].

Das <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum für das Pyrolysat von **3-K3** lieferte ein für Gläser typisches breites Signal bei -47.7 ppm (Abb. 3.5.3.1). Die Resonanz war nahezu symmetrisch und ließ sich gut mit einer PseudoVoigt-Funktion anpassen. Mit einer Linienbreite (FWHM) um 1450 Hz war das Signal des Pyrolysats gegenüber dem des Kondensats **3-K3** (FWHM = 650 Hz) mehr als verdoppelt und gegenüber dem des calcinierten Siliciumdiimids nahezu verdoppelt (FWHM = 800 Hz) [95]. Die Linienbreite wird durch die Varianz in der Umgebung der Si-Atome beeinflusst, so daß für das Pyrolysat von **3-K3** eine recht uneinheitliche Umgebung angenommen werden mußte. Diese Varianz der Umgebung konnte geometrisch oder chemisch begründet sein. Im ersten Fall ist jenseits der tetraedrischen Koordination die Umgebung der Si-Atome sehr rasch stark unterschiedlich,

es handelt sich dann um ein Glas mit geringer Korrelationslänge (vgl. auch Kap. 3.5.4). Ist die Varianz chemisch begründet, kommt prinzipiell der Einbau von O oder C in das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Glas bzw. elementares Si in Frage.

Aufgrund der Elementaranalyse und der EDX-Analyse konnte nicht ausgeschlossen werden, daß C bzw. O im Pyrolysat eingebaut wurde. Die chemische Verschiebung  $\delta(^{29}\text{Si})$  von SiCN<sub>3</sub>-Tetraeder lag zwischen -29 und -35 ppm, die der SiC<sub>4</sub>-Tetraeder in SiC bei -16 bis -19 ppm [84,99-101]. Für SiON<sub>3</sub>-Tetraeder wurde eine <sup>29</sup>Si-Verschiebung von -61.2 ppm im kristallinen Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O und von -64.5 ppm in Oxonitridosilicat-Gläsern beobachtet [98]. Ein höherer O-Gehalt mit Bildung von SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Tetraedern führte zu einer weiteren Tieffrequenz-Verschiebung [98].

Durch eine partielle Zersetzung bei der Pyrolyse war auch elementares, amorphes Silicium in dem Pyrolysat denkbar. Für elementares, amorphes Silicium wurde ein breites <sup>29</sup>SiSignal zwischen -38.3 und -42.9 ppm beobachtet, in Abhängigkeit von der Temperatur [102]. Bei 640 °C kristallisierte Si, die Resonanzlinie wurde schmalbandig und verschob sich zu  $\delta(^{29}\text{Si}) = -79.9$  ppm.

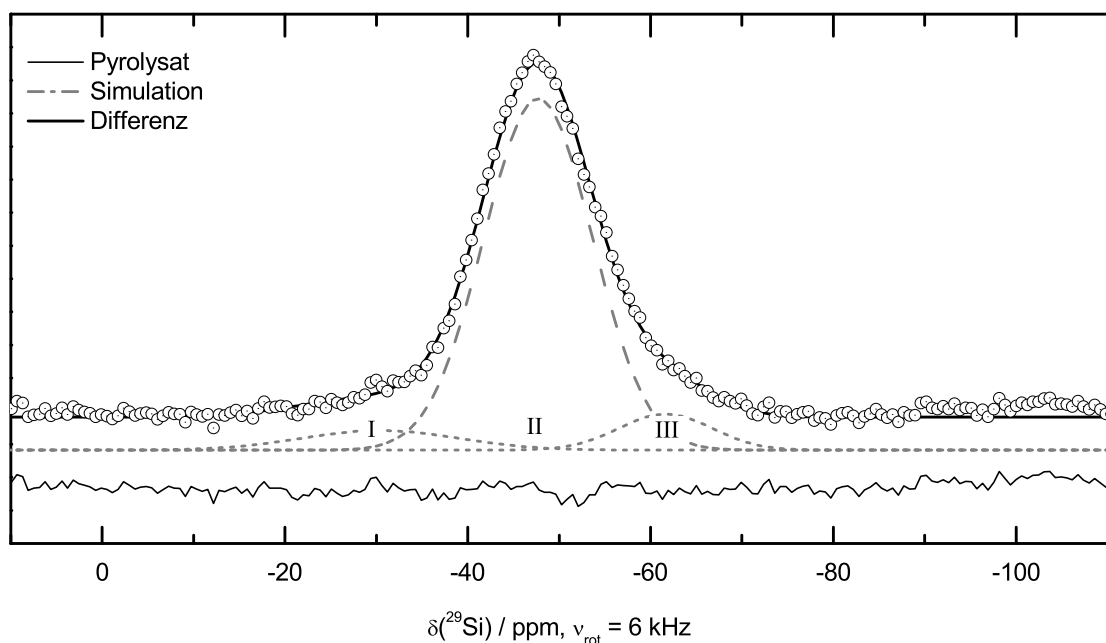


Abb. 3.5.3.1. <sup>29</sup>Si-MAS-NMR des bei 1500 °C (HF) pyrolysierten DCTS-Kondensats (**3-K3**) und der Anpassung mit Gaussfunktionen (I:  $\delta = -30.4$  ppm, FWHM = 2.00 kHz, rel. Int. = 7 %; II: -47.7 ppm, 1.40 kHz, 86 %; III: -61.6 ppm, 1.25 kHz, 7 %). Die Anpassung mit einer PseudoVoigt Funktion ( $\delta = 47.7$  ppm, FWHM = 1450 Hz,  $m_u = 0.6$ ) war etwas besser.

Die Anpassung erfolgte sowohl unter Annahme nur einer Verschiebung (SiN<sub>4</sub>-Tetraeder) mit einer PseudoVoigt-Funktion als auch mit Intensitätsbeiträgen der Tetraeder SiCN<sub>3</sub> (I), SiN<sub>4</sub> (II), SiON<sub>3</sub> (III) unter Verwendung von Gaussfunktionen (Abb. 3.5.3.1). Diese

Anpassung war nur marginal schlechter und ergab einen Anteil von jeweils 7 % für die Tetraeder **I** bzw. **III**. Durch den etwa gleichen Anteil dieser beiden Umgebungen entsprach die Summe über die drei Gaussfunktionen in der Linienform wieder einer PseudoVoigt-Funktion. Die Kurvenanpassung erlaubte daher die Aussage, daß der Anteil der Tetraeder SiCN<sub>3</sub> und SiON<sub>3</sub> gleich war und zwischen 0 und 7% lag. Aufgrund der Synthese erschien allerdings ein gleicher Anteil an C und O im SiN<sub>4</sub>-Netzwerk des Pyrolysats sehr unwahrscheinlich.

Geht man davon aus, daß im Pyrolysat von Poly-Siliciumdiimid durch die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Matrix eine Kristallisation von Si nicht stattfinden konnte, wäre eine weitere Verschiebung der <sup>29</sup>Si-Resonanz von -42.9 ppm bis hin zu -79.9 ppm denkbar. Dadurch könnte das Signal mit dem für die SiN<sub>4</sub>-Tetraeder beobachteten gänzlich überlappen. Aufgrund der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie konnte daher amorphes Si nicht ausgeschlossen werden. Ein Indiz gegen elementares Si war, daß überschüssiges Silicium die Kristallisations-Temperatur von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deutlich herabsetzt [40]. Die Probe war jedoch röntgenamorph und das <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum zeigte keine für kristalline Phasen typische schmale Linien. Da sich nach dem Si-N-Phasendiagramm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erst bei 1850 – 1900 °C in die Elemente zersetzen sollte, war auch dies ein Indiz gegen das Vorliegen von elementarem Si [90]. Eine Abwägung aller Argumente ließ elementares Si in dem Pyrolysat unwahrscheinlich erscheinen. Unterstützt wurde diese Vermutung auch durch das <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum des untersuchten Pyrolysats (Abb. 3.5.3.2), in dem eine schmale Resonanz bei 29.1 ppm zu beobachten war.

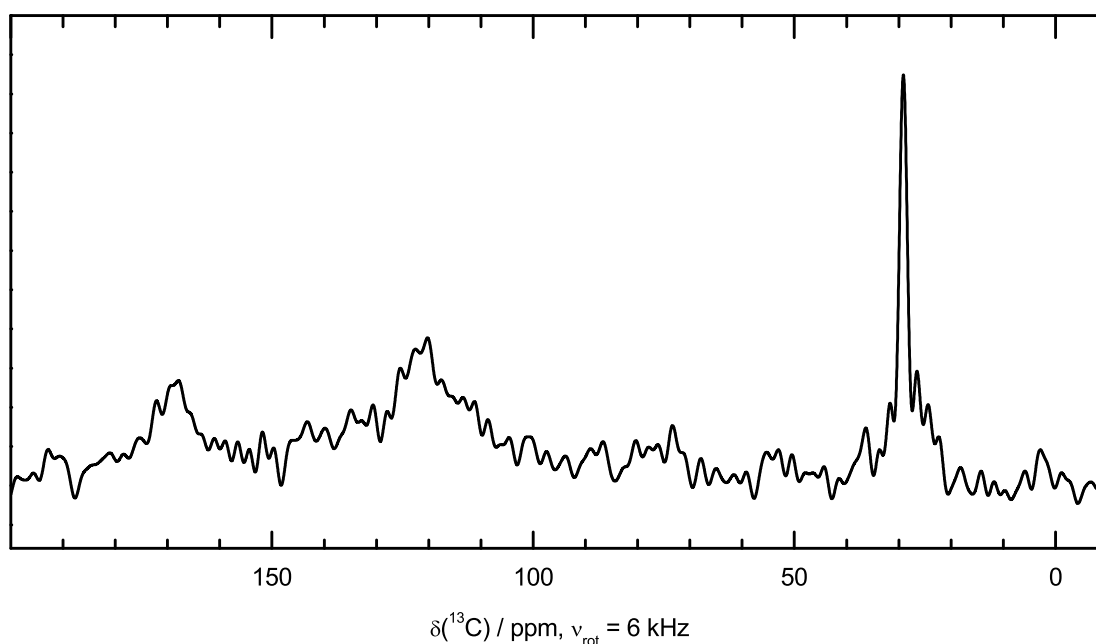


Abb. 3.5.3.2. <sup>13</sup>C-MAS-NMR des bei 1500 °C (HF) pyrolysierten DCTS-Kondensats (**3-K3**).

Diese Verschiebung entspricht der von sp<sup>3</sup>-hybridisierten C in CH oder CH<sub>2</sub>-Gruppen in kondensierten oder ungesättigten Alicyclen [103]. Aber auch ein aliphatisches C in einem CSi<sub>4</sub>-Tetraeder weist eine ähnliche <sup>13</sup>C-Verschiebung auf [104]. Daneben waren zwei breite <sup>13</sup>C-Signale um 170 und 120 ppm zu beobachten. Im gleichen Bereich wurden C-Resonanzen von freien sp<sup>2</sup>-hybridisierten C in Si-C-N-Keramiken beobachtet [100,104]. Die isotrope Verschiebung von reinem Graphit wurde zu etwa 120 ppm bestimmt [105]. Die Färbung der Pyrolysate war daher vermutlich nicht auf elementares Si sondern auf sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoff von Graphit zurückzuführen. Diese Annahme wird auch durch die Elementaranalyse gestützt. Für C und H wurden für Pyrolysate Werte um 3.0 ± 0.8 Gew.% bzw. 1.0 ± 0.1 Gew.% bestimmt, was mit den qualitativen Ergebnissen der <sup>13</sup>C-NMR Untersuchung übereinstimmte. Allerdings machte die auf Verbrennung beruhende Elementaranalyse Schwierigkeiten und die für die Pyrolysate bestimmten N-Anteile sind zu gering (40 Gew.% erwartet).

#### 3.5.4 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Pyrolysate

Wie bereits im Kap. 3.5.2 berichtet, zeigte nur das bei 1650 °C (HF) hergestellte Pyrolysat von **3-K4** bei Beugungsuntersuchungen Reflexe. Die Rietveldanpassung des Diffraktogramms gelang mit den kristallinen Phasen von α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und einem geringen Anteil von α-Quarz (SiO<sub>2</sub>) (Abb. 3.5.4.1). Der zwischen 20° und 30° 2θ leicht erhöhte Untergrund wurde auch bei der Messung einer leeren Kapillare beobachtet und bei der Festlegung des Untergrunds berücksichtigt. Weitere Details zur Rietveldanpassung sind in Tab. 3.5.4.1 zu finden. Aus der Anpassung der beiden kristallinen Phasen von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ergab sich ein Verhältnis der Modifikationen β / α von 0.127 (6).

Im Gegensatz zu dem thermodynamisch stabilen β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kann das kinetisch favorisierte α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eine geringe Menge C oder O in sein Gitter einbauen [85,86,106]. Bei einem Einbau von C in α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bleibt die Gerüststruktur erhalten, jedoch spalten die Reflexe 100, 110, 200 und 210 bei der Messung mit Cu<sub>Kα</sub> 13.17, 22.91, 26.51 bzw. 35.32° 2θ auf und einige Reflexe (z.B. 201) ändern sich stark in der Intensität [85]. Wie in dem Insert von Abb. 3.5.4.1 zu erkennen ist, waren diese Reflexe jedoch nicht aufgespalten oder gegenüber den Reflexen 101 bzw. 102 verbreitert. Auch eine starke Abschwächung für den Reflex 201, wie für Si<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub>C<sub>x</sub> beschrieben, konnte nicht beobachtet werden. Ein Einbau von C aus dem Polymer in das Gerüst konnte daher für die kristalline Phase ausgeschlossen werden.

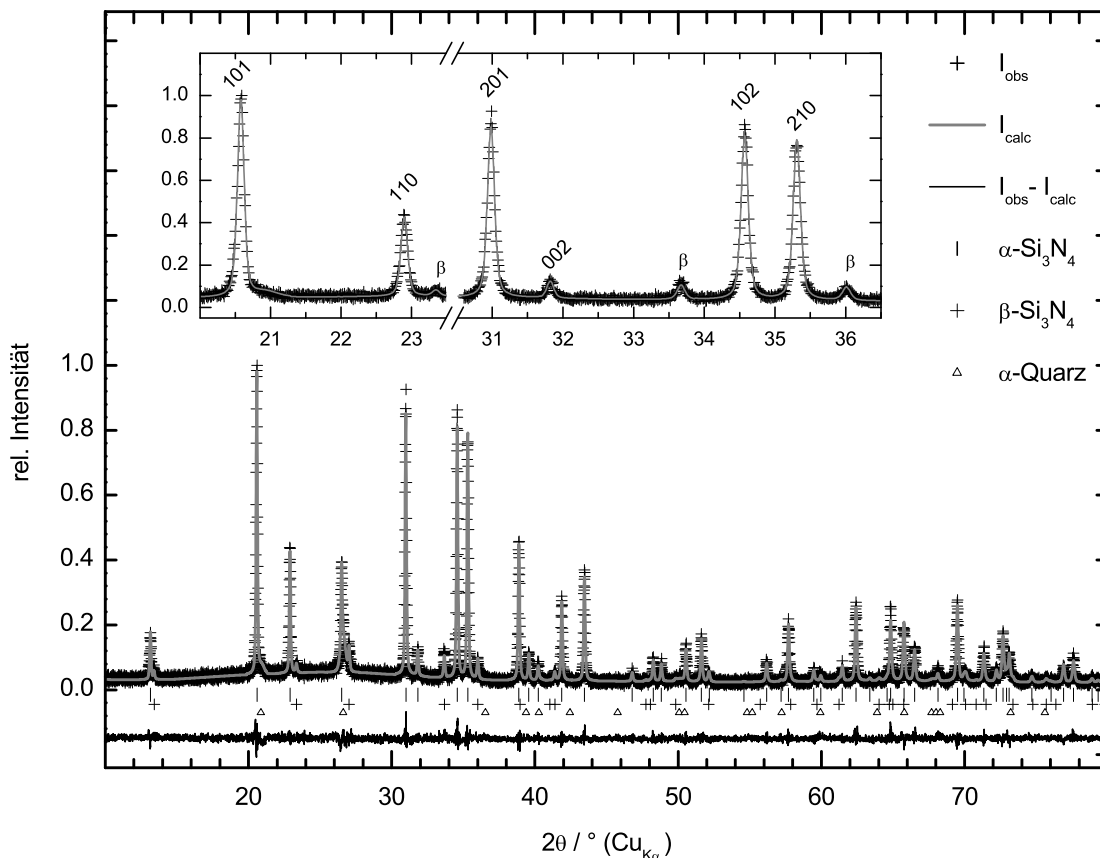


Abb. 3.5.4.1. Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 154.056$  pm) des bei 1650 °C (HF) pyrolysierten Poly-Siliciumdiimids **3-K4** und Rietveldanpassung mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und  $\alpha$ -Quarz. Die stärksten Reflexe von  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und ihre Indizierung sind im Insert vergrößert dargestellt.

Tab. 3.5.4.1. Details der Anpassung des bei 1650 °C (HF) pyrolysierten Poly-Siliciumdiimids.

Phase	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\alpha$ -Quarz
Anpassung	Rietveld	Rietveld	LeBail
Raumgruppe	<i>P</i> 31 <i>c</i>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub>	<i>P</i> 3,2
Gitterparameter <i>a</i> / pm	775.841(9)	761.15(5)	489.5(2)
<i>c</i> / pm	561.880(9)	290.60(3)	5.455(3)
<i>c</i> / <i>a</i>	0.7242	0.3818	-
Zellvolumen <i>V</i> / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	292.90(1)	145.80(2)	113.18(5)
Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	3.137	3.195	-
Phasenanteil	1	0.127(6)	-
Atompositionen nach	[106]	[106]	-
<i>R</i> -Werte ohne Untergrund-Korrektur	$wR_P = 0.1287$ ; $R_P = 0.1034$		
<i>R</i> -Werte mit Untergrund-Korrektur	$wR_P = 0.0956$ ; $R_P = 0.0885$		
Struktur- <i>R</i> -Wert	$R(F^2) = 0.0633$		
Untergrund	feste Punkte, nicht verfeinert		
Profilfunktion	Nr. 3, PseudoVoigt		
verfeinerte Variablen	37 für alle Phasen		



Der Einbau von O in das  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gerüst führt zu einer Verkleinerung des Zellvolumens, so daß aus dem Zellvolumen auf den ungefähren O-Anteil im Kristall geschlossen werden kann [106]. Demnach enthielt die Probe etwa 0.3 Gew.% O in der  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phase. Dieser geringe O-Anteil und das Phasendiagramm des quasi binären Systems Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> standen scheinbar im Widerspruch zu dem für die Anpassung verwendeten  $\alpha$ -Quarz, dessen zusammenfallende Hauptreflexe 101 und  $1\bar{1}1$  bei 26.61° zwischen den Reflexen 200 der beiden Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Modifikationen bei 26.51° bzw. 27.03° 2 $\theta$  liegen. Nach dem Phasendiagramm befindet sich zwischen Quarz und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> die dystektische Phase Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O [8]. Von dieser orthorhombisch kristallisierenden Phase konnte jedoch kein Reflex beobachtet werden. Da Achat zu etwa 99.9 % aus  $\alpha$ -Quarz besteht und deutlich weicher als kristallines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist, wurde der Quarz-Anteil vermutlich bei der Probenpräparation in einer Achat-Reibschale eingeschleppt. Eine Anpassung ohne  $\alpha$ -Quarz war deutlich schlechter. Die übrigen, bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Pyrolysate waren röntgenamorph (Abb. 3.5.4.2). Für diese Pyrolysate konnten analog zum Poly-Siliciumdiimid **3-K4** in Kapitel 1.4.5 Informationen über die Nahordnung und weitere Ordnungsparameter erhalten werden. Stellvertretend werden die Pyrolysate von **3-K3** (1500 °C (HF), **P-K3**) und die Pyrolysate von **3-K4** (im folgenden **P-K4** 1500°C und **P-K4** 1700°C) diskutiert. Der nach der NMR-Spektroskopie vermutete Anteil C und O in **P-K3** war für die Diffraktometrie vernachlässigbar.

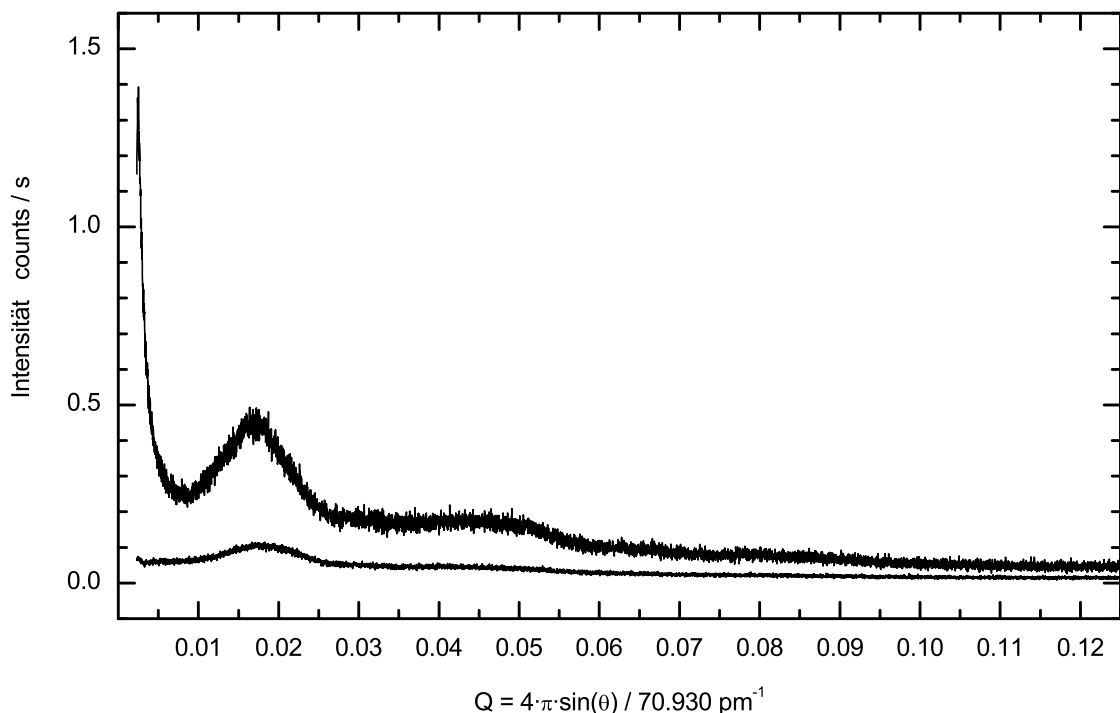


Abb. 3.5.4.2. Beugungsintensität ( $\lambda = 70.930$  pm) von **P-K3** und einer leeren Kapillare gegen den Streuvektor Q.

Für die Diffraktogramme der Pyrolysate wurden mit dem Programm RAD Korrekturen für Absorption, Polarisation und den Untergrund durchgeführt. Aus dem ersten Maximum konnte für **P-K3** ein intermediärer Strukturparameter  $b = 545(5)$  pm und eine Korrelationslänge  $L = 0.35(5)$  nm abgeleitet werden. Bei den Proben **P-K4** wurden gleiche Strukturparameter  $b = 545(5)$  pm zu **P-K3** bestimmt allerdings mit einer deutlich größeren Korrelationslänge  $L = 0.48(5)$  nm.

Im Vergleich zum Poly-Siliciumdiimid **3-K4** ( $L = 0.85(3)$  nm) hat sich die Korrelationslänge  $L$  bei der Pyrolyse etwa halbiert. Dieser Befund befand sich im Einklang mit der großen beobachteten Halbwertsbreite im <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum von **P-K3** (Kap. 3.5.3). Der intermediäre Strukturparameter  $b$  war für die Pyrolysate **P-K3** und **P-K4** 2-3 % kleiner verglichen mit **3-K4** ( $b \approx 560$  pm). Da  $b$  ein Maß für die Größe der raumfüllenden Polyeder der Struktur ist [78], war dies beim Wechsel der Baueinheit von  $\text{Si}(\text{NH})_{4/2}^{[2]}$  (in **3-K4**) zu  $\text{SiN}_{4/3}^{[3]}$  mit einer höheren Konnektivität am N zu erwarten.

Mit dem Programm RAD konnten durch Fourier-Transformationen aus den korrigierten Beugungsdaten die Verteilungsfunktionen  $G(r)$  für **P-K3** (Abb. 3.5.4.3) und **P-K4** berechnet werden.

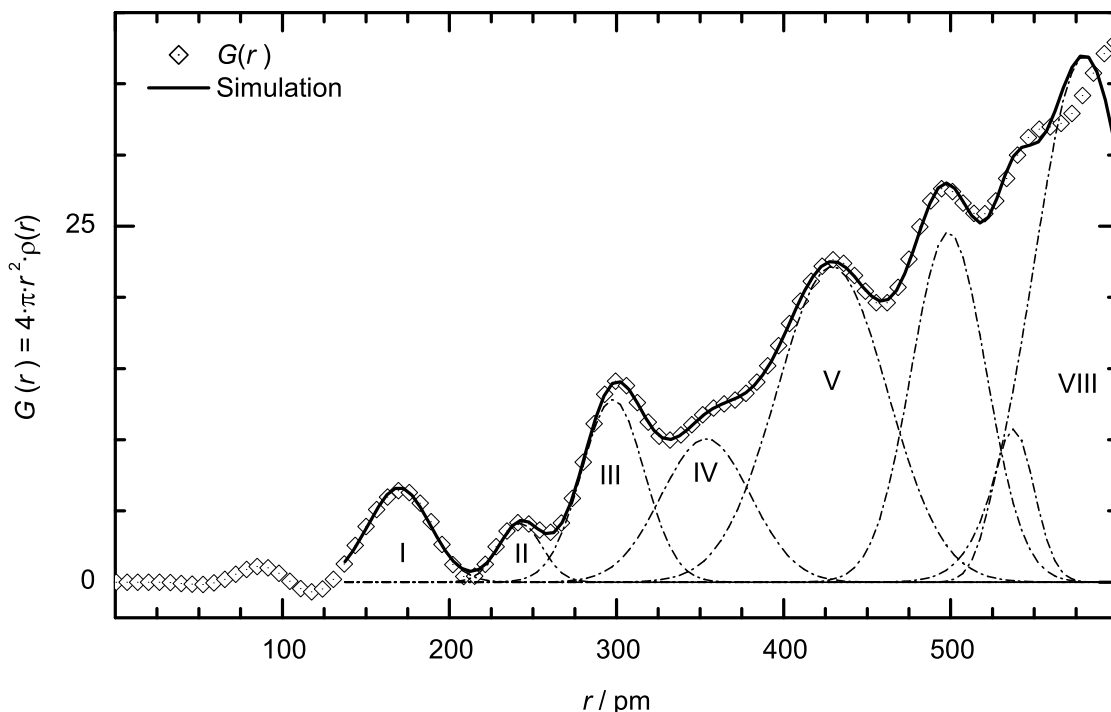


Abb. 3.5.4.3. Die Simulation der Verteilungsfunktion  $G(r)$  für **P-K3** mit Gaussfunktionen lieferte folgende mittlere Abstände  $r$  / Halbwertsbreite in pm für die Funktionen I - V: 170(1) / 19(1), 242(1) / 13(1), 298(2) / 19(1), 354(3) / 27(5), 429(2) / 33(4). Die Funktion VIII wurde zur Abgrenzung der Simulation manuell festgelegt, eine Auswertung konnte daher nur bis zur Funktion V erfolgen.

Für amorphes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurde eine Dichte  $\rho$  zwischen 1.8 und 3.4 g·cm<sup>-3</sup> experimentell bestimmt und von 2.6 bzw. 3.0 g·cm<sup>-3</sup> für theoretische Modelle berechnet [91]. Die Berechnung von  $G(r)$  erfolgte unter Annahme einer Zusammensetzung Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und einer Dichte  $\rho$  zwischen 2.1 g·cm<sup>-3</sup> und 3.9 g·cm<sup>-3</sup>. Die Änderung der Dichte in diesem Intervall war bei der Auswertung von  $G(r)$  vernachlässigbar. Die Funktion  $G(r)$  setzte sich dabei aus den einzelnen Verteilungsfunktionen  $g(r_{ij})$  der Elemente  $i, j = \text{Si, N}$  zusammen.

Die Verteilungsfunktionen  $G(r)$  konnten jeweils mit mehreren Gaussfunktionen simuliert werden. Die Zuordnung der ersten drei Gaussfunktionen erfolgte analog zu **3-K4** (vgl. Kap. 3.4.5). Die Funktion I repräsentiert die Abstände  $r_{\text{Si-N}}$ . Diese nehmen bei der Pyrolyse von 165(1) pm (**3-K4**) im Mittel auf 170(1) pm (**P-K3**) bzw. 176(2) pm (**P-K4**) zu. Die Abweichung vom mittleren Abstand beschrieben durch die Halbwertsbreite betrug 19 pm (**P-K3**) und 13 pm (**P-K4**). Funktion II entspricht einem Abstand von 242(1) pm bzw. 236(1) pm in **P-K3** bzw. **P-K4**. Die Zuordnung dieses Abstands ist nicht uneindeutig und wird im folgenden noch ausführlicher diskutiert. Die Funktion III mit dem Maximum bei 298 pm (**P-K3, P-K4**) wurde einem Abstand  $r_{\text{Si-Si}}$  zugeordnet. Daraus resultierte ein mittlerer Bindungswinkel Si-N-Si von 122° (**P-K3**) bzw. 116° (**P-K4**).

Für die Potentialkurve Si-N mit einem Bindungswinkel von 110° wurde bei  $r_{\text{Si-N}} = 170$  pm das Energieminimum errechnet und die kürzesten Bindungslänge Si-N in  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und amorphem Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> betrug ebenfalls 170 pm [106-109]. Das Maximum der Funktion II bei ca. 240 pm kann als Abstand  $r_{\text{Si-Si}}$  mit einem mittleren Bindungswinkeln Si-N-Si von 91° interpretiert werden, was kantenverknüpften Tetraedern SiN<sub>4</sub> entspricht. Dieses Strukturelement wurde bereits in verschiedenen, kristallinen Barium-nitridosilicaten mit einem Abstand  $r_{\text{Si-Si}} > 250$  pm und einem Winkel Si-N-Si von  $90 \pm 1^\circ$  beobachtet [110]. In dem Diazadisiletidin **2c** mit zwei kantenverknüpften Tetraedern SiCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> betrug der Abstand 246 pm und der Winkel Si-N-Si 90.7° [45]. Nach dem mit DFT-Methoden optimierten Strukturmodell für amorphes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurden Bindungswinkel um 120° (Maximum der Funktion III) mit einem kleinen Nebenmaximum bei 90° erwartet [111]. Auch in den experimentellen und gerechneten Paarverteilungen für amorphes Si-C-N und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tritt um 240 pm eine Schulter und um 300 pm ein Maximum auf [107,108,112]. Allerdings wurden hier alternative Zuordnungen diskutiert. So weist die Energie der Wechselwirkung Si-Si um 225 pm ein breites Minimum auf, was den mittleren Abstand von 242 pm ebenfalls erklären könnte [108]. Im Fall des amorphen Si-B-N wurde ein Abstand um 246 pm beobachtet und auf  $r_{\text{N-N}}$  der trigonal-planaren Gruppen BN<sub>3</sub> zurückgeführt [109]. Eine Zuordnung des Abstandes zum 2. Maximum der Paarverteilungsfunktion  $g(r_{\text{CC}})$  von Graphit (ca. 242 pm) wäre für **P-K3** ebenfalls denkbar. Dabei wäre das 1. Maximum der partiellen Paarverteilung  $g(r_{\text{CC}})$  bei ca. 140 pm durch das Maximum von  $g(r_{\text{SiN}})$  überlagert. Aufgrund des geringen C-Anteils der Probe und der im Vergleich zu Si geringen Streu-

kraft von C, wäre diese Zuordnung weniger sinnvoll und könnte bei **P-K4** nicht angewendet werden. Da bereits das Edukt Poly-Siliciumdiimid wahrscheinlich Vierringe Si-N-Si-N besaß, sind diese auch im daraus hergestellten amorphen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zu vermuten. Die Schulter um 350 pm und das Maximum über 400 pm (entsprechen in  $G(r)$  den Maxima der Funktionen IV und V) sind Rechnungen zufolge auf Si-N-Abstände zurückzuführen [111].

### 3.5.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Pyrolysate

Die bei den thermogravimetrischen Untersuchungen (TG) erhaltenen Pyrolysate von **3-D** und **3-K2** bzw. **3-K4** wurden ebenso wie die restlichen Pyrolysate mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die gemessenen EDX-Spektren wiesen nur im Pyrolysat von **3-D** Spuren von Chlor auf. In den TG-Pyrolysaten war neben Si und N stets Al und O nachweisbar. Beide Elemente stammten aus den für die TG verwendeten Korund-Meßtiegeln, wobei etwas O auch in den röntgenamorphen Pyrolysaten aus dem Hochfrequenz- und Röhrenofen nachweisbar war. Dieser Sauerstoff könnte durch Oberflächen-Oxidation nach der Pyrolyse eingebaut worden sein, da die Proben für die REM-Untersuchungen teilweise an Luft präpariert werden mußten.

In Abbildung 3.5.5.1 ist deutlich die unterschiedliche Morphologie der TG-Proben zu erkennen.

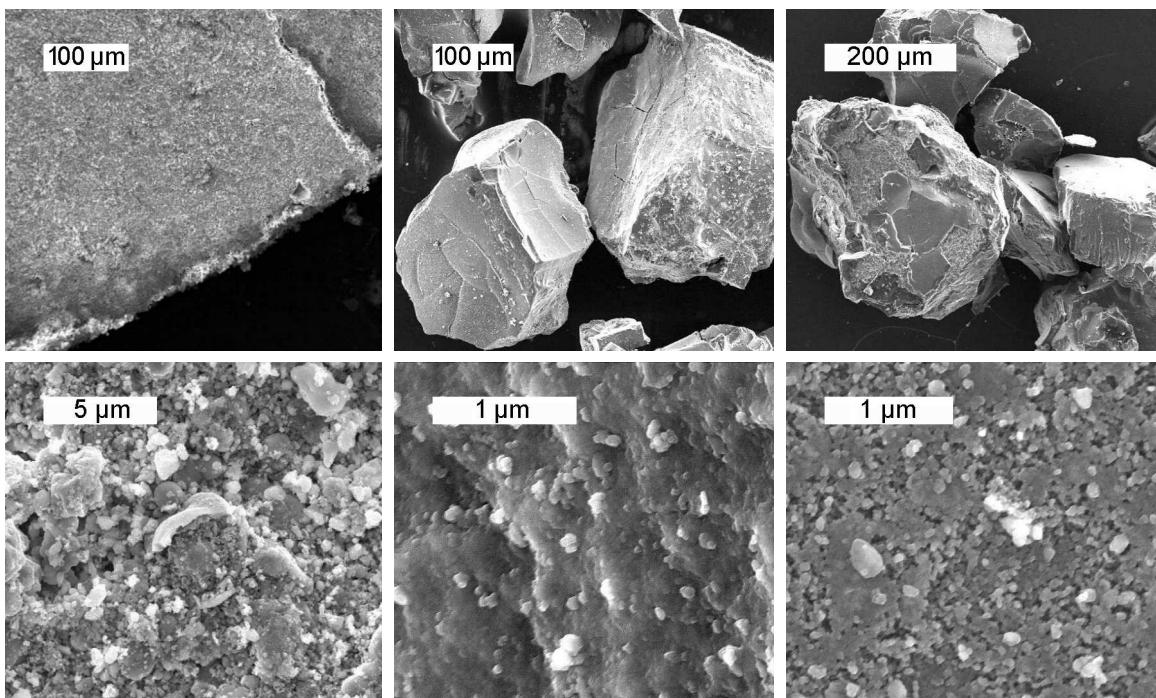


Abb. 3.5.5.1. REM-Aufnahmen der Pyrolysate von **3-D** (links), **3-K2** (mitte) und **3-K4** (rechts). Alle Proben stammen aus den TG-Untersuchungen bis 1400 °C.

Das aus **3-D** hergestellte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zeichnete sich durch große, flache und sehr weiche Plättchen mit stark aufgerauhter Oberfläche aus. Dagegen bildet das aus den Poly-Siliciumdiimiden **3-K2** und **3-K4** hergestellte röntgenamorphe Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> glattwandige, relativ harte Partikel (Glas). Die im Ofen pyrolysierten, röntgenamorphen Proben zeigten eine zu den TG-Pyrolysaten **3-K2** und **3-K4** sehr ähnliche Morphologie.

Das bei 1650 °C (HF) pyrolysierte **3-K4** war kristallin und zeigte daher eine deutlich andere Morphologie. In dieser Probe konnte mit Hilfe der EDX-Spektroskopie an keiner Stelle O entdeckt werden. Das bestätigt das Postulat, daß das in der Auswertung des Pulverdiffraktogramms zur Anpassung verwendete  $\alpha$ -Quarz aus der Achat-Reibschale stammte und bei der Pyrolyse reines, kristallines  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entstand. In den REM-Aufnahmen waren neben einzelnen sechseckigen, gedrunenen Kristallen bis etwa 10  $\mu$ m Länge und 5  $\mu$ m Breite, Nadeln bis etwa 50  $\mu$ m Länge bei ca. 1  $\mu$ m Breite und größere zusammengesinterte Bereiche zu sehen (Abb. 3.5.5.2). Die Vergrößerung der gedrunenen Kristalle ließ deren trigonalen Habitus erkennen, so daß es sich um  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (*P31c*) handeln mußte. Dagegen waren bei den Nadeln, die dementsprechend aus  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (*P6<sub>3</sub>*) bestehen sollten, erst bei sehr hoher Vergrößerung Kanten erkennbar.

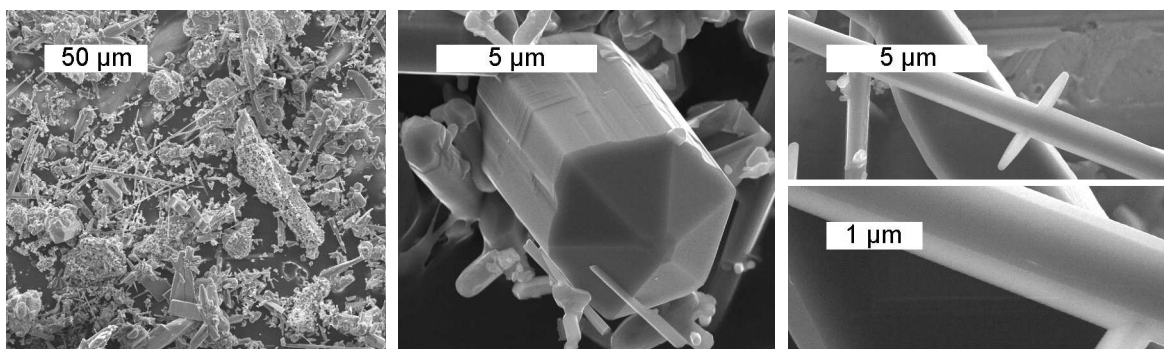


Abb. 3.5.5.2. REM-Aufnahmen des bei 1650 °C (HF) pyrolysierten Poly-Siliciumdiimids (**3-K4**) mit verschiedenen Kristallformen. Die mittlere Abbildung zeigt einen  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kristallit, bei den Nadeln rechts handelte es sich vermutlich um  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 3.5.6 IR-Spektroskopie der Pyrolysate

Neben den bereits vorgestellten Analysen wurden auch IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Zum Vergleich diente kommerzielles, röntgenamorphes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Demgegenüber war die Absorption der Streckschwingungen  $\nu(\text{SiN})$  um 910 cm<sup>-1</sup> im Pyrolysat deutlich verbreitert (Abb. 3.5.6). Diese Verbreiterung wurde auf eine Überlagerung einer Vielzahl von Schwingungen  $\nu(\text{SiN})$  mit unterschiedlichen Frequenz

zurückgeführt. Diese Annahme war auf die Befunde der NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung gestützt. Demnach waren die Si-Atome tetraedrisch mit N umgeben, aber die Tetraeder-Umgebungen unterschieden sich deutlich. Da der Bereich der Absorption von  $\nu(\text{SiN})$  im Pyrolysat mit dem Bereich der Deformationsschwingungen  $\delta(\text{SiNH})$  in **3-D** überlappt sind Fragmente NH im Pyrolysat nicht auszuschließen, zumal eine schwache Absorption im Bereich der entsprechenden Streckschwingung  $\nu(\text{NH})$  um  $3400\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde. Im Gegensatz zur Valenzschwingung war die Deformationsschwingung  $\delta(\text{SiN})$  um  $500\text{ cm}^{-1}$  nicht verbreitert, was für relativ reguläre Tetraeder SiN<sub>4</sub> sprach.

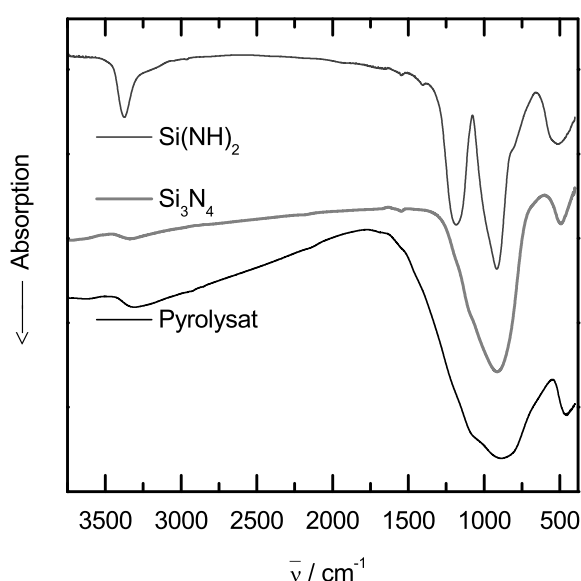


Abb. 3.5.6. IR-Spektren von Diimid **3-D**, kommerziellem, röntgenamorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und eines Pyrolysats aus **3-K4**. Der Bereich der Streckschwingungen um  $910\text{ cm}^{-1}$  ist deutlich, die Deformationsschwingung um  $500\text{ cm}^{-1}$  nur wenig verbreitert. Die schwache Absorption um  $3350\text{ cm}^{-1}$  könnte auf Fragmente NH im Pyrolysat hindeuten.

### 3.5.7 Fazit

Wie gezeigt war es möglich, aus dem Kondensat der molekularen Verbindung DCTS (**3**) Poly-Siliciumdiimid (**3-K4**) in einem großen Temperaturbereich röntgenamorphes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> herzustellen. Erst bei einer Temperatur um den Zersetzungspunkt von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wandelte sich das Pyrolysat von Poly-Siliciumdiimid in feinkristallines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> um. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß überwiegend die  $\alpha$ -Form vorlag und diese weitgehend O-frei war. Mit Hilfe der EDX-Spektroskopie konnte die O-Freiheit des kristallinen Produkts belegt werden. Es ist bemerkenswert, daß trotz relativ langer Reaktionsdauer das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> einen sehr hohen Anteil (ca. 90 %) der metastabilen, kinetisch bevorzugten  $\alpha$ -Phase aufwies und nur einen geringen Anteil der thermodynamisch stabilen  $\beta$ -Phase.

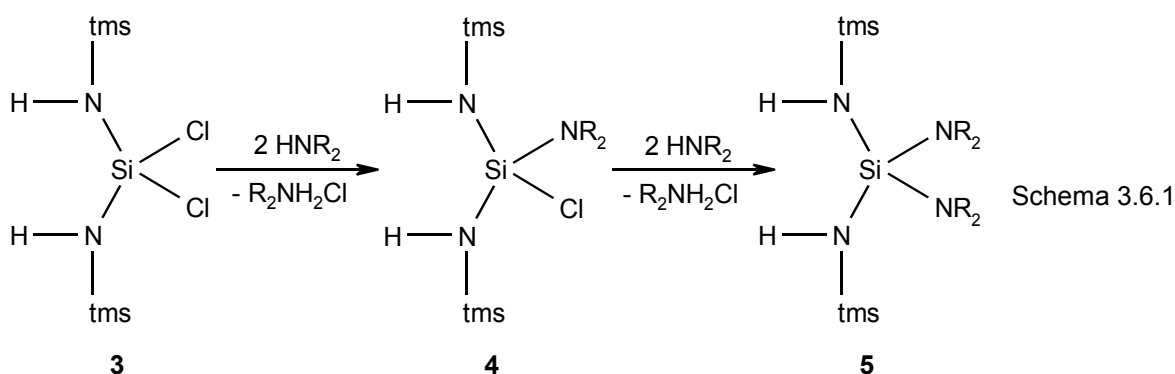
Ein strukturell hervorragendes Merkmal des aus Poly-Siliciumdiimid hergestellten, röntgenamorphen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> war die hohe Uneinheitlichkeit der SiN<sub>4</sub>-Baueinheiten bzw. der daraus gebildeten sekundären Baueinheiten. Diese zeigte sich in kurzen Korrelationslängen der hergestellten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gläser ebenso wie in den großen Halbwertsbreiten der Valenzschwingung SiN und der <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanzlinie. Diese große Uneinheitlichkeit in der Umgebung der Tetraeder SiN<sub>4</sub> war vermutlich durch eine teilweise Kantenverknüpfung der Tetraeder bedingt. Auffällig war auch die hohe Kristallisationstemperatur. Die in der Literatur beschriebenen Vorläufer von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oder SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> führen spätestens ab 1400 °C zur Bildung (teil)kristalliner Produkte. Dagegen zeigte das aus Poly-Siliciumdiimid hergestellte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bis 1700 °C keine Kristallinität. Erst bei Reaktionstemperaturen um den Zersetzungspunkt konnte kristallines, sehr reines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> beobachtet werden. Eine Erklärungsmöglichkeit für die hohe Umwandlungstemperatur war ein geringer C-Anteil. Ein zusätzliches Hemmnis für die Kristallisation waren die im Poly-Siliciumdiimid und dem daraus hergestellten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vermutlich vorhandenen Vierringe Si-N-Si-N, die in bekannten kristallinen binären SiN-Phasen nicht existent sind.

Wesentlicher für die thermische Stabilität der amorphen Phase sollte aber der hohe Kondensationsgrad und die Größe der verwendeten Poly-Siliciumdiimid-Moleküle sein. Durch die Darstellung des Poly-Siliciumdiimids über die Sol-Gel-Route besteht jeder Partikel aus nur einem Molekül. Bei der weiteren Kondensation zu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entstehen dadurch sehr große, amorphe „Poly-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>“-Moleküle. Bei der Kristallisation müssen daher in einer konzertierten Aktion sehr viele Bindungen SiN gespalten und neu geknüpft werden. Dies ist erst bei Temperaturen um den Zersetzungspunkt möglich (Maxwell-Boltzmann-Verteilung).

### 3.6 Substitution der Chloratome in DCTS mit Dialkylamino-Gruppen

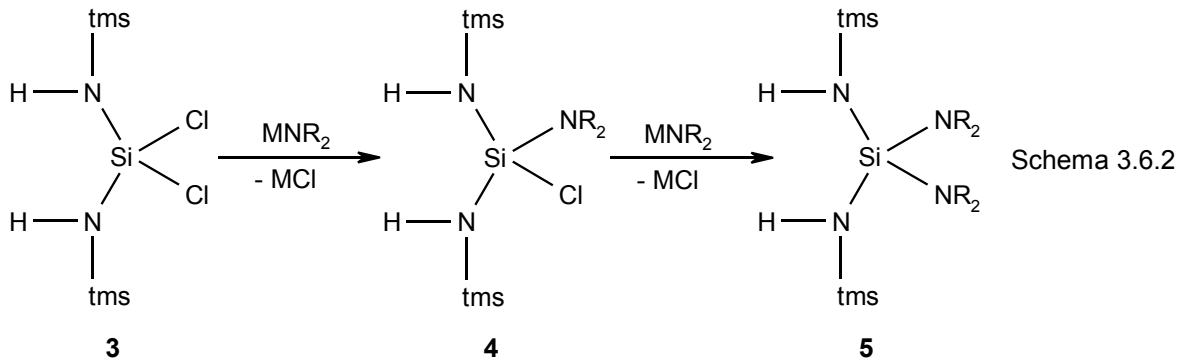
Die Substitution der Cl-Atome in N,N'-Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan (DCTS, **3**) durch Aminogruppen sollte die Lewis-Basizität und damit die Reaktivität der NH-Gruppen gegenüber Lewis-Säuren beeinflussen. Ein interessanter Nebeneffekt sollte eine deutlich verminderte Hydrolyseempfindlichkeit des entstandenen Silazans durch eine verminderte Bindungspolarität am Si und die sterische Abschirmung des Si durch die Amino-Gruppen sein. Mit vier Amino-Gruppen substituierte Si-Atome könnten in Ammoniak Sol-Gel-Darstellungen ermöglichen, analog zur Synthese mit Tetraalkoxysilanen im wässrigen System.

Ein Austausch der Cl-Atome am zentralen Si in **3** gegen Aminogruppen sollte der Literatur zufolge mit primären oder sekundären Aminen einfach möglich sein, wobei je nach Stöchiometrie eines oder beide Cl-Atome substituiert werden (Schema 3.6.1) [71]. Neuere Untersuchungen lassen für die Aminolyse der Bindung Si-Cl eine Reaktionskinetik erster Ordnung mit einer von der Amin-Konzentration unabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit erwarten [113]. Dabei soll eine dreifach gebundene Si-Verbindung  $[R_3Si]^+$  als Zwischenstufe auftreten, deren Bildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion wäre. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich auch, daß eine vollständige Aminierung des  $SiCl_4$  nur mit sterisch weniger anspruchsvollen primären Aminen gelingt und mit zunehmendem sterischen Anspruch der sekundären Amine der Aminierungsgrad am Si abnimmt.



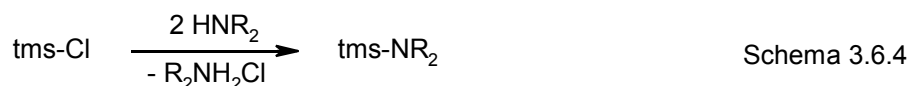
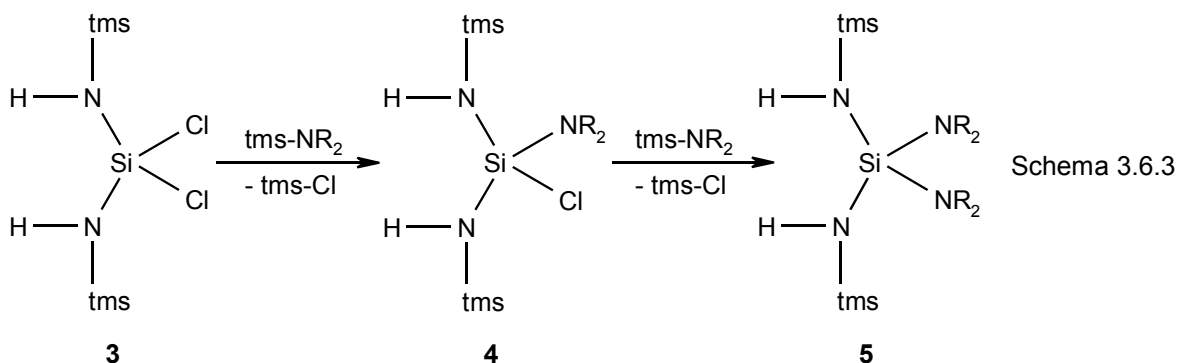
Anstelle des Amins wurden auch die entsprechenden Alkalimetall-dialkylamide  $MNR_2$  erfolgreich verwendet (Schema 3.6.2) [114]. Durch den Einsatz des teureren Alkylamids  $MNR_2$  dürfte diese Reaktion für eine Anwendung im größeren Maßstab jedoch nicht lukrativ sein. Dieser Syntheseweg besitzt zudem erhebliches Gefahrenpotential, da  $MNR_2$  ebenso wie die für ihre Darstellung nötigen Alkalimetall-organyle selbstentzündlich sind.





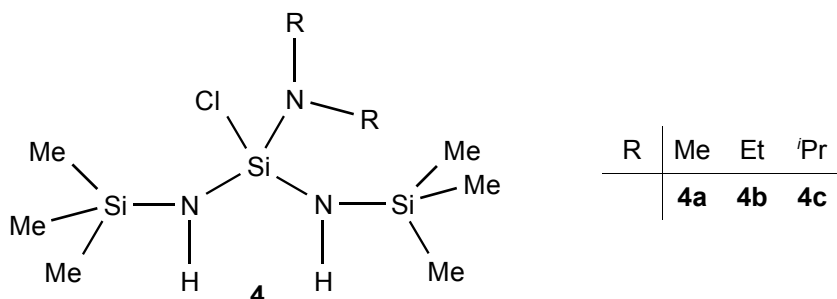
Für die Versuche wurden die Lithium-dialkylamide  $\text{LiNR}_2$  verwendet, die durch Umsetzung des sekundären Amins mit  $n\text{-Bu-Li}$  in  $n$ -Pentan selbst hergestellt wurden. Ihre Darstellung gelang nur sehr feinkristallin und ihre Dichte war gering. Dementsprechend wurden sie im Ar-Gegenstrom mitgerissen und zündeten sofort bei Kontakt mit Luft. Eine sichere Handhabung der Lithium-dialkylamide war nur in der Glovebox oder in Suspension möglich.

Bei vielen Reaktionen hatte sich  $\text{tms-Cl}$  als gute Abgangsgruppe und seine Bildung als vermutlich treibende Kraft erwiesen, so auch bei der Darstellung von **1** und **3**. Diese Überlegung lässt tertiäre Amine mit einer  $\text{tms}$ -Gruppe als mildes Aminierungsmittel für **3** geeignet erscheinen (Schema 3.6.3). Bei diesem Darstellungsweg entstehen bei der Aminierung von **3** keine festen Produkte. Dies würde ein „upscaling“ ganz erheblich erleichtern, da eine Abtrennung von Feststoffen im großen Maßstab technisch problematisch ist [115]. Ein weiterer Vorteil wäre die mögliche Wiederverwertung des abgetrennten  $\text{tms-Cl}$ , das mit sekundären Aminen unter Dialkylammoniumchlorid-Bildung die entsprechenden  $\text{tms}$ -Amine bildet (Schema 3.6.4). Für große Ansätze könnte dies einen günstigen Syntheseweg für die Verbindungen **4** und **5** bieten.



### 3.6.1 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-dialkylaminochlorosilane

Die Darstellung der N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-dialkylaminochlorosilane (**4**) gelang mit Me (**4a**), Et (**4b**) und <sup>i</sup>Pr (**4c**) als Alkylsubstituenten (Schema 3.6.1.1).



Schema 3.6.1.1

Eine direkte Darstellung über das Dialkylamin erwies sich als schwierig. Zwar funktionierte die Umsetzung mit dem Amin bei Raumtemperatur problemlos, jedoch war die Abtrennung der entstehenden Dialkylammoniumchloride schwierig. Da **4** eine recht hohe Viskosität aufwies, gelang die Abtrennung des Feststoffes weder mittels Filtration noch Zentrifugation befriedigend. Durch Zugabe von *n*-Pentan konnte die Viskosität verringert werden, jedoch wurden die Dialkylammoniumchloride merklich gelöst, so daß sie sich beim Einengen der Lösung wieder abschieden. Destillierte man **4** vom Dialkylammoniumchlorid ab, wurde insbesondere beim Diethylammoniumchlorid bei einem Vakuum von ca.  $10^{-1}$  Pa dessen parallele Sublimation beobachtet. Mit der Zeit kristallisierte das so verschleppte Dialkylammoniumchlorid im Destillat wieder aus. Eine weitere Reduktion des Drucks (ca.  $10^{-3}$  Pa) führte zu einer Sublimation des Diethylammoniumchlorids bevor **4** destillierte. Aufgrund des geringen Stoffmengentransports bei der Sublimation verlängerten sich die Destillationszeiten erheblich (von ca. 1 – 2 h auf ca. 12 – 24 h und die Methode war nur für kleine Ansätze geeignet. Diese Probleme ließen sich durch die Verwendung von Lithium-dialkylamid oder N,N-Dialkyl-N-trimethylsilylamin vermeiden. Dabei erwies sich das Arbeiten mit den flüssigen Dialkyl-trimethylsilylaminen als besonders vorteilhaft, da diese im Gegensatz zu den Amiden nicht pyrophor sind und sich Flüssigkeiten einfacher dosieren lassen als feste, selbstentzündliche Amide.

Bei der Verwendung der Dialkyl-trimethylsilylamine wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur hergestellt und einige Stunden gerührt. Das entstehende tms-Cl konnte als Vorfraktion bei der Destillation von **4** abgetrennt werden. Bei Verwendung der Lithium-dialkylamide erfolgte der Ansatz unter Trockeneis-Kühlung in Lösung und anschließender Erwärmung auf Raumtemperatur. Da das entstehende LiCl in *n*-Pentan unlöslich ist und bei den benötigten Destillationstemperaturen nicht sublimierte, war die Abtrennung unproblematisch.

### 3.6.2 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordimethylaminosilan

Bei der Darstellung von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordimethylaminosilan (**4a**) war zu berücksichtigen, daß Dimethylamin bei Normaldruck und -temperatur gasförmig ist. Die direkte Synthese von **4a** erfolgte indem das sekundäre Amin durch eine Lösung von **3** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> geleitet wurde. Dieses Verfahren erschwerte einen stöchiometrischen Ansatz erheblich. Im Labormaßstab besser geeignet war daher die Synthese über die Amid-Route oder die Darstellung mit Dialkylamino-trimethylsilan. Der Siedepunkt der farblosen Flüssigkeit **4a** lag bei 3·10<sup>-1</sup> Pa um 39.5 °C. Eine Destillation bei höherem Druck gelang nicht, da hier die Temperaturen über 120 °C stiegen und dadurch wie bei **3** Polykondensation eintrat. Über Trockeneis (-78 °C) blieb die Verbindung flüssig, DSC-Messungen von 0 °C bis -150 °C ergaben keinen Hinweis auf den Festpunkt.

#### NMR-spektroskopische Identifizierung

Wie auch **3** wird **4a** am sichersten über die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren identifiziert. Dabei konnte in den INEPTD-Spektren von **4a** auch das zentrale Si-Atom mit der Umgebung N<sub>3</sub>SiCl beobachtet werden (Abb. 3.6.2.1). Dies überraschte, da wie bei **3** mit der INEPTD-Pulsfolge und den verwendeten Parametern nur die tms-Gruppen beobachtbar sein dürfte.

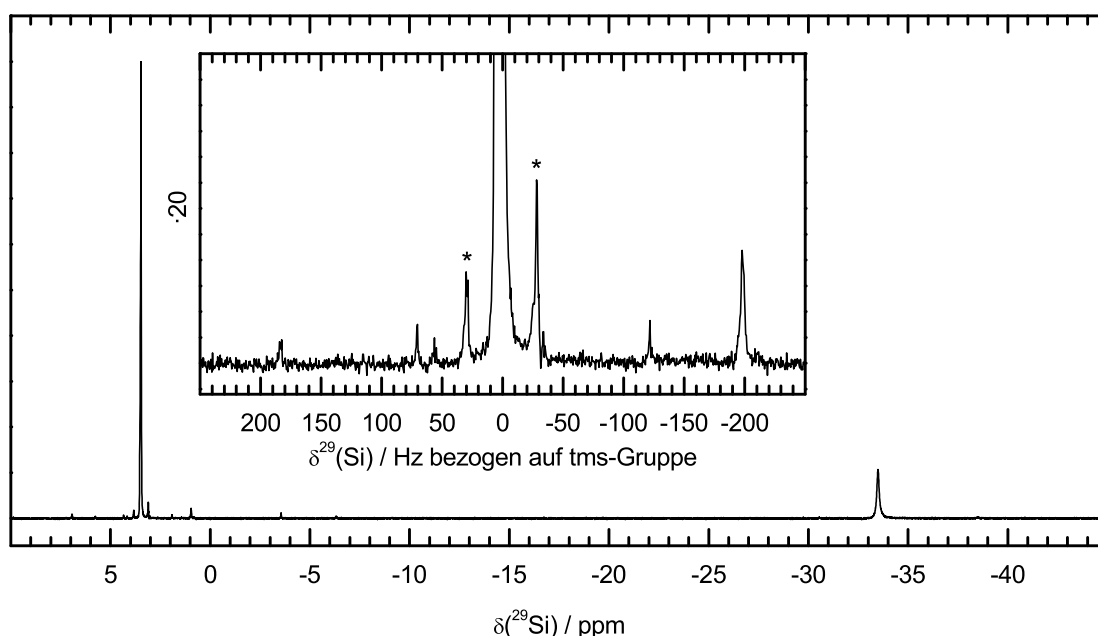


Abb. 3.6.2.1. <sup>29</sup>Si-INEPTD-NMR-Spektrum von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordimethylaminosilan (**4a**). Entgegen der Erwartung konnten beide Si-Umgebungen mit dieser Pulsfolge beobachtet werden:  $\delta(\text{N}_3\text{SiMe}_3) = 3.5 \text{ ppm}$ ,  $\delta(\text{N}_3\text{SiCl}) = -33.5 \text{ ppm}$ . Im Insert (Faktor 20 vergrößert) sind die mit \* markierten <sup>13</sup>C-Satelliten mit  $^1J(\text{SiC}) = 57 \text{ Hz}$  neben geringen Verunreinigungen gut erkennbar.

Offensichtlich wurde in **4a** die Magnetisierung von den Protonen der Me-Gruppen am N auf das zentrale Si übertragen. Bei direkter Anregung waren die Signale  $\delta(\text{N}\underline{\text{Si}}\text{Me}_3) = 3.5 \text{ ppm}$  und  $\delta(\text{N}_3\underline{\text{Si}}\text{Cl}) = -33.5 \text{ ppm}$  im Intensitätsverhältnis 2 : 1. Im Vergleich zu **3** sind in **4a** die Resonanzen der Si-Atome zu deutlich tieferer Frequenz verschoben, d.h. der Austausch eines Cl-Atoms durch N führt nicht nur am Bindungspartner (zentrales Si) sondern auch am relativ weit entfernten Si der tms-Gruppe zu einer verstärkten Abschirmung. Wie bereits in **3** war die Resonanzlinie der tms-Gruppe deutlich schmaler, als die des von Quadrupolkernen umgebenen Si-Atoms.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte stets geringe Verunreinigungen, für die auch das zwingend erforderliche, deuterierte Lösungsmittel verantwortlich sein konnte. Gut erkennbar waren neben dem Signal der tms-Gruppen ( $\delta(^1\text{H}) = 0.12 \text{ ppm}$ ) und der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe ( $\delta(^1\text{H}) = 2.52 \text{ ppm}$ ) auch die NH-Protonen bei  $\delta(^1\text{H}) = 0.73 \text{ ppm}$  (Abb. 3.6.2.2).

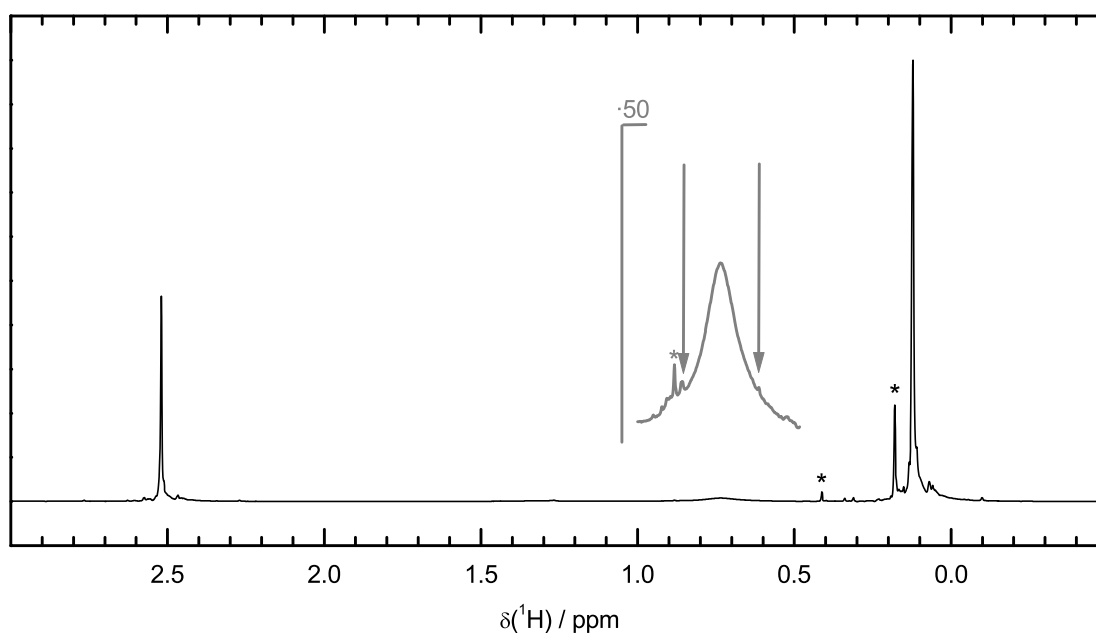


Abb. 3.6.2.2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** in  $\text{CDCl}_3$ . In der Vergrößerung ist das Signal der NH-Gruppe zu sehen, die Pfeile zeigen auf die  $^{15}\text{N}$ -Satelliten. Verunreinigungen sind mit \* gekennzeichnet.

Für die tms-Gruppen wurden die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten mit  $^2J = 6.4 \text{ Hz}$  und die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten mit  $^1J = 118.3 \text{ Hz}$  gefunden. Die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe wurden mit  $^1J = 134.1 \text{ Hz}$  beobachtet. Da aufgrund des Si-INEPTD-NMR-Spektrums eine Kopplung SiH um 7 Hz zum zentralen Si-Atom vorhanden sein mußte, waren die Satelliten mit einer Kopplung von 8.2 Hz vermutlich auf die  $^2J(\text{SiH})$  Kopplung zurückzuführen. Die Intensitätsverhältnisse der  $^1\text{H}$ -Signale entsprachen mit 22 : 1 : 6 in etwa der Erwartung (18 : 2 : 6).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurden zwei Signale ( $\delta(^{13}\text{C}) = 36.97 \text{ ppm}, 1.34 \text{ ppm}$ ) mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 6 beobachtet. Die Verschiebungen entsprachen der

Erwartung für an N gebundene Me- ( $\delta(\text{HN}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2) = 36.97 \text{ ppm}$  [116]) bzw. tms-Gruppen. Das Signal der tms-Gruppe zeigte zusätzlich  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten mit  $^1\text{J}(\text{SiC}) = 56.7 \text{ Hz}$ . Eine Simulation des  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrums war mit zwei PseudoVoigt-Funktionen möglich, wobei sich die Halbwertsbreiten um mehr als Faktor 2 unterschieden (Abb. 3.6.2.3).

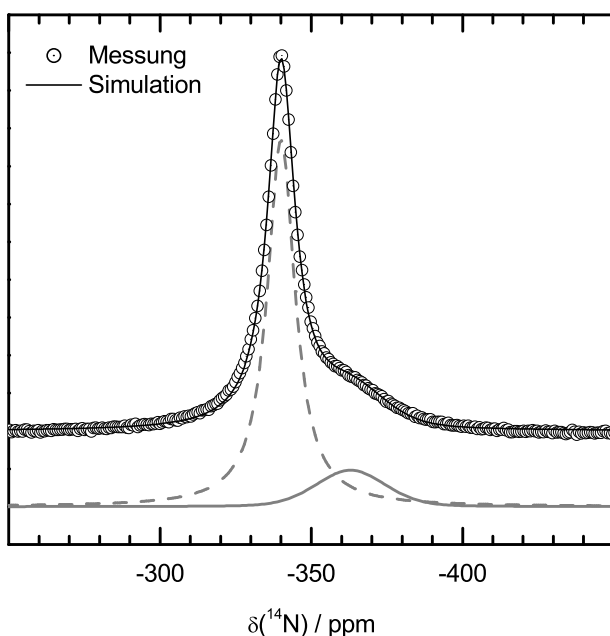


Abb. 3.6.2.3.  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von **4a**. Die Simulation wurde mit zwei Pseudo-Voigt-Funktionen durchgeführt. Daraus ergaben sich Verschiebungen von  $\delta(^{14}\text{N}) = -340 \text{ ppm}$  und  $-363 \text{ ppm}$  und einer Halbwertsbreite FWHM = 320 Hz bzw. 780 Hz.

Die großen Halbwertsbreiten wurden durch eine sehr rasche Relaxation der  $^{14}\text{N}$ -Quadrupolkerne verursacht. Eine weitere Folge der raschen Relaxation war, daß sich die Kerne bereits sehr stark im Fortschritt der Relaxation unterschieden, bis die Detektion des FID begann. Als Folge davon wichen die Intensitätsverhältnisse stark vom erwarteten Verhältnis ab. Ein Vergleich mit **3** machte eine Zuordnung des Signals  $\delta(^{14}\text{N}) = -340 \text{ ppm}$  zur Trimethylsilylamino-Gruppe und  $\delta(^{14}\text{N}) = -363 \text{ ppm}$  zur Dimethylamino-Gruppe in **4a** wahrscheinlich. Diese Zuordnung wird von Überlegungen zur größeren Halbwertsbreite für die Umgebung  $\text{C}_2\text{NSi}$  im Vergleich zu  $\text{Si}_2\text{NH}$  gestützt. Die Relaxation sollte für die  $^{14}\text{N}$ -Umgebung  $\text{Si}_2\text{NH}$  langsamer sein, da dieses N aufgrund des induktiven Effekts von H im Vergleich zu Me und der höheren Beweglichkeit seiner Umgebung ein symmetrisches Quadrupol-Feld hatte.

## IR -S p e k t r o s k o p i e

Durch die im Vergleich zu **3** erhöhte Viskosität, war es schwierig eine für die IR-Spektroskopie ideale Schichtdicke zu erhalten. Die besten Resultate wurden mit ZnSe-Fenstern erzielt, die unter ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  stark absorbieren. Bei größeren Substanzmengen waren einige Absorptionsbanden abgeschnitten, mit geringeren Substanzmengen waren die Rotationsbanden von  $\text{H}_2\text{O}$  stark sichtbar (Abb. 3.6.2.4). Diese Rotationsbanden wären

durch Messen im Vakuum vermeidbar. Aufgrund des Siedepunkts und der Aggressivität (Bindung Si-Cl) der Verbindung waren diese Messungen jedoch zu riskant.

Im Gegensatz zum IR-Spektrum von **3** war nur noch eine Streckschwingung  $\nu(\text{NH})$  zu beobachten. Während die tms-Gruppen in HMDS und **3** nur die symmetrische und asymmetrische Schwingungsbande  $\nu(\text{CH})$  zeigten, konnten in **4a** durch die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe zusätzliche Absorptionsbanden in diesem Bereich beobachtet werden. Weitere getroffene Zuordnungen sind Tab. 3.6.2.1 zu finden.

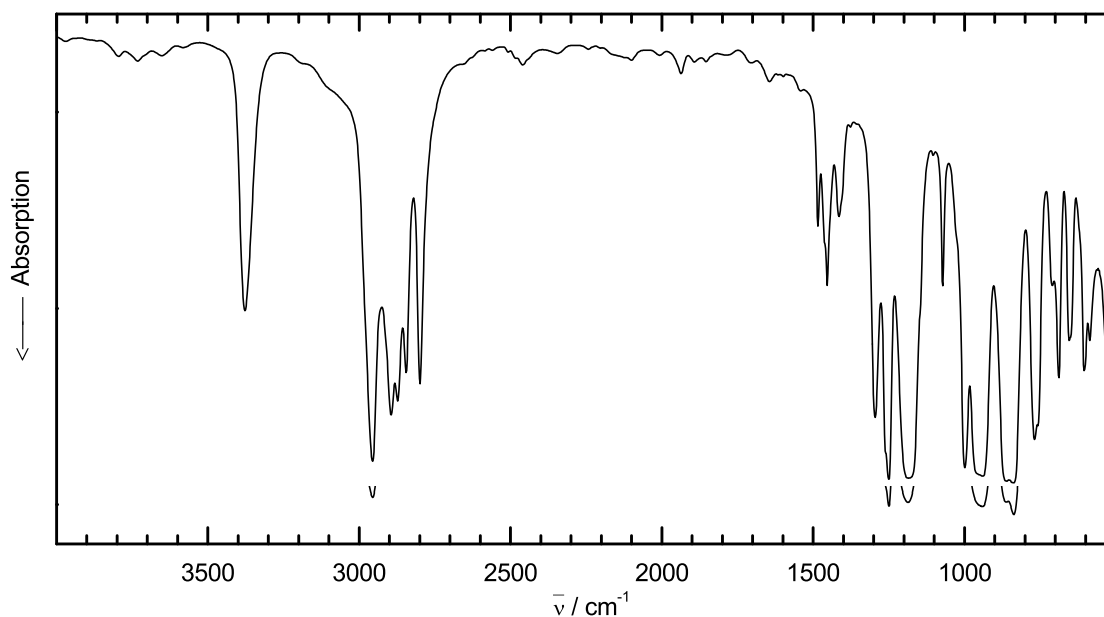


Abb. 3.6.2.4. IR-Spektrum von **4a** aufgenommen mit ZnSe-Fenstern. Die schwachen Absorptionsbanden um  $3700\text{ cm}^{-1}$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  waren auf Reste der Rotationsbanden von  $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen. Die stärksten Banden waren bereits abgeschnitten, weshalb im unteren Bereich der entsprechende Ausschnitt einer weiteren Messung mit weniger Substanz eingeblendet wurde.

Tabelle 3.6.2.1. Wellenzahlen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und rel. Intensitäten der Schwingungen von **4a**. Die Zuordnung erfolgte der Verbindung **3** entsprechend (Kap. 3.3).

Zuordnung	IR	Zuordnung	IR
$\nu(\text{NH})$	3378, 58	$\delta(\text{NH})$	1186, 100
$\nu(\text{CH}_3)$	2956, 91	$\nu(\text{NC})$	1071, 54
$\nu(\text{CH}_3)$	2894, 80	$\nu(\text{SiN}) + \delta$	999, 92
$\nu(\text{CH}_3)$	2873, 77	$\nu(\text{SiN}) + \delta$	940, 99
$\nu(\text{CH}_3)$	2845, 72	$\delta$	865, 97
$\nu(\text{CH}_3)$	2799, 74	$\delta$	838, 100
$\delta(\text{CH}_3)$	1484, 40	$\delta(\text{NH}, \text{CH}_3)$	768, 86
$\delta(\text{CH}_3)$	1453, 52	$\delta$	688, 73
$\delta(\text{CH}_3)$	1415, 38	$\nu(\text{SiC}) + \delta(\text{CH}_3)$	654, 64
$\delta(\text{CH}_3)$	1295, 82	$\nu(\text{SiC}) + \delta(\text{SiN})$	604, 71
$\delta(\text{CH}_3)$	1250, 95	$\nu(\text{SiCl}) + \delta$	586, 65

## Massenspektrometrie

Im Massenspektrum ( $EI^+$ ) von **4a** war das erwartete, von einem Cl dominierte Isotopenmuster für  $M^+$  bei  $m/z = 283$  u/e zu beobachten (Tabelle 3.6.2.2). Das Fragment  $M^+ - 15$  u/e mit etwa der gleichen Häufigkeit und die durch Alkylsilan-Abspaltung entstandenen Fragmente mit  $m/z = 225$  u/e bzw.  $223$  u/e zeigten ebenfalls das charakteristische Muster für ein Cl-Atom. Die Fragmente bei  $m/z = 73$  u/e bzw.  $44$  u/e bewiesen die tms- bzw.  $Me_2N$ -Gruppe in der Verbindung **4a**.

Tabelle 3.6.2.2. Wichtige beobachtete Fragment-Ionen und ihre mögliche Bildung.

m/z / (u/e)	rel. Intensität / %	Fragment aus m/z / (u/e) durch Eliminierung von		
283	49	$C_8H_{26}ClN_3Si_3^+ = M^+$		
268	55	$C_7H_{23}ClN_3Si_3^+$	283 – 15	- $\cdot CH_3$
239	10	$C_6H_{20}ClN_2Si_3^+$	283 – 44	- $C_2H_6N$
225	87*	$C_6H_{20}ClN_3Si_2^+$	283 – 58	- $C_2H_6Si$
223	92	$C_6H_{18}ClN_3Si_2^+$	283 – 60	- $C_2H_8Si$
189	18	$C_6H_{19}N_3Si_2^+$	225 – 36	- HCl
131	41	$C_4H_{13}N_3Si^+$	189 – 58	- $C_2H_6Si$
93	43	$C_2H_6ClSi^+$	283 – 190	- $C_6H_{20}N_3Si_2$
73	100	$C_3H_9Si^+$	283 – 210	- $C_5H_{17}ClN_3Si_2$
44	25	$C_2H_6N^+$	283 – 239	- $C_6H_{20}ClN_2Si_3$

\* unter Berücksichtigung des  $^{37}Cl$ -Anteils von  $C_5H_{15}ClN_3Si_2^+$  ca. 60 %.

### 3.6.3 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiethylaminosilan

Aufgrund der bereits erwähnten Nachteile der Amid-Route erfolgte die Synthese von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiethylaminosilan (**4b**) direkt aus **3** und  $Et_2NH$ . Dabei zeigte sich, daß die Reaktion mit und ohne Lösungsmittel durchgeführt werden konnte. Die Reaktion lief bereits bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages vollständig ab, konnte jedoch durch Arbeiten unter Rückfluß auf 2 h Reaktionszeit verkürzt werden. Bei der Destillation ( $87^\circ C$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$  Pa) wurde  $Et_2NH_2Cl$  verschleppt, nach dessen Kristallisation innerhalb einiger Stunden wurde die viskose Flüssigkeit **4b** nach Bedarf aus dem Destillatkolben entnommen. Durch Arbeiten bei niedrigerem Druck ( $< 1^{-3}$  Pa) konnte  $Et_2NH_2Cl$  vor der eigentlichen Destillation von **4b** ( $23 - 26^\circ C$ ,  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa) absublimiert werden. Die DSC-Messungen ergaben einen Festpunkt um  $-36^\circ C$ .

Im Gegensatz zu **4a** das auch nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur an Licht

farblos war, verfärbte sich das nach der Destillation farblose **4b** bei Raumtemperatur an Licht binnen 1 – 2 Wochen über schwach gelblich nach braun-gelb. Dennoch konnte NMR-spektroskopisch keine Veränderung festgestellt werden. Eine bei -33 °C gelagerte Probe zeigte nach Monaten nur eine schwach gelbliche Färbung.

## NMR-spektroskopische Identifizierung

In den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren (direkte Anregung) von **4b** waren analog zu **4a** zwei verschiedene Si-Umgebungen zu beobachten, wobei die Signale tieffrequenz verschoben waren. So zeigte das Signal der tms-Gruppe in **4b** eine Verschiebung von  $\delta(\text{N}\underline{\text{Si}}\text{Me}_3) = 2.9 \text{ ppm}$  und das des zentralen Si-Atoms von  $\delta(\text{N}_3\underline{\text{Si}}\text{Cl}) = -35.2 \text{ ppm}$  (Abb. 3.6.3.1). Die Signale zeigten ein Intensitätsverhältnis von ca. 2 : 1. Die Resonanzlinie der tms-Gruppe (1.7 Hz) war dabei deutlich schmaler, als die des von Quadrupolkernen umgebenen Si-Atoms (7.3 Hz). Im Gegensatz zu **4a** kann in **4b** nur die tms-Gruppe mit der INEPTRD-Pulsfolge zuverlässig beobachtet werden.

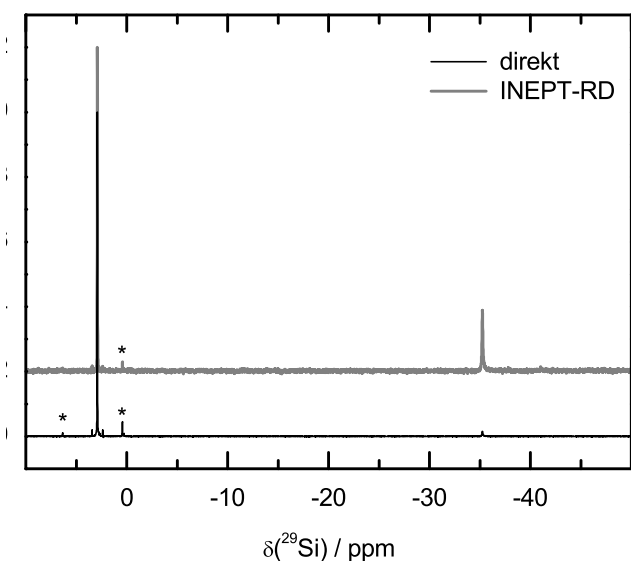


Abb. 3.6.3.1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren aufgenommen mit unterschiedlicher Anregung von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiethylaminosilan (**4b**). Mittels direkter Anregung können beide Si-Umgebungen beobachtet werden:

$\delta(\text{N}\underline{\text{Si}}\text{Me}_3) = 2.9 \text{ ppm}$  (FWHM = 1.7 Hz),  
 $\delta(\text{N}_3\underline{\text{Si}}\text{Cl}) = -35.2 \text{ ppm}$  (FWHM = 7.3 Hz).  
 Neben minimalen Verunreinigungen (\*) sind die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten ( $^1J(\text{SiC}) = 57 \text{ Hz}$ ) der tms-Gruppe erkennbar.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4b** waren die Et-Gruppen aufgrund ihres Kopplungsmusters mit einem Quartett bei  $\delta(\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3) = 2.96 \text{ ppm}$  und Tripletts bei  $\delta(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3) = 1.03 \text{ ppm}$  gut identifizierbar (Abb. 3.6.3.2). Die Verschiebung der tms-Gruppe war in **4b** mit  $\delta(^1\text{H}) = 0.14 \text{ ppm}$  gegenüber **4a** praktisch unverändert, wogegen die NH-Protonen zu etwas höherer Frequenz nach  $\delta(^1\text{H}) = 0.70 \text{ ppm}$  verschoben waren. Für die tms-Gruppen wurden die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten mit  $^2J = 7.0 \text{ Hz}$  und die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten mit  $^1J = 118.2 \text{ Hz}$  gefunden. Die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der  $\text{CH}_2$ -Gruppe wurden mit  $^1J = 133.6 \text{ Hz}$ , die der  $\text{CH}_3$ -Gruppe mit  $^1J = 125.2 \text{ Hz}$  beobachtet. Die Intensitätsverhältnisse der  $^1\text{H}$ -Signale entsprachen mit 17 : 2 : 6 : 4 gut der Erwartung (18 : 2 : 6 : 4).



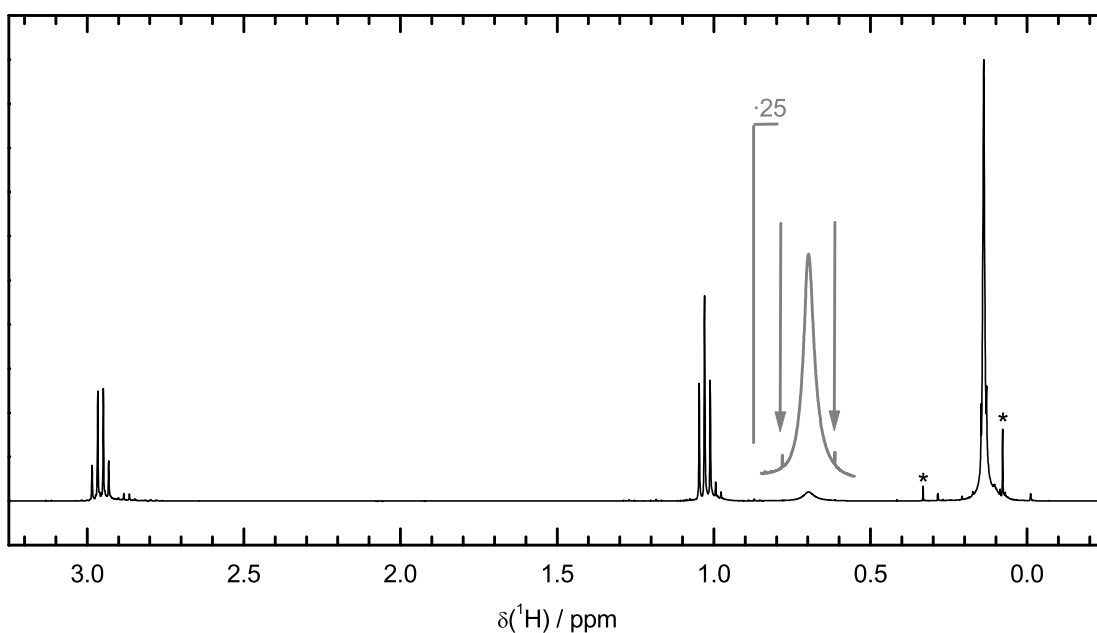


Abb. 3.6.3.2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4b** in  $\text{CDCl}_3$ . In der Vergrößerung ist das Signal der NH-Gruppe zu sehen, die Pfeile zeigen auf die  $^{15}\text{N}$ -Satelliten ( $^1J(\text{NH}) = 67.0 \text{ Hz}$ ). Verunreinigungen sind mit \* gekennzeichnet.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurden drei Signale ( $\delta(^{13}\text{C}) = 38.20 \text{ ppm}$ ,  $13.93$  bzw.  $0.98 \text{ ppm}$ ) mit einem Intensitätsverhältnis von  $4 : 4 : 8$  beobachtet. Das Signal  $\delta = 0.98 \text{ ppm}$  der tms-Gruppe zeigte  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten mit  $^1J(\text{SiC}) = 59.2 \text{ Hz}$ . Die anderen Verschiebungen entsprachen der Erwartung für an N gebundene Et-Gruppen und waren gegenüber Diethylamin ( $\delta(\text{NCH}_2) = 44.5 \text{ ppm}$ ,  $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 15.7 \text{ ppm}$ ) zu tieferer Frequenz verschoben [116].

Eine Simulation des  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrums war mit einer Pseudo-Voigt-Funktion zeigte die Asymmetrie der Resonanzlinie (Abb. 3.6.3.3). Allerdings war die Anpassung einer zweiten Funktion nicht reproduzierbar möglich, so daß darauf verzichtet wurde. Dennoch ließ sich um  $365 \text{ ppm}$  eine weitere, breitere Resonanzlinie erahnen. Der Vergleich von **4b** mit **4a** bestätigte die Zuordnung des Signals  $\delta(^{14}\text{N}) = -340 \text{ ppm}$  zur Trimethylsilylamino-Gruppe. Die etwas größere Halbwertsbreite in **4b** war aufgrund der höheren Molmasse und der damit verbundenen geringeren Beweglichkeit zu erwarten. Das in **4a** noch gut beobachtbare Signal bei  $\delta(^{14}\text{N}) = -363 \text{ ppm}$ , das der Dimethylamino-Gruppe zugeordnet wurde, war durch den Wechsel zur Diethylamino-Gruppe kaum noch sichtbar. Dies sprach für eine weitere Verbreiterung die aufgrund der verringerten Beweglichkeit der Amino-Gruppe in **4b** und der damit verbundenen rascheren Relaxation des Quadropolkerns zu erwarten war.

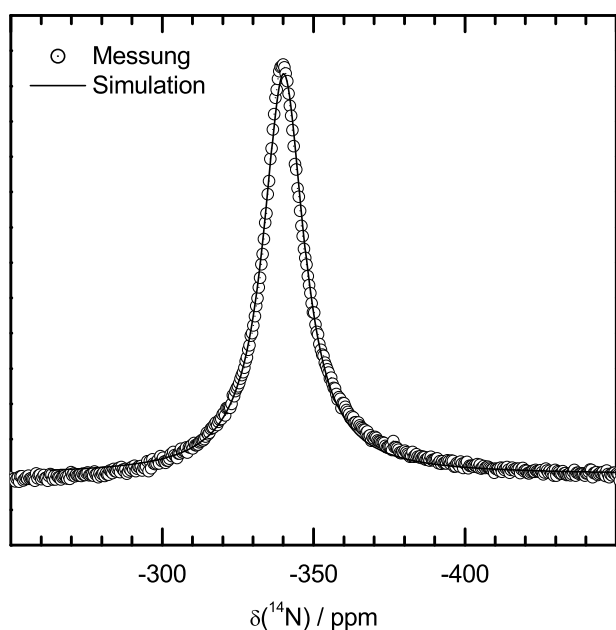


Abb. 3.6.3.3.  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von **4b**. Die Simulation wurde mit einer PseudoVoigt-Funktion durchgeführt. Neben der angepassten Verschiebung von  $\delta(^{14}\text{N}) = -340$  ppm und FWHM = 370 Hz ließ eine weitere um 365 ppm mit größerer Halbwertsbreite erahnen.

## IR -Spektroskopie

Wie bereits bei **4a** wurde bei **4b** mit ZnSe-Fenstern gemessen und es traten Schwierigkeiten auf eine für die IR-Spektroskopie günstige Schichtdicke zu erhalten (Abb. 3.6.3.4). Eine Auflistung der beobachteten Absorptionen und der getroffenen Zuordnung ist in Tabelle 3.6.3.1 zu finden. In den IR-Spektren von **4a** und **4b** waren nur wenige Unterschiede zu erkennen. Am auffälligsten waren zusätzliche Absorptionen im Bereich der Deformationsschwingungen C-H ( $1377$  bzw.  $1344\text{ cm}^{-1}$ ) und Valenzschwingungen C-C ( $1102\text{ cm}^{-1}$ ).

Tabelle 3.6.3.1. Wellenzahlen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und rel. Intensitäten der Schwingungen von **4b**. Die Zuordnung erfolgte soweit möglich analog zu **4a** und entsprechend zur Verbindung **3** (Kap. 3.3).

Zuordnung	IR	Zuordnung	IR
$\nu(\text{NH})$	3382, 36	$\nu(\text{CC})$	1102, 28
$\nu(\text{CH}_3)$	2962, 89	$\nu(\text{NC})$	1073, 28
$\nu(\text{CH}_3)$	2897, 50	$\nu(\text{NC})$	1160, 38
$\nu(\text{CH}_3)$	2869, 54	$\nu(\text{SiN}) + \delta$	1033, 79
$\delta(\text{CH}_3)$	1465, 28	$\nu(\text{SiN}) + \delta$	943, 98
$\delta(\text{CH}_3)$	1450, 27	$\delta$	865, 97
$\delta(\text{CH}_3)$	1415, 23	$\delta$	839, 100
$\delta(\text{CH})$	1377, 59	$\delta(\text{NH}, \text{CH}_3)$	768, 71
$\delta(\text{CH})$	1344, 30	$\delta$	688, 55
$\delta(\text{CH}_3)$	1292, 32	$\nu(\text{SiC}) + \delta(\text{CH}_3)$	652, 50
$\delta(\text{CH}_3)$	1250, 97	$\nu(\text{SiC}) + \delta(\text{SiN})$	601, 57
$\delta(\text{NH})$	1208, 90	$\nu(\text{SiCl}) + \delta$	584, 54
$\delta(\text{NH})$	1186, 100		

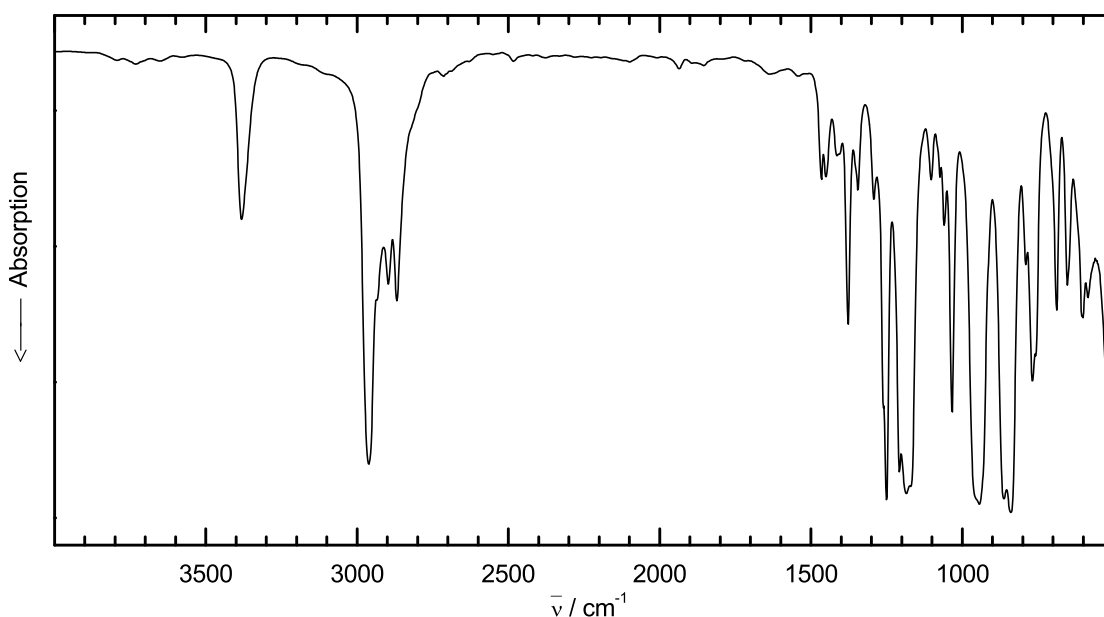


Abb. 3.6.3.4. IR-Spektrum von **4b** aufgenommen mit ZnSe-Fenstern. Die stärksten Banden waren gerade noch nicht abgeschnitten, dennoch sind schwachen Rotationsbanden von  $\text{H}_2\text{O}$  um  $3700 \text{ cm}^{-1}$  und  $2000 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten da nicht im Vakuum gemessen werden konnte.

### **DSC -Untersuchungen an N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chloräthylaminosilan**

Wie **3** erwies sich auch **4b** als Glasbildner. In einem Experiment wurde die Probe auf  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeschreckt und mit  $0.5 \text{ K/min}$  auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, auf  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und wieder auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt (Abb. 3.6.3.5). In diesem Experiment mit  $0.5 \text{ K/min}$  Heiz- bzw. Kühlrate wurde der Schmelzpunkt bei  $-21.9 \text{ }^\circ\text{C}$  und der Festpunkt bei  $-50.4 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Nur bei der abgeschreckten Probe kann der Glasübergang bei  $-112 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Rekristallisation bei  $-83.5 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Versuche mit höherer Heizrate lassen den Glaspunkt besser erkennen, führen jedoch zu einer deutlichen Verschleppung der Umwandlungstemperaturen. So schmilzt die Probe bei einer Heizrate von  $2 \text{ K/min}$  bei  $-19.2 \text{ }^\circ\text{C}$  und erstarrt bei einer Kühlrate von  $2 \text{ K/min}$  bei  $-55.1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Mittel zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt betragen  $-36.2 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0.5 \text{ K/min}$ ) bzw.  $-37.2 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $2 \text{ K/min}$ ). Eine absolute Bestimmung der Enthalpien (Rekristallisation, Schmelzen) war nicht möglich, da für den benötigten Temperaturbereich nicht genügend Kalibrierungs-Substanzen gefunden werden konnten. Aus der Mittelung über fünf Messungen ergab sich für den Betrag der Rekristallisationsenthalpie etwa die Hälfte des Betrags der Schmelzenthalpie.

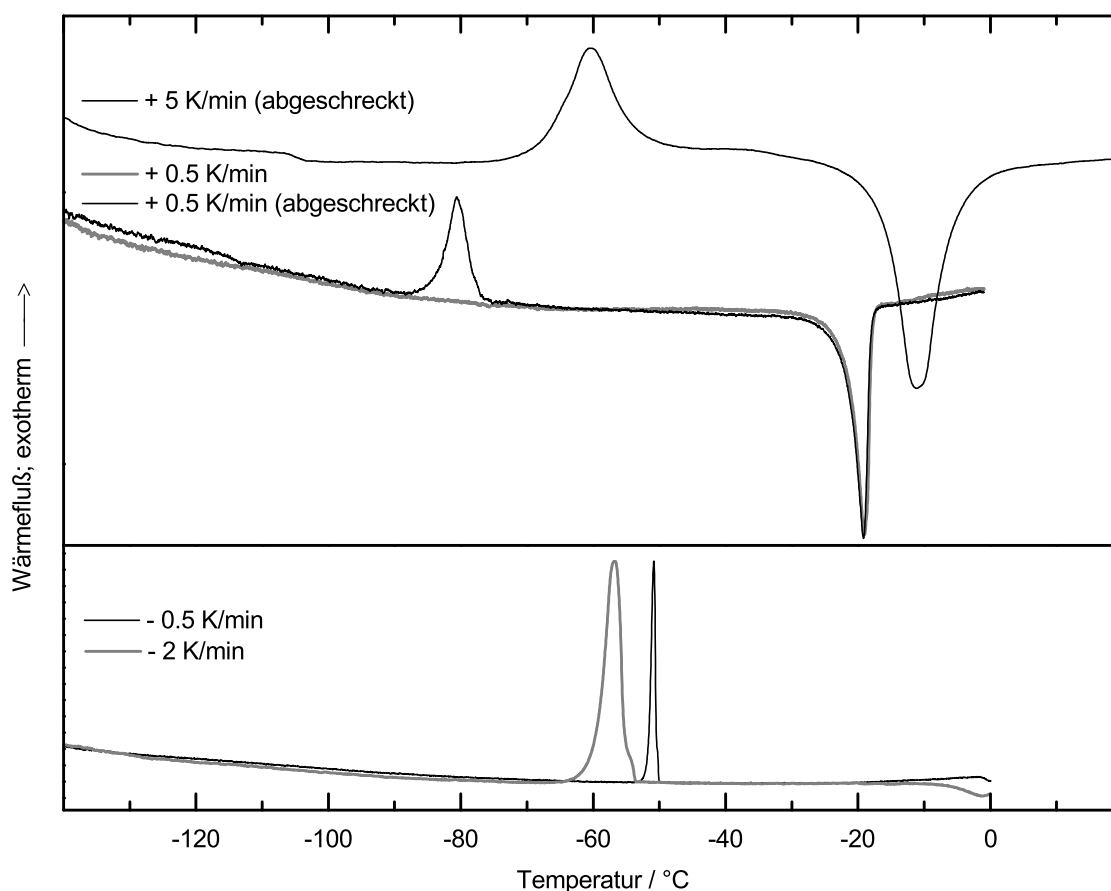


Abb. 3.6.3.5. Wärmefluß von **4b** beim Aufheizen (oben) bzw. Abkühlen (unten) mit verschiedenen Heiz- bzw. Kühlraten ohne Korrektur. Der Glaspunkt ist nur bei der abgeschreckten Substanz und der höheren Heizrate um  $-105\text{ °C}$  gut erkennbar.

## Massenspektrometrie

Im Massenspektrum ( $\text{EI}^+$ ) von **4b** war das von einem Cl dominierte Isotopenmuster für  $\text{M}^+$  bei  $m/z = 311$  u/e zu beobachten (Tabelle 3.6.3.2).

Tabelle 3.6.3.2. Wichtige beobachtete Fragment-Ionen und ihre mögliche Bildung.

$m/z$ / (u/e)	rel. Intensität / %	Fragment aus $m/z$ / (u/e) durch Eliminierung von		
311	14	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{Si}_3^+ = \text{M}^+$		
296	37	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{ClN}_3\text{Si}_3^+$	$311 - 15$	$-\cdot\text{CH}_3$
295	100	$\text{C}_9\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{Si}_3^+$	$311 - 16$	$-\text{CH}_4$
239	95	$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{Si}_3^+$	$311 - 72$	$-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$
203	23	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Si}_2^+$	$311 - 108$	$-\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$
		$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Si}_3^+$	$239 - 36$	$-\text{HCl}$
131	69	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Si}_2^+$	$311 - 108 - 72$	$-\text{C}_7\text{H}_{19}\text{ClNSi}$
73	100	$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$	$311 - 238$	$-\text{C}_7\text{H}_{21}\text{Cl}_1\text{N}_3\text{Si}_2$

Hauptfragment war das durch Methan-Abspaltung (Et-Gruppe) entstandene  $M^+ - 16$  u/e. Das charakteristische Muster für ein Cl-Atom war daneben bei den Fragmenten  $m/z = 296$  und  $239$  u/e deutlich erkennbar. Das Fragment  $m/z = 239$  u/e wies außerdem auf die  $Et_2N$ -Gruppe hin. Das Fragment  $m/z = 73$  u/e bewies die tms-Gruppe in der Verbindung **4b**.

### Diffraktometrische Experimente

Es wurde nach Kenntnis des thermische Verhaltens versucht, **4b** auch diffraktometrisch zu charakterisieren. Dazu wurde eine Probe in einem Markröhrchen eingeschmolzen und diese Probe auf einem Pulver-Diffraktometer langsam unter den Festpunkt abgekühlt bzw. abgeschreckt und anschließend auf Temperaturen zwischen dem Rekristallisations- und Schmelzpunkt erwärmt. Bei mehreren Versuchen waren selbst nach einigen Stunden keine Bragg-Reflexe zu beobachten, so daß davon ausgegangen werden muß, das bestenfalls nur nanokristalline Domänen gebildet wurden. Bei ca.  $-33$  °C konnten im Verlauf von mehreren Monaten in Substanz Kristalle gezogen werden. Diese bis zu 10 mm langen, sechseckigen Stäbchen mit bis zu 1 mm Durchmesser löschten im polarisierten Licht aus. Es gelang in mehreren Versuchen geeignet Kristalle unter einem kalten Stickstoffstrom auszuwählen und auf ein Tieftemperatur-Einkristall-Diffraktometer zu transferieren. Allerdings gelang es in keinem Fall die beobachteten Bragg-Reflexe sinnvoll zu indizieren. Da selbst größere Kristalle sehr rasch ( $< 1$  s) schmolzen, liegt die Vermutung nahe, daß die Kristalle partiell schmolzen und auf dem Diffraktometer unter Bildung neuer Domänen oder Phasen rekristallisierten.

#### 3.6.4 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiisopropylaminosilan

Während **3** rasch mit  $Et_2NH$  zu N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiethylaminosilan (**4b**) abreagierte, wurde bei der Umsetzung von **3** auch mit einem Überschuß von  $iPr_2NH$  nach 1 – 3 h unter Rückfluß in Toluol neben **3** nur wenig N,N'-Bis(trimethylsilylamino)chlordiisopropylaminosilan (**4c**) beobachtet. Die Ausbeute betrug nach 2 h unter Rückfluß und weiteren 16 h bei Raumtemperatur lediglich 20 %. Die Reaktion in  $CH_2Cl_2$  oder *n*-Pentan führte bei analogen Reaktionsbedingungen zu mehr Verunreinigungen und schlechteren Ausbeuten. Aufgrund der geringen Ausbeute wurde auf eine Isolierung verzichtet und die Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch.

Durch Umsetzung von **3** mit  $iPr_2NH$  in Toluol und nach Abdampfen von  $iPr_2NH$  und

Abtrennung von  ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  konnte **4c** neben **3** erhalten werden. In den  ${}^{13}\text{C}$ -NMR- und  ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren sind kaum Verunreinigungen erkennbar (Abb. 3.6.4.1 und Abb. 3.6.4.2).

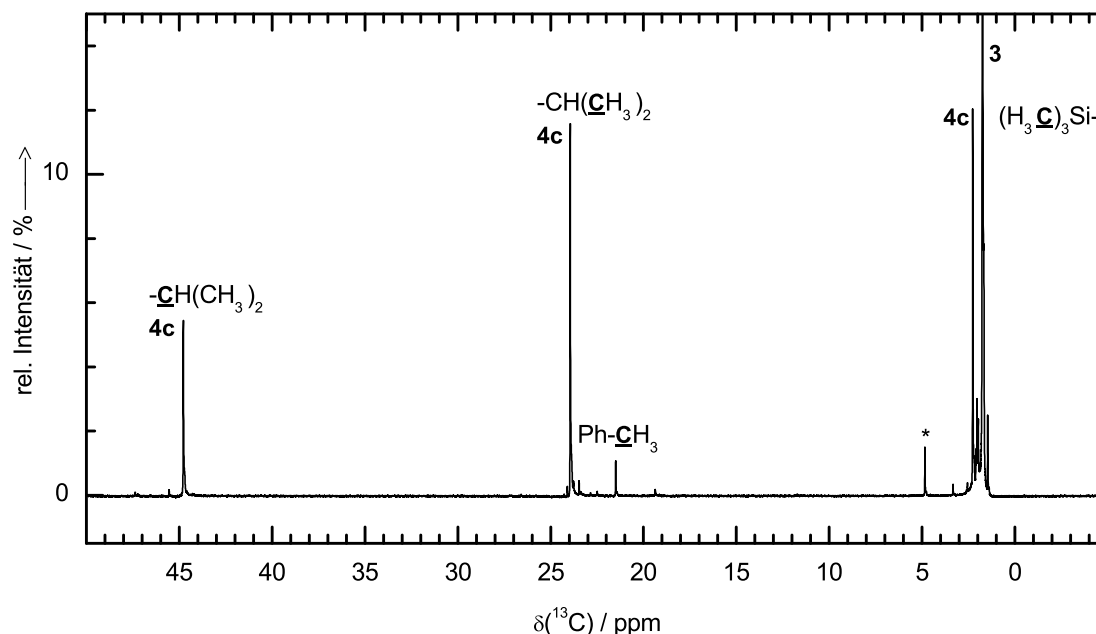


Abb. 3.6.4.1. Ausschnitt aus dem  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit allen Signalen von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)chlordiisopropylaminosilan (**4c**) und dem abgeschnittenen Signal des Edukts **3**. Die mit \* markierte Verunreinigung hatte eine Intensität von ca. 1 % verglichen mit der Intensität der tms-Gruppen. Bei 21.5 ppm ist das Signal der Me-Gruppe des verwendeten Lösungsmittels Toluol zu sehen.

Die drei Resonanzen von **4c** bei  $\delta({}^{13}\text{C}) = 2.28 \text{ ppm}$ ,  $23.95 \text{ ppm}$ ,  $44.79 \text{ ppm}$  konnten der tms-Gruppe bzw. den beiden unterschiedlichen C-Umgebungen der  ${}^i\text{Pr}$ -Gruppe zugeordnet werden und wiesen ein Intensitätsverhältnis von 6 : 4 : 2 auf. Die  ${}^1\text{J}$ -Kopplung zu  ${}^{29}\text{Si}$  wurde mit 58.4 Hz (**3**: 57.2 Hz) beobachtet. Aus den Intensitätsverhältnissen der tms-Gruppen (**3**:  $\delta({}^{13}\text{C}) = 1.76 \text{ ppm}$ ; **4c**:  $\delta({}^{13}\text{C}) = 2.28 \text{ ppm}$ ) ergab sich eine Ausbeute von ca. 20 %, die in guter Übereinstimmung mit der aus den  ${}^{29}\text{Si}$ -Signalen (**3**:  $\delta = 6.2 \text{ ppm}$  bzw.  $-30.2 \text{ ppm}$ ; **4c**:  $\delta = 3.3 \text{ ppm}$  bzw.  $-36.2 \text{ ppm}$ ) berechneten Ausbeute von 19 % – 22 % war.

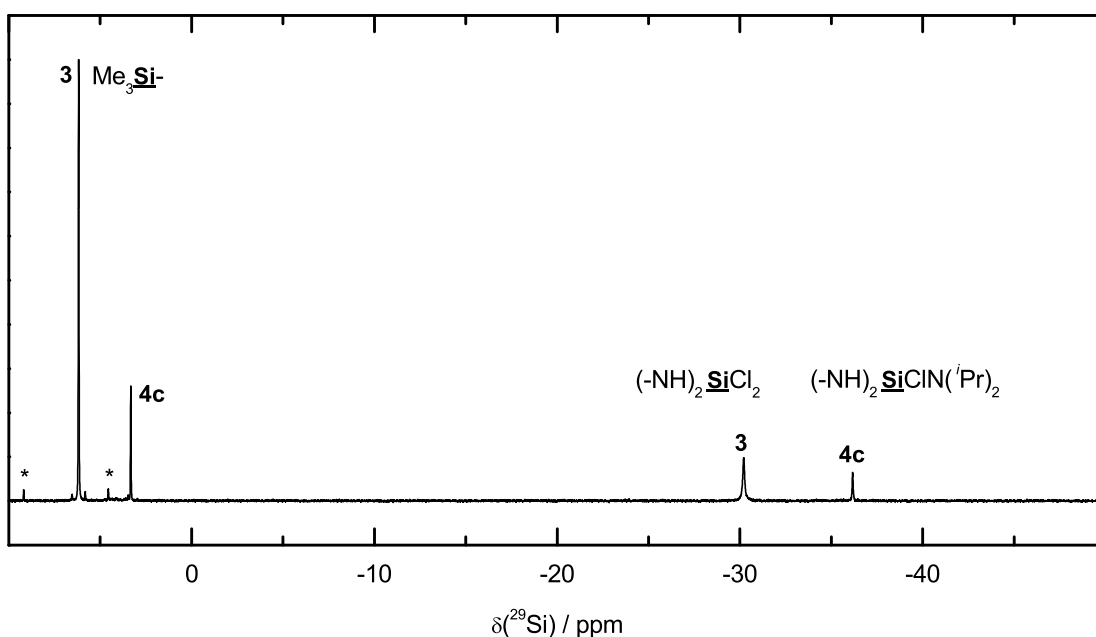
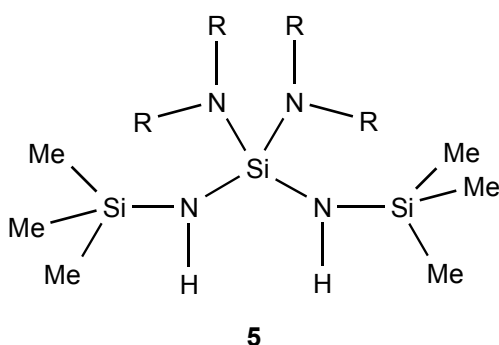


Abb. 3.6.4.2.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiisopropylaminosilan (**4c**) und dem Edukt N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-dichlorsilan (**3**). Verunreinigungen wurden mit \* markiert und summierten sich auf weniger als 3 % der Intensität von **3** und **4c**.

### 3.6.5 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(dialkylamino)silane

Die Darstellung der N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(dialkylamino)silane (**5**) gelang mit Alkyl = Me (**5a**) und Et (**5b**) (Schema 3.6.5.1).



R	Me	Et	<i>i</i> Pr
	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>

Schema 3.6.5.1

Für die Darstellung der N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(dialkylamino)silane (**5**) gelten prinzipiell die gleichen Überlegungen wie zu den N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-dialkylaminochlorsilanen (**4**). Die Darstellung sollte analog zu **4** jedoch mit einem Überschuß des Amins bzw. der stöchiometrischen Menge des Amids erfolgen. Während **5a** in hoher Ausbeute über die Amid-Route dargestellt werden konnte [114], war auch bei

einer Verwendung von  $\text{Me}_2\text{NH}$  im Überschuß NMR-spektroskopisch nur sehr wenig **5a** neben **4a** und wenig **3** zu beobachten. Dagegen gelang es **5b** nicht nur über die Amid-Route sondern auch direkt mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  darzustellen. Die Darstellung von **5c**, die nur über die Amin-Route versucht wurde, gelang nicht. Hier entstand auch bei einem Überschuß des Amins nur **4c**. Die Betrachtung der Siedepunkte der getesteten sekundären Amine und deren sterischer Anspruch legte folgende Schlüsse nahe. Für die Bildung von **5** aus den Aminen war eine erhöhte Temperatur nötig und führte im Falle des  $\text{Et}_2\text{NH}$  zur Bildung von **5b**. Eine Umsetzung unter Rückfluß mit  $\text{Me}_2\text{NH}$  war nicht sinnvoll, da der Siedepunkt dieses Amins unter Raumtemperatur liegt und das Amin unter solchen Bedingungen ausgetrieben würde. Trotz des im Vergleich höchsten Siedepunktes von  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  gelang die Darstellung von **5c** nicht. Da die Basizitäten der sek. Amine ähnlich sind, sollte die Ursache im hohen sterischen Anspruch der  $i\text{Pr}$ -Gruppe liegen.

### 3.6.6 N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(diethylamino)silan

Auch hier stand die direkte Synthese im Vordergrund. Dabei zeigte sich, daß N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(diethylamino)silan (**5b**) zwar gebildet wurde, die Ausbeute jedoch nur gering war. Auch durch Zusatz einer weiteren „Hilfsbase“ wie Pyridin konnte die Ausbeute nicht erhöht werden. Ein weiteres Problem bei der Charakterisierung war, daß **5b** nicht rein sondern nur mit im Gemisch mit **4b** isoliert werden konnte. Dabei hatte das 1 : 1 Gemisch von **4b** und **5b** einen Siedebereich von 29 – 33 °C bei ca.  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa.

#### N M R - s p e k t r o s k o p i s c h e I d e n t i f i z i e r u n g

In den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren (direkte Anregung) waren neben den Signalen von **4b** die zwei weiteren Si-Umgebungen von **5b** zu beobachten, wobei die Signale deutlich tieffrequenzverschoben waren (Abb. 3.6.6.1). Das Signal der tms-Gruppe hatte in **4b** eine Verschiebung von  $\delta(\text{N}\underline{\text{Si}}\text{Me}_3) = 2.9$  ppm in **5b** dagegen von 0.4 ppm. Noch deutlicher machte sich die Verschiebung durch die zusätzliche Amino-Gruppe am zentralen Si-Atom bemerkbar. Diese änderte sich von  $\delta(\text{N}_3\underline{\text{Si}}\text{Cl}) = -35.2$  ppm in **4b** auf  $\delta(\text{N}_4\underline{\text{Si}}) = -41.0$  ppm in **5b**. Neben der Tieffrequenz-Verschiebung ist auch eine Verbreiterung der Linien um 10 - 15 % zu beobachten.



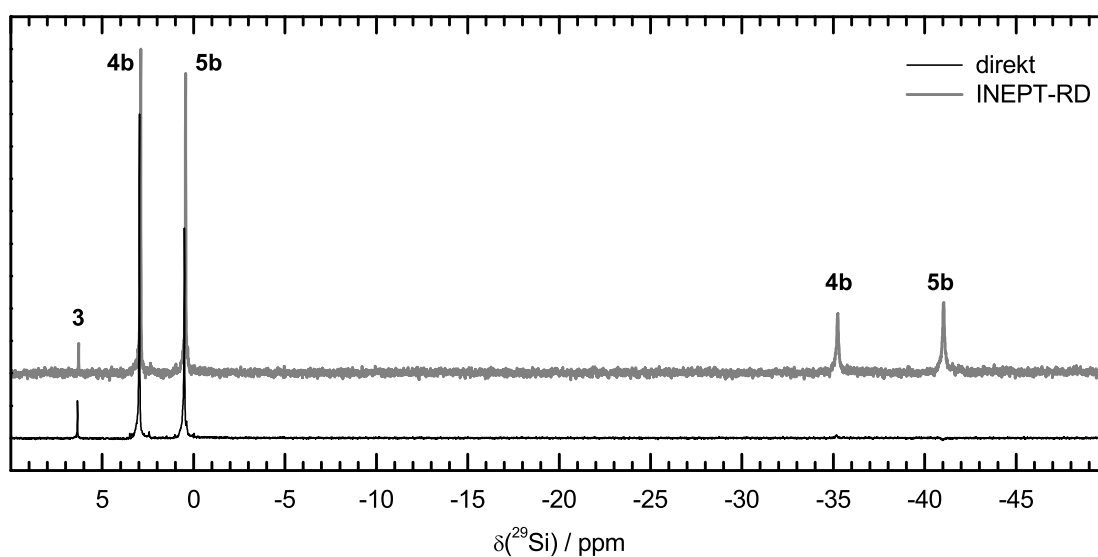


Abb. 3.6.6.1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren des Gemischs von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiethylamino-silan (**4b**) und N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(diethylamino)silan (**5b**) aufgenommen mit unterschiedlichen Pulsfolgen. Mittels direkter Anregung können alle Si-Umgebungen der zwei Verbindungen beobachtet werden. Die Intensitäten bei 2.9 ppm 0.4 ppm, -35.2 ppm und -41.0 ppm standen im Verhältnis von 2 : 2 : 1 : 1 mit Halbwertsbreiten von 1.8 Hz, 2.1 Hz, 8.5 Hz und 9.5 Hz.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurden die drei Signale von **4b** bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 38.23$  ppm, 13.93 und 0.96 ppm (Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 6) beobachtet und hochfrequenz-verschoben drei weitere Signale von **5b** bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 38.87$  ppm, 14.70 und 1.41 ppm (Intensitätsverhältnis etwa 5 : 4 : 6, erwartet 4 : 4 : 6; Abb. 3.6.6.2).

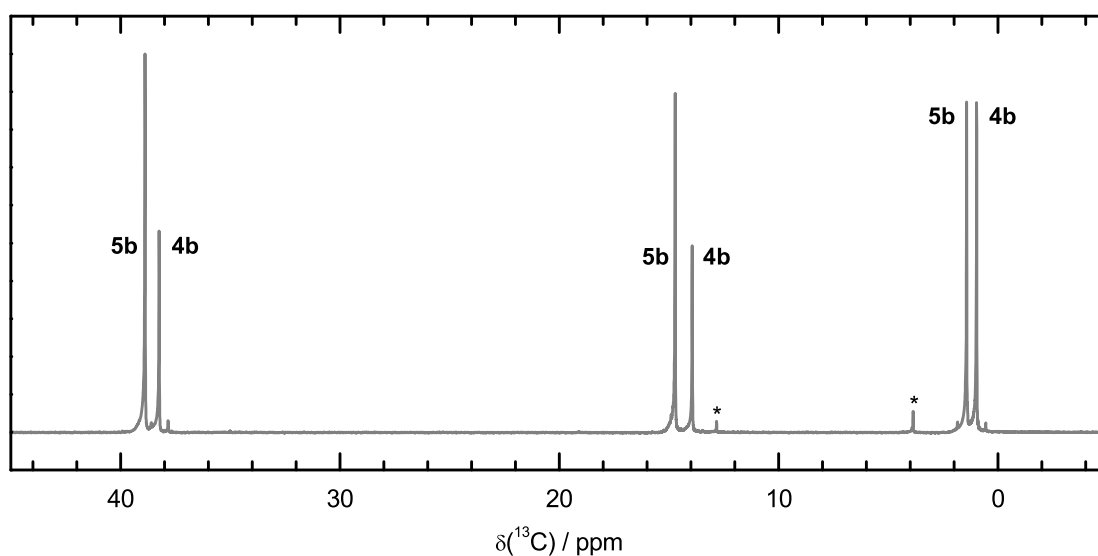


Abb. 3.6.6.2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Gemischs von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-chlordiethylamino-silan (**4b**) und N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(diethylamino)silan (**5b**). Kleinere Verunreinigungen wurden mit \* markiert.

## IR - S p e k t r o s k o p i e

Ein Vergleich der Spektren von reinem **4b** mit dem Gemisch zeigte keine Unterschiede in der Frequenz der Absorptionsbanden. Bei vielen Banden war eine etwas höhere Absorption des Gemisches im Vergleich zu reinem **4b** zu beobachten. Eine Unterscheidung beider Proben war anhand der IR-Spektren nicht möglich.

## M a s s e n s p e k t r o m e t r i e

Deutlich waren die Unterschiede im Massenspektrum zu erkennen. Obwohl eine destillative Trennung nicht gelang, war **5b** im Massenspektrum (EI<sup>+</sup>) gut erkennbar und nur zwei Signale dem Cl-haltigen **4b** zuzuordnen (296 u/e = M<sup>+</sup> - 15 u/e, 239 u/e = M<sup>+</sup> - 72 m/e). Bei m/z = 348 u/e und 333 u/e waren M<sup>+</sup> bzw. M<sup>+</sup> - 15 u/e von **5b** zu beobachten (Tabelle 3.6.6.1). Hauptfragment war C<sub>6</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>3</sub><sup>+</sup> mit m/z = 205 u/e, das mit einer der Eliminierung von Et<sub>2</sub>N<sup>+</sup> folgenden McLafferty-Umlagerung erklärbar war.

Tabelle 3.6.6.1. Wichtige beobachtete Fragment-Ionen und ihre mögliche Bildung.

m/z / (u/e)	rel. Intensität / %	Fragment aus m/z / (u/e) durch Eliminierung von			
348	35	C <sub>14</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> <sup>+</sup> = M <sup>+</sup>			
333	15	C <sub>13</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> <sup>+</sup>	348 - 15	- ·CH <sub>3</sub>	
319	13	C <sub>12</sub> H <sub>35</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> <sup>+</sup>	348 - 29	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
276	50	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> <sup>+</sup>	348 - 72	- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	
260	54	C <sub>11</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup>	348 - 88	- C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> NSi	
205	100	C <sub>6</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> <sup>+</sup>	276 - 71	- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N	
189	30	C <sub>5</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> <sup>+</sup>	205 - 16	- CH <sub>4</sub>	
131	39	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup>	205 - 74	- C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> Si	
73	100	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Si <sup>+</sup>	311 - 238	- C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>1</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	

### 3.6.7 Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Eigenschaften

Um neue Darstellungswege zu testen war es günstig, die Verbindungen **3**, **4a** – **4c**, **5a** oder **5b** (Schema 3.6.7.1) ohne Isolation NMR-spektroskopisch unterscheiden zu können. Wie die Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen in Tabelle 3.6.7.1 zeigt, war dies anhand der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren sicher möglich. Von Vorteil war hier, daß eine Zuordnung allein anhand der tms-Gruppe möglich war. Diese war mit der INEPTD-Pulsfolge in relativ geringer Konzentration oder in kurzer Zeit meßbar. Dabei war ein weiterer Vorteil die im Vergleich zum zentralen Si-Atom doppelt so große Häufigkeit. Eine

Identifizierung der Verbindungen anhand der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie war ebenfalls möglich. Aufgrund der geringen Verschiebungsunterschiede für die tms-Gruppe, mußten aber alle Verschiebungen berücksichtigt werden. Dies erschwerte eine Identifizierung in Gemischen, so daß stets auch die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten berücksichtigt wurden.

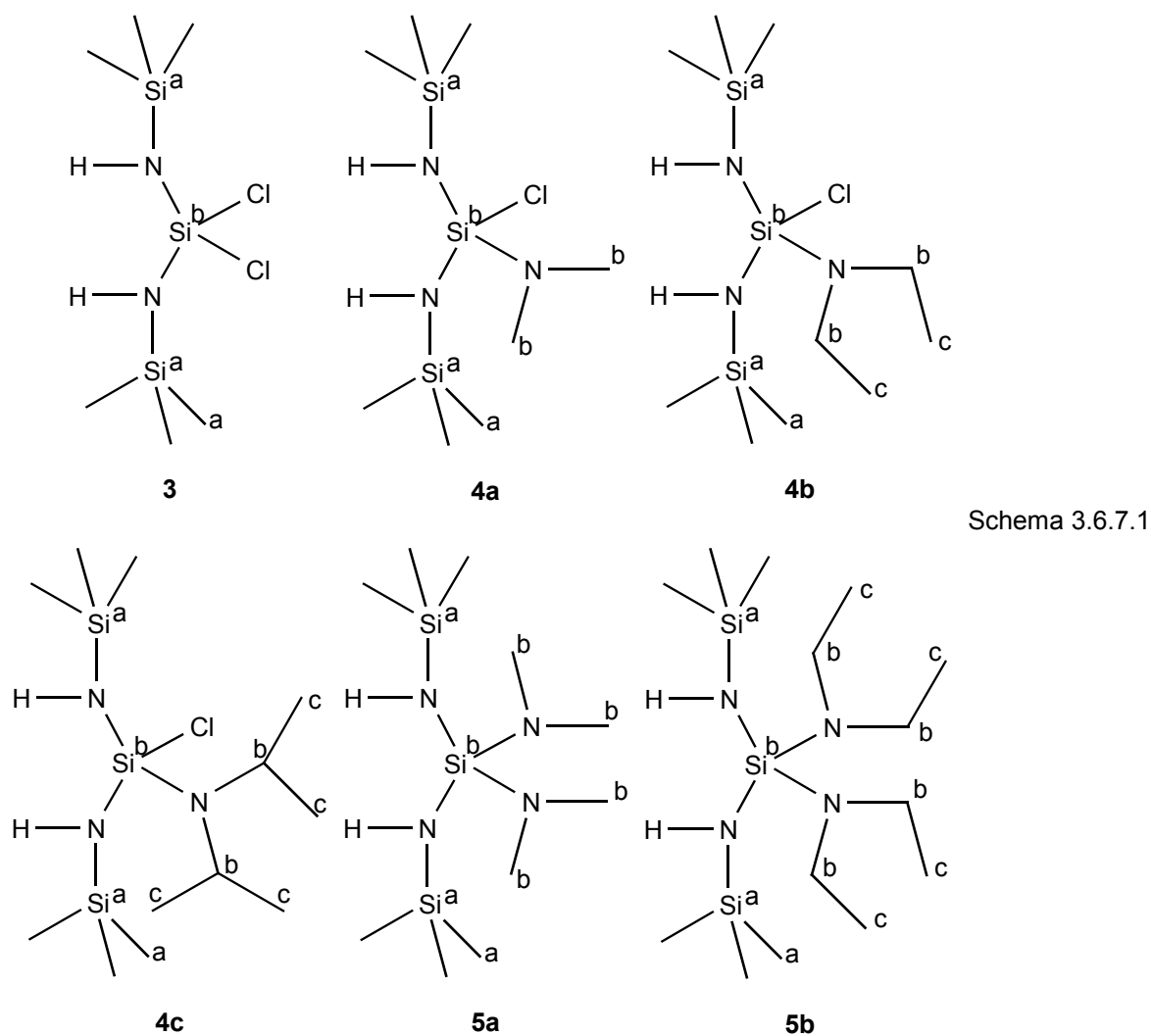


Tabelle 3.6.7.1. Zusammenfassung der  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen in ppm mit Atombezeichnungen nach Schema 3.6.7.1. Die Daten für **5b** sind der Literatur entnommen [114].

	<b>3</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>4b</b>	<b>5b</b>	<b>4c</b>
$\delta(\text{Si}^a)$	6.2	3.5	1.39	2.9	0.4	3.3
$\delta(\text{Si}^b)$	-30.2	-33.5	-38.09	-35.2	-41.0	-36.2
$\delta(\text{C}^a)$	1.76	1.34	2.43	0.98	1.41	2.28
$\delta(\text{C}^b)$	-	36.97	38.3	38.2	38.87	44.79
$\delta(\text{C}^c)$	-	-	-	13.93	14.70	23.95

### 3.6.8 Darstellung mit Hilfe der Dialkyl-trimethylsilylamine

Wie in der Einführung zu dem Kapitel 3.6 dargestellt sollten die Verbindungen **4** und **5** auch mit Hilfe der entsprechenden Dialkyl-trimethylsilylamine darstellbar sein. Um eine Aussage über die Produktverteilung in Abhängigkeit der eingesetzten Stöchiometrie zu erhalten boten sich Versuche im NMR-Röhrchen an. Dazu wurde frisch destilliertes **3** mit einer stöchiometrischen Menge des Dialkyl-trimethylsilylamins (1 : 1 bzw. 1 : 2) im Gesamtvolumen von ca. 1 ml im NMR-Röhrchen mit 0.1 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzt und nach einigen Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur gemessen. Die Identifizierung erfolgte mittels <sup>29</sup>Si-INEPTRD-Spektroskopie, die Quantifizierung der Produkte mittels der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Bei allen Reaktionen konnte die Bildung von tms-Cl beobachtet werden.

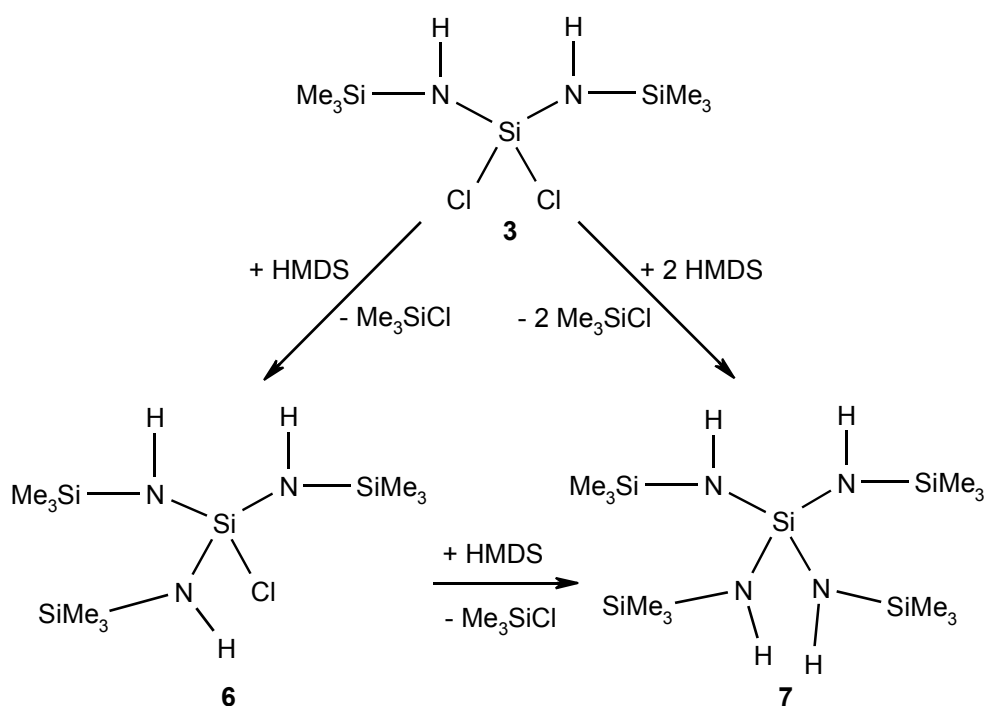
Bei der Umsetzung von **3** mit tms-NMe<sub>2</sub> war in der 1 : 1 Stöchiometrie **4a**, in der 1 : 2 Stöchiometrie **4a**, **5a** und tms-NMe<sub>2</sub> zu beobachten. Der Anteil von **5a** betrug nach ca. 16 h Reaktionszeit bereits über 10 % und nach ca. 24 h über 15 %.

Für tms-NEt<sub>2</sub> ergab sich bei einem äquimolaren Ansatz nach 16 h eine praktisch quantitative Umsetzung zu **4b**. Wird das Amin im Verhältnis 2 : 1 zu **3** gegeben war nach ca. 16 h nur **4b** entstanden und in etwa gleicher Menge waren die Signale von tms-NEt<sub>2</sub> zu beobachten. Soll die Umsetzung zu **5b** erfolgen, muß daher vermutlich bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden.

Dies zeigte, daß die Umsetzung von Bindungen Si-Cl mit Dialkyl-trimethylsilylaminen unter moderaten Bedingungen möglich ist. Die Verbindungen **4a**, **5a** und **4b**, vermutlich auch **5b** und **4c** sind so zugänglich unter Vermeidung der Nachteile, die die Reaktion mit sekundären Aminen oder der Einsatz von Metall-Dialkylamid hat.

### 3.7 Umsetzung von DCTS mit HMDS

Wie mit der Umsetzung von N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-dichlorsilan (**3**) zu den N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-dialkylaminochlorsilanen (**4**) und N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-bis(dialkylamino)silanen (**5**) gezeigt wurde, konnte auf molekularer Ebene eine 3-fache bzw. 4-fache Bindung der Si-Atome an N erzielt werden. Im Hinblick auf Folgeumsetzungen mit dem Ziel kondensierte Si-N-Feststoffe aufzubauen, erscheint eine Substitution der Cl-Atome mit Trimethylsilylamino-Gruppen interessanter als die bereits vorgestellte mit Dialkylamino-Gruppen. Diese Substitution gelang durch die Umsetzung von **3** mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)amin (HMDS). Die Reaktion läuft analog zur Darstellung von **4** bzw. **5** mit Dialkylamino-trimethylsilan ab (Schema 3.7.1).



Schema 3.7.1

Während die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit HMDS zu Trichlorsilyl-trimethylsilylamin (**1**) und mit weiterem HMDS zu **3** in 2 - 3 d bei Raumtemperatur nahezu quantitativ verlief, ging die weitere Reaktion mit HMDS zu Tris(trimethylsilylamino)chlorosilan (**6**) bzw. Tetrakis(trimethylsilylamino)silan (**7**) wesentlich langsamer voran. Nach 3 d bei Raumtemperatur waren im Ansatz von **3** mit zwei Äquivalenten HMDS nur Spuren ( $\leq 1\%$ ) von **6** zu beobachten. Eine fraktionierende Destillation nach ca.  $\frac{1}{2}$  Jahr zeigte, daß die Reaktion zu **6** und **7** bei Raumtemperatur quantitativ ablaufen kann. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf bis zu  $80\text{ }^\circ\text{C}$  konnte die Reaktionsdauer auf 4 d reduziert werden. Wie bereits bei der Darstellung von **3** (Kap. 3.3) berichtet, tritt bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur rasch Polykondensation zu Poly-

Siliciumdiimid **3-K** (Kap. 1.4) auf. Wie die Entstehung von **6** und **7** zeigte, konnte diese Kondensation durch zusätzliches HMDS gehemmt werden. Dennoch waren neben **6** und **7** weitere Verbindungen mit ähnlichen Si- und C-Umgebungen zu beobachten. Diese waren vermutlich auf Kondensationsreaktionen zurückzuführen und bilden Vorstufen des Polymeren von **3 (3-K)** bzw. eines mit weiteren tms-NH-Gruppen substituierten Polymers.

### 3.7.1 Tris(trimethylsilylamino)chlorosilan

Aufgrund der Reaktionsmöglichkeiten von **3** zu **6** bzw. **7** aber auch zu Polymeren war die Isolation von **6** schwierig. Durch Destillationen im Drehschieberpumpen-Vakuum ( $p \leq 1 \cdot 10^{-1}$  Pa) gelang es nicht, **6** vor dem Eintreten der Vorlagen Kondensation abzutrennen. Erst durch eine Druckerniedrigung (Öldiffusionspumpe) gelang eine fraktionierende Destillation. Bei einer Ölbad-Temperatur von  $60 - 120$  °C bestand die Fraktion mit einem Siedebereich um  $30 \pm 1$  °C ( $p \leq 1 \cdot 10^{-3}$  Pa) überwiegend aus **6** (Abb. 3.7.1.1, Abb. 3.7.1.2).

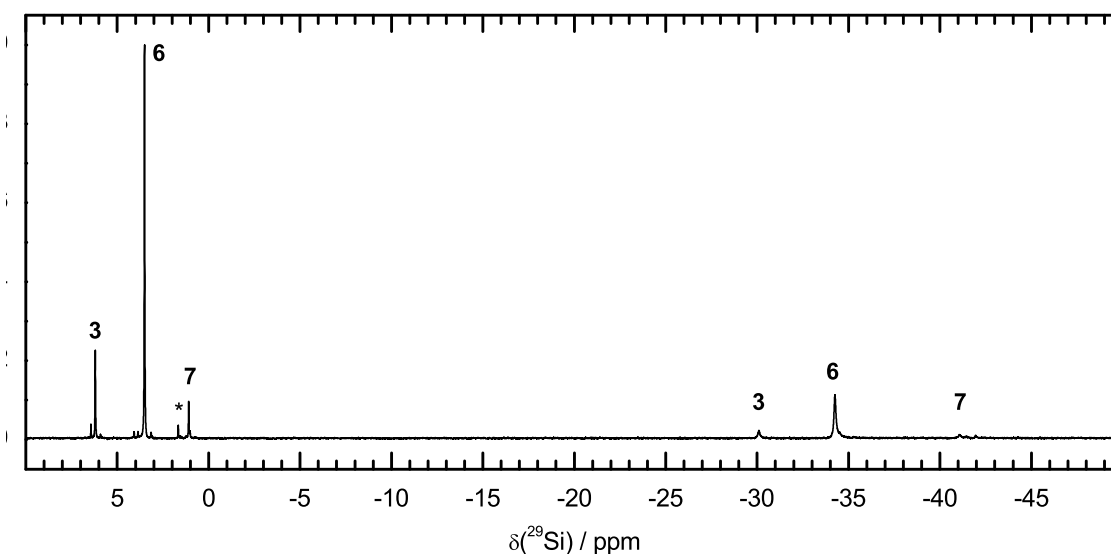


Abb. 3.7.1.1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum einer bei  $30 \pm 1$  °C ( $p \leq 1 \cdot 10^{-3}$  Pa) siedenden Fraktion. Neben dem Hauptbestandteil **6** (ca. 75 %) bei  $\delta = 3.5$  ppm und  $-34.3$  ppm sind je zwei schwächere Signale des Edukts **3** bzw. des Folgeprodukts der Umsetzung **7** zu beobachten. Eine geringfügige Verunreinigung wurde mit \* markiert.

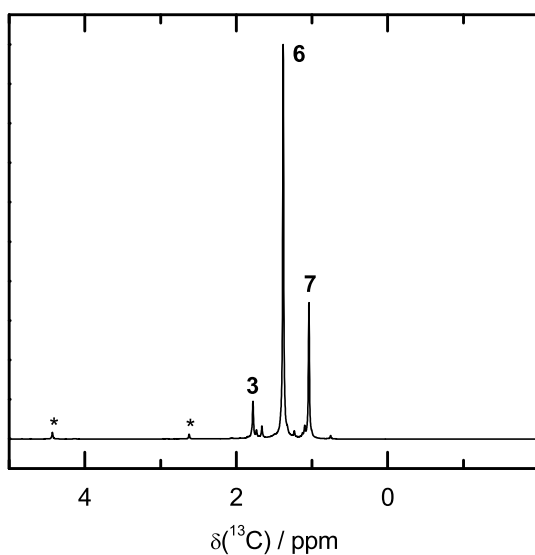


Abb. 3.7.1.2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer bei  $30 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$  ( $p \leq 1 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ ) siedenden Fraktion. Eine Auswertung der Intensitätsverhältnisse ergab für **6** ( $\delta = 1.38\text{ Hz}$ ) einen ca. 60 %igen Anteil. Die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten der tms-Gruppe von **6** hatten eine Aufspaltung  $J(\text{SiC}) = 56.9\text{ Hz}$ . Geringfügige Verunreinigungen wurden mit \* markiert.

Die Halbwertsbreiten der  $^{29}\text{Si}$ -Signale von **6** unterschieden sich deutlich. Mit 2 Hz war das Signal der tms-Gruppen bei  $\delta(^{29}\text{Si}) = 3.5\text{ ppm}$  wesentlich schmäler als das 12 Hz breite des zentralen, von Quadrupolkernen umgebenen Si-Atoms bei  $\delta(^{29}\text{Si}) = -34.3\text{ ppm}$ .

Die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der tms-Gruppe von **6** hatten eine Aufspaltung  $J(\text{SiC}) = 57\text{ Hz}$  und die Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne wurde bei  $\delta = 1.38\text{ ppm}$  beobachtet. Im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum war ein breites Signal (ca. 380 Hz) bei  $\delta = -336\text{ ppm}$  zu beobachten. Somit waren die chemischen Verschiebungen von **6** gut mit denen der Substitutionsvarianten von **4** vergleichbar.

Für die  $^1\text{H}$ -Kerne wurden für **6** chemische Verschiebungen von  $\delta = 0.16\text{ ppm}$  und  $\delta = 0.85\text{ ppm}$  beobachtet (Abb. 3.7.1.3). Eine Bestimmung der Intensitätsverhältnisse ergab ca. 10 : 1, war aber aufgrund der Überlagerung der  $^1\text{H}$ -Signale der tms-Gruppen von **6** und **7** nicht sehr präzise. Die Halbwertsbreiten unterschieden sich stark und betragen ca. 2 Hz bzw. 26 Hz.

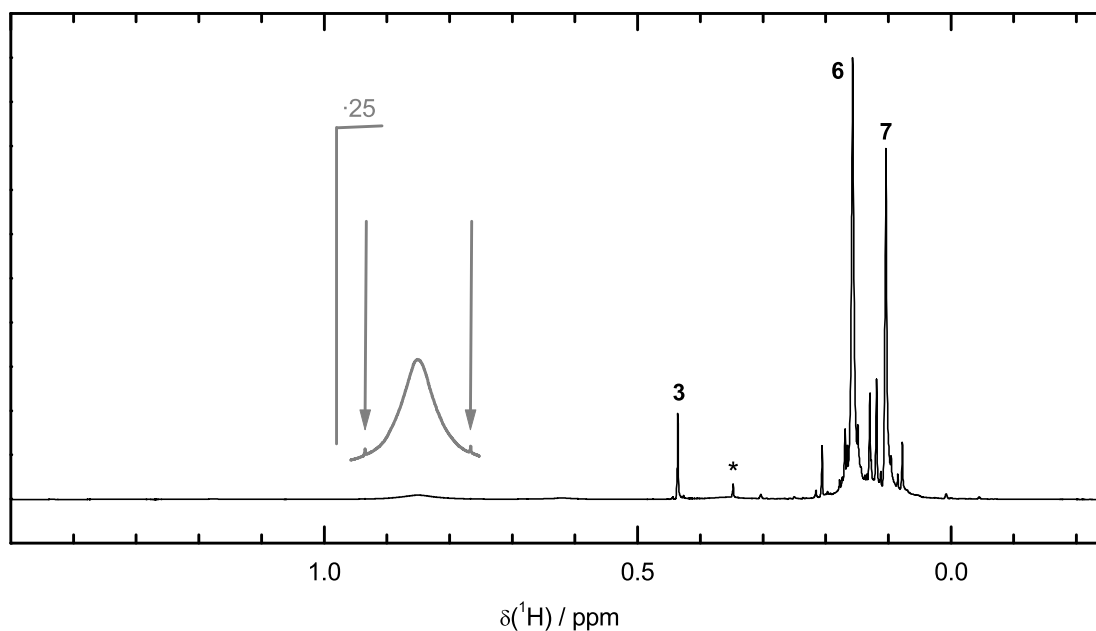


Abb. 3.7.1.3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer bei  $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $p \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ) siedenden Fraktion. Die Signale der tms-Gruppen von **6** und ihre Satelliten waren bei  $\delta = 0.16 \text{ ppm}$  zu beobachten. Erst in der Vergrößerung war das ca. 26 Hz breite Signal der NH-Protonen bei  $\delta = 0.85 \text{ ppm}$  und die  $^{15}\text{N}$ -Satelliten mit  $J(\text{NH}) = 67.2 \text{ Hz}$  zu erkennen. Eine Verunreinigung wurde mit \* markiert.

### 3.7.2 Tetrakis(trimethylsilylamino)silan

Wie bereits bei **6** war es nicht möglich **7** rein darzustellen. Bei Versuchen **7** durch Destillation zu gewinnen, kommt es durch die Erhöhung der Siedetemperatur leicht zu Kondensationsreaktionen. Die Charakterisierung von **7** erfolgte daher mit den bereits vorgestellten NMR-Spektren und wurde mit NMR-Spektren höher siedender Fraktionen gestützt. In diesen war neben **7** kaum noch **6**, jedoch ein höherer Anteil weiterer, bisher nicht identifizierter molekularer oder oligomerer Verbindungen erkennbar. Somit konnten **7** chemische Verschiebungen von  $\delta(^{29}\text{Si}) = 1.1 \text{ ppm}$  bzw.  $-41.1 \text{ ppm}$ ,  $\delta(^{13}\text{C}) = 1.04$  und  $\delta(^1\text{H}) = 0.62 \text{ ppm}$  (NH-Gruppen) bzw.  $0.10 \text{ ppm}$  (tms-Gruppen) zugeordnet werden. Eine Unterscheidung von **6** und **7** mittels  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie war nicht möglich. Der Vergleich mit weiteren, mehr **7** enthaltenden Fraktionen zeigte ebenfalls nur ein Signal bei  $\delta = -336 \text{ ppm}$ , wobei die Linienbreite um ca. 20 % erhöht war.



Obwohl bei einigen Destillationen die Isolation einer festen, kristallin wirkenden Phase gelang, konnte diese nicht diffraktometrisch charakterisiert werden. Die Phase war in  $\text{CHCl}_3$  und *n*-Pentan löslich und konnte NMR-spektroskopisch untersucht werden. Dabei zeigte sich, daß nicht nur **7** sondern auch weitere Verbindungen mit sehr ähnlichen Si-, C- und H-Umgebungen vorlagen (Abb. 3.7.2.1, Abb. 3.7.2.2).

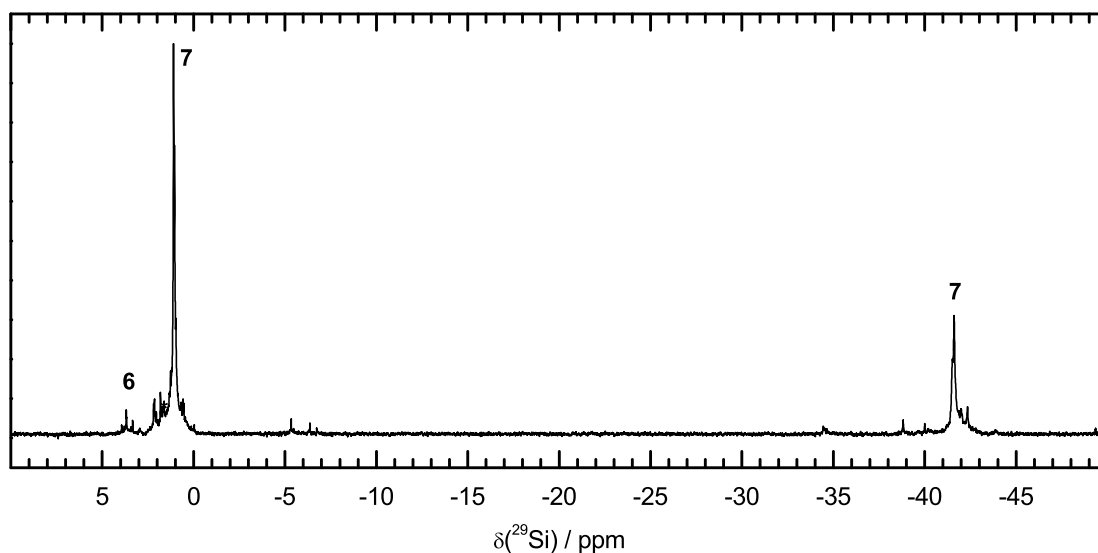


Abb. 3.7.2.1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der in  $\text{CHCl}_3$  löslichen Phase. Neben **7** waren weitere Verbindungen mit teils sehr ähnlichen Verschiebungen zu beobachten.

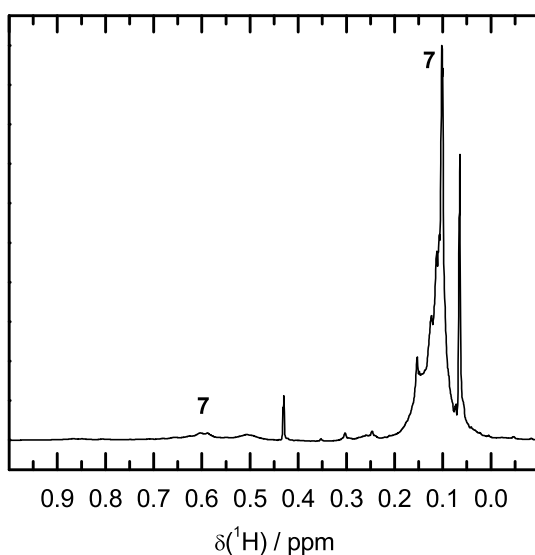


Abb. 3.7.2.2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der in  $\text{CHCl}_3$  löslichen Phase. Neben den tms-Gruppen von **7** waren etliche weitere tms-Gruppen mit sehr ähnlichen Verschiebungen zu beobachten, was auf ein lösliches Oligo- oder Polymer hindeutete. Durch den Vergleich mehrerer Spektren konnte das breite Signal um 0.6 ppm den NH-Protonen und das scharfe Signal um 0.1 ppm den tms-Gruppen von **7** zugeordnet werden.

### 3.8 Festkörperstruktur von Diethylammoniumchlorid

Bei der Synthese der Diethylamino-trisilazane **4b** und **5b** mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  aus **3** trat als Reaktionsprodukt auch  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  auf. Auch bei einigen Umsetzungen von **4b** mit Metallchloriden (vgl. Kap. 4) entstand kristallines  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  und schied sich phasenrein ab. Bei der Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ -haltigen Niederschlägen fiel auf, daß diese einfache Verbindung zwar in der Pulverdatenbank (PDF) des JCPDS-ICDD zu finden war, die Reflexlagen jedoch nicht bzw. nicht exakt mit dem beobachteten Beugungsmuster übereinstimmten. Darüber hinaus zeigte sich, daß beide Einträge für  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  in der Datenbank (9-594 [117] und 18-1631 [118]) nicht indiziert waren. Eigene Versuche zeigten, daß sich die berichteten Reflexe des PDF-Datensatzes 18-1631 mit ITO orthorhombisch indizieren ließen, wobei die beste Lösung eine Metrik  $a = 1466.7(7)$  pm,  $b = 951.0(5)$  pm,  $c = 735.9(3)$  pm und  $V = 1026.4(7)$  mit einem Figure of Merit (FoM)  $F(8) = 11.8$  besaß. Eine Indizierung der Reflexe des Datensatzes 9-594 gelang nicht. Eine Recherche in den Einkristallstruktur-Datenbanken für organisch und metallorganische Verbindungen (CCDC) und für anorganische Verbindungen (ICSD) ergab, daß die Kristallstruktur von  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  im Gegensatz zu  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  und Dicyclohexylammoniumchlorid  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  bisher unbekannt war.

#### Charakterisierung mittels Pulverbeugung

Das Pulverdiagramm von  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  war mit einer orthorhombischen Zelle indizierbar ( $a = 522.84(4)$  pm,  $b = 1301.6(2)$  pm,  $c = 511.26(4)$  pm, FoM  $F(30) = 124$ ), die eine annähernd tetragonale Metrik besaß. Die annähernd tetragonale Metrik führte im Datensatz 9-594 vermutlich dazu, daß anstelle von zwei Reflexen bei  $2\theta = 18.59^\circ$  bzw.  $26.75^\circ$  nur je ein Reflex beobachtet wurde. Die Metrik unterschied sich deutlich von möglichen Indizierungen für den Datensatz 18-1631 (Abb. 3.8.1).

Mit GSAS konnte die für  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  gefundene Indizierung gut an das Pulverdiffraktogramm angepaßt werden (Abb. 3.8.2). In der Raumgruppe *Imm2* gelang mit EXPO2000 eine ab initio Strukturlösung aus den Pulverdaten, und die Lagen aller Nichtwasserstoffatome konnten gefunden und verfeinert werden. Demnach besteht die Struktur aus isolierten Ionen  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$  und  $\text{Cl}^-$ , wobei das Kation  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$  in trans-trans-Konformation vorliegt. Das Strukturmodell konnte durch DFT-Rechnung und eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt und verfeinert werden.

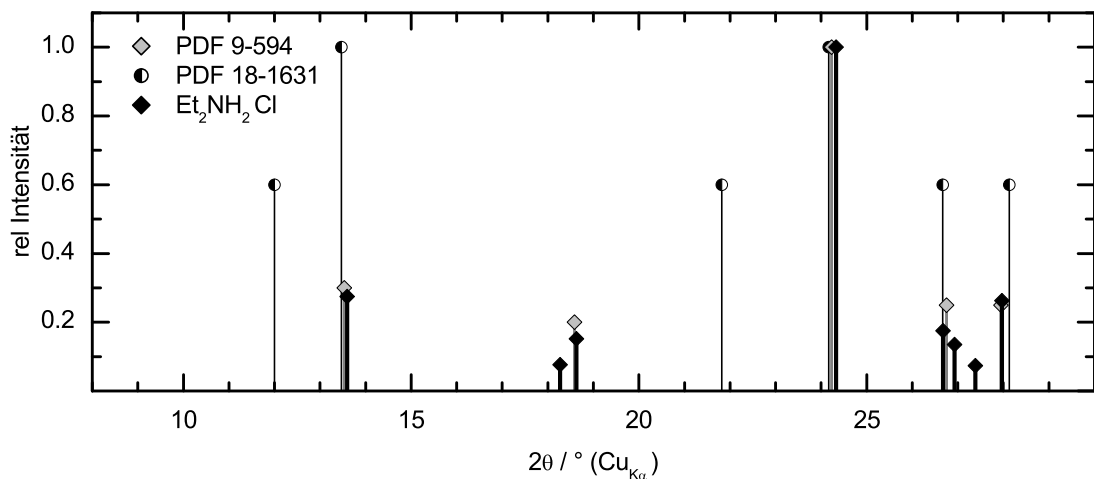


Abb. 3.8.1. Vergleich der beobachteten Reflexlagen für  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  mit den Einträgen in der PDF-Datenbank. Mit ITO gelang die Indizierung der Reflexe von  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  mit der orthorhombischen, innenzentrierten Zelle  $a = 522.84(4)$  pm,  $b = 1301.6(2)$  pm und  $c = 511.26(4)$  pm (FoM  $F(30) = 124$ ).

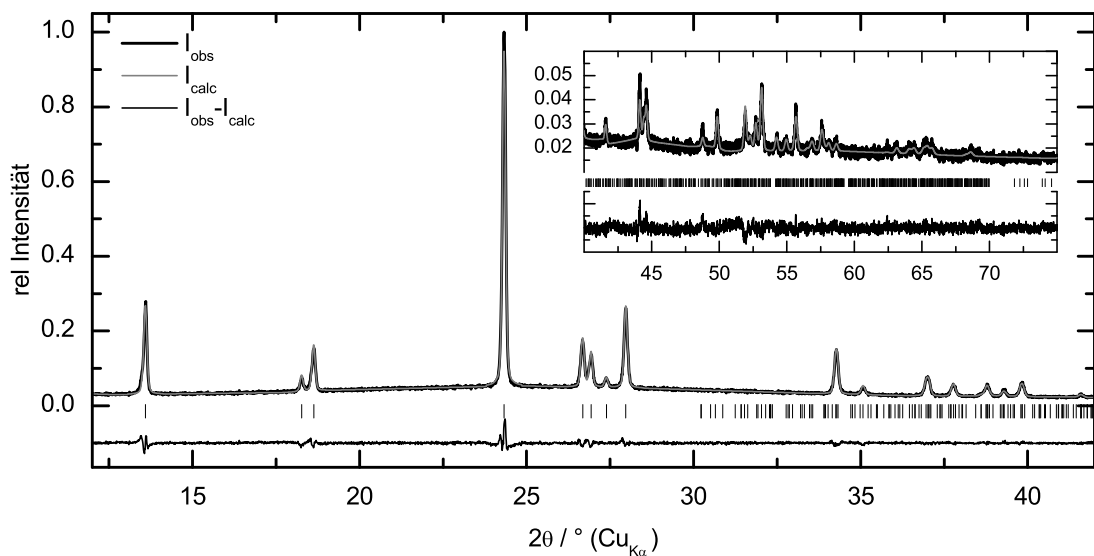


Abb. 3.8.2. LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  (GSAS, Stoe Stadi P,  $\lambda = 154.056$  pm). Mit  $a = 522.77(2)$  pm,  $b = 1301.43(5)$  pm und  $c = 511.22(2)$  pm in der Raumgruppe  $Imm2$  (Nr. 44) konvergierte die Verfeinerung bei  $wR_p = 0.0656$  und  $R_p = 0.0497$  (10 verfeinerte Parameter, Untergrund festgesetzt).

Ausgehend von der aus Pulverdaten erhaltenen Konformation wurde mit DFT-Methoden (B3LYP/6-31G(d,p), GAUSSIAN) eine Strukturoptimierung für das isolierte Kation  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$  durchgeführt und die trans-trans Konformation als Energieminimum bestätigt. Aus der Rechnung resultierten folgende ausgewählte Abstände / pm und Winkel /  $^\circ$ : N-C 152, C-C 154, N-H 109, C-H 109, C-N-C 115.4, N-C-C 111.5.

## Einkristallstrukturanalyse

[Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]Cl kristallisierte stets in Form von Stäbchen, die bis zu 3 cm lang und ca. 1 mm breit wurden. Ein für die Einkristalluntersuchung geeignetes Bruchstück (0.50 × 0.12 × 0.08 mm<sup>3</sup>) wurde unter Schutzgas in eine Glaskapillare (0.3 mm Durchmesser) abgefüllt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur und bestätigte die aus Pulverdaten bestimmte innenzentrierte Zelle. Eine eindeutige Bestimmung der Raumgruppe bzw. Strukturlösung gelang nicht. Erst nach der Transformation des Datensatzes (WINGX) in die Niggli-Zelle ( $a = 510.7(1)$  pm,  $b = 521.8(1)$  pm,  $c = 745.4(2)$  pm,  $\alpha = 69.51(3)^\circ$ ,  $\beta = 69.97(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00(3)^\circ$ ,  $V = 173.17(6) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>) gelang eine Strukturlösung mit Direkten Methoden in der Raumgruppe *P*1 ( $Z = 1$ ) [119]. Bei der Strukturlösung konnten alle Nicht-Wasserstoffatome gefunden und anschließend anisotrop verfeinert werden. Dabei zeigte sich, daß das C-N-Gerüst des Kations [Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] planar ist. Bei der Verfeinerung wurden alle Wasserstoffatome gefunden und frei verfeinert. Mit MISSYM gelang es, zusätzliche Symmetrieelemente zu finden. Nach der Transformation und einer Ursprungsverschiebung konnte das Strukturmodell in der Raumgruppe *Imm*2 (Nr. 44) aufgestellt werden. Die Anzahl der symmetrieunabhängigen Atome reduzierte sich auf vier anisotrop verfeinerbare Nicht-Wasserstoffatome und drei isotrop frei-verfeinerbare H-Atome. Weitere Details zur Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tab. 3.8.1, die erhaltenen Lageparameter bzw. Auslenkungsparameter in den Tabellen 3.8.2 und 3.8.3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.8.1. Kristallographische Daten für [Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]Cl, Standardabweichungen in Klammern.

Formel, $M_r$	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ClN, 109.60
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Imm</i> 2 (Nr. 44), $Z = 2$
Gitterparameter / pm; Zellvolumen $V$	$a = 521.8(2)$ , $b = 1299.8(3)$ , $c = 510.66(8)$ ; $346.3(2) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Meßtemperatur	293(2) K
Röntgenogr. Dichte $\rho_o$	1.051 g/cm <sup>3</sup>
Strahlung, Diffraktometer	Mo-K $_{\alpha}$ ( $\lambda = 71.073$ pm), Stoe-IPDS-I
$F(000)$	120
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.434 mm <sup>-1</sup>
Meßbereich	$3.13^\circ \leq \theta \leq 27.78^\circ$ ; $-6 \leq h \leq 6$ ; $-16 \leq k \leq 16$ ; $-5 \leq l \leq 5$
Gemessene, unabhängige Reflexe	1496, 429 ( $R_{\text{int}} = 0.0736$ , $R_{\text{sig}} = 0.0591$ ); 356 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELXS
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe, SHELXL
Verfeinerte Parameter	35, floating origin restraint [120]
Restel.dichte max / min	0.13 / -0.12 in e / (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )
Flack Parameter [121]	-0.1(2)
Goodness of fit	0.993
R-Werte	$R1 = 0.0411$ ; $R1 = 0.0309$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = 0.0682$ ; $wR2 = 0.0644$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$

Tabelle 3.8.2. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  in  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  ( $U_{\text{eq}} \equiv \frac{1}{3} \sum_i U_{ij}$ ), Standardabweichung in Klammern.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Cl	2a	0	0	0.73749(1)	0.0610(4)
N	2b	$\frac{1}{2}$	0	0.4012(7)	0.0486(7)
C1	4d	$\frac{1}{2}$	0.0964(2)	0.245(2)	0.0673(8)
C2	4d	$\frac{1}{2}$	0.1878(3)	0.426(2)	0.088(2)
H(N)	4c	0.346(7)	0	0.510(8)	0.08(2)
H(C1)	8e	0.332(5)	0.093(2)	0.130(7)	0.11(2)
H(C2)	4d	$\frac{1}{2}$	0.248(4)	0.33(2)	0.12(2)
H'(C2)	8e	0.300(8)	0.188(2)	0.492(7)	0.11(2)

Tabelle 3.8.3. Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $U_{ij} / (10^{-2} \text{ pm})^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cl1	0.0364(3)	0.0902(7)	0.0563(6)	0	0	0
N	0.034(2)	0.061(2)	0.050(2)	0	0	0
C1	0.065(2)	0.074(2)	0.063(2)	0.025(4)	0	0
C2	0.101(3)	0.058(2)	0.107(4)	0.010(2)	0	0

Im Festkörper ist  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  aus den Ionen  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$  und  $\text{Cl}^-$  aufgebaut. Das Kation wird durch drei symmetrieunabhängige Atome gebildet. Es ist planar und liegt in W-Konformation (trans-trans-Konformation) vor (Abb. 3.8.3). Die Abstände N–C1 und C1–C2 sind mit 148.6(4) bzw. 150.7(7) pm im erwarteten Bindungslängenbereich. Der Winkel C–N–C ist mit  $114.9(5)^\circ$  gegenüber dem erwarteten Winkel ( $\geq 120^\circ$ ) für ein sekundäres Amin deutlich verkleinert und damit in Übereinstimmung mit der Protonierung desamins. Der Winkel C–C–N beträgt  $109.5(5)^\circ$  und entspricht dem idealen Tetraederwinkel.

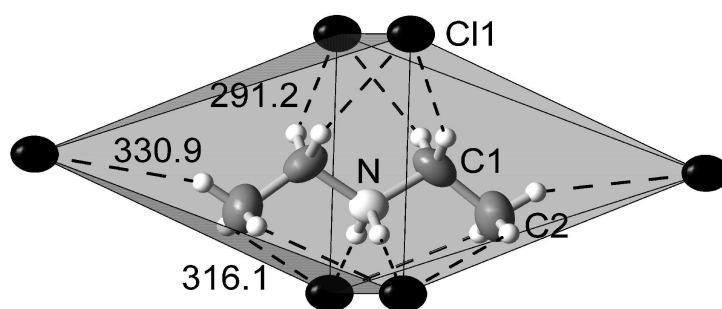


Abb. 3.8.3. Ellipsoiddarstellung von festem  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die kürzesten Abstände (N)H $\cdots$ Cl des Kations zu der oktaedrischen Umgebung aus  $\text{Cl}^-$  sind 214.7 pm, weitere Abstände H $\cdots$ Cl in pm sind der Abbildung zu entnehmen.

Naturgemäß ist die Bestimmung der H-Positionen mit Hilfe der Röntgenbeugung nur bedingt möglich. Dennoch bewegen sich die Bindungslängen N–H bzw. C–H in einem sinnvollen Bereich zwischen 93 und 110 pm, ebenso die Winkel H–C–C, H–C–N und N–C (109° – 112°).

Das Kation ist verzerrt oktaedrisch von Cl-Anionen umgeben. Die kürzesten Abstände der Nicht-Wasserstoffatome des Kations zu den äquatorialen Cl-Atomen sind Cl···N 312.3(2) pm, Cl···C1 388.4(4) pm und Cl···C2 391.0(4) pm. Der Abstand Cl···C2 zu dem axialen Cl-Atom beträgt 417.1(4) pm. Damit ist der Abstand Cl···N (312.3(2) pm) eindeutig im Bereich von H-Brücken, während der Abstand Cl···C1 (388.4(4) pm) ca. 5 % über dem Mittelwert für entsprechende H-Brücken liegt [54]. Im Kristall sind die Ionen gemäß einer kubisch dichtesten Packung angeordnet, wobei durch die Et-Gruppen eine Aufweitung entlang [010] erfolgt (Abb. 3.8.4). Geht man von einer Lokalisierung der Ladungen an N<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> aus, liegen planare Schichten aus Ladungsträgern vor (in Abb. 3.8.4 grau unterlegt). Die Schichten werden durch aliphatischen Et-Gruppen getrennt. Da der Abstand C2···C2 zwischen den Me-Gruppen zweier Schichten 399.3(6) pm beträgt, während der Abstand Cl···C2 der Me-Gruppen zum Cl-Atom der nächsten Schicht 417.1(4) pm groß ist, werden die Schichten vermutlich durch die lipophile Wechselwirkung der Et-Gruppen zusammengehalten.

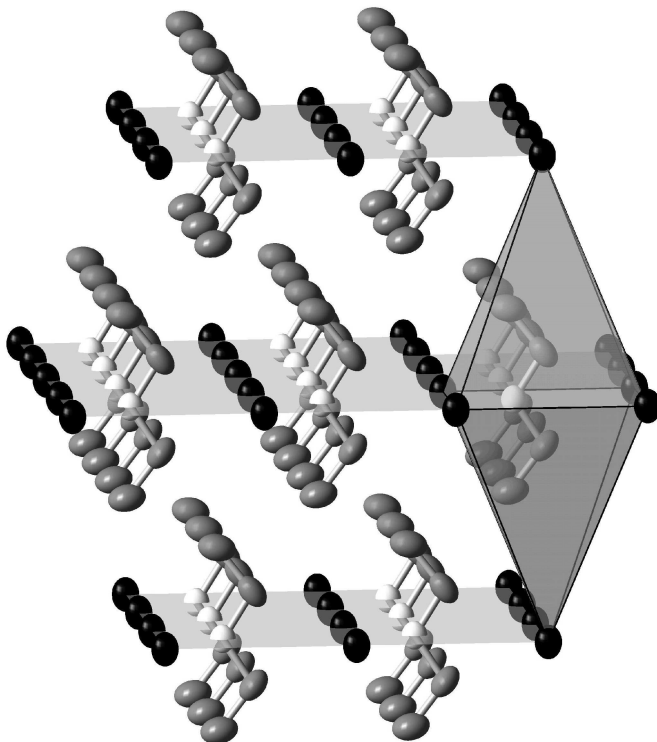


Abb. 3.8.4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  mit Blick entlang [100]. Der Oktaeder entspricht der Darstellung in Abb. 3.8.3 und zeigt die Aufweitung der kubisch dichtesten Packung entlang [010]. Da eine Lokalisierung der positiven Ladung am Stickstoff wahrscheinlich ist, läßt sich die Struktur auch als zweidimensionales Salz auffassen. Dessen geladene Schichten werden von den Et-Gruppen räumlich getrennt und vermutlich durch deren lipophile Wechselwirkung zusammengehalten. Da die W-förmigen Kationen  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$  parallel ausgerichtet sind, muß die Raumgruppe azentrisch sein.

Berücksichtigt man nur die  $\text{Cl}\cdots\text{H}(\text{N})$  Wasserstoffbrückenbindungen sind die Ionenpaare  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$  entlang  $[100]$  zu Ketten verknüpft, wobei alle Dipole  $\text{Cl}^-\cdots\text{N}^+$  zu einem Gesamtmoment in Richtung  $[001]$  beitragen. Dies steht in Einklang mit der azentrischen Symmetrie der Raumgruppe  $Imm2$ . Im orthorhombischen Polymorph von  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  werden ebenfalls durch  $\text{Cl}\cdots\text{H}(\text{N})$  Wasserstoffbrückenbindungen Ketten gebildet. Die Dipole  $\text{Cl}^-\cdots\text{N}^+$  sind hier jedoch nahezu antiparallel ausgerichtet und  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Ibam$  (Nr. 72,  $Z = 8$ ,  $a = 730.1(2)$  pm,  $b = 1451.5(1)$  pm,  $c = 992.6(3)$  pm) [122]. Ansonsten sind auch hier die Ladungsträger in parallelen Ebenen und die aliphatischen Reste dazwischen angeordnet. Das tetragonale Polymorph von  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  war stark fehlgeordnet und ist daher nicht für einen Strukturvergleich geeignet [123]. Allerdings weist dieses, der Literatur zufolge in der Raumgruppe  $I4/mmm$  (Nr. 139,  $Z = 2$ ) kristallisierte Salz mit  $a = b = 514.6(2)$  pm und  $c = 995.9(2)$  pm, eine zu  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  vergleichbare Metrik auf [123]. In den Polymorphen von  $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  treten wie im orthorhombischen  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  nahezu antiparallel ausgerichtete Dipole  $\text{Cl}^-\cdots\text{N}^+$  auf, die über Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten verknüpft sind. Durch die im Vergleich zu Me- und Et-gruppen sperrigeren  $^i\text{Pr}$ -Reste liegen diese Ketten jedoch in allen Polymorphen und im Solvat isoliert vor ( $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ :  $P2_12_12_1$ , Nr. 19,  $Z = 4$ ,  $a = 730.1(2)$  pm,  $b = 1451.5(1)$  pm,  $c = 992.6(3)$  pm [124] und  $P2_1$ , Nr. 4,  $Z = 2$ ,  $a = 761.5(5)$  pm,  $b = 793.2(5)$  pm,  $c = 775.0(5)$  pm,  $\beta = 115.20(4)^\circ$  [125];  $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_3$ :  $Pbca$ , Nr. 61,  $Z = 8$ ,  $a = 1146.3(2)$  pm,  $b = 1023.8(1)$  pm,  $c = 2193.3(4)$  pm [126]).

Während sich die aus  $\text{Cl}^-\cdots\text{N}^+$  resultierenden Dipolmomente in  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  und  $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  innerhalb der durch H-Brücken gebildeten Ketten annähernd kompensieren sollten, ist die Situation in  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  ähnlich zu der in  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ . Alle Dipole  $\text{Cl}^-\cdots\text{N}^+$  einer Kette tragen zu einem Moment parallel zu einer Raumrichtung (hier  $[010]$ ) bei. Im Gegensatz zu  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  sind die Momente der Ketten nicht parallel ausgerichtet, sondern alternierend nach  $[010]$  und  $[0\bar{1}0]$ . Während  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  in einer azentrischen Raumgruppe vorlag, kristallisierte  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14,  $Z = 4$ ,  $a = 539.4(2)$  pm,  $b = 1172.5(2)$  pm,  $c = 2006.2(5)$  pm,  $\beta = 95.48(2)^\circ$ ) [127].

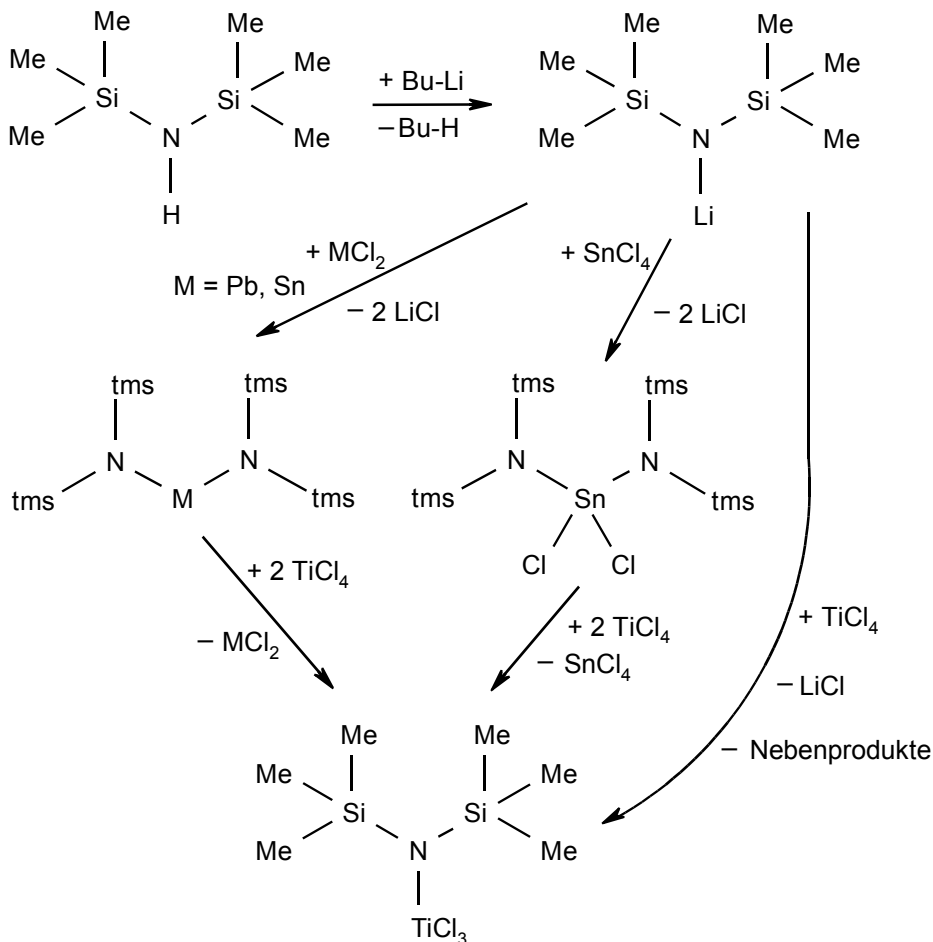
Unter den bisher bekannten sekundären Ammoniumchloriden nimmt  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  daher eine Sonderstellung ein. Nur in diesem sind sowohl die Dipole  $\text{Cl}^-\cdots\text{N}^+$  in der Kette, als auch zwischen allen Ketten parallel ausgerichtet.

## 4 Metall-Silazan-Umsetzungen

### 4.1 Einleitung

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Darstellung molekularer Verbindungen mit Nitridbrücken zwischen Metall- und Siliciumatomen. Diese Verbindungen sollten Vorläufer (Precursor) für ternäre Siliciumnitride darstellen, die bereits das gewünschte Strukturelement M-N-Si aufweisen. Von besonderem Interesse waren dabei Übergangsmetalle aber auch Triele (13. Gruppe). Strukturell charakterisierte Ternäre-Siliciumnitride mit diesen Elementen sind bisher weitgehend unbekannt, könnten aber interessante Eigenschaften besitzen (vgl. Motivation).

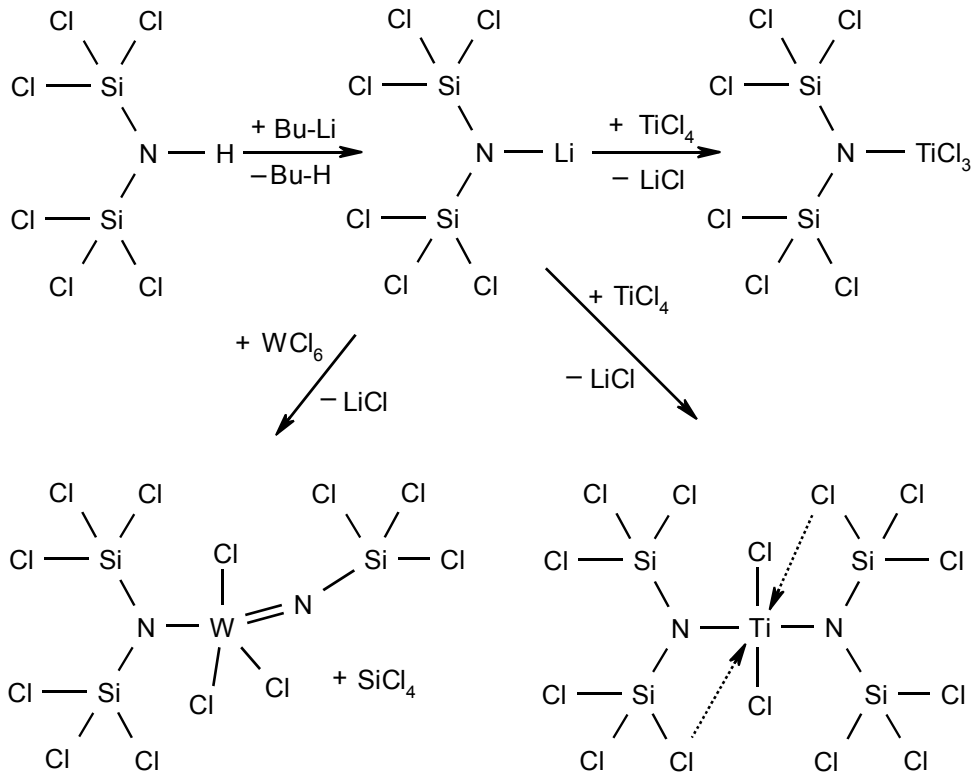
Um die Nitridbrücke aufzubauen geht man in der Regel von einem lithiierten Silazan und einem Metallhalogenid aus. Die direkte Umsetzung von lithiiertem Hexamethyldisilazan mit Metallchloriden führte im Falle des  $\text{TiCl}_4$  jedoch zu schlechten Ausbeuten und vielen Nebenprodukten. Durch eine Transmetallierung konnte *Weidinger* die Ausbeuten auf ca. 80 % erhöhen (Schema 4.1.1) [72,128].



Schema 4.1.1

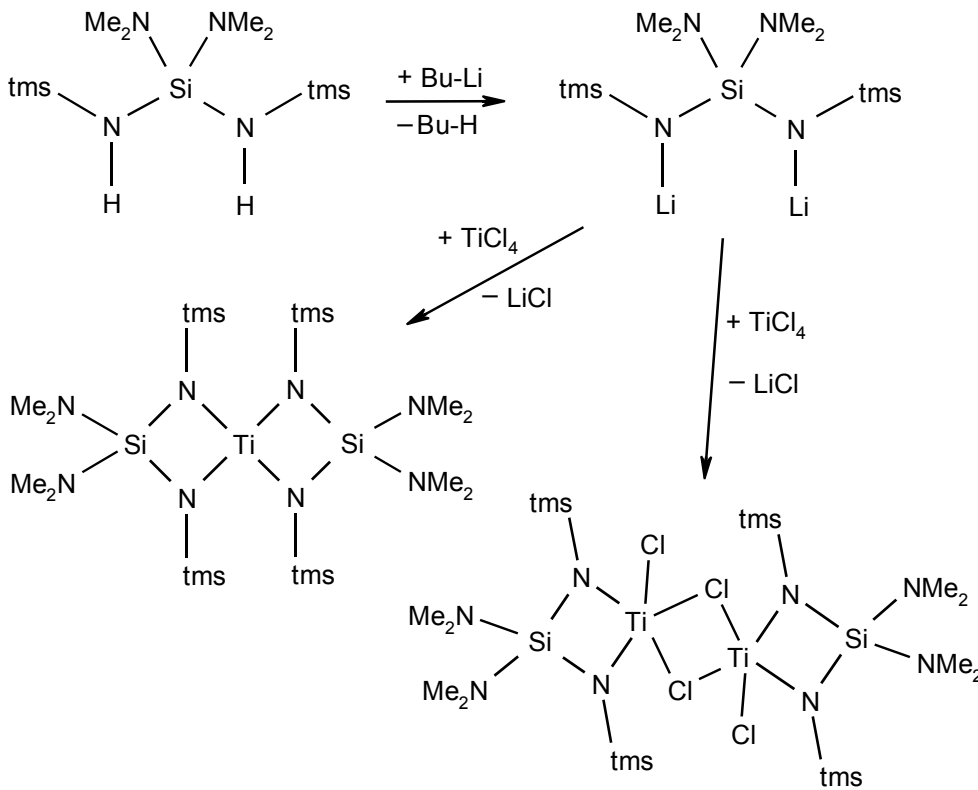


Setzt man Hexachlorodisilazan ein, können auch ohne Transmetallierung Ausbeuten bis ca. 90 % erhalten werden. Mit  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{WCl}_6$  konnte *Schwarze* perchlorierte Verbindungen darstellen, wobei es im Falle des Wolframhalogenids zur Bildung einer Mehrfachbindung  $\text{W}=\text{N}$  unter Abspaltung von  $\text{SiCl}_4$  kam (Schema 4.1.2) [70].

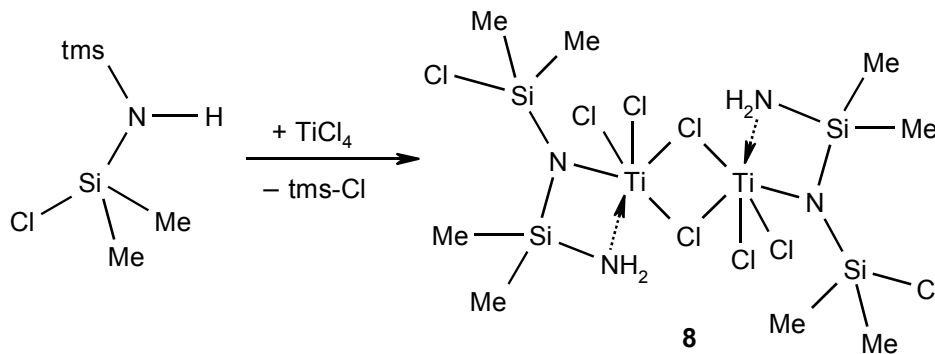


Für die Synthese ternärer Siliciumnitride sind neben diesen perchlorierten Verbindungen auch Verbindungen mit ausschließlich N-gebundenem Metall und Si interessant (Schema 4.1.3) [114]. Da hier jedoch Silazane lithiiert werden, dürfen keine Bindungen Si-Cl mehr zugegen sein. Versuche mit Silazanen die sowohl Bindungen Si-Me als auch Si-Cl besitzen, führen bei der Lithiierung zu Oligo- oder Polymerisationen (vgl. Kap. 3.3.2), so daß für diese Klasse der Silazane die Lithiierung zum Aufbau von Nitridbrücken zu weiteren Metallen nicht geeignet ist.

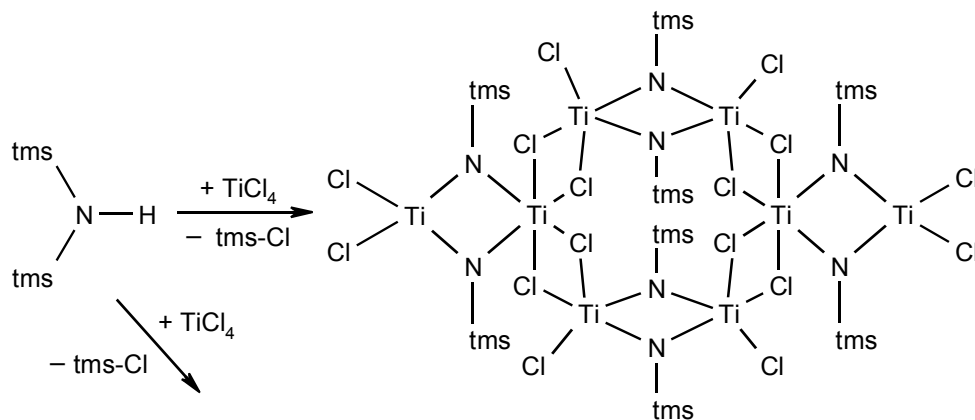
Ein weiterer Nachteil der Lithiierung ist, daß sie aufgrund ihrer hohen Kosten für die Darstellung von Precursor für ternäre Siliciumnitrid-Keramiken kritisch zu bewerten ist. Dieser Gesichtspunkt macht den direkten Aufbau der Nitridbrücken wesentlich interessanter. Von *Bettenhausen* bzw. *Buheitel* wurden bereits einige Verbindung durch die direkte Umsetzung von Disilazanen mit Lewis-sauren Metallchloriden der 4. Gruppe erhalten (Ti: Schema 4.1.4 bis 4.1.5, Zr: Schema 4.1.6) [129,130].



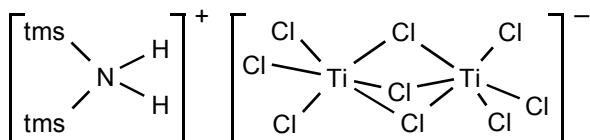
Schema 4.1.3

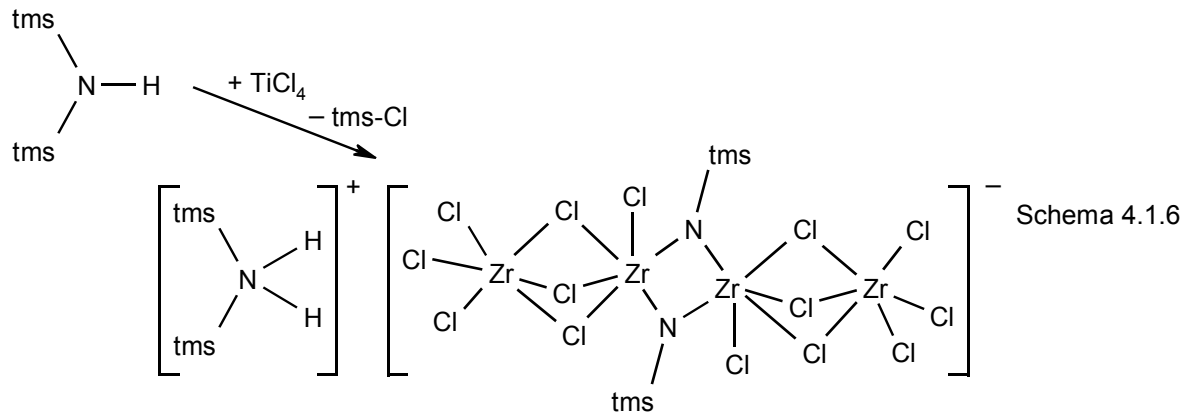


Schema 4.1.4



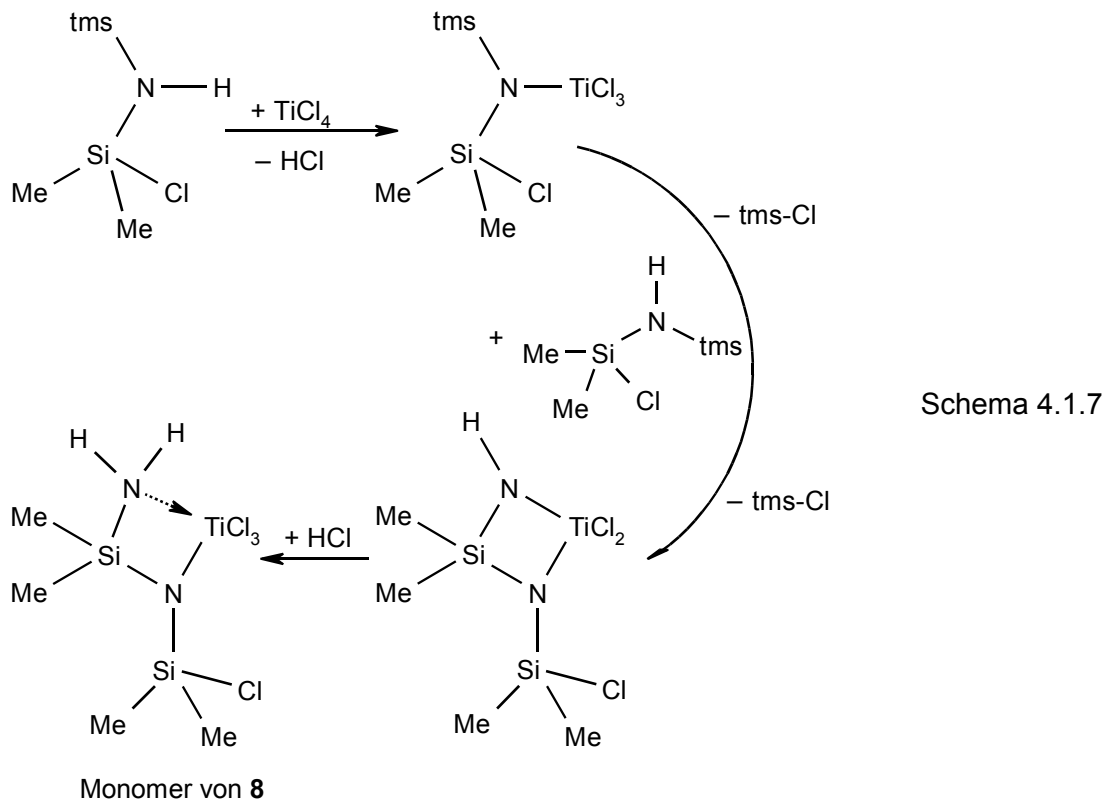
Schema 4.1.5



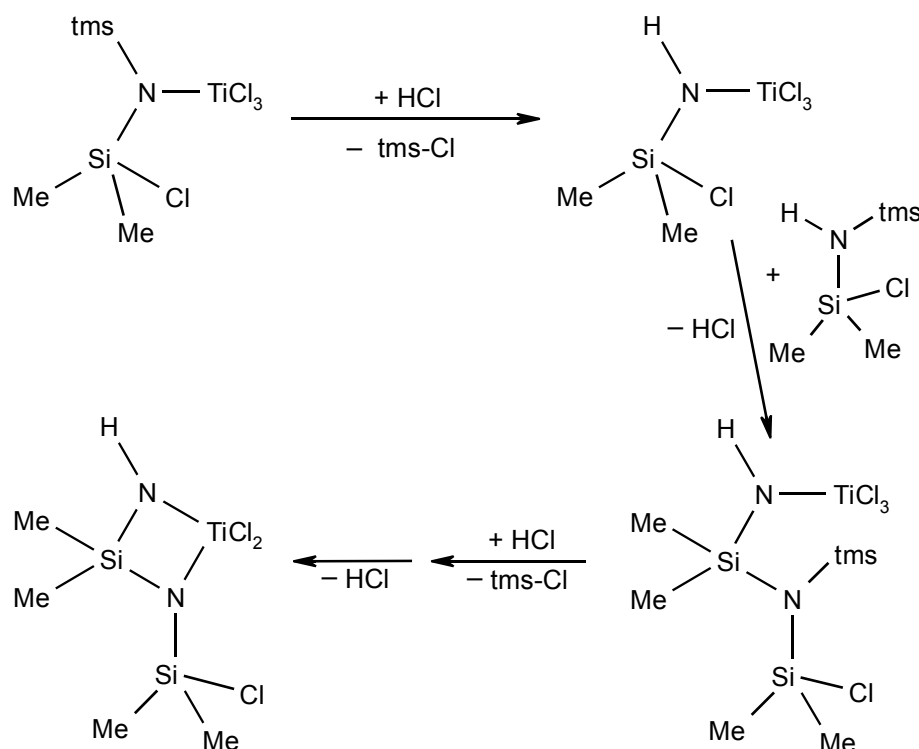


Im Falle der Verbindung **8** (Schema 4.1.4), die Bindungen Si-Cl enthält, war die Ausbeute jedoch nur gering. Die anderen Verbindungen (Schema 4.1.5 und 4.1.6) weisen nur N-Brücken zwischen Metall- und tms-Gruppen auf. Sie eignen sich daher weniger als Vorstufen für ternäre Siliciumnitride sondern vielmehr für die Darstellung binärer Metallnitride. Die in Schema 4.1.5 vorgestellte Verbindung  $\{(\text{Me}_3\text{SiNTiCl}_2)_3\}_4$  wurde z.B. bereits erfolgreich zur Abscheidung von TiN-Filmen im Tauchverfahren (Dip-Coating) verwendet [5].

Im Gegensatz zur Bildung der Nitridobrücke aus lithiierten Silazanen und Metallchloriden durch Salzeliminierung verläuft der Bildungsmechanismus von **8** kompliziert. Für die Bildung des Monomers von **8** wurde der in Schema 4.1.7 dargestellte Mechanismus postuliert [129].



Die in der Reaktionsfolge auftretende Silazanspaltung unter Bildung von tms-Cl [131], könnte gemäß Schema 4.1.8 durch HCl katalysiert sein.



Schema 4.1.8

Dieser Mechanismus zeigt, daß anstelle der Lithierung auch durch die Abspaltung von HCl und Folgereaktionen Nitridbrücken gebildet werden können. Ebenfalls durch HCl-Eliminierung initiiert wurde die Nitridbrücken-Bildung in  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  (**9**). Dieses wurde durch die Umsetzung von **3** mit TiCl<sub>4</sub> in sehr hohen Ausbeuten erhalten und wird in Kap.4.4 vorgestellt [132].

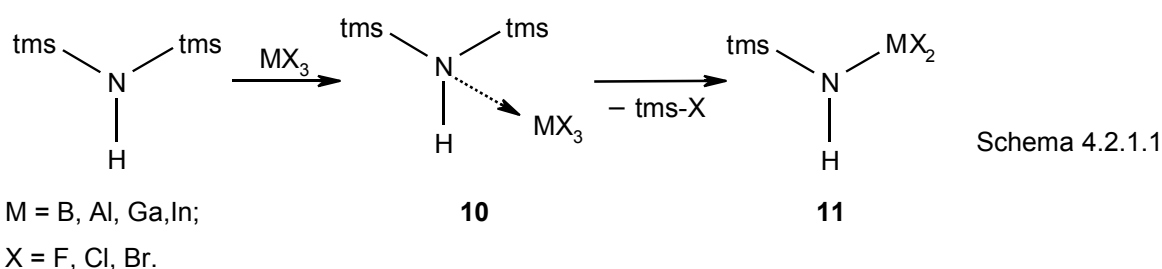
Während die Addukte von TiCl<sub>4</sub> mit den Disilazanen bisher nicht isoliert werden konnten, gelang dies bei einigen Chloriden der Tiele, bei denen erst bei höherer Temperatur eine Silazanspaltung eintrat (Schema 4.2.1.1, Kap. 4.2).

Wie das Beispiel von  $\{(\text{Me}_3\text{SiNTiCl}_2)_3\}_4$  zeigte, ist ein Verlust der tms-Gruppen bei der Pyrolyse wahrscheinlich. Auch bei der Ammonolyse ist vom Verlust von tms-Gruppen auszugehen (Kap. 3.4). Zur Darstellung ternärer Siliciumnitride erscheinen daher Verbindungen die nur Nitridbrücken zu tms-Gruppen besitzen, ungeeignet. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Umsetzung von Trisilazanen wie Bis(trimethylsilylamino)dichlorosilan (**3**) oder dessen Derivaten **4** – **7** mit Übergangsmetallverbindungen Erfolg versprechender (Kap. 4.4). Dabei zeigte sich, daß die Lewis-Acidität der Metallchloride die Auswahl an Lösungsmitteln weiter einschränkt, nachdem bereits die anwesenden Bindungen Si-Cl und Si-N protische Lösungsmittel ausgeschlossen hatten (Kap. 4.3).

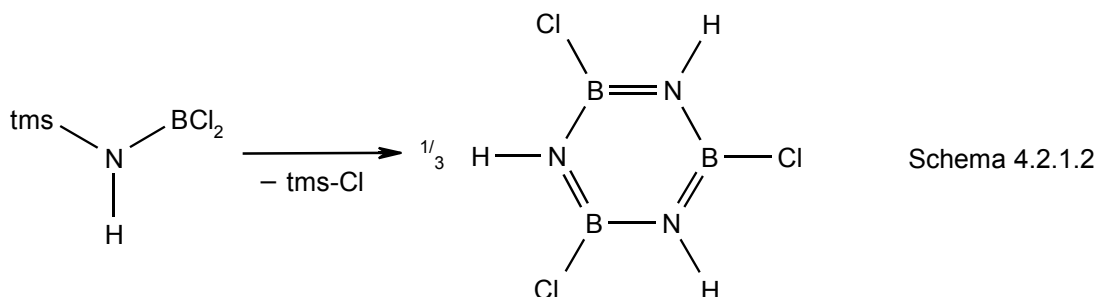
## 4.2 Umsetzung von Triel-halogeniden

### 4.2.1 Literaturübersicht

Die Umsetzung von Hexamethyldisilazan (HMDS) mit den Halogeniden bzw. Methylmetallhalogeniden des B, Al, Ga und In wird seit ca. 40 Jahren untersucht [133-141]. Dabei zeigte sich, daß die meisten primären Lewis-Säure-Base-Addukte bei Raumtemperatur nicht mehr beständig sind und die Eliminierung des Trimethylsilylhalogenids erfolgt (Schema 4.2.1.1). Im Falle des  $\text{BF}_3$  fand diese Eliminierung um  $0^\circ\text{C}$  statt, wobei die genaue Temperatur vom verwendeten Lösungsmittel abhängig war [134]. Bei der Umsetzung von HMDS mit  $\text{BCl}_3$  erfolgte bereits bei Raumtemperatur die Eliminierung von einem zweiten Molekül  $\text{tms-Cl}$  und es bildete sich Trichlorborazin (Schema 4.2.1.2) [135,136].



Schema 4.2.1.1



Schema 4.2.1.2

Bei der Umsetzung mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  zeigte sich, daß die primären Addukte isoliert werden können, aber bei Raumtemperatur nur bedingt beständig sind [137,138]. Von diesen Addukten  $\text{tms}_2\text{NH}\cdot\text{MCl}_3$  (**10**) ist bisher nur die Al-Verbindung (**10a**) kristallographisch charakterisiert [138]. Von  $\text{tmsNHMCl}_2$  (**11**), das gemäß Schema 4.2.1.1 bei der Eliminierung von  $\text{tms-Cl}$  aus **10** entsteht, konnte für M = Al (**11a**) und Ga (**11b**) die Kristallstruktur aufgeklärt werden. In beiden Fällen liegt **11** im Kristall als Dimer  $[\text{tmsNHMCl}_2]_2$  vor [139,140]. Im Gegensatz zu den leichteren Trielen wurde eine analoge Reaktion bei  $\text{InCl}_3$  zu **10** oder **11** nicht beobachtet. Erst  $\text{InBr}_3$  reagiert analog zum  $\text{AlCl}_3$  [141].

Die Umsetzungsprodukte der Triele mit HMDS sind zur Darstellung von ternäre Siliciumnitriden ungeeignet, wie die Bildung von nanokristallinem  $\text{AlN}$  durch die Pyrolyse

des Alans  $[\text{tmsNHAICl}_2]_2$  (**11a**) zeigte [139]. Zur Synthese von möglichen Vorläufern für ternäre Siliciumnitride sollte daher  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{GaCl}_3$  mit **3** umgesetzt werden. Um diese Reaktion in Lösung NMR-spektroskopisch verfolgen zu können, waren  $^{27}\text{Al}$ -NMR und  $^{69}\text{Ga}$ -NMR-Vergleichsdaten wünschenswert. Dafür erschien die Umsetzung von HMDS mit  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{GaCl}_3$  sehr geeignet. Leider zeigten sich im Al- bzw. Ga-NMR Spektrum nur breite Signale. Als Ursache der Linienverbreiterung war das Quadrupolmoment der Metallkerne anzunehmen, so daß durch eine Erhöhung der Moleküldynamik eine Verringerung der Linienbreite zu erwarten war. Daher wurden die zu untersuchenden Lösungen in situ auf ca. 40 °C erwärmt. Neben der erwünschten Verringerung der Linienbreite trat jedoch auch eine irreversible Vervielfachung der beobachteten Resonanzfrequenzen auf. Die Beobachtung mehrerer Resonanzen in den Spektren hat vermutlich folgende Ursachen. Durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung wurde für beide Addukte (**10a**, **10b**) gezeigt, daß neben dem monomeren Addukt auch eine oder mehrere dimere Formen vorliegen [137]. Weiterhin begünstigte die Temperaturerhöhung die Abspaltung von tms-Cl, so daß neben den primären Addukt auch das Alan (**11a**) bzw. Galan (**11b**) vorlagen. Für deren Dimere ist nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen zusätzlich mit cis- und trans-Isomerie zu rechnen [133,140]. Auf weitergehende NMR-spektroskopisch Untersuchungen wurde daher verzichtet, aus den für die NMR-Experimente angesetzt Lösungen gelang es jedoch kristalline Niederschläge zu gewinnen.

#### 4.2.2 Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}\cdot\text{GaCl}_3$ (**10b**)

Farbloses  $\text{GaCl}_3$  löst sich gelblich in Toluol. Gibt man zu dieser Lösung äquimolar HMDS wird die Lösung erst farblos, ehe sich ein weißer Niederschlag bildet. Das Diffraktogramm des Niederschlags lies sich orthorhombisch indizieren und die LeBail-Profilanpassung lieferte  $a = 1321.24(4)$  pm,  $b = 1195.94(4)$  pm und  $c = 1976.39(6)$  pm (Abb. 4.2.2.1). Beim Einengen der Reaktionslösung wurden oktaedrische farblose Kristalle bis zu 5 mm Kantenlänge erhalten. Bei der Beobachtung unter dem Lichtmikroskop mit einer konventionellen Beleuchtung (keine Kaltlicht-Quelle) begannen diese Kristalle rasch zu „schmelzen“ und zersetzten sich. Ohne solche Beleuchtung waren die Kristalle unter Schutzgas bei Raumtemperatur über Monate stabil. Es gelang einen für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristall abzufüllen. Die Metrik des Einkristalls war in guter Übereinstimmung mit der Indizierung des Pulverdiffraktogramms. Eine Zusammenfassung der kristallographischen Parameter ist in Tabelle 4.2.2.1 zu finden.

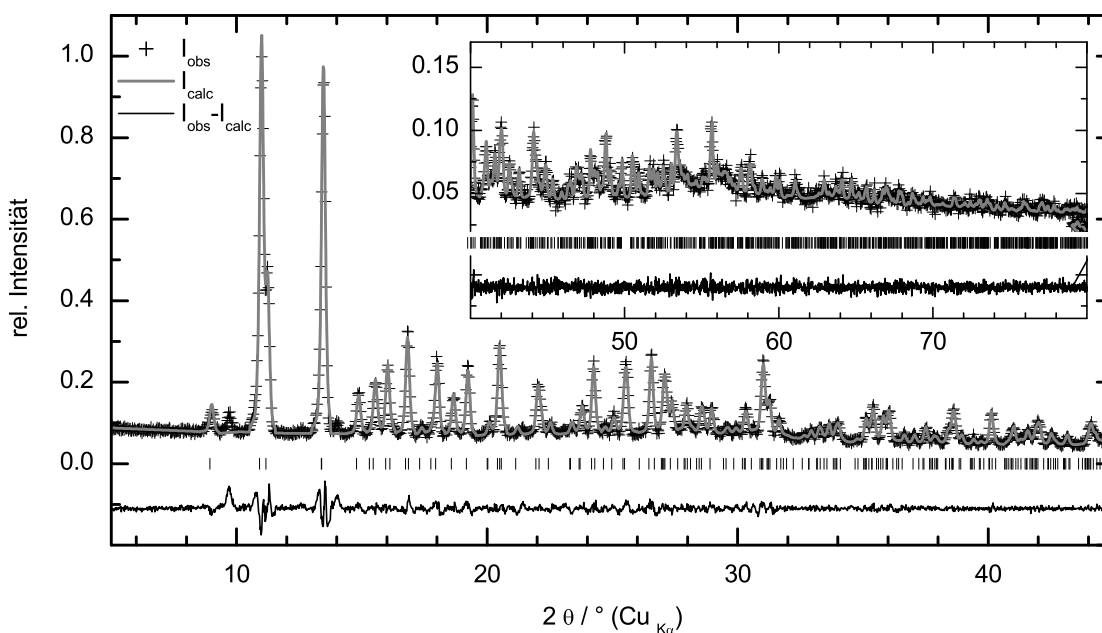


Abb. 4.2.2.1. LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms des Niederschlags von  $\text{HMDS} \cdot \text{GaCl}_3$  (**10b**) (GSAS, Stoe Stadi P,  $\lambda = 154.06$  pm). Konvergenz wurde in der Raumgruppe  $Pbca$  bei  $wR_p = 0.0693$  und  $R_p = 0.0510$  mit den Gitterparametern  $a = 1321.24(4)$  pm,  $b = 1195.94(4)$  pm und  $c = 1976.39(6)$  pm erreicht (10 verfeinerte Variablen, Untergrund festgesetzt). Der Reflex bei  $9.7^\circ$   $2\theta$  ließ sich auf  $[\text{tmsNHGaCl}_2]_2$  (**11b**) zurückführen ( $Pbca$ ,  $a = 920.7(2)$  pm,  $b = 1833.1(5)$  pm und  $c = 1134.4(2)$  pm) [140].

Tabelle 4.2.2.1. Kristallographische Daten von **10b**, Standardabweichungen in Klammern.

Formel, $M_r$	$\text{C}_6 \text{H}_{19} \text{Cl}_3 \text{Ga N}$ , 337.47
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbca$ (Nr. 61), $Z = 8$
Gitterparameter / pm	$a = 1321.5(8)$ , $b = 1196.6(7)$ , $c = 1975.4(8)$
Zellvolumen $V$	$3124(3) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Meßtemperatur $T$	293(2) K
Röntgenogr. Dichte $\rho_o$	1.435 g/cm <sup>3</sup>
Strahlung, Diffraktometer*	Mo- $K_\alpha$ ( $\lambda = 71,073$ pm), Siemens P3
$F(000)$	1376
Absorptionskoeffizient $\mu$	2.396 mm <sup>-1</sup>
Meßbereich*	$2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ ; $-18 \leq h \leq 18$ ; $-3 \leq k \leq 3$ ; $-27 \leq l \leq 27$
Gemessene, unabhängige Reflexe	2356, 1181 ( $R_{\text{int}} = 0.0517$ , $R_{\text{sig}} = 0.0517$ ); 806 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELXS
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe, SHELXL
Verfeinerte Parameter	74, keine Restriants
Restel.dichte max / min	0.307 / -0.312 in e / ( $10^6$ pm <sup>3</sup> )
Goodness of fit	1.093
R-Werte	$R1 = 0.0747$ ; $R1 = 0.0508$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = 0.1740$ ; $wR2 = 0.1451$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$

\* Aufgrund eines Defekts konnte nur ein ein unvollständiger Datensatz gemessen werden.

Die Strukturlösung mit SHELXS ergab, daß es sich um das bisher kristallographisch nicht charakterisierte HMDS-Addukt des GaCl<sub>3</sub> handelte. Durch Differenzfouriersynthese wurden alle Nichtwasserstoffatome und das H-Atom an N gefunden. Da wegen eines Defekts im Hochspannungsteil des Diffraktometers nur ein unvollständiger Datensatz erhalten wurde, mußte für ein ausreichendes Verhältnis von Reflexen zu Parametern die anisotrope Verfeinerung auf Ga und Cl beschränkt bleiben. Eine Zusammenfassung der Lageparameter ist in Tabelle 4.2.2.2, die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.2.2.3 und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 4.2.2.4 zu finden.

Tabelle 4.2.2.2. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $U_{\text{eq}} \equiv \frac{1}{3} \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter) von **10b**, Standardabweichung in Klammern. Alle Atome befinden sich auf der Wyckoff-Position 8c, auf die Angabe der berechneten Wasserstoffpositionen (H-Atome der Me-Gruppen) wurde verzichtet.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/(10^{-2} \text{ pm})^2$
Ga	-0.12061(7)	0.0506(2)	0.39203(4)	0.066(2)
Cl1	-0.1535(2)	0.0217(5)	0.2867(1)	0.078(3)
Cl2	-0.0827(3)	-0.1047(5)	0.4426(2)	0.085(4)
Cl3	-0.2515(3)	0.1160(7)	0.4437(2)	0.129(7)
Si1	0.1039(2)	0.1142(7)	0.3392(2)	0.0479(7)
Si2	-0.0368(2)	0.3006(7)	0.4018(2)	0.0616(9)
N	-0.0004(5)	0.154(2)	0.3965(3)	0.0420(2)
H	0.01463	0.10842	0.43863	0.07(3)
C1	0.2231(7)	0.167(2)	0.3763(5)	0.074(3)
C2	0.0802(6)	0.174(2)	0.2549(4)	0.059(2)
C3	0.1118(8)	-0.048(2)	0.3370(5)	0.075(4)
C4	-0.1386(8)	0.324(2)	0.3396(5)	0.094(4)
C5	0.072(1)	0.400(2)	0.3828(6)	0.104(5)
C6	-0.0763(8)	0.331(2)	0.4895(5)	0.094(4)

Tabelle 4.2.2.3. Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij} / (10^{-2} \text{ pm})^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ga	0.0505(5)	0.098(6)	0.0491(5)	0.0062(9)	0.0027(4)	-0.009(2)
Cl1	0.065(2)	0.12(2)	0.055(2)	0.009(2)	-0.0168(9)	-0.020(3)
Cl2	0.119(2)	0.07(2)	0.067(2)	0.021(3)	-0.024(2)	-0.028(4)
Cl3	0.079(2)	0.16(2)	0.147(3)	-0.019(5)	0.060(2)	-0.009(4)



Tabelle 4.2.2.4. Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° von HMDS·GaCl<sub>3</sub> (**10b**).

Ga-Cl1	216.8(6)	N-H	102(2)	N···Cl1	341(2)
Ga-Cl2	215.4(3)	N-Si1	184.6(9)	N···Cl1'	341.5(7)
Ga-Cl3	215.5(5)	N-Si2	182(2)	H···Cl1	285.7(6)
Ga-N	202(2)	Si-C	184(1) – 194(3)	H···Cl1'	251.5(3)
N-Ga-Cl	107.5(2) – 112.9(4)	N-Si-C	107.5(8) – 112.9(6)	Ga-N-Si1	113.7(8)
Cl-Ga-Cl	106.2(2) – 110.7(2)	C-Si-C	106.0(7) – 112.9(5)	Ga-N-Si2	112.7(4)
H-N-Si1	102.5(5)	H-N-Si2	121.6(9)	Si1-N-Si2	118.8(8)

Die asymmetrische Einheit des Kristalls wird durch ein monomeres Addukt des HMDS und GaCl<sub>3</sub> repräsentiert, das über H-Brücken dimerisiert vorliegt (Abb. 4.2.2.2). Die Abstände zwischen den Molekülen sind N···Cl1' 341(2) pm bzw. H···Cl1' 251.5(3) pm und der Winkel N-H···Cl1' beträgt 147.6(4)°. Die Kristallstruktur bestätigt damit die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, wonach mit zunehmender Konzentration bereits in Lösung eine Assoziation der Moleküle erfolgt [137].

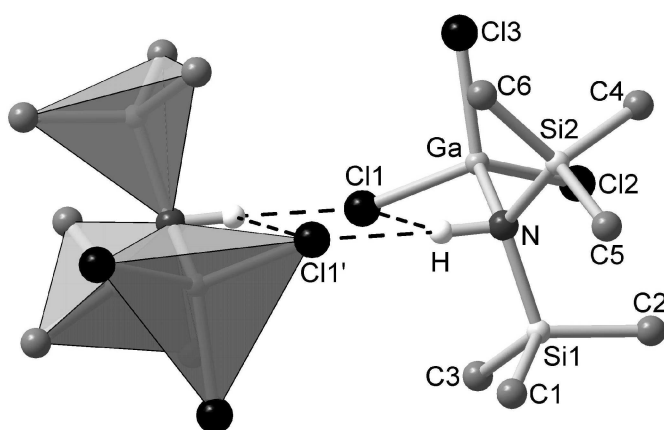


Abb. 4.2.2.2. Struktur von **10b** im Kristall. Auf die Darstellung der H-Atome der Me-Gruppen wurde verzichtet. Durch die Dimerisierung über die H-Brücken N-H···Cl1' bilden die Atome Cl1, Ga und N mit ihren symmetrieäquivalenten Atomen einen 6-Ring in Wannen-Konformation. Die Atome Ga, Si1 und Si2 besitzen leicht verzerrt tetraedrische Umgebungen.

Durch die Dimerisierung bildet sich aus Cl1, Ga, N, Cl', Ga' und N' ein 6-Ring in Wannen-Konformation mit einem Inversionszentrum in der Ringmitte. Die Umgebungen des Ga, Si1 und Si2 sind leicht verzerrt tetraedrisch. Der N ist trigonal pyramidal von Ga, Si1 und Si2 mit einer Winkelsumme von 345.2° umgeben. Der Vergleich mit dem Produkt der Silazanabspaltung [tmsNHGaCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**11b**) zeigt, daß im Addukt die Abstände Ga-Cl ca. 1 pm, Ga-N ca. 5 pm und Si-N ca. 4 pm länger sind. Sehr ähnliche Unterschiede zwischen **10** und **11** werden in den Al-Homologen (**10a**) und (**11a**) gefunden [138,139].

### 4.2.3 Vergleich der HMDS-Addukte von $\text{AlCl}_3$ und $\text{GaCl}_3$

Analog zum  $\text{HMDS}\cdot\text{GaCl}_3$  (**10b**) lässt sich aus einem äquimolaren Ansatz von  $\text{AlCl}_3$  und HMDS in Toluol  $\text{HMDS}\cdot\text{AlCl}_3$  (**10a**) herstellen (Abb. 4.2.3.1). Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme und IR-Spektren (Abb. 4.2.3.2) lässt die Isotypie von **10a** und **10b** vermuten, zumal der Gitterparameter  $a$  mit dem Radien-Unterschied der Metallatome korreliert (Abb. 4.2.2.1 und Abb. 4.2.3.1; **10a**:  $a = 1315.8(2)$  pm, **10b**:  $a = 1321.24(4)$  pm).

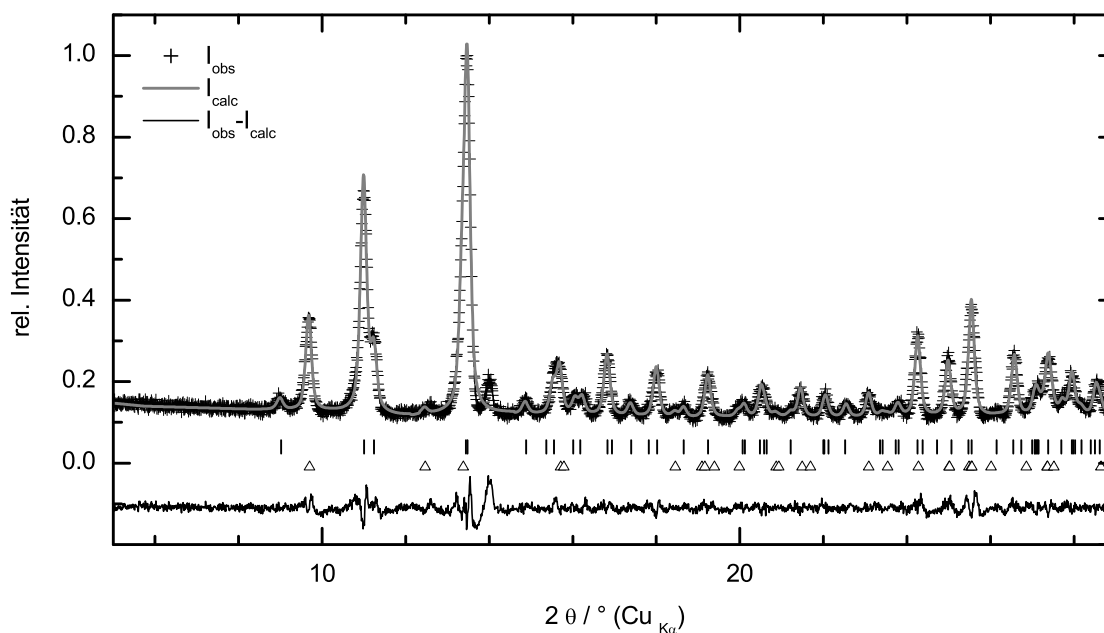


Abb. 4.2.3.1. LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms des Niederschlags (Stoe Stadi P,  $\lambda = 154.06$  pm) der Umsetzung von HMDS mit  $\text{AlCl}_3$  in Toluol. Die Anpassung erfolgte mit **10a** und **11a** (beide  $Pbca$ ) in GSAS. Konvergenz wurde bei  $wR_p = 0.0635$  und  $R_p = 0.0463$  mit den Gitterparametern  $\text{HMDS}\cdot\text{AlCl}_3$  (**10a**):  $a = 1315.8(2)$  pm,  $b = 1194.9(2)$  pm,  $c = 1974.5(2)$  pm (I) und  $[\text{tmsNHAICl}_2]_2$  (**11a**):  $a = 1132.38(9)$  pm,  $b = 919.0(1)$  pm,  $c = 1834.1(3)$  pm ( $\Delta$ ) erreicht (je Phase 10 verfeinerte Variablen, Untergrund festgesetzt).

Ein Vergleich der Strukturen aus Einkristall-Daten (**10a**: [138], **10b**: Kap. 4.2.2) bestätigt dies. Im Rahmen der Standardabweichung zeigen die Verbindungen gleiche Abstände für Si-N und Si-C. Auch die Konformation der gebildeten Wanne ist im Rahmen der Standardabweichung mit gleichen Abständen  $\text{N}\cdots\text{Cl1}$ , Winkeln  $\text{Cl1}'\cdots\text{Cl1}-\text{Al}$  bzw.  $\text{Cl1}'\cdots\text{Cl1}-\text{Ga}$  ( $81.5(2)^\circ$ ) und Torsionswinkeln  $\text{Al}'-\text{Cl1}'\cdots\text{N}-\text{Al}$  bzw.  $\text{Ga}'-\text{Cl1}'\cdots\text{N}-\text{Ga}$  ( $53.2(6)^\circ$ ) identisch.

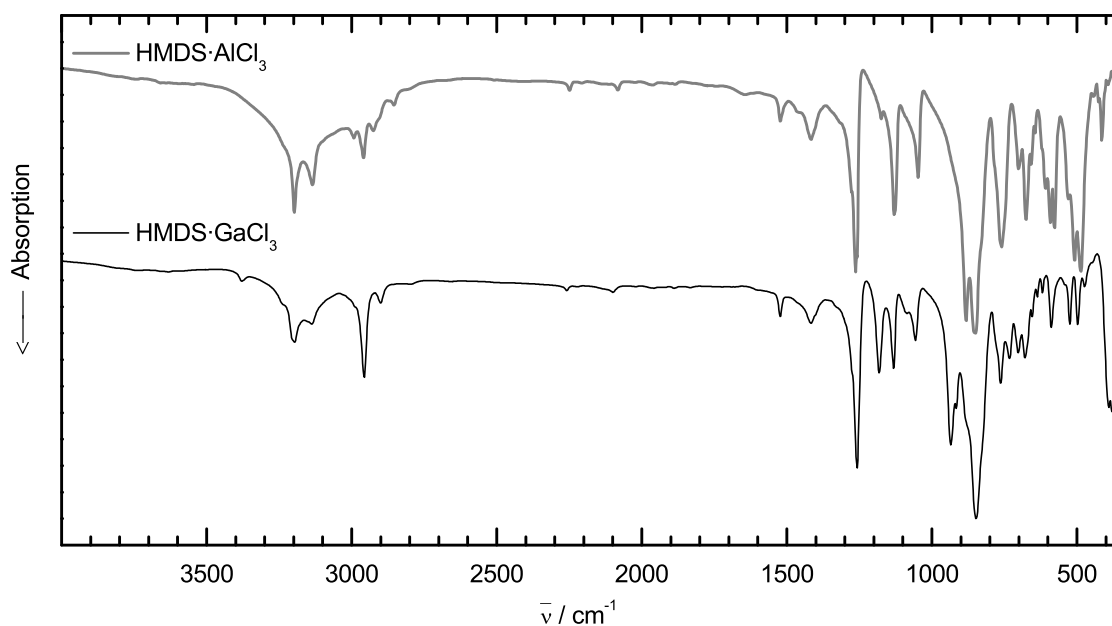


Abb. 4.2.3.2. IR-Spektren der Niederschläge aus der Umsetzung von  $\text{MCl}_3$  mit HMDS in Toluol ( $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ) in KBr-Matrix. Das Spektrum der Al-haltigen Probe ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Reinsubstanz  $\text{HMDS}\cdot\text{AlCl}_3$  [138].

Die große Ähnlichkeit zeigt sich auch in den IR-Spektren beider Verbindungen. Der Austausch des Metallatoms macht sich erst bei Schwingungen mit Wellenzahlen  $\leq 600 \text{ cm}^{-1}$  bemerkbar [137]. Die in der Ga-haltigen Probe zusätzlich auftretende Absorption  $\nu(\text{SiN})$  bei  $935 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich auf das Produkt der Silazanspaltung **11b** zurückführen [140].

## 4.3 Komplexe der 4. Gruppe

Während HMDS mit  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  bei Raumtemperatur erst das Addukt bildete und durch Erwärmen die Silazan-Spaltung erfolgte, konnte bei der Umsetzung mit  $\text{TiCl}_4$  das Addukt nicht beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf die große freie Enthalpie der Lewis-Säure-Base-Reaktion zurückzuführen, wodurch der primäre Komplex nicht beständig ist. Um die freie Enthalpie der Reaktion zu verringern, sollte daher die Lewis-Acidität der verwendeten Metallchloride verringert werden. Dazu wurde versucht, die Umsetzungen mit Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan (**3**) in polaren, Lewis-basischen Lösungsmitteln durchzuführen, um andere Lewis-Säure-Base-Komplexe herzustellen und diese erst anschließend mit den Silazanen umzusetzen.

### 4.3.1 Umsetzung in Nitrilen

Während bei der Umsetzung von **3** mit  $\text{TiCl}_4$  nur die Modifizierung der Lewis-Acidität interessierte, spielte bei der Verwendung von  $\text{ZrCl}_4$  dessen Löslichkeit eine wichtige Rolle.

#### Reaktion mit $\text{ZrCl}_4$

Versuche DCTS (**3**) mit  $\text{ZrCl}_4$  umzusetzen, führten in apolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder wenig polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  zur Isolation der Edukte. Als Ursache war denkbar, daß die Löslichkeit des Metallchlorids zu gering war. Bei der äquimolaren Umsetzung von **3** mit  $\text{ZrCl}_4$  in MeCN konnte ein feinkristalliner, weißer Niederschlag isoliert werden. Aus der abgetrennten Reaktionslösung gelang es Einkristalle zu züchten.

Durch die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls konnte  $(\text{MeCN})_2\text{ZrCl}_4$  als Reaktionsprodukt identifiziert werden (Abb. 4.3.1.1). Sowohl die Gitterparameter als auch die anisotrop verfeinerten Atomparameter waren in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [142,143]. Die Pulverdiffraktometrie zeigte, daß auch der Niederschlag nahezu ausschließlich aus  $(\text{MeCN})_2\text{ZrCl}_4$  bestand (Abb. 4.3.1.2).

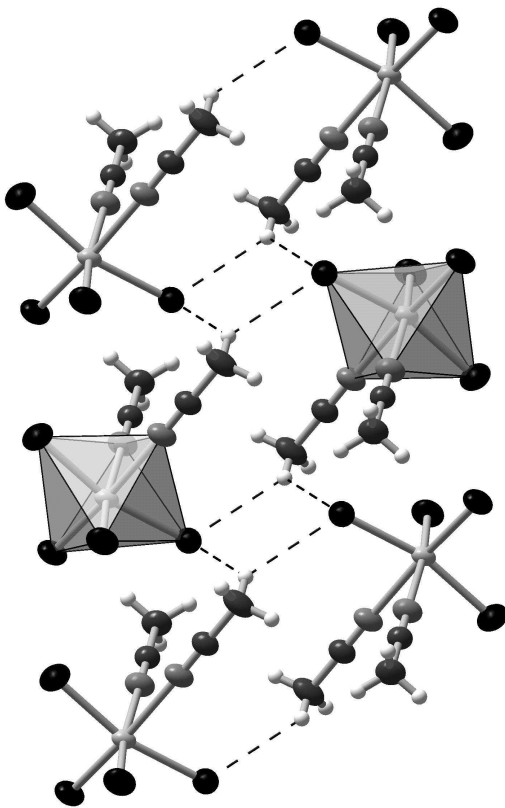


Abb. 4.3.1.1.  $(\text{MeCN})_2\text{ZrCl}_4$  kristallisierte mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Zr war verzerrt oktaedrisch von vier Cl- und den N-Atomen von zwei MeCN umgeben. Die Liganden MeCN sind cis angeordnet. Durch lange H-Brücken ( $\text{Cl}\cdots\text{H}$  280 - 290 pm) wurden Zweierketten in Richtung  $[100]$  gebildet. Kristallographische Daten:

$P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $a = 611.56(8)$  pm,  $b = 1377.8(2)$  pm,  $c = 1344.6(2)$  pm,  $\beta = 99.21^\circ$ ,  $\rho_{\text{r0}} = 1.87$  g/cm<sup>3</sup> bei  $T = 298(2)$  K,  $R_{\text{int}} = 0.0298$ ,  $R_{\text{sig}} = 0.0313$ ,  $2\theta \leq 60^\circ$ ,  $R1 = 0.0513$ ,  $wR2 = 0.1037$  (alle 3244 unabhängigen Reflexe),  $\text{Goof} = 1.08$ , 108 Parameter,  $0.52\text{-}0.99$  e/(10<sup>-6</sup> pm<sup>3</sup>).

Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / °:

Zr-Cl<sub>ax</sub> 240 - 242, Zr-Cl<sub>eq</sub> 237.0(4), Zr-N 233(1),  
N-Zr-N 78.3(1), Cl<sub>ax</sub>-Zr-Cl<sub>ax</sub> 165.4(1).

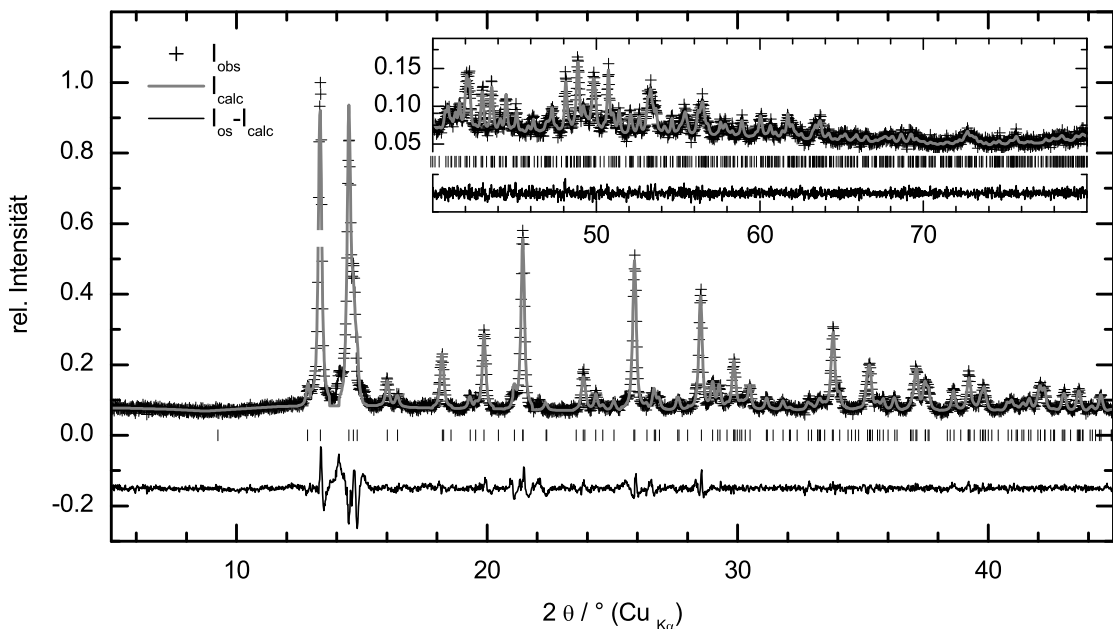


Abb. 4.3.1.2. LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms des Niederschlags von  $(\text{MeCN})_2\text{ZrCl}_4$  (GSAS, Stoe Stadi P,  $\lambda = 154.06$  pm). Konvergenz wurde in der Raumgruppe  $P2_1/c$  bei  $wR_p = 0.0865$  und  $R_p = 0.0596$  mit den Gitterparametern  $a = 611.76(3)$  pm,  $b = 1377.05(6)$  pm,  $c = 1344.71(6)$  pm und  $\beta = 99.259(3)^\circ$  erreicht (11 verfeinerte Variablen, Untergrund festgesetzt). Die schlechte Anpassung um  $14^\circ$  zeigte eine geringfügige Verunreinigung an.

### Reaktion mit $\text{TiCl}_4$

Bei der Umsetzung von **3** mit  $\text{TiCl}_4$  konnte ein feinkristalliner, gelber Niederschlag isoliert werden, allerdings gelang es hier nicht aus der Reaktionslösung Kristalle zu erhalten. Der Niederschlag bestand aus mindestens 2 Phasen, wobei eine als  $(\text{MeCN})_2\text{TiCl}_4$  identifiziert werden konnte (Abb. 4.3.1.3). Die in der Literatur berichteten Gitterparameter für  $(\text{MeCN})_2\text{TiCl}_4$  ( $P2_1/c$ ,  $a = 598.2(8)$  pm,  $b = 1350(2)$  pm,  $c = 1315(2)$  pm,  $\beta = 99(1)^\circ$ ) [143] stimmten gut mit den verfeinerten ( $a = 597.2(3)$  pm,  $b = 1350(1)$  pm,  $c = 1320(2)$  pm und  $\beta = 98.72(5)^\circ$ ) überein. Die Indizierung der übrigen Reflexe des Diffraktogramms gelang nicht. Die Reflexpositionen der Differenzkurve stimmten auch nicht mit denen des bekannten Solvats  $(\text{MeCN})_2\text{TiCl}_4 \cdot \text{MeCN}$  ( $Pnma$ ,  $a = 1037.7(1)$  pm,  $b = 1350.5(1)$  pm,  $c = 967.2(1)$  pm) [144] überein, so daß dieses ausgeschlossen werden konnte. Ebenfalls auszuschließen war das kristalline Produkt der Umsetzung von **3** mit  $\text{TiCl}_4$ , das im Kapitel 4.4. vorgestellt wird. Eine weitere Charakterisierung des Niederschlags war nicht sinnvoll, da eine Abtrennung von  $(\text{MeCN})_2\text{TiCl}_4$  nicht möglich war.

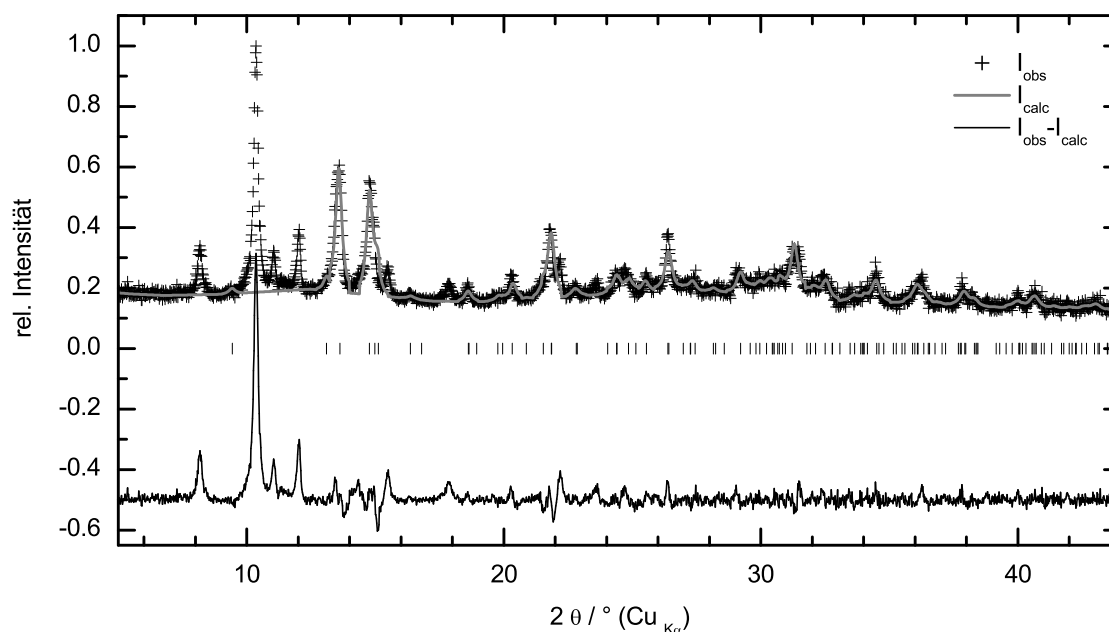


Abb. 4.3.1.2. LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms des Niederschlags aus der Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  und **3** in MeCN (GSAS, Stoe Stadi P,  $\lambda = 154.06$  pm). Konvergenz wurde bei  $wR_p = 0.1926$  und  $R_p = 0.1026$  mit  $(\text{MeCN})_2\text{TiCl}_4$  in  $P2_1/c$  und den Gitterparametern  $a = 597.2(3)$  pm,  $b = 1350(1)$  pm,  $c = 1320(2)$  pm,  $\beta = 98.72(5)^\circ$  erreicht (11 verfeinerte Variablen, Untergrund festgesetzt). Die Differenzkurve repräsentiert das Beugungsmuster mindestens einer weiteren Phase.

Weiter Umsetzungen in Isobutyronitril (2-Methylpropionitril) führten zur Bildung röntgenamorpher Phasen. Die Bildung der MeCN-Komplexe des  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{ZrCl}_4$  zeigt, daß die Nitrile im direkten Vergleich deutlich stärkere Lewis-Basen sind als der potentielle Chelatligand Bistrimethylsilylamino-dichlorsilan (**3**). Für die Umsetzung von Silazanen mit Übergangsmetallchloriden sind Nitrile als Lösungsmittel daher ungeeignet.

### 4.3.2 Umsetzung in Ether

Bei der Umsetzung von **3** mit  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bildete sich neben röntgenamorphen Produkten nur kristallines  $[\text{NH}_4]_2\text{TiCl}_6$ . Die Umsetzung von **3** mit  $\text{ZrCl}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  führte zu einem feinkristallinen, weißen Niederschlag, wobei es nicht gelang Einkristalle zu erhalten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm konnte monoklin indiziert werden. Anhand der Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe  $P2_1/n$  und die Profilanpassung ergab die verfeinerten Gitterparameter  $a = 771.18(3)$  pm,  $b = 1166.94(4)$  pm,  $c = 913.24(3)$  pm und  $\beta = 107.002(2)^\circ$  bei  $T = 298$  K (Abb. 4.3.2.1).

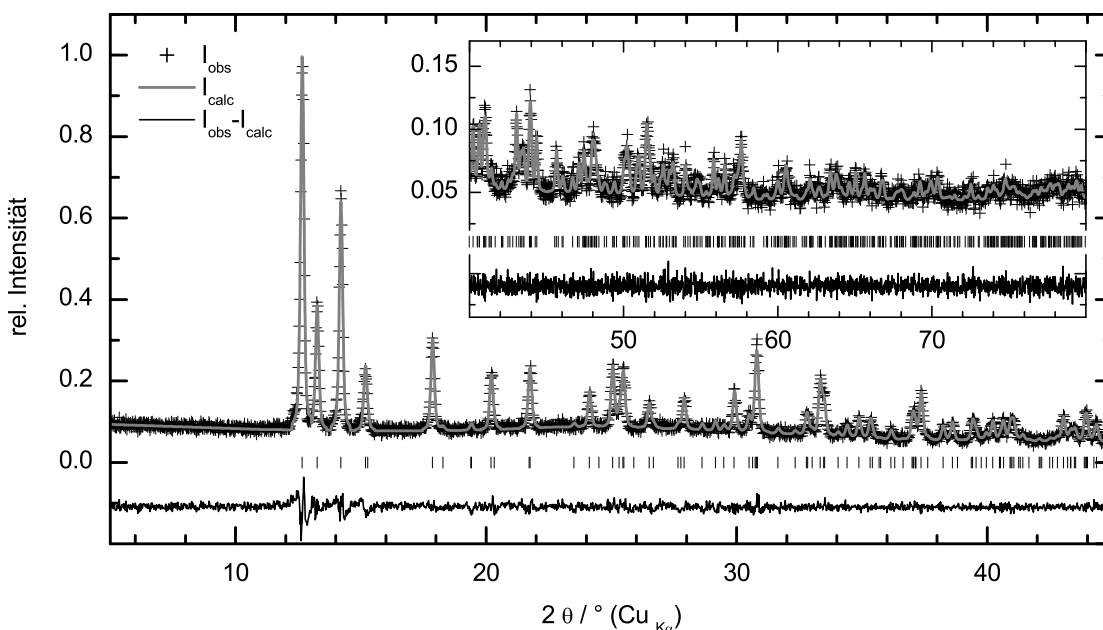


Abb. 4.3.2.1. LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms (GSAS, Stoe Stadi P,  $\lambda = 154.06$  pm) des Niederschlags mit  $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{ZrCl}_4$ . Konvergenz wurde in der Raumgruppe  $P2_1/n$  bei  $wR_p = 0.0777$  und  $R_p = 0.0617$  mit den Gitterparametern  $a = 771.18(3)$  pm,  $b = 1166.94(4)$  pm,  $c = 913.24(3)$  pm und  $\beta = 107.002(2)^\circ$  erreicht (11 verfeinerte Variablen, Untergrund festgesetzt).

Eine Strukturlösung anhand der Pulverdaten war nicht möglich. Erst durch die Publikation der Einkristallstrukturanalyse konnte der Niederschlag eindeutig als  $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{ZrCl}_4$  identifiziert werden, wobei die Gitterparameter des Einkristalls aufgrund der Meßtemperatur leicht abwichen:  $P2_1/n$ ,  $a = 768.79(6)$  pm,  $b = 1159.6(2)$  pm,  $c = 908.14(6)$  pm,  $\beta = 107.311(5)^\circ$ ,  $T = 223$  K [145]. Wie bereits bei den Nitrilen gelang es auch in  $\text{Et}_2\text{O}$  nicht eine Komplexbildung zwischen der Lewis-Säure und dem Silazan zu beobachten. Statt dessen fungierte zumindest im Falle des Zr das Lösungsmittel als Lewis-Base und reagierte mit der Lewis-Säure unter Komplexbildung.

### 4.3.3 Das Oxonium-Salz $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$

Bei dem Versuch das Ether-Addukt von  $\text{TiCl}_4$  darzustellen gelang es das Oxonium-Salz  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  (**12**) des Diethylethers abzufangen [146]. Die meisten bisher kristallin bekannten Oxonium-Ionen dieses Ethers besitzen ein komplizierteres Gegenion und sind daher in der Synthese wesentlich aufwendiger [147-153]. Neben **12** ist bisher nur das Zink-Salz  $([\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+)_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  als einfaches Beispiel für dieses Oxonium-Ion bekannt [154]. Wenngleich sich **12** als wenig geeignet für die Umsetzung mit Silazanen erwies, ist es eine äußerst interessante Verbindung, da Oxonium-Kationen solvatisierte Protonen darstellen. Solche solvatisierten Protonen wurden bereits erfolgreich zur Darstellung von Metallocen-Kationen und Pd(II)-Komplexen für die Ziegler-Natta-Katalyse bzw. Copolymerisations-Reaktionen eingesetzt [148,150,151,155,156]. Schwach basische Anionen mit geringen Wechselwirkungen sind außerdem wichtig, um die Solvatisation von Protonen zu untersuchen [152,157].

### Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Bei der Zugabe von  $\text{TiCl}_4$  zu einer Lösung von  $\text{Et}_2\text{O}$  und *n*-Pentan bildete sich ein gelber Niederschlag. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches im Vakuum ( $\geq 1$  hPa) wurden die Lösungsmittel in einer Kühlfalle ( $T = -196$  °C) ausgefroren. Aus dem Fallrohr der Kühlfalle konnte ein gelber Feststoff isoliert werden. Dieser Feststoff wurde bei Erwärmen auf Raumtemperatur flüssig. Durchgeführte DSC-Messungen im Bereich von  $-20$  °C bis  $40$  °C ließen jedoch keinen klar definierten Schmelzpunkt erkennen. Vielmehr waren bei einer Heizrate von  $2$  °C/min in der Aufheizkurve zwei schwach endotherme Vorgänge erkennbar. Diese liefen ab ca.  $8$  °C bzw.  $14$  °C ab, wobei die Enthalpien im Verhältnis von etwa  $1:3$  standen. Ein ähnliches Bild lieferte die anschließende Kühlphase mit  $\Delta d(T/t) = -2$  °C/min, wo bei ca.  $10$  °C und  $-3$  °C schwach exotherme



Umwandlungen begannen. Der Feststoff rekristallisierte durch Sublimation bei 5 °C in für die Einkristalldiffraktometrie geeigneten, tief-gelben Kristallen aus  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  (**12**). Die Kristalle konnten bei -80 °C diffraktometrisch charakterisiert werden und wiesen orthorhombische Symmetrie auf. Die asymmetrische Einheit wurde von einem Kation und einem Anion gebildet. Einzelheiten zur Messung und zur Strukturlösung sind in Tabelle 4.3.3.1, die Lage- und anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 4.3.3.2 und 4.3.3.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3.3.1. Kristallographische Daten von **12**, Standardabweichungen in Klammern\*.

Formel, $M_r$	$\text{C}_8 \text{H}_{21} \text{Cl}_9 \text{O}_2 \text{Ti}_2$ , 564.10
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.20 x 0.20 x 0.10
Farbe und Form	gelbe Prismen
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $Z = 4$
Gitterparameter / pm	$a = 1101.08(8)$ , $b = 1328.4(2)$ , $c = 1525.0(2)$
Zellvolumen $V$	$2230.6(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Meßtemperatur $T$	193(2) K
Röntgenogr. Dichte $\rho_o$	1.680 $\text{g/cm}^3$
Strahlung, Diffraktometer	Mo- $K_\alpha$ ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ), Siemens SMART area-detector
Absorptionskorrektur	SADABS
$F(000)$	1128
Absorptionskoeffizient $\mu$	$1.792 \text{ mm}^{-1}$
Max., min. Transmission	0.8411, 0.7158
Meßbereich*	$4.06^\circ \leq 2\theta \leq 58.38^\circ$ ; $-13 \leq h \leq 13$ ; $-17 \leq k \leq 17$ ; $-16 \leq l \leq 18$
Gemessene, unabhängige Reflexe	13024, 4489 ( $R_{\text{int}} = 0.0550$ , $R_{\text{sig}} = 0.0642$ ); 3200 ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELXS
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe, SHELXL
Verfeinerte Parameter	197, keine Restraints
Restel.dichte max / min	0.781 / -0.460 in $e / (10^6 \text{ pm}^3)$
Flack Parameter [158]	0.04(6)
Goodness of fit	1.02
R-Werte	$R1 = 0.0833$ , $R1 = 0.0490$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = 0.1277$ , $wR2 = 0.1147$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$

\* Die Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nummer CCDC 206996 hinterlegt.

Tabelle 4.3.3.2. Lageparameter in **12** mit  $U_{\text{eq}} \equiv 1/3 \sum U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Ti1	1.04447(9)	0.10275(8)	1.02432(7)	0.0365(3)
Ti2	0.9751(2)	0.16533(8)	0.81422(7)	0.0358(3)
Cl1	0.9112(2)	0.0160(2)	1.1035(2)	0.0608(5)
Cl3	1.0797(2)	0.2249(2)	1.1195(2)	0.0540(5)
Cl4	1.1555(2)	0.1947(2)	0.9085(2)	0.0402(4)
Cl5	0.8802(2)	0.2026(2)	0.9567(2)	0.0438(4)
Cl6	0.9944(2)	0.0007(2)	0.8935(2)	0.0394(3)
Cl7	0.7992(2)	0.1194(2)	0.7564(2)	0.0543(5)
Cl8	1.0943(2)	0.1059(2)	0.7090(2)	0.0532(4)
Cl9	0.9716(2)	0.3242(2)	0.7762(2)	0.0723(6)
O1	0.3956(6)	-0.1180(5)	0.8938(5)	0.089(2)
O2	0.6095(5)	-0.1005(4)	0.9081(3)	0.069(2)
C1	0.343(2)	-0.2143(9)	0.926(2)	0.174(9)
C2	0.422(2)	-0.2558(8)	0.9982(9)	0.189(9)
C3	0.3289(9)	-0.0636(9)	0.8192(7)	0.091(3)
C4	0.391(2)	0.026(2)	0.8086(9)	0.126(5)
C5	0.6806(8)	-0.1307(8)	0.8256(7)	0.087(3)
C6	0.6437(9)	-0.2261(8)	0.8017(7)	0.102(4)
C7	0.6467(8)	-0.0020(7)	0.9495(7)	0.087(3)
C8	0.5838(7)	0.0173(6)	1.0299(5)	0.071(2)
H1	0.4659	-0.0239	0.9145	0.02(2)*
H2	0.5546	-0.1984	0.9034	0.02(3)*
Q	0.5059	-0.1125	0.9158	0.05 <sup>§</sup>

\*  $U_{\text{iso}}$  und Besetzungsfaktor (s.o.f.) ca. 0.5.

§ Elektronendichte ca. 0.3, bei der Verfeinerung als H-Atom resultiert ein s.o.f. von 0.2.

Tabelle 4.3.3.3a. Anisotrope Auslenkungsparameter von  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  in **12**  $U_{ij} / (10^{-2} \text{ pm})^2$ .

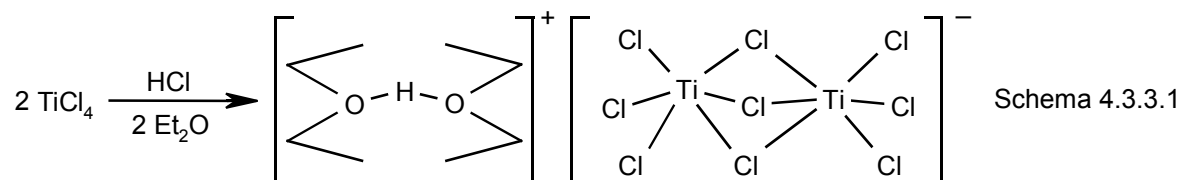
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ti1	0.0361(5)	0.0485(6)	0.0250(7)	-0.0007(5)	-0.0005(5)	-0.0001(5)
Ti2	0.0395(5)	0.0428(6)	0.0251(7)	0.0010(5)	-0.0033(5)	0.0012(5)
Cl1	0.065(2)	0.083(2)	0.035(2)	0.006(2)	0.0066(8)	-0.0241(9)
Cl2	0.056(2)	0.085(2)	0.048(2)	0.009(2)	-0.0086(8)	0.025(2)
Cl3	0.060(2)	0.069(2)	0.033(2)	-0.0155(8)	0.0025(8)	-0.0109(8)
Cl4	0.0364(7)	0.0540(9)	0.0302(9)	-0.0019(7)	-0.0005(6)	-0.0093(6)
Cl5	0.0376(7)	0.0557(9)	0.038(2)	-0.0097(8)	-0.0002(6)	0.0128(7)
Cl6	0.0475(8)	0.0368(7)	0.0338(9)	-0.0042(7)	-0.0028(6)	0.0006(6)
Cl7	0.0421(8)	0.077(2)	0.044(2)	-0.0038(9)	-0.0117(7)	0.0015(8)
Cl8	0.0500(8)	0.079(2)	0.031(2)	-0.0082(9)	0.0046(7)	-0.0006(9)
Cl9	0.113(2)	0.046(2)	0.057(2)	0.0163(9)	-0.019(2)	0.001(2)

Tabelle 4.3.3.3b. Anisotrope Auslenkungsparameter von  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  in **12**  $U_{ij} / (10^{-2} \text{ pm})^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O1	0.075(4)	0.107(5)	0.086(5)	-0.028(4)	0.015(4)	-0.011(3)
O2	0.075(3)	0.089(4)	0.042(3)	-0.005(3)	-0.005(3)	0.015(3)
C1	0.14(2)	0.093(9)	0.29(2)	-0.09(2)	0.12(2)	-0.077(8)
C2	0.43(3)	0.047(6)	0.09(2)	0.015(6)	0.02(2)	-0.01(2)
C3	0.062(5)	0.14(2)	0.068(7)	-0.029(7)	-0.021(5)	0.042(6)
C4	0.099(8)	0.17(2)	0.10(2)	0.01(2)	0.003(7)	0.067(9)
C5	0.062(5)	0.124(9)	0.074(7)	0.008(6)	0.013(5)	0.029(5)
C6	0.096(7)	0.120(9)	0.091(8)	-0.056(7)	-0.034(6)	0.047(7)
C7	0.088(6)	0.091(7)	0.080(7)	-0.013(6)	-0.007(5)	-0.043(6)
C8	0.080(5)	0.070(5)	0.063(6)	-0.020(5)	0.018(5)	-0.020(4)

Während die Atome des Anions kleine, nur wenig anisotrope Auslenkungsparameter aufwiesen, waren insbesondere die C-Atome des Kations stark fehlgeordnet. Für die Beschreibung der Fehlordnung wurden auch verschiedene Modelle mit Splitlagen getestet, die beste Beschreibung lieferte jedoch die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und ohne Splitlagen.

Die bei der Bildung von **12** ablaufende Reaktion erinnert sehr an eine, bei der Umsetzung von HMDS mit  $\text{TiCl}_4$  beobachtete. Das bei der Reaktion freigesetzte  $\text{HCl}$  protonierte ein Molekül HMDS und das Chlorid-Ion führte zur Bildung eines Dititanats (vgl. Kap. 4.1) [130]. Offensichtlich wurde bei der Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  durch partielle Hydrolyse ebenfalls  $\text{HCl}$  gebildet. Das Säureanion wurde anschließend von  $\text{TiCl}_4$  unter Bildung eines Dititanats komplexiert und das Proton von Ether-Molekülen gemäß Schema 4.3.3.1 solvatisiert.



Wie in Schema 4.3.3.1 dargestellt bestand die Kristallstruktur des Komplex-Salzes **12** aus dem Oxonium-Ion  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  (Abb. 4.3.3.1) und dem Anion  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  (Abb. 4.3.3.2). Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 4.3.3.4 zusammengefaßt.

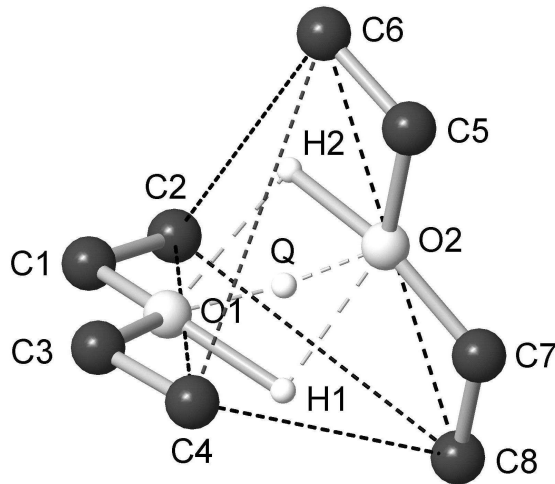


Abb. 4.3.3.1. Kugel-Stab-Modell des Kations  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  von **12** im Kristall. Beide Diethylether-Moleküle sind in W-Form und die Methyl-Kohlenstoffatome bilden einen verzerrten Tetraeder. In diesem wurde geringe Elektronendichten gefunden, die einem fehlgeordneten H-Atom (H1, H2 und Q) entsprechen. Auf die Darstellung der übrigen H-Atome wurde verzichtet.

Abb. 4.3.3.2. Strukturmodell des Anions  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  von **12** im Kristall, dargestellt mit anisotropen Auslenkungselipsoiden (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Abstand  $\text{Ti1}\cdots\text{Ti2}$  beträgt 339.7(2) pm.

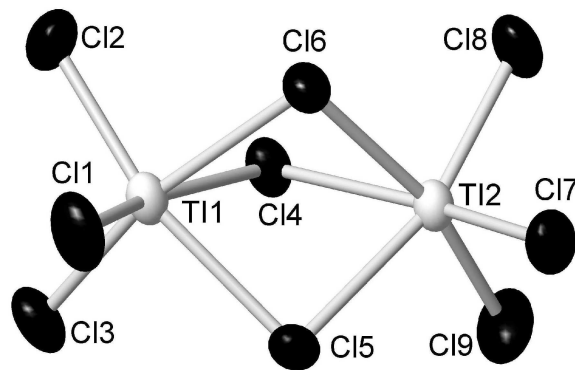


Tabelle 4.3.3.4. Auswahl wichtiger Abstände / pm und Winkel / ° in **12**. Für das Kation von wurden bevorzugt die größten und kleinsten Werte ausgewählt. Standardabweichungen in Klammern.

O1...O2 237.7(1)	C1-C2 151(2)	O1-H1 150.4	O1-H1-O2 88.4	C2-C1...C3-C4 7.43(1)
O1-C1 149(2)	C5-C6 138(2)	O2-H2 143.6	O1-H2-O2 83.8	C6-C5...C7-C8 0.70(1)
O1-C3 154(2)	O1-Q 126.3	O1-H2 205.6	O1-Q-O2 158.3	C2-C1-O-C3 179.6(1)
	O2-Q 115.7	O2-H1 188.2		C6-C5-O2-C7 174.1(1)
Ti1-Cl1 222.2(2)	Ti1-Cl4 247.1(2)	Ti2-Cl4 248.3(2)	Ti2-Cl7 221.4(2)	
Ti1-Cl2 220.8(2)	Ti1-Cl5 246.9(2)	Ti2-Cl5 246.2(2)	Ti2-Cl8 221.8(2)	
Ti1-Cl3 221.1(2)	Ti1-Cl6 247.5(2)	Ti2-Cl6 250.8(2)	Ti2-Cl9 218.9(2)	
Cl1-Ti1-Cl4 166.23(8)	Cl2-Ti1-Cl5 165.83(8)	Cl4-Ti2-Cl7 166.85(8)	Cl5-Ti2-Cl8 164.02(8)	

### Charakterisierung des Anions $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$

Das Anion bestand im Kristall aus zwei flächenverknüpften Oktaedern  $\text{TiCl}_6$ , wobei die Abstände von Ti zu den terminalen Cl im Vergleich zu den verbrückenden Cl kürzer waren. Damit war die Geometrie des Anions von **12** mit der in anderen Salzen vergleichbar (Tabelle 4.3.3.5).

Für die schwingungsspektroskopische Beobachtung des Anions ist der Wellenzahlenbereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $100\text{ cm}^{-1}$  interessant. Daher mußte das IR-Spektrum in PE-Matrix aufgenommen werden, wobei hier die Auflösung für eine Charakterisierung zu schlecht war. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie konnte das Anion dennoch bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Die Streckschwingungen und damit die Kraftkonstanten der Bindungen Ti-Cl des Anions von **12** liegen zwischen denen für  $\text{TiCl}_4$  und  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$  [159,160]. In **12** wurde die energiereichste Valenzschwingung  $\nu(\text{TiCl})$  bei  $422\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{TiCl}_4$   $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{TiCl}_6^{2-}$   $320\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Alle für  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  in **12** beobachteten Frequenzen waren sich in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten [161,162] bzw. für Punktgruppen-Symmetrie  $D_{3h}$  berechneten Werten [163]. Die beobachteten Resonanzen für das Anion sind mit der Zuordnung entsprechend der Literatur in Tabelle 4.3.3.6 zusammengefaßt.

Tabelle 4.3.3.5. Wichtige Abstände / pm und Winkel / ° von  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  in verschiedenen Salzen.

Kation	Ti-Cl	Ti- $\mu$ -Cl	Cl-Ti-Cl	Ti...Ti	Lit.
$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ ( <b>12</b> )	218.9(2) - 222.2(2)	246.2(2) - 250.8(2)	77.64(6) - 99.31(9)	164.02(8) - 166.85(8)	339.7(2) [146]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}_2]^+$	217.9(1) - 222.6(2)	246.2(6) - 255.6(1)	76.82(3) - 100.49(4)	163.68(4) - 165.96(4)	344.4(1) [130]
$[(\text{Me}_4\text{C}_4\text{S})\text{H}]^+$	220(2) - 223(2)	246(2) - 251(2)	76.84(5) - 99.18(6)	164.70(8) - 167.25(7)	341(7) [164]
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{TiCl}_3]^+$	218.6(6) - 222.0(5)	245.4(5) - 251.1(5)	77.5(2) - 99.7(2)	163.8(2) - 168.1(2)	339.4(4) [165]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$	235(2) - 238(2)	249(5) - 252(5)	81.7(1) - 96.5(2)	169.9(2) - 172.3(2)	322(5) [166]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$	236.1(6) - 236.5(6)	248.2(9) - 251.1(9)	82.8(2) - 95.3(2)	171.1(2) - 173.0(1)	322(3) [167]

Tabelle 4.3.3.6. Zusammenfassung der beobachteten Raman-Resonanzen /  $\text{cm}^{-1}$  des Anions.

Wellenzahl	422 vs	399	372	311 s	237	211 w	192 w	173 w	143
Symmetrie	$A_1'$	$E''$	$E'$	$A_1'$	$E'$	$A_1'$	$A_2''$	$E'$	$A_1'$
Bezeichnung	$\nu_1$	$\nu_{15}$	$\nu_6$	$\nu_2$	$\nu_7$	$\nu_3$	$\nu_{14}$	$\nu_8$	$\nu_4$

Die Löslichkeit von **12** in  $\text{Et}_2\text{O}$  und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  machte erstmals die  $^{47,49}\text{Ti}$ -NMR-spektroskopisch Charakterisierung des Ditanat-Anions möglich. Bei Raumtemperatur wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine chemische Verschiebung von  $\delta^{49}\text{Ti} = 137 \text{ ppm}$  ( $w_{1/2} = 175 \text{ Hz}$ ) und  $\delta^{47}\text{Ti} = -124 \text{ ppm}$  ( $w_{1/2} = 250 \text{ Hz}$ ) gemessen (Abb. 4.3.3.3).

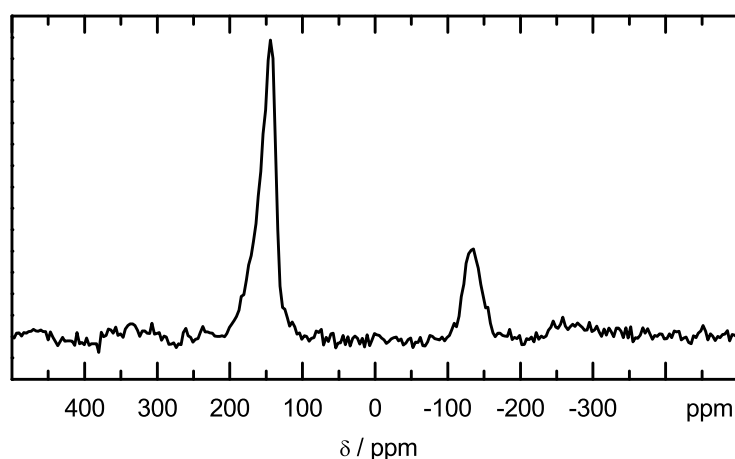


Abb. 4.3.3.3.  $^{47,49}\text{Ti}$ -NMR von **12** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur. Die Halbwertsbreiten betragen  $w_{1/2}(^{49}\text{Ti}) = 175 \text{ Hz}$  und  $w_{1/2}(^{47}\text{Ti}) = 250 \text{ Hz}$ . Die Differenz der Verschiebungen beträgt entsprechend dem gyromagnetischen Verhältnis  $\delta^{49}\text{Ti} - \delta^{47}\text{Ti} = 261 \text{ ppm}$ .

Neben diesen Signalen von  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  waren keine weiteren Resonanzen zu beobachten. Da kein Signal von  $\text{TiCl}_4$  ( $\delta^{49}\text{Ti} = 0$ ) beobachtet wurde, konnte eine Dissoziation des Anions in Lösung weitgehend ausgeschlossen werden. Das  $^{35}\text{Cl}$ -NMR-Spektrum von **12** in  $\text{Et}_2\text{O}$  zeigte nur ein sehr breites Signal bei  $\delta^{35}\text{Cl} = 730 \text{ ppm}$  ( $w_{1/2} = 2 \text{ kHz}$ ).

### Charakterisierung des Kations $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$

Im Kristall wird das Kation von zwei Molekülen  $\text{Et}_2\text{O}$  gebildet, die ein Proton solvatisieren (Abb. 4.3.3.1). Die großen Auslenkungsparameter (Tabelle 4.3.3.3) sprechen für nur geringe Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Die Diederwinkel C-C-O-C waren um  $177^\circ$ , damit lagen beide Moleküle in trans-trans Form (W-Form) vor und waren annähernd planar. Die Berechnung der besten Ebenen für die Moleküle  $\text{Et}_2\text{O}$  ergab eine maximale Abweichung aus der Ebene von  $3.3(7) \text{ pm}$  und  $8.1(6) \text{ pm}$  bzw. eine mittlere quadratischen Abweichung von  $2.6 \text{ pm}$  und  $4.3 \text{ pm}$ . Der Winkel zwischen den Ebenen war  $74.1(7)^\circ$ . Die beiden Moleküle hatten damit eine sehr ähnliche Geometrie zu den Molekülen in kristallinem Diethylether. In festem Ether lagen die Moleküle ebenfalls in W-Form vor, die Abweichung von der Ebene betrug maximal  $3.7 \text{ pm}$  [168].

In den bisher beschriebenen Kationen  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  lag  $\text{Et}_2\text{O}$  meist nicht in W-Form vor. Zum Vergleich der Kationen bot sich eine Geometriebeschreibung der Moleküle  $\text{Et}_2\text{O}$  durch den Diederwinkel  $\text{Me}-\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2-\text{Me}$  der C-Atome und die Abweichung der Methyl-C-Atome von der Ebene C-O-C an. Da die Kationen stark fehlgeordnet waren, beschreiben die Winkel und Abstände nur die gemittelte Struktur. Die mit dem Programm PLATON berechneten Strukturparameter des Kations sind in Tabelle 4.3.3.7 für die bisher beschriebenen Verbindungen mit diesem Kation zusammengefaßt.

Tabelle 4.3.3.7. Geometrieparameter  $\text{O}\cdots\text{O}$ ,  $\tau$  und  $d$  von Verbindungen mit dem Kation  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ .  $\tau$  ist der Diederwinkel  $\text{Me}-\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2-\text{Me}$  und  $d$  die maximale Abweichung der Me-Gruppen von der Ebene  $(\text{H}_2)\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{H}_2)$ . Die Werte wurden jeweils für beide Moleküle  $\text{Et}_2\text{O}$  (a und b) berechnet.

Anion	$\text{O}\cdots\text{O}$ / pm	$\tau_a; \tau_b$ / °	$d_a; d_b$ / pm	Lit.
$[(\mu\text{-Cl})_3(\text{TiCl}_3)_2]^-$ ( <b>12</b> )	237.7(1)	7.0; 0.7	11.3; 13.2	[146]
$[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$	240(2)	38.8; 1.13	133.6; 28.8	[130]
$[\text{C}_6\text{F}_4-1,2-\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-OCH}_3)]^-$	239.4(7)	16.6*; 0.0	16.4*; 12.1	[148]
$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	244.6(9)	88.3; 20.1	126.7; 59.4	[149]
$[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$	240 <sup>§</sup>	120.5*; 118.2/156.4 <sup>§</sup>	128.1*; 129.5/128.1 <sup>§</sup>	[151]
$[(\mu\text{-Cl})_2(\text{ZnCl}_2)_2]^-$	239(2)	102.9; 92.0	136.8; 134.4	[154]
HF-Berechnungen	262.5	4.2; 2.7	10.9; 20.5	[146]
DFT-Berechnungen	238.6	58.5; 41.8	47.6; 66.2	[151]

\* Berechnet mit den Mittelpunkten von Splitpositionen.

<sup>§</sup> Berechnet aus ergänzenden Daten zur Veröffentlichung die mehrere  $\text{Et}_2\text{O}$  Konformationen für ein Molekül enthalten.  $\tau_b$  und  $d_b$  wurden für beide Konformationen berechnet, wobei der Abstand  $\text{O}\cdots\text{O}$  224(2) pm bis 255(2) pm betrug.

In diesen  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ -Salzen lagen die Winkel C-O-C zwischen  $114^\circ$  und  $121^\circ$ . Die bedeutet eine Aufweitung im Vergleich zu unprotoniertem  $\text{Et}_2\text{O}$  mit  $112^\circ$  im festen Zustand und  $113.5(4)^\circ$  in der Gasphase bei  $27^\circ\text{C}$  [156,169]. Die Me-Gruppen bilden einen verzerrten Tetraeder mit zwei O-Atomen auf gegenüberliegenden Kanten mit einem Abstand  $\text{O}\cdots\text{O}$  von 237.7(1) pm. Die Abstände C-O liegen zwischen 149(2) pm und 153(2) pm, die Abstände C-C zwischen 138(2) pm und 151(2) pm, wobei keine Librationskorrektur durchgeführt wurde. Die Konformation der Nicht-Wasserstoffatome von  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  in **12** stimmte mit der in  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{C}_6\text{F}_4-1,2-\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-OCH}_3)]^-$  [148] gut überein, wobei in diesem Salz die Fehlordnung des Kations wesentlich größer war und das Proton nicht lokalisiert wurde. Während der Strukturverfeinerung von **12** konnten trotz der geringen Streukraft von H im Röntgenstrahl zwei kleine, gleich große Elektronendichten gefunden werden. Diese entsprechen einem fehlgeordneten H-Atom. Die Positionen liegen zwischen einem O und zwei Methyl-C-Atomen nahe an der

entsprechenden Tetraeder-Fläche innerhalb des Tetraeders. Eine deutlich geringere Elektronendichte (Q) wurde an der erwarteten Position nahe der Verbindungslinie O...O im Zentrum des Tetraeders gefunden.

Das Proton von **12** konnte in Lösung mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als breites Signal mit  $w_{1/2} = 100$  Hz bei  $\delta^1\text{H} = 11.7$  ppm beobachtet werden. Diese Daten waren in guter Übereinstimmung mit den Daten anderer Salze mit  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ -Ion (Tabelle 4.3.3.8).

Tabelle 4.3.3.8.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten ( $\delta$  / ppm;  $^3J_{\text{HH}}$  / Hz) für  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  in Lösung.

Gegenion	$\delta(\text{s}, 1\text{H}, \text{H}^+)$	$\delta(\text{q}, 8\text{H}, \text{O-CH}_2); ^3J_{\text{HH}}$	$\delta(\text{t}, 12\text{H}, \text{CH}_3); ^3J_{\text{HH}}$	Lit.
$[(\mu\text{-Cl})_3(\text{TiCl}_3)_2]^-$ ( <b>12</b> ) #	11.7 br	3.83; 7.03	1.32; 7.03	[146]
$[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ *	16.3 br	4.08; 7.0	1.44; 7.0	[147]
$[\text{C}_6\text{F}_4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-OCH}_3)]^-$ *	16.4 br	4.08; 6.80	1.43	[148]
$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ *	15.5 br	7.55; 7.2	1.42; 7.2	[149]
$[(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}]^-$ *	11.1 br	3.85	1.32	[150]
$[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$ §	13.8 br	3.32	0.78	[151]
$[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ §	11.7 br	3.22	0.75	[151]
$[\text{H}_2\text{N}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ *	16.6 br	4.06	1.43	[155]

#  $\text{CDCl}_3$ ; \*  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; §  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Im Gegensatz zu den berichteten schwingungsspektroskopischen Daten für  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  in den Salzen mit  $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$  und  $[\text{FeCl}_4]^-$  [151,153], zeigte das IR-Spektrum von **12** (zwischen KBr-Platten, Abb. 4.3.3.4) eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei  $\nu(\text{OH}) = 3120$   $\text{cm}^{-1}$ . Auch wies die breite Absorption  $\delta(\text{OHO})$  bei  $1520$   $\text{cm}^{-1}$  einen zweiten aufgelösten Peak bei  $1594$   $\text{cm}^{-1}$  auf und der Bereich der  $\nu_{\text{as}}(\text{OHO})$ -Schwingungen bei  $935$   $\text{cm}^{-1}$  zeigte eine Feinstruktur, die bei den anderen Salzen nicht berichtet wurde.

Gegenüber unprotoniertem  $\text{Et}_2\text{O}$  war die Schwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$  bei  $1120$   $\text{cm}^{-1}$  im Kation stark rot-verschoben (**12**:  $1066$   $\text{cm}^{-1}$ ), was auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung hindeutete. Die kürzesten Abstände zwischen C und Cl im Kristall von **12** waren  $365$  pm und  $379$  pm lang, so daß zwischen den Ionen  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  und  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  nur schwache Wechselwirkungen anzunehmen waren.



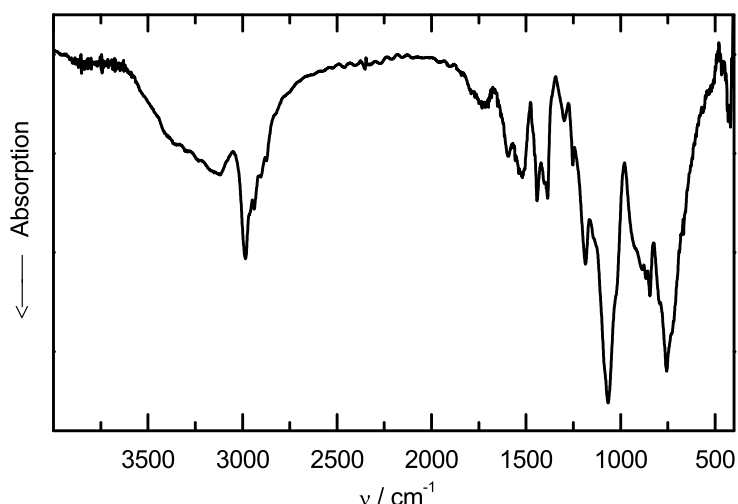


Abb. 4.3.3.4. IR-Spektrum von **12** zwischen KBr-Platten aufgenommen. Außer der Absorption bei  $415\text{ cm}^{-1}$  waren keine Banden dem Anion zuzuordnen.

Die durch Röntgenbeugung bestimmten Strukturen der Kationen in **12** und  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$   $[\text{C}_6\text{F}_4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-OCH}_3)]^-$  [148] waren in guter Übereinstimmung mit der durch DFT-Methoden bestimmten Struktur [151], wenn man von der Protonen-Position in **12** absieht. Die durchgeführten DFT-Rechnungen ergaben, daß das Proton zwischen den beiden Sauerstoffatomen liegen sollte. Da eine Auslenkung von dieser Position entlang der Achse  $\text{O}\cdots\text{O}$  bei den Rechnungen nur zu einer geringen Erhöhung der Gesamtenergie führte, wurde vermutet, daß die Proton in dieser flachen Energiemulde keinem einzelnen Sauerstoffatom zugeordnet werden können [151]. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Salzen wichen die anderen Kationen der in Tabelle 4.3.3.6 aufgeführten Verbindungen mehr oder weniger stark von der optimierten Struktur ab. Dies sollte eine Folge von Anion – Kation Wechselwirkungen sein, obwohl diese Anionen überwiegend als schwach koordinierend bezeichnet wurden.

## Schl u ß f o l g e r u n g

Da in **12** nahezu die ideale Kationen-Struktur beobachtet wurde, läßt sich  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  als (sehr) schwach koordinierendes Anion bezeichnen. Ein weiteres Argument für diese Klassifizierung sind die eingangs vorgestellten DSC-Daten und das Kristallwachstum durch Sublimation bereits bei  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Diese schwache koordinative Wechselwirkung des Anions geht mit einer starken Acidität der hypothetischen konjugierten Säure "HTi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>" einher. Diese Säure sollte sehr stark protonierend wirken, wie die Bildung der Salze  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}_2]^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ ,  $[(\text{Me}_4\text{C}_4\text{S})\text{H}]^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  und  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  der schwachen Basen HMDS [130], 2,3,4,5-Tetramethyl-thiophene [145] und Et<sub>2</sub>O sowie die Existenz der eng verwandten Anionen  $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_3\text{-TiCl}_2\text{OR}]^-$  [144] und  $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_3\text{-TiCl}(\text{NSiMe}_3)_2\text{SiCl}_2]^-$  zeigt.

#### 4.3.4 Das Hexachlorotitanat $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$

Die bisher in Kapitel 4.3 vorgestellten Verbindungen resultieren direkt aus der Reaktion von Lewis-sauren Metallchloriden mit eingesetzten Lösungsmitteln, wobei im Fall von **12** vermutlich durch Feuchtigkeitsspuren entstandenes HCl entscheidend beteiligt war.

Das Hexachlorotitanat  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$  (**13**) wurde erstmals bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilylamino)-dimethylaminochlorsilan (**4a**) mit  $\text{TiCl}_4$  in *n*-Pentan erhalten [160]. Wie bei der Entstehung von **12** spielt bei der Bildung von **13** aus **4a** und  $\text{TiCl}_4$  HCl eine wichtige Rolle. Wie bereits in der Einleitung beschrieben entsteht bei der Reaktion von Silazanen mit  $\text{TiCl}_4$  HCl, das durch Silazanspaltungen und die Bildung von tms-Cl gebunden werden kann [129]. Bei **4a** hat HCl zumindest teilweise zur Abspaltung der Dimethylamino-Gruppe geführt und in einer Folgereaktion mit HCl entstand **13**. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des überwiegend feinkristallinen, gelb-orangen Niederschlags der Umsetzung von **4a** mit  $\text{TiCl}_4$  zeigte, daß nur wenig **13** als Nebenprodukt anfällt. Im Gegensatz zum Hauptprodukt (Kap. 4.4.5) konnten von **13** für die Einkristallstrukturanalyse geeignete, sehr kleine Kristalle gefunden werden. Erst später gelang es **13** direkt aus  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  und  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{CHCl}_3$  mit guter Ausbeute, feinkristallin darzustellen.

#### Diffraktometrische Charakterisierung

Die Datensammlung erfolgte an einem Einkristall von **13** mit den Abmessungen  $0.10 \times 0.07 \times 0.05 \text{ mm}^3$  auf einem Stoe-IPDS-I-Diffraktometer. Das erhaltene Beugungsmuster ließ sich orthorhombisch mit  $a = 722.01(3) \text{ pm}$ ,  $b = 2856.8(2) \text{ pm}$  und  $c = 1406.64(5) \text{ pm}$  indizieren. Die beobachteten Auslöschungsbedingungen waren jedoch nur mit der monoklinen Raumgruppe *Cm* vereinbar. Die Strukturlösung mit SHELXS lieferte die Lagen aller Nichtwasserstoffatome, die anisotrop verfeinert werden konnten. Ohne Berücksichtigung von Wasserstoffatomen konvergierte die Strukturverfeinerung gegen  $R1 = 0.0775$  bzw.  $wR2 = 0.1943$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . Die Suche nach zusätzlichen Symmetrieelementen mit WINGX und PLATON führte zu einer Halbierung der b- und c-Achse auf  $1428.4 \text{ pm}$  bzw.  $703.3 \text{ pm}$ . Die mit dieser Zelle indizierten Reflexe erfüllen die Auslöschungsbedingungen für die orthorhombischen Raumgruppe *Pnmm*. Die restlichen Reflexe ließen sich als Zwillingsdomäne indizieren, wenn man eine Aufwachsung über die Flächendiagonale [011] annimmt. Eine Integration mit der kleinen orthorhombischen Zelle  $a = 722.01(3) \text{ pm}$ ,  $b = 1428.36(5) \text{ pm}$  und  $c = 703.31(3) \text{ pm}$  erschien daher sinnvoll (Abb. 4.3.4.1).

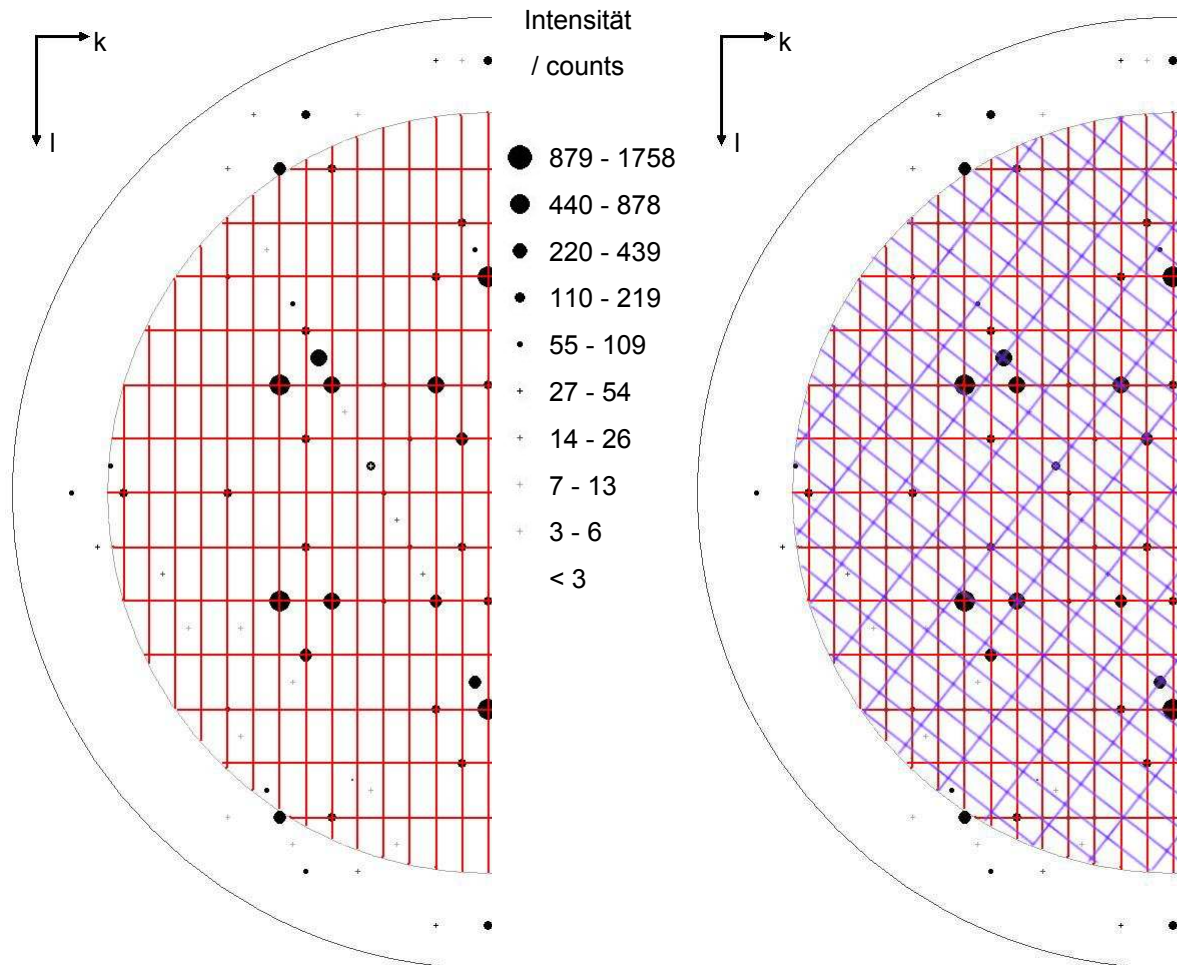


Abb. 4.3.4.1. Integrierte Intensitäten der Schicht 0kl. Die links eingezeichnete Zelle entspricht der kleinen Zelle mit den Gitterparametern  $a = 722.01(3)$  pm,  $b = 1428.36(5)$  pm,  $c = 703.31(3)$  pm und  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Legt man über diese Zelle die gleiche Zelle um ca.  $53^\circ$  gedreht, lassen sich alle mit der großen Zelle integrierten Reflexe zufriedenstellend erklären.

Mit dieser kleinen Zelle konvergierte die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome gegen  $R1 = 0.0540$  bzw.  $wR2 = 0.1680$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . Die erhaltenen Strukturmodelle stimmten bis auf marginale Abweichungen der Kohlenstoff-Atompositionen überein. In  $Pnmm$  gelang über Differenz-Fourier-Synthesen auch die Lokalisierung aller Wasserstoffatome (Konvergenz bei  $R1 = 0.0480$  bzw.  $wR2 = 0.1177$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ). Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 4.3.4.1 bis 4.3.4.3 zusammengefaßt.

Tabelle 4.3.4.1. Kristallographische Daten\* von **13**, Standardabweichungen in Klammern.

Formel, $M_r$	$C_4H_{16}Cl_6N_2Ti$ , 352.78
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pn\bar{n}m$ (Nr. 58), $Z = 2$
Gitterparameter / pm	$a = 722.01(3)$ , $b = 1428.36(5)$ , $c = 703.31(3)$
Zellvolumen $V$	$725.32(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Meßtemperatur	200(2) K
Röntgenogr. Dichte $\rho_o$	1.615 g/cm <sup>3</sup>
Strahlung, Diffraktometer	Mo-K $_{\alpha}$ ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ), Stoe-IPDS-I
$F(000)$	356
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.661 mm <sup>-1</sup>
Meßbereich	$3.16^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ ; $-9 \leq h \leq 9$ ; $-16 \leq k \leq 18$ ; $-9 \leq l \leq 9$
Gemessene, unabhängige Reflexe	10278, 904 ( $R_{\text{int}} = 0.1032$ , $R_{\text{sig}} = 0.0435$ ); 701 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELXS
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe, SHELXL
Verfeinerte Parameter	57, keine Restraints
Restel.dichte max / min	0.678 / -0.458 in e / ( $10^6 \text{ pm}^3$ )
Goodness of fit	1.08
R-Werte	$R1 = 0.0638$ ; $R1 = 0.0480$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = 0.1277$ ; $wR2 = 0.1177$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$

\* Die Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nummer CCDC 197282 hinterlegt.

Tabelle 4.3.4.2. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  in **13** ( $U_{\text{eq}} \equiv \frac{1}{3} \sum_i U_{ii}$ ), Standardabweichung in Klammern.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Ti	2a	½	½	½	0.0283(4)
Cl(1)	4g	0.325(2)	0.63819(7)	½	0.0417(4)
Cl(2)	8h	0.6902(2)	0.56233(5)	0.7367(2)	0.0374(3)
N	4g	0.6846(5)	0.3634(3)	0	0.0359(9)
C(1)	4g	0.8878(8)	0.3626(5)	0	0.061(2)
C(2)	4g	0.5948(9)	0.2717(3)	0	0.053(2)
H(1)	8h	0.659(7)	0.399(4)	0.099(8)	0.11(2)
H(2)	4g	0.94(2)	0.425(6)	0	0.11(3)
H(2')	8h	0.925(8)	0.331(3)	0.102(8)	0.11(2)
H(3)	4g	0.457(8)	0.276(4)	0	0.06(2)
H(3')	8h	0.634(6)	0.243(3)	0.099(6)	0.07(2)

Tabelle 4.3.4.3. Anisotrope Auslenkungsparameter in **13**  $U_{ij} / (10^{-2} \text{ pm})^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ti	0.0353(6)	0.0277(5)	0.0219(5)	0	0	-0.0009(4)
Cl1	0.0522(7)	0.0349(6)	0.0381(6)	0	0	0.0144(4)
Cl2	0.0418(5)	0.0422(5)	0.0282(5)	-0.0019(3)	-0.0062(3)	-0.0093(3)
N	0.036(2)	0.032(2)	0.040(2)	0	0	0.002(2)
C1	0.037(3)	0.076(4)	0.069(4)	0	0	0.010(3)
C2	0.074(4)	0.032(2)	0.053(3)	0	0	-0.004(2)

Das Salz  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$  konnte auch durch stöchiometrische Umsetzung von 2 Äquivalenten  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  mit 1 Äquivalent  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur synthetisiert werden. Dabei fiel sofort **13** als gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Das Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigte neben der Phasenreinheit von **13** auch die gewählte, kleine Elementarzelle (Abb. 4.3.4.1). Die Elementarzusammensetzung wurde analytisch bestätigt (Tabelle 4.3.4.4).

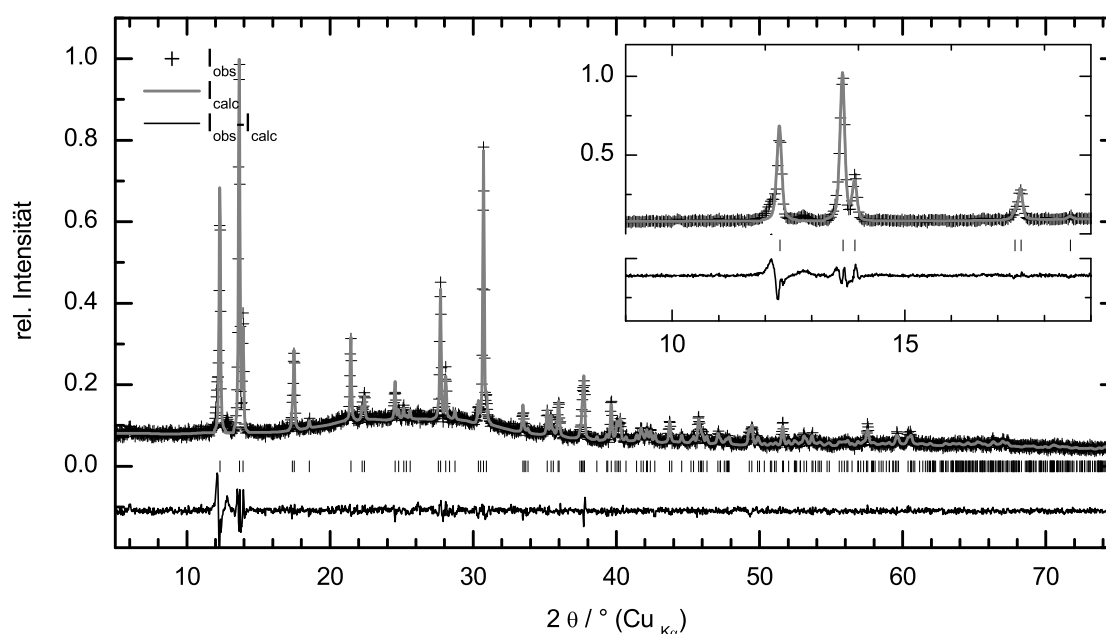


Abb. 4.3.4.1. LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms des Niederschlags (Stoe Stadi P,  $\lambda = 154.06 \text{ pm}$ ) mit GSAS. Konvergenz wurde mit  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2\text{TiCl}_6$  (**13**) ( $Pn\bar{m}$ ,  $a = 724.43(3) \text{ pm}$ ,  $b = 1434.94(5) \text{ pm}$ ,  $c = 707.63(2) \text{ pm}$ ) bei  $wR_P = 0.0825$  und  $R_P = 0.0569$  erreicht (10 verfeinerte Variablen, Untergrund festgesetzt). Im Insert ist eine geringe, nicht identifizierte Verunreinigung erkennbar.

Tabelle 4.3.4.4. Elementaranalyse von **13** in Gew.%. Im Rahmen der Fehler war die Übereinstimmung mit der Formel  $C_4H_{16}Cl_6N_2Ti$ ,  $M_r = 352.78$  zufriedenstellend.

	C	H	Cl	N	Ti
berechnet	13.62	4.57	60.33	7.94	13.57
gefunden	12.77	4.24	57.84	7.24	14.18

## Weitere Eigenschaften

Setzte man bei der Synthese von **13**  $TiCl_4$  oder  $[Me_2NH_2]Cl$  im Überschuß ein, erhielt man Niederschläge mit einem höheren amorphen Anteil. Außerdem wurden in den Diffraktogrammen neben denen von **13** zusätzliche Reflexe beobachtet. Diese Reflexe konnten keiner bekannten Phasen zugeordnet werden, allerdings liegt die Vermutung nahe, daß es sich um  $[Me_2NH_2]^+$ -Salze der Ditanate  $[Ti_2Cl_9]^-$  oder Trititanate  $[Ti_3Cl_{12+x}]^{x-}$  handelte. Eine Trennung der verschiedenen Phasen gelang nicht. Durch Sublimation im Hochvakuum (Öldiffusionspumpe, ca.  $10^{-4}$ -Pa) bei  $120^\circ C$  gelang es zwar, aus solchen Niederschlägen reines  $[Me_2NH_2]_2[TiCl_6]$  (**13**) zu isolieren, allerdings war die Kristallinität des Sublimats mäßig. Im Vakuum bei  $10^{-1}$ -Pa trat bereits ab  $200^\circ C$  eine grünliche Verfärbung auf, die auf eine Reduktion von Ti(IV) zu Ti(III) schließen ließ. Es zeigte sich auch, daß **13** in *n*-Pentan,  $CH_2Cl_2$  oder  $CHCl_3$  unlöslich ist. Selbst in polaren, eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzenden Lösungsmitteln wie  $MeNO_2$  bzw.  $MeCN$  war **13** nur mäßig löslich. Aufgrund der direkten Anregung und der raschen Relaxation des  $^{14}N$ -Kerns, ließ sich die Löslichkeit von **13** mittels  $^{14}N$ -NMR-Spektroskopie einfach aus den integrierten Intensitäten abschätzen. Für eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von **13** in  $MeNO_2$  erhielt man Intensitäten im Verhältnis 2 : 1000 für  $Me_2NH_2^+$  mit  $\delta^{14}N = -348.0$  ppm und  $MeNO_2$  mit  $\delta^{14}N = 0.0$  ppm. Dieses entsprach einer Löslichkeit von 0.1 mol% bzw. 0.02 mol/l. Für die Löslichkeit von **13** in  $MeCN$  war das Verhältnis 7 : 1000 für  $Me_2NH_2^+$  mit  $\delta^{14}N = -348.2$  ppm und  $MeCN$  mit  $\delta^{14}N = -131.6$  ppm. Daraus errechnete sich eine Löslichkeit von 0.3 mol% bzw. 0.06 mol/l. Aufgrund der sehr raschen Relaxation des  $^{35}Cl$ -Kerns gelang es nicht, die  $^{35}Cl$ -Verschiebung des Anions in diesen Lösungen zu bestimmen. Auch die Messung der  $^{47,49}Ti$ -Verschiebung gelang nicht, wobei hier die geringe Löslichkeit von **13** in Kombination mit der geringen Empfindlichkeit der Ti-Kerne das Problem darstellte. Raman-spektroskopisch (100 mW, ca. 30.000 Scans) waren die Valenz- und Deformations-Schwingungen des  $[TiCl_6]^{2-}$ -Ions in der gesättigten  $MeCN$ -Lösung nur schwach zu beobachten, was ebenfalls eine Folge der geringen Löslichkeit war. Im Festkörper gelang es problemlos, Raman- und FIR-Spektren von  $[Me_2NH_2]_2[TiCl_6]$  aufzunehmen.

## Strukturbeschreibung und Diskussion

Im Kristall ist  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$  (**13**) aus Dimethylammonium-Ionen und elongiert oktaedrischen Anionen  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$  aufgebaut. Die Kristallstruktur ist isotyp zu der Reihe  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{MCl}_6]$  mit  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Te}$  und  $\text{Pt}$  (Tabelle 4.3.4.5).

Tabelle 4.3.4.5. Gitterparameter / pm von  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{MX}_6]$ -Salzen bei Raumtemperatur.

M, X	Raumgruppe	a	b	c	Lit.
Ti, Cl *	<i>Pnmm</i>	724.55(4)	1429.08(7)	700.43(8)	[160]
Pt, Cl	<i>Pnmm</i>	719.9(2)	1429.9(3)	703.3(2)	[170]
Sn, Cl	<i>Pnmm</i> **	733.2(1)	1442.2(3)	720.0(2)	[171]
Sn, Cl	<i>Pnmm</i> ***	734.0(2)	1444.6(3)	722.0(1)	[172]
Te, Cl	<i>Pnmm</i>	741.0(4)	1439.2(1)	736.8(4)	[173]
Sn, Br	<i>Pnmm</i> ***	761(1)	1488(1)	760(1)	[174]

\* Gitterparameter aus der Profilanpassung der Pulverdaten.

\*\* Aufstellung mit (0 1 0, 0 0 1, 1 0 0) transformiert.

\*\*\* Aufstellung mit (0 1 0, 1 0 0, 0 0 -1) transformiert.

Diese Salze lassen sich als eine in alle Raumrichtungen aufgeweitete Rutil-Struktur beschreiben (Abb. 4.3.4.2). Im Vergleich zum Aristotyp behalten die Oktaeder  $[\text{MCl}_6]$  ihre Orientierung bei, sind aber nicht mehr direkt miteinander verknüpft. An die Stelle der Kantenverknüpfung im Rutil-Typ tritt hier eine Verbrückung der Oktaeder in Richtung  $[001]$  über je zwei eingeschobene  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^{2+}$ -Ionen, die schwache Wasserstoffbrücken  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  zu jeweils drei Cl-Atomen benachbarter Oktaeder  $[\text{MCl}_6]$  ausbilden (Abb. 4.3.4.3).

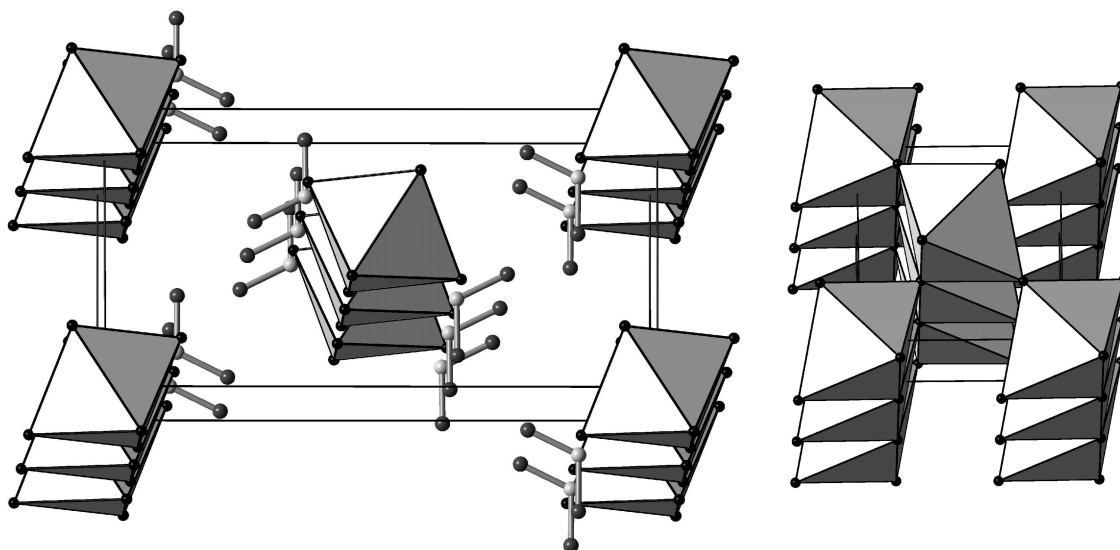


Abb. 4.3.4.2. Anordnung der Oktaeder in **13** (links) und Rutil-Struktur (rechts). Blick entlang  $[001]$ . In **13** ist die Rutil-Struktur dreidimensional durch die Ionen  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$  aufgeweitet

Die hierdurch entstehenden parallelen Stränge entlang [001] werden untereinander nur durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten. Die Geometrie der Kationen in  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{MCl}_6]$  entspricht innerhalb der Fehlergrenzen derer in den isotypen Verbindungen (Tabelle 4.3.4.5). Die oktaedrischen Anionen  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$  sind leicht elongiert (viermal 233.44(7) pm und zweimal 234.4(2) pm). Innerhalb der Meßgenauigkeit entsprechen die Abstände aber dennoch denen in den Salzen  $\text{M}_2[\text{TiCl}_6]$  (M = Rb, Cs, K), welche unverzerrte Oktaeder aufweisen [175,176].

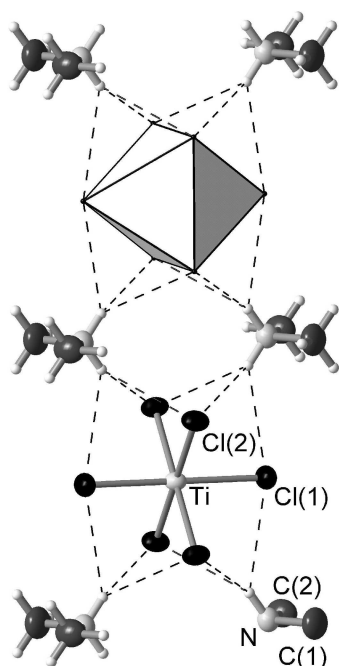


Abb. 4.3.4.3. Verknüpfung der Oktaeder zu Strängen entlang [001], Ellipsoiddarstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Bindungslängen / pm und Winkel / °:

Ti–Cl(1) 234.4(2)	Cl(1)–Ti–Cl(1) 180.0
Ti–Cl(2) 233.44(7)	Cl(1)–Ti–Cl(2) 89.78(3)
N–C(1) 146.7(7)	Cl(1)–Ti–Cl(2) 90.22(3)
N–C(2) 146.2(6)	Cl(2)–Ti–Cl(2) 180.0
N···Cl(1) 351.7(1)	Cl(2)–Ti–Cl(2) 90.96(4)
N···Cl(2) 339.2(4)	Cl(2)–Ti–Cl(2) 89.04(4)
N···Cl(2) 344.7(3)	C(2)–N(1)–C(3) 115.9(5).

Die Verzerrung der Oktaeder  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$  lässt sich auch schwingungsspektroskopisch gut beobachten, da die Kopplung der Schwingungen zwischen Kationen und Anionen analog zu  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{SnCl}_6]$  vernachlässigt werden kann [177]. Die Verzerrung des Anions führt zum Verlust der dreizähligen Achse in der Oktaedersymmetrie  $O_h$  ( $4/m\bar{3}2/m$ ) und damit zum Symmetrieabbau nach  $D_{4h}$  ( $4/m2/m2/m$ ). Dadurch wird u.a. die Entartung der Deformationsschwingungen der Rasse  $f_{2g}$ , wie sie z.B. für  $[\text{NEt}_4]_2[\text{TiCl}_6]$  beobachtet wird [178], teilweise aufgehoben und es sind deutlich zwei Deformationsschwingungen zu sehen, die der Rasse  $b_{2g}$  und  $e_g$  zuzuordnen sind (vgl. Abb. 4.3.4.3 und Tabelle 4.3.4.6) [136,179].



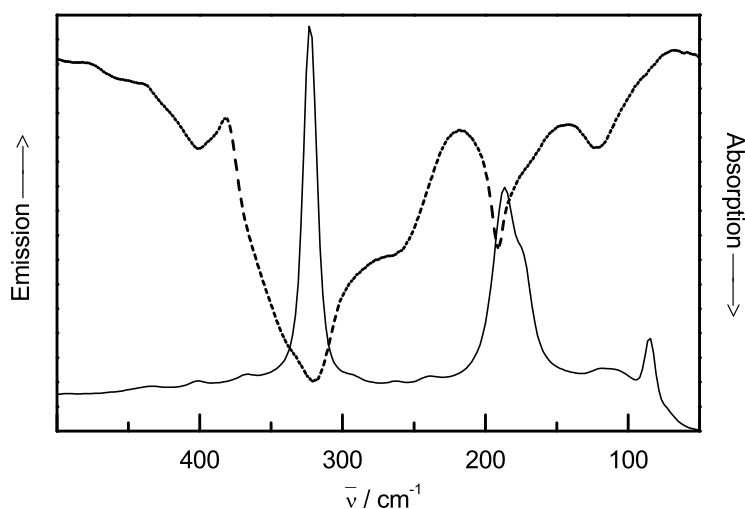


Abb. 4.3.4.3. FIR- (gestrichelt) und Raman- (durchgezogene Linie) Spektrum von **13** gemessen in PE-Matrix bzw. 5 mm Glasröhrchen.

Tabelle. 4.3.4.6. Ti-Cl Schwingungsfrequenzen /  $\text{cm}^{-1}$  und Symmetrierassen für  $O_h$  und  $D_{4h}$ .

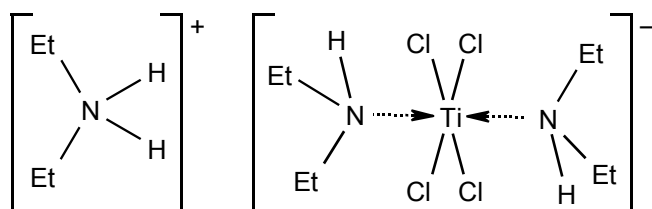
		$O_h$		$D_{4h}$	
		berechnet	beobachtet	beobachtet	
		[180]	[135,181]		
$a_{1g}$	Ra	$\nu_1 (\nu_s)$	314	320 - 331 vs	$a_{1g}$ Ra 323
$e_g$	Ra	$\nu_2 (\nu)$	221	236 <sup>?</sup> - 284 vw	$a_{1g} + b_{1g}$ Ra 263 + 238
$f_{1u}$	IR	$\nu_3 (\nu_{as})$	352	302 - 330 s	$a_{2u} + e_u$ IR 321 + 266
$f_{1u}$	IR	$\nu_4 (\delta)$	192	183 - 193 s	$a_{2u} + e_u$ IR 191 + 167 sh
$f_{2g}$	Ra	$\nu_5 (\delta)$	175	173 - 194 s	$b_{2g} + e_g$ Ra 188 + 172

? Zuordnung unsicher.

### 4.3.5 Das Bis-diethylaminotitanat(III) $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+ [(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]^-$

— zugleich ein Diethylamido-diethylamino-titanat?

Bis(trimethylsilylamino)-diethylaminochlorosilan (**4b**) wurde in *n*-Pentan und Gegenwart von  $\text{Et}_2\text{NH}$  bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{TiCl}_4$  umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich das Reaktionsgemisch binnen einiger Wochen dunkelgrün bis schwarz. Daraus konnten grüne, hydrolyseempfindliche, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle (**14**) isoliert werden. **14** kristallisierte zentrosymmetrisch in einer triklinen Zelle ( $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ). Mit Hilfe der Patterson-Methode konnten alle Ti- und Cl-Atome lokalisiert werden. Durch Fouriersynthese wurden alle weiteren Atome gefunden und alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden ( $R1 = 0.0288$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 320 Parameter). Der Strukturanalyse zufolge handelte es sich bei **14** um das bisher unbekannte Diethylammoniumsalz von Bis(diethylamino)tetrachlorotitanat(III). Der Inhalt der Elementarzelle bestand aus zwei Formeleinheiten gemäß Schema 4.3.5.1. Dabei waren alle Atome des Kations symmetrieunabhängig, während das Zentrum der Anionen jeweils auf einem Inversionszentrum lag. Dadurch gab es in **14** zwei symmetrieunabhängige Anionen  $[(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]^-$  (Anion 1 und Anion 2), die selbst zentrosymmetrisch aufgebaut waren.



Schema 4.3.5.1

Eine genauere Betrachtung der Restelektronendichten ergab für das C-Atom (C9) eines Methylen-Fragments im Anion 2 eine sinnvolle Splitposition (C9b) mit einer verfeinerten Besetzung von ca. 23 %. Durch die Einführung der Splitlage verbesserten sich die *R*-Werte leicht ( $R1 = 0.0269$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 324 Parameter) und die Restelektronendichte reduzierte sich von ca.  $0.9 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$  auf  $0.4 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ .

Um die Anzahl der Parameter zu reduzieren, erwies es sich als sinnvoll die H-Atome an den C-Atomen mit dem Riding-Modell zu behandeln (Konvergenz bei  $R1 = 0.0278$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 208 Parameter). Weitere Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 4.3.5.1 zusammengefaßt.

Tabelle 4.3.5.1. Kristallographische Daten von **14**, Standardabweichungen in Klammern.

Formel, $M_r$	$C_{12}H_{36}Cl_4N_3Ti$ , 409.62
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$
Gitterparameter / pm bzw. / °	$a = 9.849(2)$ , $b = 10.309(2)$ , $c = 11.541(2)$ $\alpha = 96.09(2)$ , $\beta = 97.78(2)$ , $\gamma = 111.39(2)$
Zellvolumen $V$	$1065.5(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Meßtemperatur	200(3) K
Röntgenogr. Dichte $\rho_o$	1.277 g/cm <sup>3</sup>
Strahlung, Diffraktometer	Mo-K $_{\alpha}$ ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ), Stoe-IPDS-I
$F(000)$	433
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.899 mm <sup>-1</sup>
Meßbereich	$2.15^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ ; $-12 \leq h \leq 12$ ; $-13 \leq k \leq 13$ ; $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene, unabhängige Reflexe	9078, 4689 ( $R_{\text{int}} = 0.0256$ , $R_{\text{sig}} = 0.0408$ ); 3570 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturlösung	Patterson, SHELXS
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe, SHELXL
Verfeinerte Parameter	208, keine Restraints
Restel.dichte max / min	0.398 / -0.276 in e / ( $10^6 \text{ pm}^3$ )
Goodness of fit	0.908
R-Werte	$R1 = 0.0437$ ; $R1 = 0.0278$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = 0.0663$ ; $wR2 = 0.0625$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$

Die Lageparameter und Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.3.5.2 und 4.3.5.3, ausgewählte Abstände und Winkel in den Tabellen 4.3.5.4 (Anionen) und 4.3.5.5 (Kation) zusammengefaßt. Bei einem Vergleich der Auslenkungsparameter erkennt man, daß die C-Atome der Methyl-Gruppen (insbesondere C5, C8, C10, C15) etwas größere Auslenkungsparameter besitzen. Dies weist auf eine leichte Fehlordnung dieser C-Atome hin, zumal die anisotropen Auslenkungsparameter für C5, C8 und C15 leicht zigarrenförmig sind. Der Temperaturfaktor des N-Atoms (N6) im Anion 2 ist bei ähnlicher Form um ca. 40 % größer verglichen mit N1 bzw. N11. Man beachte, daß an dem benachbarten C9 die Splitposition eingeführt wurde.

Tabelle 4.3.5.2. Lageparameter der frei verfeinerten Atome von **14** und ihre isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $U_{\text{eq}} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter).

Anion 1	x	y	z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Ti1	0	0	$1/2$	0.01991(9)
Cl1	-0.00631(5)	-0.06297(4)	0.29416(4)	0.0305(2)
Cl2	-0.00983(5)	-0.23480(4)	0.52304(4)	0.0319(2)
N1	-0.2524(2)	-0.0990(2)	0.4617(2)	0.0278(3)
H11	-0.265(2)	-0.164(2)	0.403(2)	0.029(5)
C2	-0.3403(2)	-0.0165(2)	0.4189(2)	0.0426(5)
C3	0.3339(3)	-0.0064(2)	0.7058(2)	0.0551(6)
C4	0.3145(2)	0.1714(2)	0.4404(2)	0.0425(5)
C5	-0.4540(3)	-0.3014(3)	0.5173(3)	0.0728(8)
<b>Anion 2</b>				
Ti2	$-1/2$	$-1/2$	0	0.0244(2)
Cl3	-0.28855(5)	-0.56897(5)	0.01221(4)	0.0334(2)
Cl4	-0.41358(5)	-0.38953(5)	0.20219(4)	0.0329(2)
N6	-0.6459(2)	-0.7053(2)	0.0465(2)	0.0398(4)
H6	-0.733(5)	-0.730(5)	-0.024(5)	0.060(2)
C7	-0.2720(2)	-0.3019(2)	0.8544(2)	0.0482(5)
C8	-0.1080(3)	-0.2376(3)	0.8909(3)	0.0714(8)
C9a*	-0.5910(5)	-0.8225(3)	0.0408(4)	0.0449(8)
C9b*	-0.654(2)	-0.830(2)	0.002(2)	
C10a, C10b <sup>#</sup>	0.3003(3)	0.0317(3)	0.0402(4)	0.082(2)
<b>Kation</b>				
N11	-0.0600(2)	-0.4068(2)	0.2556(2)	0.0286(3)
H111	-0.143(2)	-0.424(2)	0.207(2)	0.043(2)
H112	-0.050(2)	-0.332(2)	0.316(2)	0.043(2)
C12	-0.0792(2)	-0.5367(2)	0.3077(2)	0.0405(5)
C13	-0.2230(2)	-0.5886(2)	0.3536(2)	0.0420(5)
C14	0.0694(2)	-0.3589(2)	0.1933(2)	0.0394(5)
C15	0.2162(2)	-0.3126(3)	0.2778(2)	0.0616(7)

\* Die anisotropen Auslenkungsparameter wurden gekoppelt verfeinert, die Besetzungsfaktoren konvergierten für C9a zu 0.764(7) und C9b 0.236(7).

<sup>#</sup> Die Lageparameter von C10a und C10b waren bei einer freien Verfeinerung sehr ähnlich, so daß eine Kopplung ihrer Atomlagen und Auslenkungsparameter sinnvoll war.

Tabelle 4.3.5.3. Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  /  $(10^{-2} \text{ pm})^2$  in **14**.

Anion 1	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ti1	0.0217(2)	0.0189(2)	0.0204(2)	0.0042(2)	0.0049(2)	0.0086(2)
Cl1	0.0384(2)	0.0306(2)	0.0230(2)	0.0049(2)	0.0087(2)	0.0128(2)
Cl2	0.0443(2)	0.0212(2)	0.0304(3)	0.0062(2)	0.0021(2)	0.0142(2)
N1	0.0245(7)	0.0303(7)	0.0271(9)	-0.0003(6)	0.0049(6)	0.0099(6)
C2	0.032(2)	0.044(2)	0.051(2)	-0.0054(9)	-0.0025(8)	0.0214(8)
C3	0.065(2)	0.044(2)	0.054(2)	-0.002(2)	-0.017(2)	0.030(2)
C4	0.030(1)	0.055(2)	0.034(2)	0.0055(9)	0.0116(8)	0.0034(8)
C5	0.054(2)	0.077(2)	0.051(2)	0.012(2)	0.011(2)	-0.018(2)
<b>Anion 2</b>						
Ti2	0.0276(2)	0.0263(2)	0.0170(2)	-0.0006(2)	-0.0006(2)	0.0106(2)
Cl3	0.0306(2)	0.0421(2)	0.0289(3)	-0.0002(2)	0.00372(2)	0.0180(2)
Cl4	0.0381(2)	0.0369(2)	0.0201(2)	-0.0040(2)	-0.0012(2)	0.0151(2)
N6	0.0386(9)	0.0380(9)	0.047(2)	0.0131(8)	0.0192(8)	0.0136(7)
C7	0.057(2)	0.048(2)	0.039(2)	0.011(2)	0.022(2)	0.014(2)
C8	0.054(2)	0.062(2)	0.108(3)	0.023(2)	0.039(2)	0.023(2)
C9a, C9b	0.039(2)	0.036(2)	0.063(2)	0.012(2)	0.013(2)	0.015(2)
C10a, C10b	0.083(2)	0.044(2)	0.131(3)	0.030(2)	0.046(2)	0.025(2)
<b>Kation</b>						
N11	0.0266(7)	0.0303(7)	0.0289(9)	0.0004(6)	0.0001(6)	0.0138(6)
C12	0.048(2)	0.039(2)	0.045(2)	0.0114(9)	0.0064(9)	0.0280(9)
C13	0.042(2)	0.0315(9)	0.051(2)	0.0124(9)	0.0025(9)	0.0124(8)
C14	0.034(2)	0.049(2)	0.031(2)	-0.0046(9)	0.0087(8)	0.0136(8)
C15	0.032(2)	0.090(2)	0.047(2)	-0.020(2)	0.0044(9)	0.016(2)

Tabelle 4.3.5.4. Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° in den Anionen von **14**.

Anion 1				Anion 2			
Ti1-Cl1	238.16(6)	Cl1-Ti1-N1	88.25(5)	Ti2-Cl3	242.56(5)	Cl3-Ti2-N6	87.60(5)
Ti1-Cl2	243.14(5)	Cl2-Ti1-N1	86.24(4)	Ti2-Cl4	237.86(6)	Cl4-Ti2-N6	87.03(5)
Ti1-N1	227.4(2)	Cl1-Ti1-Cl2	87.55(2)	Ti2-N6	225.0(2)	Cl3-Ti2-Cl4	88.69(2)
N1-C2	149.2(2)	Ti1-N1-C2	120.5(2)	N6-C7	149.8(3)	Ti2-N6-C7	117.7(2)
N1-C4	149.7(3)	Ti1-N1-C4	112.6(2)	N6-C9a	149.1(4)	Ti2-N6-C9	117.2(2)
C2-C3	148.8(4)	C2-N1-C4	109.9(2)	C7-C8	148.4(3)	C7-N6-C9	114.2(2)
C4-C5	150.4(3)	N1-C2-C3	113.6(2)	C9a-C10	149.1(4)	N6-C7-C8	114.2(2)
		N1-C4-C5	113.8(2)			N6-C9-C10	118.0(3)
				N6-C9b	130(2)	Ti2-N6-C9b	125.3(5)
				C9b-C10	147(2)	C7-N6-C9b	116.7(6)
						N6-C9b-C10	135(2)
C2-N1-C3-C4		77.24(3)		C7-N6-C9a-C10		52.00(3)	
C4-N1-C2-C3		-156.87(2)		C9a-N6-C7-C8		-99.17(3)	
				C7-N6-C9b-C10		-16.73(4)	
				C9b-N6-C7-C8		-68.242(3)	

Tabelle 4.3.5.5. Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° im Kation von **14**.

N11-C12	148.6(2)	C12-N11-C14	114.8(2)	C12-N11-C14-C15	-65.53(3)
N11-C14	149.9(2)			C14-N11-C12-C13	-172.20(2)
C12-C13	151.1(3)	N11-C12-C13	111.3(2)		
C14-C15	151.2(3)	N11-C14-C15	112.1(2)		

## Strukturbeschreibung

Die Verbindung **14** kristallisiert in  $P\bar{1}$  und besteht in der asymmetrischen Einheit aus einem Kation  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$  und je einem halben Anion  $[(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]^-$  für Anion 1 und Anion 2. Die Bindungslängen N-C und C-C im Kation sind mit denen in  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  vergleichbar, der Winkel C-N-C ist identisch ( $114.8(2)^\circ$  bzw.  $114.9(5)^\circ$ ) und die beiden Winkel N-C-C weichen nur leicht vom idealen Tetraederwinkel ab (siehe Kap. 1.8). Im Gegensatz zum Chlorid liegt in **14** das Kation  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$  nicht mehr planar vor, vielmehr ist eine Me-Gruppe (C15) deutlich aus der Ebene der restlichen Atome (C14, N11, C12, C13) ausgelenkt. Das Kation ist durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen an die Cl-Atome beider Anionen gebunden (Abb. 4.3.5.1). Die kürzesten Donor-Akzeptor Abstände sind  $321(5)$  pm und  $327(3)$  pm ( $\text{Cl}3 \cdots \text{N}11$  bzw.  $\text{C}2 \cdots \text{N}11$ ) lang.

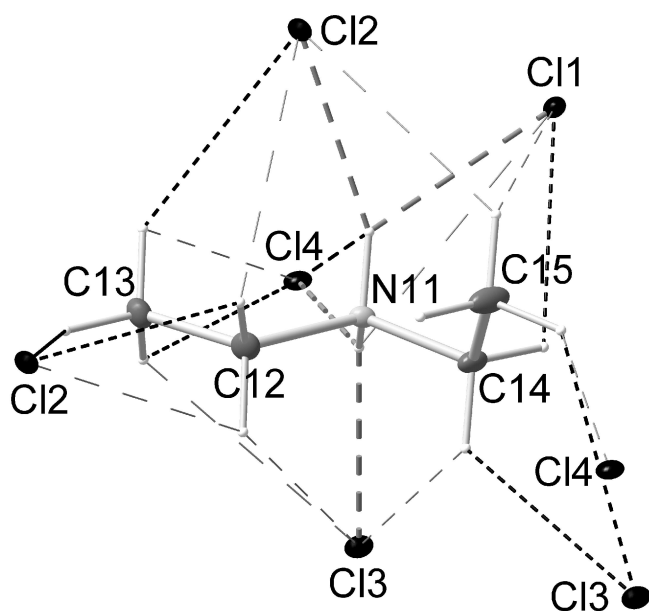


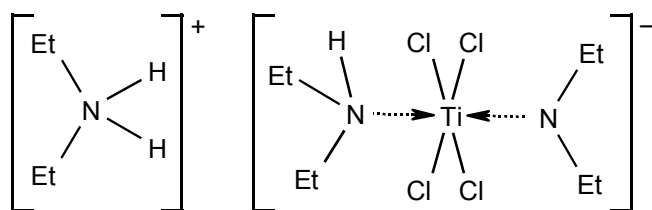
Abb. 4.3.5.1. Kation  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$  in **14** (Ellipsoiddarstellung, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). In der Darstellung sind die Abstände  $\text{H} \cdots \text{Cl}$  in Abhängigkeit von ihrer Länge unterschiedlich gestrichelt: 240 bis 285 pm: dick grau; bis 310 pm schwarz; bis 350 pm dünn grau. Die H-Atome an N11 wurden frei verfeinert und sind 87 bzw. 95 pm entfernt.

Entsprechend dem größeren Auslenkungsparameter für C15 im Vergleich zu C13, besitzen seine H-Atome weniger bzw. im Mittel weiter entfernte Cl-Atome mit einem Abstand unter 350 pm.

In den Anionen von **14** ist Ti verzerrt oktaedrisch von vier äquatorialen Cl-Atomen und zwei axialen N-Atomen umgeben (Abb. 4.3.5.2). Es werden je zwei um ca. 5 pm verschiedene Bindungslängen Ti-Cl beobachtet (arithmetisches Mittel 240.4 pm). Die Cl-Atome mit der jeweils längeren Bindung Ti-Cl sind dabei durch starke H-Brücken zu N11 (Kation) gebunden. Die Abstände zu den axialen N-Atomen sind mit ca. 226 pm für eine kovalente Bindung zu lang (kovalente Bindungslänge Ti-N 192 pm [182]). Damit ist die Bindungssituation im Anion  $[(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]^-$  weitgehend vergleichbar mit der in  $[\text{Me}_2\text{NH}_2][(\text{Me}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]$  [183]. In diesem liegt Ti ebenfalls im Zentrum eines gestauchten Oktaeders, allerdings sind die Unterschiede der Bindungslängen Ti-Cl (arithmetisches Mittel 240.9 pm) mit nahezu 10 pm deutlich größer. Der Abstand Ti-N ist in  $[(\text{Me}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]^-$  (227.2(3) pm) identisch mit dem in Anion 1 und etwas länger als im Anion 2 (225.0(2) pm).

Neben diesem verkürzten Abstand Ti-N zeigt Anion 2 gegenüber Anion 1 noch weitere Abweichungen. Der Auslenkungsparameter des N6 (Anion 2) ist gegenüber N1 (Anion 1) um ca. 40 % vergrößert, rechtfertigt aber nicht die Einführung einer Splitlage. Für das an N6 gebundene C-Atom wird dagegen eine zu ca.  $\frac{1}{4}$  besetzte Splitposition (C9b) gefunden. Eine Betrachtung der Geometrie der  $\text{Et}_2\text{NH}$ -Liganden zeigt im Anion 1 einen fast idealen Tetraederwinkel C-N-C und eine Winkelsumme am N1 von  $343.0(6)^\circ$ . Im Anion 2 ist der Tetraederwinkel für C7-N6-C9a auf  $114.2(2)^\circ$  und für C7-N6-C9b sogar auf  $116.7(6)^\circ$  geweitet. Die Winkelsumme um N6 beträgt mit C9a  $349.1(6)^\circ$  und mit C9b  $360(2)^\circ$ , entsprechend einer trigonal-planaren Umgebung.

Im Gegensatz zu C9a deutet die Splitposition C9b auf einen Diethylamid-Liganden hin, wobei die sehr kurze Bindung N6-C9b (130(2) pm) auffällt. Da das Zentralatom auf einem Inversionszentrum sitzt, bedeutet eine halb besetzte Lage C9b für ein einfach geladenes Anion bereits ein Ti<sup>2+</sup> in der Oxidationsstufe 4 (Schema 4.3.5.2). Mit dem vorliegenden Besetzungsverhältnis ergäbe das im Anion 2 etwa ein Ti(III) : Ti(IV) Verhältnis von 1 : 1.



Schema 4.3.5.2

Eine Berechnung der Oxidationsstufe aufgrund der Bindungslängen nach dem Bond-Valence-Sum Modell sollte für Ti(III) höchstens 3.3 ergeben, für sperrige Liganden könnte der Wert auch unter 2.7 fallen [134]. Die Berechnung ergibt für  $[(\text{Me}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]^-$  und Anion 1 jeweils 2.96. Für das Anion 2 findet man einen nur unwesentlich höheren Wert (3.03). Zur Erklärung der Splitposition C9b scheidet damit ein Ti(IV)-Oktaederzentrum aus.

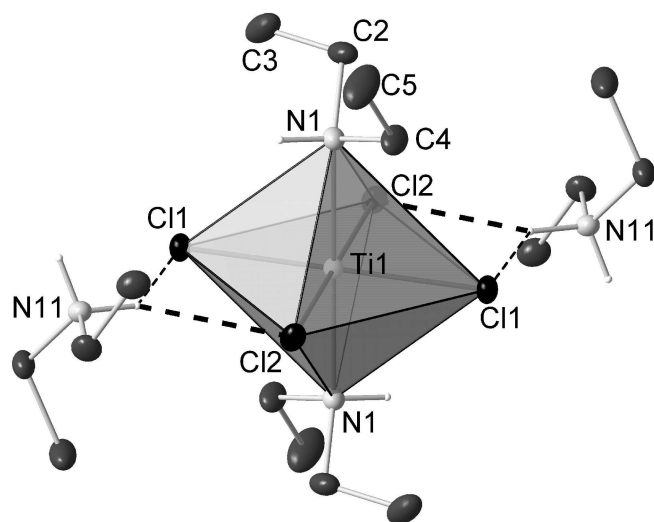
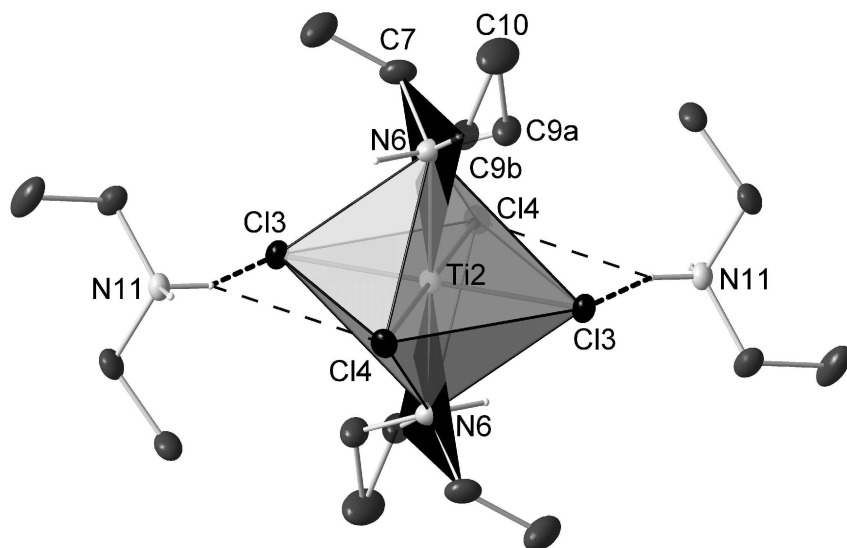


Abb. 4.3.5.2. Ellipsoiddarstellung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von Anion 1 (links) und Anion 2 (unten) in **14**. Die kürzeren H-Brücken ( $\text{H}\cdots\text{Cl}_2$  241.2 pm,  $\text{H}\cdots\text{Cl}_3$  248.8 pm) sind dick, die längeren ( $\text{H}\cdots\text{Cl}_1$  269.4 pm,  $\text{H}\cdots\text{Cl}_4$  281.0 pm) dünn gestrichelt dargestellt. Die nahezu planare Umgebung in Anion 2 (unten) von N6 mit C9b ist durch schwarze Dreiecksflächen hervorgehoben.



Ein anderes Erklärungsmodell für die C9b-Lage wäre, daß durch einen raschen Protonenaustausch der Diethylamino-Gruppen an N6 diffraktometrisch die gemittelte Struktur eines Diethylamid-Liganden beobachtet wird. Eine Betrachtung der H-Brücken unter 300 pm zwischen Cl und N in **14** stützt dieses Modell (Abb. 4.3.5.3). Durch diese H-Brücken werden die Ti-Oktaeder über N11 der Kationen und N1 der  $\text{Et}_2\text{NH}$ -Gruppen des



Anions 1 zu eindimensionalen Strängen verknüpft. Die  $\text{Et}_2\text{NH}$ -Gruppen des Anions 2 dagegen sind an diesen inter-anionischen H-Brücken nicht beteiligt und das H-Atom am N6 kaum fixiert. Ein leichter Austausch der Protonen ist daher möglich und man beobachtet eine gemittelte Lage für ein benachbartes Methylen-Fragment (C9b), wobei das Proton statistisch auf beide Seiten der Ebene  $\text{Ti2-C7-C9b}$  verteilt ist. Diese These wird durch eine Restelektronendichte Q gestützt, die auf der dem verfeinerten Proton H6 gegenüber liegenden Seite der Ebene gefunden wird.

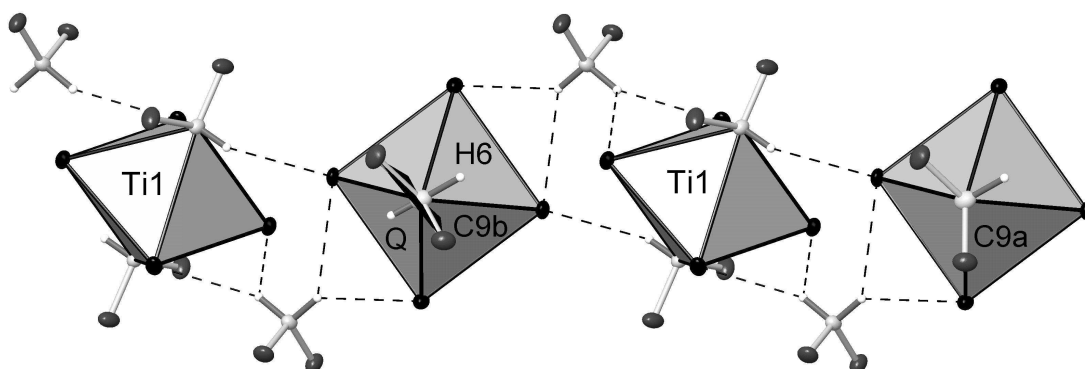
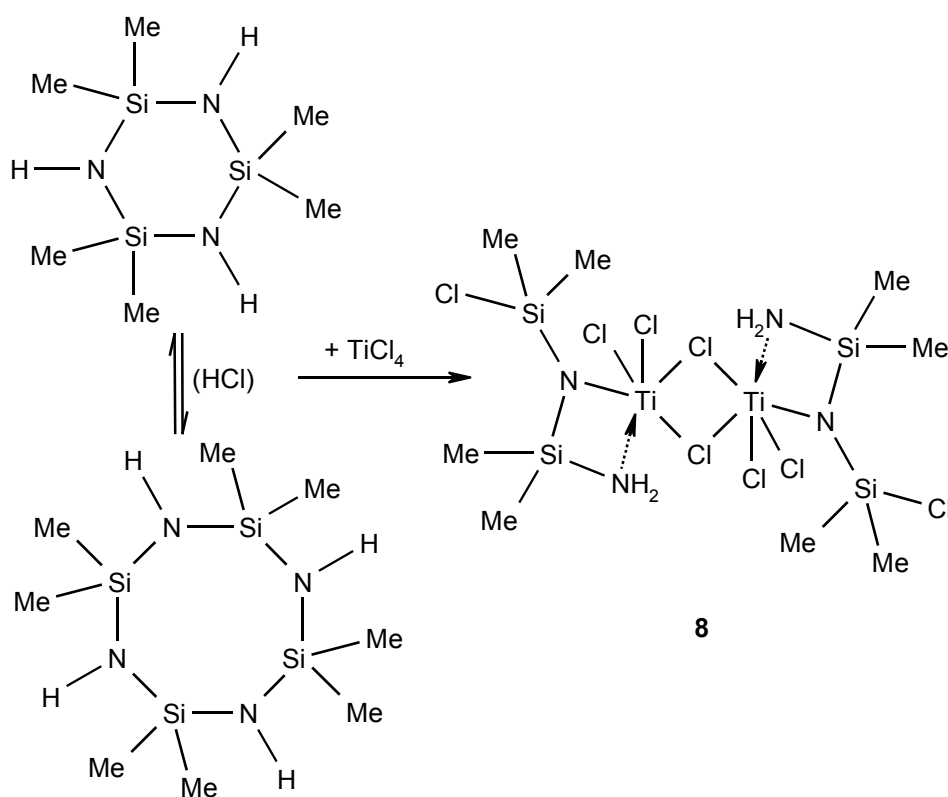


Abb. 4.3.5.3. Verknüpfung der oktaedrischen Anionen durch H-Brücken zu eindimensionalen Strängen. Im Gegensatz zu den  $\text{Et}_2\text{NH}$ -Gruppen von Ti1 sind die  $\text{Et}_2\text{NH}$ -Gruppen des Anions 2 nicht an H-Brücken unter 300 pm Länge zwischen den Anionen beteiligt. Im mittleren Anion 2 sind die Splittlage C9b mit der Ebene  $\text{C7-Ti2-C9b}$  und der gefundenen Restelektronendichte Q ( $0.24 \text{ e}/10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ) bzw. im rechten die Splittlage C9a dargestellt. Auf die Darstellung der Me-Gruppen wurde verzichtet.

Daß diese Fehlordnungposition C9b bei 200 K nur für den geringeren Teil der  $\text{Et}_2\text{NH}$ -Liganden des Anions 2 beobachtet wird, spricht für eine niedrigere Energie der Lage C9a. Durch die Position dieser Lage über einer Kante des Oktaeders, treten zusätzliche schwache H-Brücken  $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$  (um 300 pm) auf, die bei einer Besetzung der Lage C9b nicht auftreten können (Abb. 4.3.5.3).

## 4.4 Silazan-Titan-Verbindungen

In der Einleitung wurden bereits prinzipielle Reaktionsmechanismen vorgestellt, mit denen Nitridobrücken zwischen Silizium und einem Übergangsmetall direkt aufgebaut werden können. So gelang es auf diesem Weg aus Chlorpentamethyldisilazan und  $\text{TiCl}_4$  das Titanasilazan  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{NH}_2]_2$  (**8**) (vgl. Schema 4.1.4) in geringen Ausbeuten herzustellen [129]. Durch einen alternativen Reaktionsansatz mit Cyclosilazanen konnte inzwischen eine nahezu quantitative Darstellung von **8** gemäß Schema 4.4.1 erreicht werden.

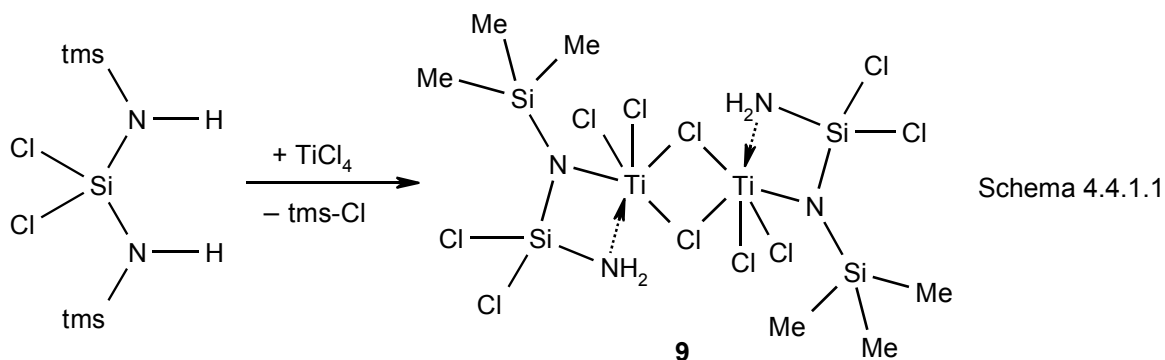


Schema 4.4.1

Damit steht **8** in ausreichenden Mengen für weitere Reaktionen (z.B. Pyrolysen, Kap. 5) zur Verfügung. Für die Darstellung ternärer Siliciumnitride wären jedoch mehr N-Substituenten am Si wünschenswert. Alternativ sind auch Cl-Substituenten geeignet, die durch Amino- bzw. Ammonolyse umgewandelt werden können (vgl. Kap. 3.6 und 3.7). Unter diesen Gesichtspunkten erscheinen die Silazane **3** – **7** besonders geeignet. Das am einfachsten zugängliche Silazan ist  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NHSiMe}_3)_2$  (**3**).

#### 4.4.1 Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NHSiMe}_3)_2$ mit $\text{TiCl}_4$

Die in verschiedenen Lösungsmitteln, wie *n*-Pentan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Toluol, durchgeführte Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NHSiMe}_3)_2$  (**3**) führt je nach Temperaturführung zu unterschiedlichen Produkten [132]. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, bildet sich neben einem röntgenamorphen Polymer und  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  (**9**), das eine Substitutionsvariante von **8** darstellt, auch  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  als kristalline Phase. Startet man die Reaktion bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in den gleichen Lösungsmitteln, bildet sich bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur quantitativ ein gelber, feinkristalliner Niederschlag von **9**. Triebkraft für die Reaktion (Schema 4.4.1.1) ist offensichtlich die Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , das nach  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{35}\text{Cl}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen als einziges Reaktionsprodukt in der überstehenden Lösung nachweisbar ist. Ändert man das eingesetzte stöchiometrische Verhältnis von  $\text{TiCl}_4$  zum Silazan **3** von 1:1 auf 1:2 oder 1:3, entsteht **9** weiterhin als einzige kristalline Phase, jedoch ist eine Abnahme der Kristallinität zu beobachten. Durch einen Überschuß von  $\text{TiCl}_4$  wird dagegen die Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  begünstigt.



Das Produkt **9** war analog in *n*-Pentan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. Toluol darstellbar. Die Löslichkeit war jedoch in diesen Lösungsmitteln so gering, daß **9** mittels NMR-Spektroskopie in Lösung nicht nachzuweisen war und nicht umkristallisiert werden konnte. In stärker polaren Lösungsmitteln, wie Diethylether, Acetonitril oder Dimethylacetamid, ließ sich **9** zwar lösen, beim vorsichtigen Abziehen des Lösungsmittels wurden jedoch röntgenamorphe Produkte oder Öle erhalten. Es gelang weder eine Charakterisierung dieser Lösungen noch der daraus entstandenen Produkte.

Beim Versuch **9** im Vakuum ( $10^{-1}$  Pa) zu sublimieren entstand  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  als Produkt. DSC- und TG-Messungen zeigten, daß sich **9** ab ca.  $80\text{ }^\circ\text{C}$  zersetzt. Temperaturabhängige Röntgenpulverbeugungsexperimente zeigten bei der Abkühlung bis  $-160\text{ }^\circ\text{C}$  keine Phasenumwandlung und keine anomale thermische Ausdehnung.

## Diffraktometrische Charakterisierung

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von **9** ließ sich monoklin indizieren (de Wolff Figure of Merit  $M(20) = 55$ ), aus den beobachteten Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe  $P2_1/n$ . Mit Hilfe des Programms EXPO gelang eine Strukturlösung, die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm GSAS durchgeführt (Abb. 4.4.1.1).

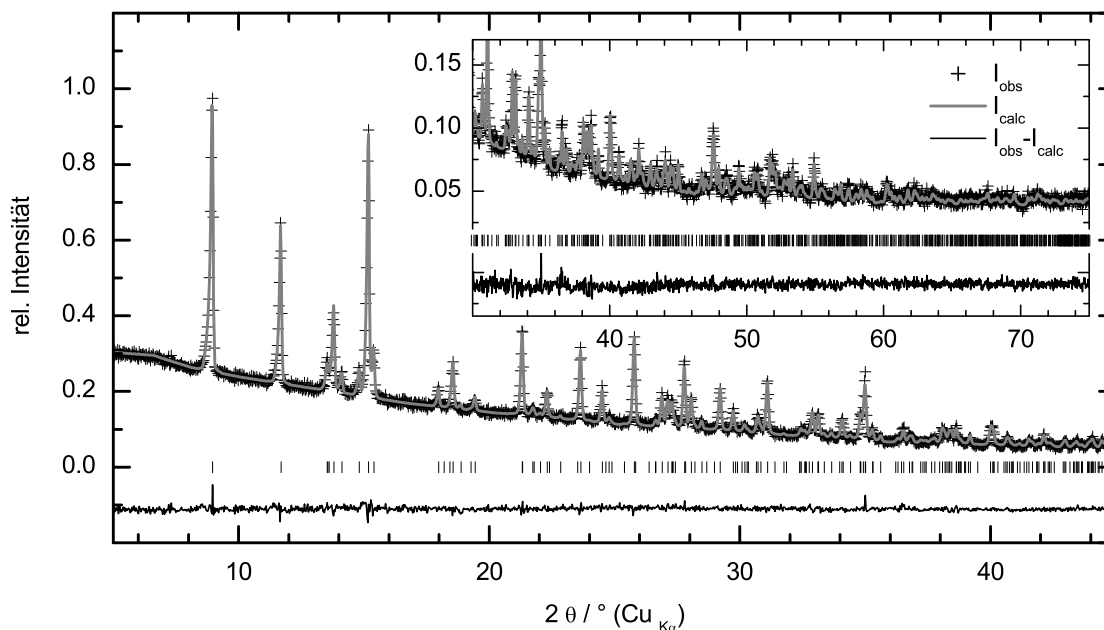


Abb. 4.4.1.1. Rietveld-Verfeinerung (GSAS,  $\lambda = 154.06$  pm, Siemens D5000-Diffraktometer) einer Raumtemperatur-Messung von  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]$  (**9**),  $P2_1/n$ ,  $a = 1510.52(3)$  pm,  $b = 1298.66(3)$  pm,  $c = 714.43(2)$  pm,  $\beta = 91.298(2)^\circ$ ,  $wR_P = 0.0381$ ,  $R_P = 0.0288$ ,  $R_F = 0.0689$ .

Bei weiteren Untersuchungen konnten im Niederschlag eines Ansatzes vereinzelt sehr kleine Einkristalle von **9** gefunden werden, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Datensammlung wurde mit einem ca.  $0.120 \times 0.018 \times 0.012$  mm<sup>3</sup> großen Einkristall durchgeführt, weitere Details zur Datensammlung und Strukturlösung sind in Tabelle 4.4.1.1 zusammengefaßt. Die Lagen aller Nicht-Wasserstoffatome konnten durch Direkte Methoden erhalten und anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingefügt. Die erhaltenen Auslenkungs- und Lageparameter sind in Tabelle 4.4.1.2 und Tabelle 4.4.1.3, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 4.4.1.4 angegeben. Das erhaltene Strukturmodell ist in Abb. 4.4.1.2 wiedergegeben.

Tabelle 4.4.1.1. Kristall- und Strukturdaten\* von **9**, Standardabweichungen in Klammern.

Formel, $M_r$	$C_6 H_{22} Cl_{10} N_4 Si_4 Ti_4$ , 712.94
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 2$
Gitterparameter / pm bzw. / °	$a = 1504.89(6)$ , $b = 1296.33(6)$ , $c = 710.90(4)$ , $\beta = 91.276(2)$
Zellvolumen $V$	$1386.5(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Meßtemperatur $T$	200(2) K
Röntgenogr. Dichte $\rho_{\text{ro}}$	1.708 g/cm <sup>3</sup>
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ), Graphit-Monochromator
Diffraktometer	KappaCCD mit Drehanode, Nonius
$F(000)$	712
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.717 mm <sup>-1</sup>
Kristallgröße	0.120 × 0.018 × 0.012 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe, -form	gelbe Nadeln/Stäbchen
Meßbereich	$2.91^\circ \leq \theta \leq 22.21^\circ$ ; $-16 \leq h \leq 16$ ; $-13 \leq k \leq 13$ ; $-7 \leq l \leq 7$
Gemessene, unabhängige Reflexe	11122, 1701 ( $R_{\text{int}} = 0.1074$ , $R_{\text{sig}} = 0.0691$ ); 1297 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELXS
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe, SHELXL
Verfeinerte Parameter	119, keine Restraints
Restel.dichte max / min	0.834 / -0.585 in e / ( $10^6 \text{ pm}^3$ )
Goodness of fit	1.123
R-Werte	$R1 = 0.1088$ , $R1 = 0.0854$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = 0.2553$ , $wR2 = 0.2432$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$

\* Die Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nummer CCDC 167384 hinterlegt.

Tabelle 4.4.1.2. Anisotrope Auslenkungparameter **9**  $U_{ij}$  / ( $10^{-2} \text{ pm}^2$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ti	0.032(2)	0.031(2)	0.046(2)	0.002(2)	-0.004(2)	0.001(2)
Cl(1)	0.040(2)	0.028(2)	0.051(2)	0.005(2)	0.000(2)	-0.001(2)
Cl(2)	0.051(3)	0.039(2)	0.046(2)	0.005(2)	-0.001(2)	0.001(2)
Cl(3)	0.038(2)	0.048(3)	0.059(3)	-0.001(2)	-0.009(2)	0.001(2)
Cl(4)	0.046(3)	0.047(3)	0.083(3)	0.012(2)	0.003(2)	-0.010(2)
Cl(5)	0.077(3)	0.058(3)	0.054(3)	-0.008(2)	-0.014(2)	0.001(2)
Si(1)	0.034(2)	0.033(2)	0.056(3)	0.004(2)	-0.002(2)	0.007(2)
Si(2)	0.039(3)	0.032(2)	0.049(3)	0.001(2)	-0.006(2)	-0.003(2)
N(1)	0.030(7)	0.028(7)	0.045(7)	0.004(5)	0.001(5)	0.011(5)
N(2)	0.045(8)	0.033(7)	0.055(8)	0.002(6)	-0.005(6)	0.007(6)
C(1)	0.06(2)	0.04(2)	0.09(2)	0.000(2)	-0.00(2)	0.018(8)
C(2)	0.07(2)	0.07(2)	0.06(2)	0.01(2)	0.01(2)	0.03(2)
C(3)	0.06(2)	0.06(2)	0.08(2)	-0.01(2)	0.02(2)	0.03(2)

Tabelle 4.4.1.3. Lageparameter und isotroper Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  der Nicht-Wasserstoffatome in **9**, ( $U_{\text{eq}} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Ti	0.4260(2)	0.0931(2)	0.1395(4)	0.0364(9)
Cl(1)	0.4806(2)	-0.0913(3)	0.1413(5)	0.040(2)
Cl(2)	0.3663(3)	0.0571(3)	0.4236(5)	0.046(2)
Cl(3)	0.3043(3)	0.0652(3)	-0.0404(6)	0.048(2)
Cl(4)	0.6186(3)	0.3368(3)	0.1276(7)	0.059(2)
Cl(5)	0.5259(3)	0.3117(4)	0.5371(6)	0.063(2)
Si(1)	0.3455(3)	0.3344(3)	0.1232(6)	0.041(2)
Si(2)	0.5306(3)	0.2537(3)	0.2746(6)	0.040(2)
N(1)	0.4307(7)	0.2386(9)	0.165(2)	0.035(3)
N(2)	0.5598(8)	0.1239(9)	0.282(2)	0.044(3)
C(1)	0.386(2)	0.459(2)	0.217(3)	0.063(5)
C(2)	0.327(2)	0.346(2)	-0.133(3)	0.065(5)
C(3)	0.245(2)	0.293(2)	0.253(3)	0.066(5)

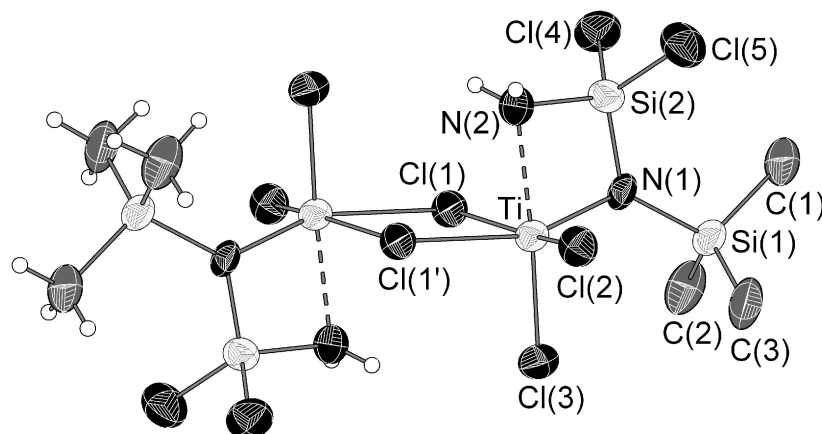


Abb. 4.4.1.2. Ellipsoiddarstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Molekülstruktur von **9** im Kristall. Das aus Pulverdaten bestimmte und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verfeinerte Strukturmodell ist topologisch eine Substitutionsvariante von **8**.

Tabelle 4.4.1.4. Ausgewählte Bindungslängen / pm und Winkel / ° in **9**.

Ti–Cl(1) 246.7(5)	Si(1)–N(1) 181(1)	N(1)–Ti–N(2) 75.6(5)	Cl(1)–Ti–Cl(1') 78.7(2)
Ti–Cl(1') 252.8(4)	Si(2)–N(1) 169(1)	N(1)–Si(2)–N(2) 97.1(6)	Cl(2)–Ti–Cl(3) 98.0(2)
Ti–Cl(2) 227.8(5)	Si(2)–N(2) 174(2)	Ti–N(1)–Si(2) 101.0(5)	Cl(1)–Ti–N(1) 93.7(4)
Ti–Cl(3) 223.9(5)	Si(2)–Cl(4) 201.7(6)	Si(2)–N(2)–Ti 86.3(5)	Cl(2)–Ti–N(1) 97.7(4)
Ti–N(1) 190(1)	Si(2)–Cl(5) 201.4(6)	Ti–N(1)–Si(1) 130.1(7)	Cl(3)–Ti–N(1) 104.1(4)
Ti–N(2) 227(1)	Si(1)–C 185.5 ± 1.5	Si(1)–N(1)–Si(2) 128.1(7)	Cl(3)–Ti–N(2) 171.7(4)

Die im Festkörper dimere Verbindung **9** besitzt ein Inversionszentrum im Vierring Ti-Cl1-Ti'-Cl1', das Monomer wird durch die asymmetrische Einheit repräsentiert. Im Dimer sind die Ti-Atome verzerrt oktaedrisch von N(1), N(2), den terminalen Liganden Cl(2), Cl(3) sowie Cl(1) und Cl(1') umgeben, wobei die beiden Cl(1) die Ti-Atome verbrücken. Erwartungsgemäß sind die Abstände Ti-Cl zu den verbrückenden Cl(1) mit 246.7(5) bzw. 252.8(4) pm deutlich länger als zu den terminalen Cl-Atomen (223.9(5) bzw. 227.8(5) pm) und stimmen mit einer Abweichung von max. 2 pm mit denen in **8** überein. Das zentrale Strukturelement in der asymmetrischen Einheit von **9** ist der planare viergliedrige Ring Ti-N(1)-Si(2)-N(2) (Winkelsumme 360°). Die Bindungswinkel im Ring betragen an Ti 75.6(5)°, an Si(2) 97.1(6)° und 101.0(5)° bzw. 86.3(5)° an N(1) bzw. N(2). Durch die fast planare Umgebung von N(1) (Winkelsumme 359°) liegt Si(1) annähernd in der Ringebene. Die Ebenengleichung für die Atome Ti, Si(1), Si(2), N(1), N(2) ergibt eine maximale Abweichung von 1.3(6) pm für Si(2).

In der Literatur sind nur wenige strukturell belegte Beispiele von Ringen Ti-NR'-Si-NR'' beschrieben. Für die meisten gilt R' = R'' mit R' = H, <sup>t</sup>Bu (**15**) [184] bzw. R' = SiMe<sub>3</sub> (**16**) [73,185]. Dabei sind im Ring die Abstände Ti-N 182 bis 193 pm und Si-N 173 bis 178 pm lang. In **16** liegen die Si-N-Abstände zu den exocyclischen tms-Gruppen zwischen 173 und 177 pm. Neben **8** ist nur eine Verbindung mit Ti-NR'-Si-NHR''-Ring (R' = SiMe<sub>3</sub>, R'' = TiCl(μ-NSiMe<sub>3</sub>)N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **17**) [186] bekannt. Bei **17** ist der Abstand Ti-NHR'' mit 203 pm im Vergleich zu Ti-NR' mit 193 pm um 5 % verlängert, die Bindungslänge Si-NR' ist 176 pm, Si-NHR'' 189 pm. Durch den unterschiedlichen Rest R'' ist aber **17** mit **8** und **9** nicht direkt vergleichbar. Von Verbindungen mit Ti-NR'-Si-NR''-Ring und Halogenatomen am Si sind neben **9** bisher keine Strukturdaten publiziert.

Beim Vergleich von **9** mit **8** erkennt man deutliche Unterschiede in den Abständen im Ring. So ist die Bindung Ti-N(1) 190(1) pm (**8**: 186.4(9) pm) lang und um ca. 20 % kürzer als der Abstand Ti-N(2) mit 227(1) pm (**8**: 220.9(8) pm). In beiden Fällen sind die Abstände Ti-N(2) deutlich länger als der Erwartungswert von 193 pm für eine kovalente Bindung [187], was für eine koordinative Wechselwirkung mit der NH<sub>2</sub>-Gruppe spricht. Die Bindungslängen für Si(2)-N(1) bzw. Si(2)-N(2) sind in **9** mit 169(2) bzw. 174(3) pm gegenüber **8** (178.0(1) bzw. 177.5(9) pm) deutlich verkürzt. Dagegen ist der Abstand von N(1) zu dem exocyclischen Si(1) in **9** mit 181(2) pm deutlich länger als in **8** (171.9(9) pm) (**16**, **17**: 173 – 177 pm). Diese Befunde lassen sich qualitativ durch eine veränderte Partialladung an Si(1) bzw. Si(2) erklären. Durch den Austausch von Cl (in **8**) durch eine Methyl-Gruppe (in **9**) an Si(1) verringert sich die Partialladung an Si(1), der polare Bindungsanteil nimmt ab und die Si(1)-N(1)-Bindungslänge nähert sich in **9** dem Erwartungswert für eine kovalente Bindung von 177 pm [129] an. Umgekehrt erhöht die Substitution der beiden Methyl-Gruppen (in **8**) durch Cl (in **9**) den ionische Charakter von

Si(2), wodurch insbesondere der Si(2)–N(1)-Abstand gegenüber einer kovalenten Bindung deutlich verringert ist.

## Weitere Untersuchungen

Die röntgenographisch erhaltene Summenformel konnte durch die Elementaranalytik bestätigt werden (Tabelle 4.4.1.5). Aus den gefundenen Gewichtsanteilen errechnete sich eine Summenformel  $C_{5.73} H_{22.49} Cl_{9.63} N_{4.11} Si_{4.18} Ti_{1.95}$ , die in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Summenformel für  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  (**9**) war.

Tabelle 4.4.1.5. Ergebnis der Elementaranalytik für **9** in Gew.%. Die gefundenen Werte waren in guter Übereinstimmung mit der Formel  $C_6 H_{22} Cl_{10} N_4 Si_4 Ti_4$ ,  $M_r = 712.94$ .

	C	H	Cl	N	Si	Ti
berechnet	10.11	3.12	49.75	7.87	15.77	13.38
gefunden	9.66	3.18	47.89	8.09	16.45	13.08

Die Diffraktometrisch nur schwer belegbare Gruppe  $\text{NH}_2$  konnte gut mittels Schwingungsspektroskopie beobachtet werden. Sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum waren die symmetrische ( $\nu_s = 3340 \text{ cm}^{-1}$ ) und asymmetrische ( $\nu_{as} = 3265 \text{ cm}^{-1}$ ) Streckschwingung NH sowie die Deformationsschwingung  $\text{NH}_2$  (Raman:  $\delta = 1499 \text{ cm}^{-1}$ , IR:  $1502 \text{ cm}^{-1}$ ) erkennbar (Abb. 4.4.1.3).

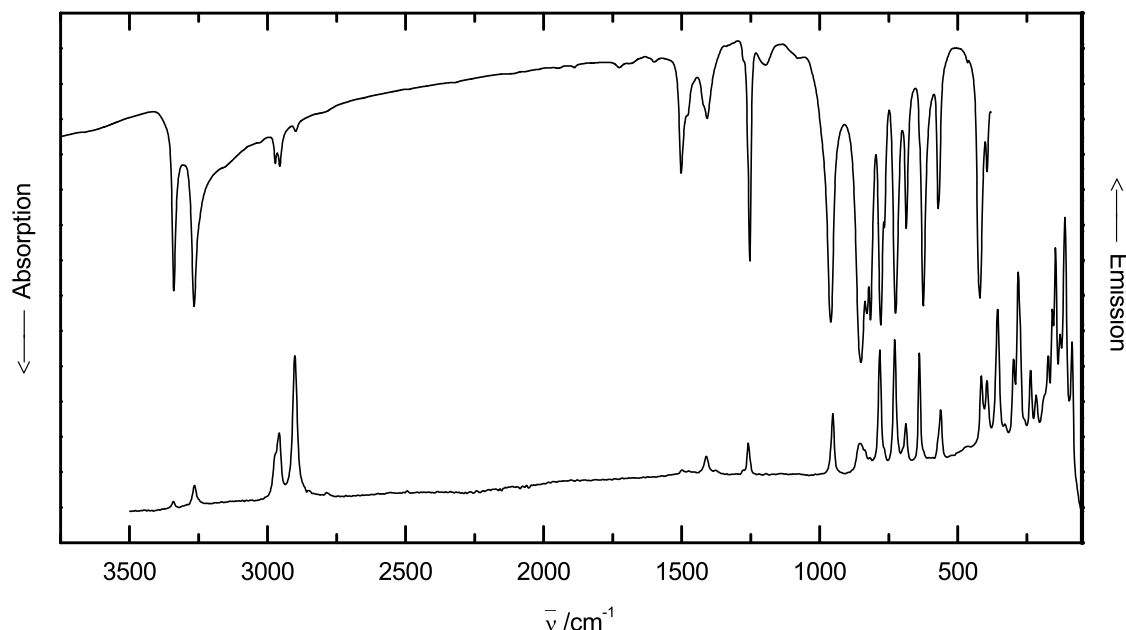


Abb. 4.4.1.3. IR- (KBr-Matrix) und Raman- (0.7 mm Glasröhrchen) Spektrum von **9**.



Ein Vergleich der IR-Spektren von **9** mit dem Edukt **3** zeigte deutlich die Verschiebung der Deformationsschwingung NH (**3**:  $\delta = 1189 \text{ cm}^{-1}$ ). Andere Schwingungen im IR-Spektrum waren dagegen wenig betroffen (**9**:  $\delta(\text{CH}_3) = 1252 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SiN}) = 960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SiCl}) = 570 \text{ cm}^{-1}$ ; **3**:  $\delta(\text{CH}_3) = 1253 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SiN}) = 974, 944 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SiCl}) = 550 \text{ cm}^{-1}$ ). Daß **8** und **9** Substitutionsvarianten darstellen, zeigten auch ihre recht ähnlichen IR-Spektren. Die bei der Bindungslängen-Diskussion angesprochenen Änderungen der Bindungsverhältnisse, bewirkte eine Rotverschiebung der Streckschwingungen NH um  $10 - 15 \text{ cm}^{-1}$  in **9** gegenüber **8**. Weitere signifikante Abweichungen sind erst im Bereich unter  $1000 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, der von niederenergetischen Streckschwingungen und Deformationsschwingungen bestimmt wird (Abb. 4.4.1.4). Die Banden bei  $625 \text{ cm}^{-1}$  und  $570 \text{ cm}^{-1}$  in **9** konnten der Streckschwingung  $\nu(\text{SiCl})$  (vgl. **2** und **3** im Kap. 1) und die Banden bei  $420 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{TiCl})$  (vgl. **8** und **12**) zugeordnet werden. Weitere Schwingungen TiN und TiCl waren hauptsächlich im Raman-Spektrum unterhalb von  $415 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten (Abb. 4.4.1.3). Eine Zuordnung dieser Banden war ohne Rechnung nicht möglich.

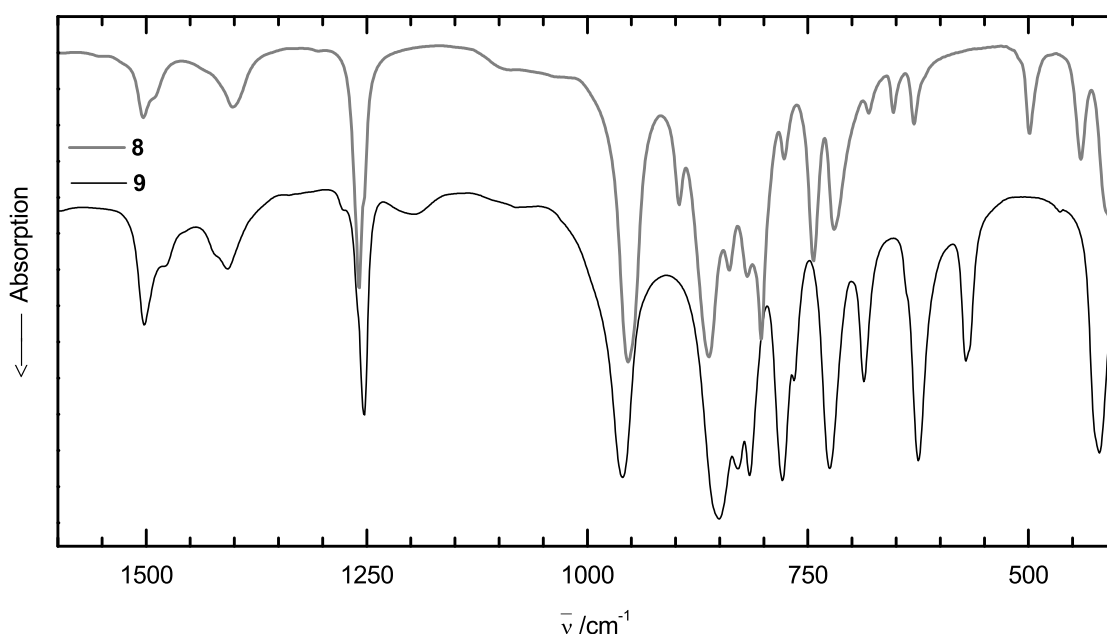


Abb. 4.4.1.4. Vergleich der IR-Spektren (KBr-Matrix) von **8** und **9**.

Im Gegensatz zu **8** war es nicht möglich **9** in Lösung NMR-spektroskopisch zu beobachten. Im Festkörper waren zwei Si-Verschiebungen für **9** ( $\delta^{29}\text{Si} = 21.4 \text{ ppm}$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -35.9 \text{ ppm}$ ) zu beobachten. Während in **3** die  $\text{N}_2\text{SiCl}_2$  Gruppe mit  $\delta^{29}\text{Si} = -30.2 \text{ ppm}$  eine recht ähnliche Verschiebung zeigte, war das Signal der tms-Gruppe deutlich verschoben (in **3**:  $\delta^{29}\text{Si} = 6.2 \text{ ppm}$ ). Der Vergleich mit **8** verdeutlicht das andere Substitutionsmuster:  $\delta^{29}\text{Si} = 15 \text{ ppm}$  ( $\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ ) und  $\delta^{29}\text{Si} = 5 \text{ ppm}$  ( $\text{N}_2\text{SiMe}_2$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [129].

#### 4.4.2 Bildung von $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$

In zahlreichen Ansätzen wurde versucht  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  (**9**) auf verschiedene Weisen umzukristallisieren bzw. bei der Reaktion von **3** mit  $\text{TiCl}_4$  Einkristalle zu erhalten. Dabei zeigte sich, daß **9** äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit bzw. OH-Gruppen reagierte. Versuche **9** umzukristallisieren, scheiterten in inerten Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe) an der sehr geringen Löslichkeit. Eine Betrachtung des Kalottenmodells von **9** zeigte eine zylindrische Gestalt (Abb. 4.4.2.1), wobei die Oberfläche an beiden Enden durch H und im mittleren Bereich durch Cl dominiert war. Dementsprechend sollte **9** in polaren Lösungsmitteln mit großem Dipolmoment ( $\mu$ ) hoher Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ) löslich sein. Aprotische Lösungsmittel, die diese Bedingung erfüllen, sind z.B. MeCN ( $\mu = 3.92$  D,  $\epsilon = 35.94$ ),  $\text{Me}_2\text{NCOCH}_3$  (N,N-Dimethylacetamid,  $\mu = 3.72$  D,  $\epsilon = 37.78$ ) und  $\text{MeNO}_2$  (Nitromethan,  $\mu = 3.56$  D,  $\epsilon = 35.87$ ) [188].

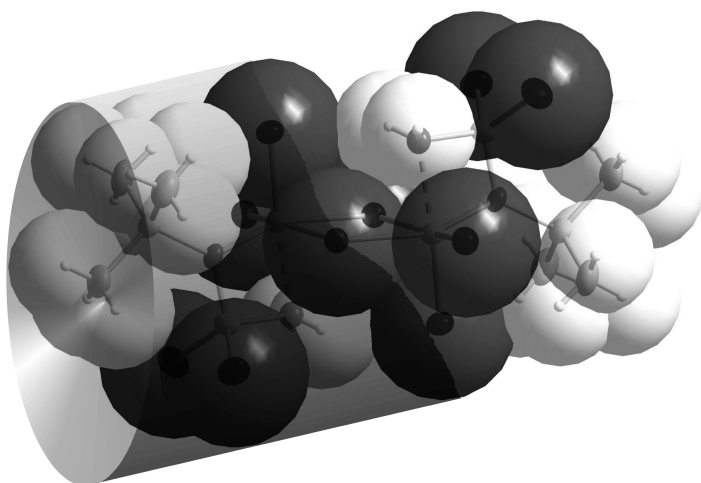


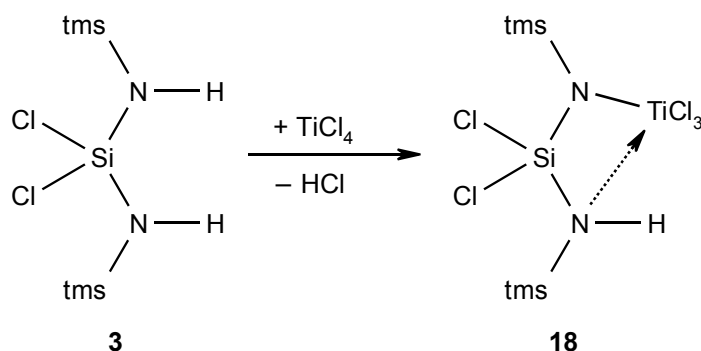
Abb. 4.4.2.1. Darstellung von **9** mit Überblendung des Kalottenmodells. Die Cl- und H-Atome wurden mit van-der-Waals-Radien (180 bzw. 140 pm) dargestellt.

In MeCN,  $\text{Me}_2\text{NCOCH}_3$  und  $\text{MeNO}_2$  konnte **9** dementsprechend auch gelöst werden. In MeCN entstand eine orange Lösung, die bei  $-30$  °C über Tage beständig war. Diese Lösung wandelte sich jedoch bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit (ca. 5 - 10 min) in eine orange Suspension um. Der Feststoff erwies sich als röntgenamorph. Eine NMR- oder Raman-spektroskopisch Beobachtung der gelösten Substanz gelang nicht. Eine Erklärung wäre, daß in Lösung ein Sol vorliegt und bei fortschreitender Polymerisierung bzw. Kondensation eine Fällung des Polymers und Suspensions-Bildung einsetzt.

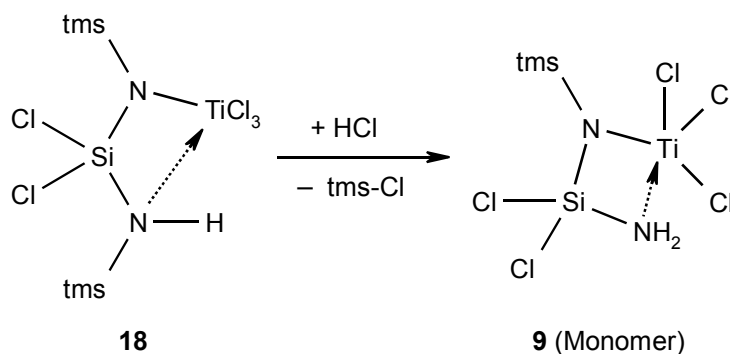
Die Löslichkeit von **9** in  $\text{Me}_2\text{NCOCH}_3$  bzw.  $\text{MeNO}_2$  war geringer als in MeCN. Auch hier gelang keine Charakterisierung der braunen bzw. gelben Lösung durch NMR- und Raman-Spektroskopie. Nach einigen Tagen war jedoch eine Verfärbung der Probe nach Blau bzw. ins Farblose und Bildung eines Niederschlags erkennbar, was ein deutlicher Hinweis auf Folgereaktionen war.

Neben der Umkristallisation von **9** wurden auch andere klassische Methoden der Kristallzucht ausprobiert. Versuche zur diffusionskontrollierten Reaktion zeigten, daß längere Kohlenwasserstoffe sorgfältig getrocknet werden müssen. Erst nach einer längeren thermischen Behandlung mit  $\text{LiAlH}_4$  und dessen Abtrennung war zwischen dem verwendeten Paraffin und  $\text{TiCl}_4$  bzw. **3** keine Reaktion mehr zu beobachten. Dennoch gelang es nicht durch Diffusionskontrolle Kristalle zu züchten, vielmehr entstanden unabhängig von der Reaktionstemperatur nicht charakterisierbare, gelbe Polymere.

Gut kristallisierte Niederschläge von **9** wurden nur erhalten, wenn der Ansatz aus  $\text{TiCl}_4$  und **3** bei niedriger Temperatur ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) in *n*-Pentan, Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erfolgte und nur langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Für die Einkristall-Diffraktometrie geeignete Kristalle wurden erst bei zusätzlicher Anwesenheit von  $\text{tms-Cl}$  erhalten. Dies ließ darauf schließen, daß  $\text{tms-Cl}$  eine lösliche Vorstufe von **9** stabilisierte und ohne zusätzliches  $\text{tms-Cl}$  die Vorstufe sehr schnell zu unlöslichem **9** reagierte. Die Stabilisierung deutete auf eine Gleichgewichtsreaktion hin, bei der  $\text{tms-Cl}$  entsteht. Der 1. Schritt zur Bildung von **9** könnte eine Kondensation von **3** mit  $\text{TiCl}_4$  zu **18** gemäß Schema 4.4.2.1 sein. Das bei der Kondensation frei gewordene  $\text{HCl}$  führte im 2. Schritt anschließend zu einer Silazanspaltung an der in **18** verbliebenen  $\text{tms-NH}$ -Gruppe (Schema 4.4.2.2).



Schema 4.4.2.1



Schema 4.4.2.2

Die Stabilisierung einer Vorstufe wurde durch die Verwendung von tms-Cl (ca. 80 Vol.%) mit Toluol (ca. 20 Vol%) als Lösungsmittel bestätigt.  $\text{TiCl}_4$  und **3** bildeten mit diesem Gemisch eine, beim Erwärmen auf Raumtemperatur beständige Lösung. Diese Lösung konnte NMR-spektroskopisch untersucht und **18** dadurch charakterisiert werden.

Während **3** in Lösung nur zwei  $^{29}\text{Si}$ -Signale bei 6.2 ppm ( $\text{NHSiMe}_3$ ) und -30.2 ppm ( $\text{N}_2\text{SiCl}_2$ ) zeigte, waren in Gegenwart von  $\text{TiCl}_4$  drei Signale unterscheidbar (Abb. 4.4.2.2).

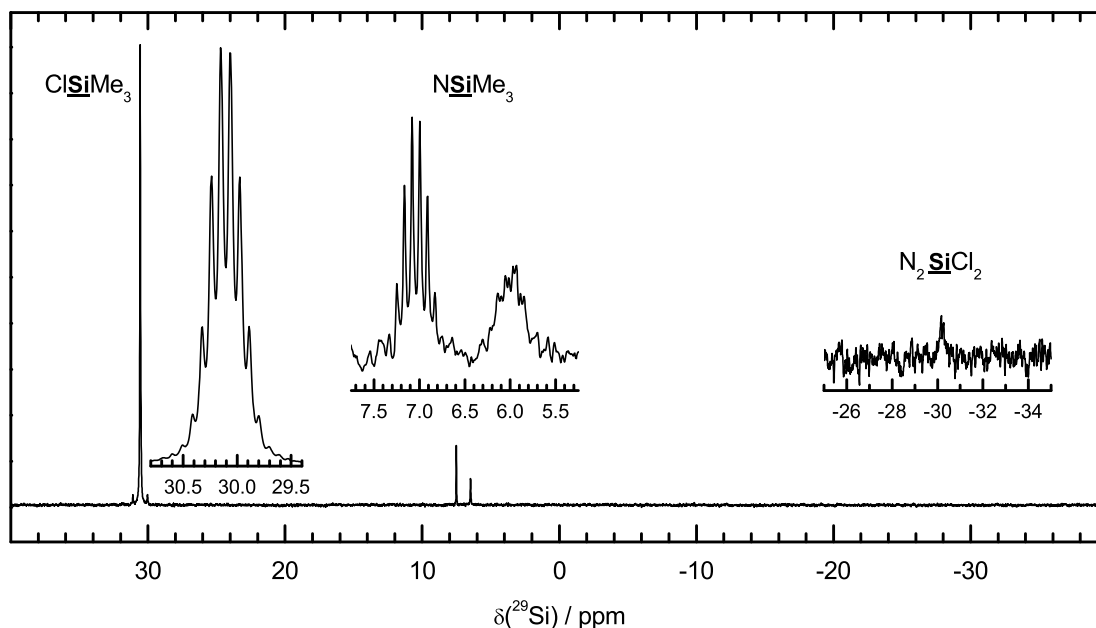


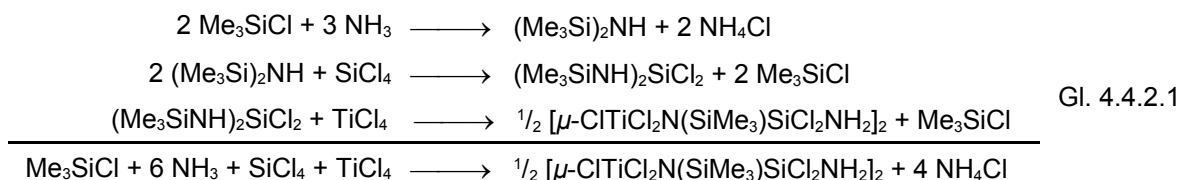
Abb. 4.4.2.2.  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektren der tms-Cl / Toluol Lösung mit **3** und  $\text{TiCl}_4$ . In den vergrößerten Ausschnitten des direkten Si-Spektrums sind die entsprechenden Ausschnitte des darunter abgebildeten INEPT-RD-Spektrums gezeigt. Aufgrund der Verschiebung und des Kopplungsmusters SiH wurden die Zuordnungen  $\delta^{29}\text{Si} / \text{ppm} = 30.1$  ( $\text{ClSiMe}_3$ ), 7.0 ( $\text{NSiMe}_3$ ), 6.0 ( $\text{NHSiMe}_3$ ), -30.2 ( $\text{N}_2\text{SiCl}_2$ ) getroffen.

Auffallend ist das unterschiedliche Kopplungsmuster der tms-N-Gruppen in Abb. 4.4.2.2. Während das Signal bei 7.0 ppm durch die Kopplung zu den Wasserstoffatomen der Me-Gruppen eine klare Aufspaltung erkennen lässt (Dekaplett mit  $^2J_{\text{SiH}} = 6.8$  Hz, analog zu tms-Cl), ist das Dekaplett bei 6.0 ppm durch eine zusätzlich Kopplung zu der Gruppe NH ( $^2J_{\text{SiH}} \approx 2$  Hz) duplettiiert. Beide tms-Gruppen liegen im Verhältnis 1 : 1 vor, wie durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie belegt werden konnte ( $\delta^{13}\text{C} / \text{ppm} = 1.96, 1.59$ ). Im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum war neben einem starken Signal bei -331 ppm ein deutlich schwächeres bei -67 ppm zu beobachten.

Die Zuordnung der NMR-Signale zu **18** erscheint auch plausibel, wenn man die Änderung der chemischen Verschiebung von **3** bei der Kondensation mit  $\text{TiCl}_4$  betrachtet. Während für HMDS eine  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebung von 2.2 ppm berichtet wurde [189], wurde für  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTiCl}_3$  bzw.  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{TiCl}_2$  eine Verschiebung zu tieferer Frequenz beobachtet (11.4

bzw. 4.1 ppm) [128]. Von **3** zu **18** trat ebenfalls eine Tieffrequenz-Verschiebung auf, die allerdings mit 0.8 ppm deutlich geringer ausfiel. Einen weiteren Beleg für die Bildung von **18** lieferte die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie. Während  $\delta^{14}\text{N} = -331$  ppm im typischen Bereich für Silazane liegt (vgl. **3**), war das zweite Signal bei  $\delta^{14}\text{N} = -67$  ppm im Bereich für Fragmente  $\text{Si}_2\text{NTi}$  (z.B.  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{TiCl}_2$   $\delta^{14}\text{N} = -54$  ppm) [128].

Der einfache Reaktionsablauf nach Schema 4.4.2.1 und 4.4.2.2, erklärte auch die beobachtete phasenreine Darstellung von **9** bei der stöchiometrischen Verwendung von  $\text{TiCl}_4$  und **3**. Betrachtet man zusätzlich die Teilgleichungen zur Bildung von **3**, ergibt sich die Gesamtgleichung 4.4.2.1.



Die Nitridobrücken zwischen Si und Ti in **9** werden nach Gl. 4.4.2.1 mit großtechnischen, kostengünstigen Chemikalien und drei einfachen Reaktionen aufgebaut. Ein Si und das Ti sind vollständig an N und Cl gebunden, wie es für einen Precursor zur Herstellung ternärer Siliciumnitride wünschenswert ist. Auch lassen sich die einzelnen Reaktionen mit annähernd quantitativen Ausbeuten durchführen, so daß **9** für Folgeumsetzungen und Pyrolyse-Experimente in nahezu beliebigen Mengen zur Verfügung steht.

#### 4.4.3 Amino- und Ammonolyse von $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$

Da für  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  (**9**) kein Lösungsmittel existiert, wurden die Versuche in der Regel mit Suspensionen von **9** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hatte gegenüber *n*-Pentan den Vorteil, daß es zum einen mit  $1.5 \text{ g/cm}^3$  eine deutlich höhere Dichte hatte (**9**:  $1.7 \text{ g/cm}^3$ ) und **9** langsamer aus der Suspension sedimentierte. Zum anderen ist  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  polarer, was für Ammonolyse-Reaktionen günstig war, bei denen  $\text{NH}_3$  durch die Suspension von **9** geleitet wurde. Durch die Umsetzung von **9** mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}$  oder  $\text{Et}_2\text{NH}$  konnte die Löslichkeit von **9** in den getesteten Lösungsmitteln nicht wesentlich verbessert werden, die Lösungs-NMR schied damit als Untersuchungsmethode weitgehend aus. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Umsetzungsprodukte zeigten keine Reflexe von **9** mehr, jedoch Reflexe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw. der entsprechenden

Dialkylammoniumchloride. Entgegen der Erwartung nahm die Hydrolyseempfindlichkeit durch die Aminolyse nicht ab, bei der Ammonolyse schien sie eher zuzunehmen.

### U m s e t z u n g v o n 9 m i t N H <sub>3</sub>

Eine Abtrennung von NH<sub>4</sub>Cl erwies sich als schwierig, da die Umsetzungsprodukte von **9** weiterhin thermisch empfindlich waren und somit eine Sublimation ausschied. Aufgrund der guten Löslichkeit von NH<sub>4</sub>Cl in flüssigem NH<sub>3</sub> konnte dieses bei tiefer Temperatur (< ca. 35 °C) herausgelöst werden. Die verbleibende gelbe Substanz war röntgenamorph, die Festkörper-<sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie zeigte aber, daß die Fragmente SiCl<sub>2</sub> zu SiN<sub>2</sub> umgesetzt wurden und ein großer Teil der tms-Gruppen abgespalten wurde.

Eine alternative Möglichkeit zum Abtrennen des NH<sub>4</sub>Cl war die Umsetzung des Ammonolyse-Produktes mit Et<sub>2</sub>NH. Das entstandene Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl konnte anschließend mit heißem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 40 °C) extrahiert werden. Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen zeigten jedoch, daß Gruppen NEt<sub>2</sub> in das Ammonolyseprodukt eingebaut wurden.

Eine sichere Quantifizierung der ausgetauschten Cl-Funktionen durch Differenzwägung war aufgrund der parallel stattfindenden tms-Abspaltung nicht möglich. Berücksichtigte man diese Abspaltung nicht ergab sich in etwa der Austausch von drei Cl-Atomen in **9** bei der Ammonolyse. Zieht man die tms-Abspaltung bei der Abschätzung in Betracht, erscheint nur der Austausch der beiden Cl-Atome gegen NH<sub>2</sub>-Gruppen am Ring-Si in **9** wahrscheinlich, während die Fragmente Ti-Cl unverändert bleiben.

#### 4.4.4 Aminolyse von $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ mit Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>

Im Gegensatz zu den Aminolysen mit sekundären Aminen entstand bei der Umsetzung von  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  (**9**) mit Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. Toluol eine beständige orange Lösung, aus der sich beim Einengen Kristalle abschieden. Der Habitus war vom Lösungsmittel abhängig. Aus den Toluol-Lösungen wurden nahezu quadratische, plättchenförmige Kristalle mit ca. 0.5 mm Kantenlänge erhalten, die jedoch nur wenige µm dick waren. Das Abfüllen von Einkristallen gelang nur, wenn die Kristalle in Paraffinöl schwimmend in eine Kapillare aufgenommen wurden. Für eine Einkristallstrukturanalyse erwiesen sich die Kristalle jedoch als zu dünn. Bei der Verwendung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigten die Kristalle einen quaderförmigen Habitus, jedoch konnten keine hinreichend große Einkristalle für die Strukturanalyse gefunden werden. Die Pulverdiffraktogramme waren für die kristallinen Produkte aus beiden Lösungsmitteln identisch, wobei die beste Kristallinität bei einer Stöchiometrie von 10 Teilen Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>

zu 1 Teil **9** erhalten wurde (Abb. 4.4.4.1). Obwohl das Produkt lichtmikroskopisch phasenrein wirkte, gelang keine sichere Indizierung. Zwar konnten in Kombination von EXPO2000 mit NTREOR Indizierungen gefundenen werden, diese triklinen und monoklinen Zellen wiesen jedoch stets einen Figure of Merit  $F(20)$  unter 10 auf. Aber selbst mit einer Indizierung wäre eine Lösung aus Pulverdaten kaum möglich, da mindestens ein Gitterparameter um 2500 pm lag und die gefundenen Zell-Vorschläge Volumina zwischen  $4 \cdot 10^{-3}$  und  $6 \cdot 10^{-3}$  pm<sup>3</sup> hatten.

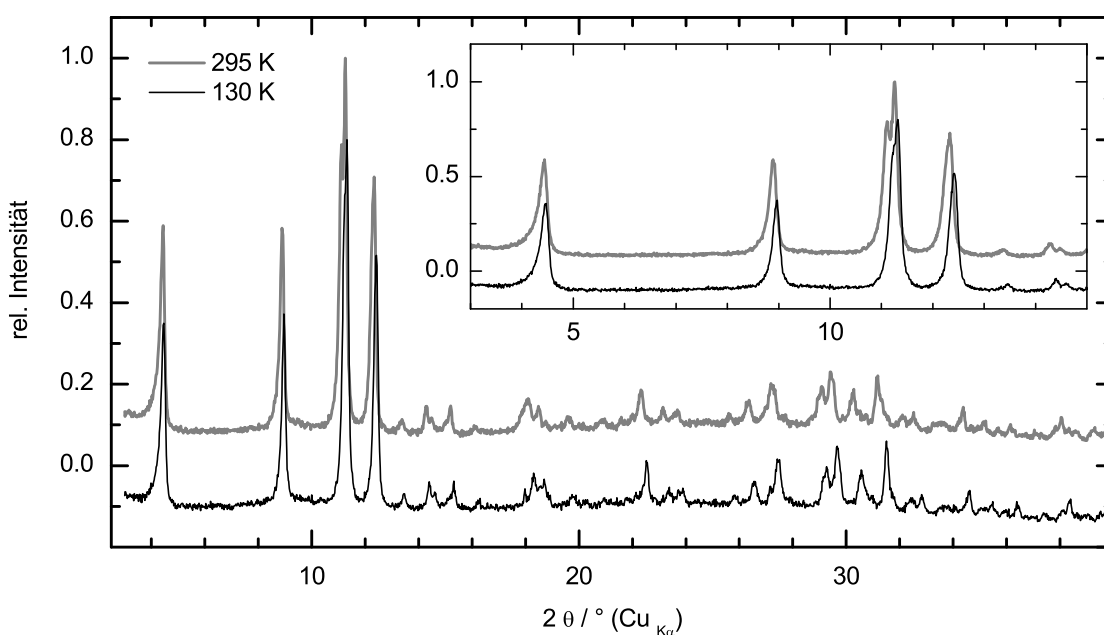


Abb. 4.4.4.1. Pulverdiffraktogramm des Umsetzungsprodukts von **9** mit  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$  in Toluol. Der erste Reflex lag bei  $2\theta = 4.43^\circ$  entsprechend einem  $d$ -Wert von 1989 pm.

### Umsetzung von **9** mit $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ in MeCN

Verwendete man für die Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{N-tms}$  mit **9** in der Stöchiometrie von 10 : 1 als Lösungsmittel MeCN, wurde ein mäßig kristalliner, oranger Niederschlag erhalten. Aus diesem konnten für die Einkristalldiffraktometrie geeignete, gelbliche Kristalle isoliert werden. Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe  $P2_1/c$  und die Struktur konnte mit Direkten Methoden gelöst werden. Eine Unterscheidung der C- und N-Atome war im Laufe der Verfeinerung aufgrund der Temperaturfaktoren möglich. Die Zuordnung wurde durch die H-Atomen entsprechenden Restelektronendichten in ihrer Umgebung bestätigt. Damit konnte die Kristallstruktur aufgeklärt werden und es handelte sich um das Chlorid des bisher unbekanntes (1-Amino-ethylidene)-dimethyl-ammonium-Ions,  $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{CN}(\text{Me})_2]\text{Cl}$ . In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Formeleinheiten vor, für die mit MISSYM keine zusätzlichen Symmetrieelemente gefunden wurden. Die freie Verfeinerung aller Atome konvergierte

gegen  $R1 = 0.0920$  (alle Reflexe, 216 Parameter). Eine Reduktion der verfeinerten Parameter war sinnvoll und gelang durch eine Beschreibung der H-Atome an den Me-Gruppen mit dem Riding-Modell ( $R1 = 0.0942$  für alle Reflexe, 150 Parameter). Die Positionen der gefundenen höchsten Restelektronendichten deuteten auf eine geringe Fehlordnung der Anionen hin. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 4.4.4.1, die verfeinerten Lage- und Auslenkungsparameter aller Nicht-Wasserstoffatome und der frei verfeinerten H-Atome an N sind in den Tabellen 4.4.4.2 und 4.4.4.3 zusammengefaßt.

Tabelle 4.4.4.1. Kristallographische Daten für  $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{CN}(\text{Me})_2]\text{Cl}$ , Standardabweichungen in Klammern.

Formel, $M_r$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ClN}_2$ , 120.60
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 8$
Kristallgröße	$0.21 \times 0.17 \times 0.06 \text{ mm}^3$
Gitterparameter / pm, / °	$a = 793.85(3)$ , $b = 1137.50(4)$ , $c = 1516.73(6)$ , $\beta = 92.696(2)$
Zellvolumen $V$	$1368.10(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Meßtemperatur	200(2) K
Röntgenogr. Dichte $\rho_o$	1.190 g/cm <sup>3</sup>
Strahlung, Diffraktometer	Mo-K $_{\alpha}$ ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ), Nonius Kappa CCD mit Drehanode
$F(000)$	528
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.450 \text{ mm}^{-1}$
Meßbereich	$3.23^\circ \leq \theta \leq 27.78^\circ$ ; $-10 \leq h \leq 9$ ; $-14 \leq k \leq 14$ ; $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene, unabhängige Reflexe	15431, 3133 ( $R_{\text{int}} = 0.0581$ , $R_{\text{sig}} = 0.0594$ ); 1998 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELXS
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe, SHELXL
Verfeinerte Parameter	150
Restel.dichte max / min	0.741 / -0.280 in e / ( $10^6 \text{ pm}^3$ )
Goodness of fit	1.055
R-Werte	$R1 = 0.0505$ ; $R1 = 0.0942$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = 0.1424$ ; $wR2 = 0.1237$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$

Tabelle 4.4.4.2. Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  in  $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{CN}(\text{Me})_2]\text{Cl}$  (für die Nichtwasserstoffatome ist  $U_{\text{eq}} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter), Standardabweichung in Klammern.

Anionen	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Cl1	0.41067(9)	0.24004(6)	0.01657(4)	0.0473(2)
Cl2	0.05238(8)	0.05528(6)	-0.24657(5)	0.0490(2)



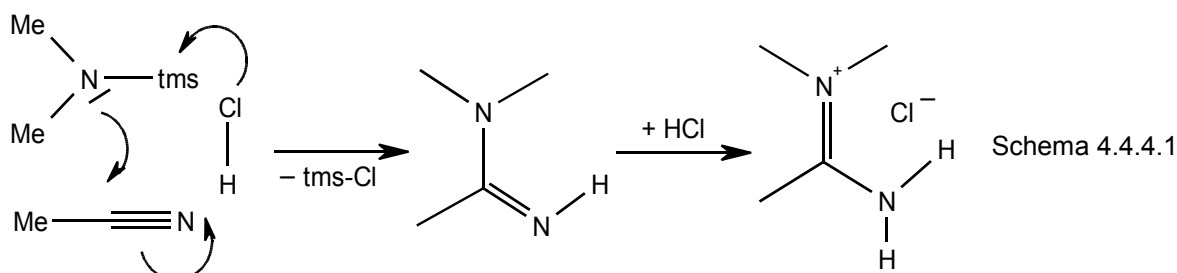
Tabelle 4.4.4.2. Fortsetzung.

Kation a	x	y	z	$U_{eq} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
N1a	0.7873(3)	-0.0069(2)	0.0498(2)	0.0437(6)
H1a1	0.298(4)	0.470(3)	0.180(2)	0.06(1)
H1a2	0.395(4)	0.400(3)	0.116(2)	0.06(2)
N2a	0.8765(3)	0.1752(2)	0.0068(2)	0.0504(6)
C1a	0.7925(3)	0.0800(3)	-0.0094(2)	0.0487(7)
C2a	0.6989(3)	0.0624(3)	-0.0979(2)	0.0468(7)
C3a	0.9638(4)	0.1964(3)	0.0925(2)	0.0489(7)
C4a	0.8827(5)	0.2681(3)	-0.0614(2)	0.0619(9)
Kation b				
N1b	0.3956(3)	0.4573(2)	0.1508(2)	0.0447(6)
H1b1	0.830(3)	-0.008(2)	0.102(2)	0.04(1)
H1b2	0.729(4)	-0.072(3)	0.033(2)	0.06(1)
N2b	0.5487(3)	0.6109(2)	0.2114(2)	0.0474(6)
C1b	0.5355(4)	0.5211(2)	0.1578(2)	0.0447(7)
C2b	0.6805(3)	0.4876(3)	0.1033(2)	0.0461(7)
C3b	0.4075(4)	0.6503(3)	0.2626(2)	0.0504(7)
C4b	0.7041(4)	0.6827(3)	0.2177(2)	0.0540(8)

Tabelle 4.4.4.3. Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  in  $(10^{-2} \text{ pm})^2$  der Nichtwasserstoffatome von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{CN}(\text{Me})_2]\text{Cl}$ .

Anionen	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cl1	0.0573(5)	0.0395(4)	0.0448(4)	-0.0016(3)	0.0002(3)	-0.0056(3)
Cl2	0.0427(4)	0.0555(5)	0.0484(4)	-0.0044(3)	-0.0005(3)	0.0082(3)
Kation a						
N1a	0.052(1)	0.039(1)	0.041(1)	-0.003(1)	0.002(1)	0.002(1)
N2a	0.048(1)	0.050(1)	0.053(1)	0.001(1)	0.005(1)	-0.002(1)
C1a	0.040(2)	0.048(2)	0.058(2)	0.007(1)	0.011(1)	-0.012(1)
C2a	0.047(2)	0.052(2)	0.042(2)	-0.001(1)	-0.004(1)	-0.006(1)
C3a	0.051(2)	0.051(2)	0.045(2)	-0.007(1)	-0.004(1)	-0.007(1)
C4a	0.075(2)	0.048(2)	0.063(2)	-0.003(2)	0.008(2)	0.014(2)
Kation b						
N1b	0.047(1)	0.042(1)	0.045(1)	-0.010(1)	0.003(1)	-0.010(1)
N2b	0.057(1)	0.043(1)	0.041(1)	-0.006(1)	-0.002(1)	0.000(1)
C1b	0.058(2)	0.040(1)	0.036(1)	0.004(1)	-0.006(1)	0.005(1)
C2b	0.048(2)	0.045(2)	0.046(2)	0.000(1)	0.005(1)	-0.004(1)
C3b	0.060(2)	0.048(2)	0.043(2)	-0.004(1)	0.002(1)	-0.010(1)
C4b	0.058(2)	0.048(2)	0.055(2)	-0.017(1)	-0.009(1)	-0.002(1)

Da dieses Salz nur bei der Verwendung von MeCN als Lösungsmittel beobachtet wurde ist eine Bildung von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{CN}(\text{Me})_2]\text{Cl}$  gemäß Schema 4.4.4.1 wahrscheinlich. Wie es zur Bildung von HCl aus **9** kam, blieb unklar. Die Farbe der Reaktionslösung (orange) deutete ebensowenig wie die spektroskopischen Beobachtungen auf eine Hydrolyse von **9** hin. Eine Isolation weiterer Reaktionsprodukte gelang nicht, jedoch zeigte das Pulverdiffraktogramm, daß neben  $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{CN}(\text{Me})_2]\text{Cl}$  weitere, unbekannte kristalline Phase entstanden.



### Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{CN}(\text{Me})_2]\text{Cl}$

Das Salz wird in der asymmetrischen Einheit von zwei Kationen  $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{CN}(\text{Me})_2]^+$  repräsentiert, die über die Gegenionen  $\text{Cl}^-$  durch H-Brücken verbunden sind (Abb. 4.4.4.2).

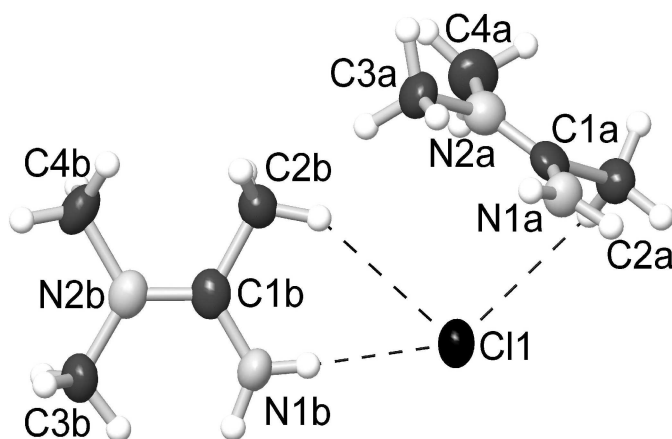


Abb. 4.4.4.2. Ellipsoiddarstellung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) eines Cl-Atoms und der symmetrieunabhängigen Kationen a und b. Die Abstände N-H aus der Verfeinerung sind zwischen 84(4) und 93(4) pm. Die eingezeichneten Abstände  $\text{Cl}\cdots\text{H}$  sind 237 pm (NH) bzw. 285(1) pm (CH).

Die Betrachtung der Bindungslängen und der Winkel in beiden Kationen zeigt, daß diese weitgehend planar und identisch aufgebaut sind (Tabelle 4.4.4.4). Ursache für die Planarität des Kations ist eine  $sp^2$ -Hybridisierung der Atome C1, N1 und N2. Dementsprechend sind die Summen der Bindungswinkel  $360^\circ$  an den C1- bzw. N2-Atomen. Auch die Bindungslängen von C1 zu den N-Atomen sind deutlich kürzer

verglichen mit den Abständen N2-C3, N2-C4 bzw. C1-C2. Durch die  $sp^2$ -Hybridisierung von N1 liegen auch dessen H-Atome in der Ebene des Kations.

Die Ionen werden durch H-Brücken zu einer komplizierten Gerüststruktur verknüpft. Die kürzesten Brücken Cl $\cdots$ H-N besitzen Abstände von 231(4) pm bis 240(3) pm (Cl $\cdots$ N: 320.5(3) - 323.7(3) pm) mit Winkeln zwischen 164(3) $^\circ$  und 177(3) $^\circ$ . Sie sind damit kürzer als der bestimmte Durchschnittswert für Cl $\cdots$ H-N( $sp^2$ ) [190]. Berücksichtigt man nur diese starken Brückenbindungen, findet man entlang der kristallographischen Richtung [001] eindimensionale Zick-Zack-Ketten mit der Wiederholungseinheit [Cl1 $\cdots$ N1a $\cdots$ Cl2 $\cdots$ N1b $\cdots$ ] $_n$ . Die Anzahl und die Längen der Brücken Cl $\cdots$ H-C von Cl1 bzw. Cl2 unterscheiden sich deutlich, alle Brücken sind jedoch schwächerer Art [131]. Cl1 ist an sieben solchen Brücken beteiligt, deren Länge von 279 pm bis 292 pm variiert. Insgesamt ist Cl1 an je drei Kationen über eine bzw. zwei H-Brücken gebunden. Berücksichtigt man nur die Abstände Cl $\cdots$ H bis 300 pm ist Cl2 von vier je zweifach gebundenen Kationen halbkugelförmig umgeben. Wenn Abstände bis zu 323 pm berücksichtigt werden, ist Cl2 rundherum von insgesamt sechs Kationen umgeben. Diese Unterschiede können mit Hilfe der Kationen verdeutlicht werden, deren Umgebungen im Gegensatz zu denen der Cl-Ionen übersichtlich abzubilden sind (Abb. 4.4.4.3).

Tabelle 4.4.4.4. Ausgewählte Abstände / pm und Winkel /  $^\circ$  in [H<sub>2</sub>N(Me)CN(Me)<sub>2</sub>]Cl.

Kation a				Kation b			
C1a-C2a	151.6(5)	N1a-C1a-N2a	121.7(3)	C1b-C2b	149.9(4)	N1b-C1b-N2b	121.3(3)
C1a-N1a	133.7(4)	C2a-C1a-N1a	117.8(3)	C1b-N1b	132.7(4)	C2b-C1b-N1b	118.6(3)
C1a-N2a	128.9(4)	C2a-C1a-N2a	120.5(3)	C1b-N2b	130.6(3)	C2b-C1b-N2b	120.1(3)
N2a-C3a	146.5(4)	C1a-N2a-C3a	121.7(3)	N2b-C3b	146.4(4)	C1b-N2b-C3b	121.9(2)
N2a-C4a	148.0(4)	C1a-N2a-C4a	120.0(3)	N2b-C4b	147.9(3)	C1b-N2b-C4b	121.0(3)
		C3a-N2a-C4a	118.2(2)			C3b-N2b-C4b	117.0(2)
N1a-C1a-N2a-C3a	-3.3(5)			N1b-C1b-N2b-C3b	-3.6(5)		
N1a-C1a-N2a-C4a	178.4(3)			N1b-C1b-N2b-C4b	-179.0(3)		
C2a-C1a-N2a-C3a	178.0(3)			C2b-C1b-N2b-C3b	176.9(3)		
C2a-C1a-N2a-C4a	-0.3(5)			C2b-C1b-N2b-C4b	1.5(4)		
Abweichungen von der Ebene aller Nichtwasserstoff-Atome der Kationen a bzw. b							
rms*	1.58			rms*	1.57		
N1a	2.0(2)	N2a	0.8(3)	N1b	-0.6(2)	N2b	-2.7(3)
C1a	-0.5(3)	C3a	-2.1(2)	C1b	-0.3(3)	C3b	2.1(2)
C2a	-1.8(2)	C4a	1.6(2)	C2b	1.6(2)	C4b	-0.1(2)

\* Mittlere quadratische Abweichung von der Ebene. Die Ebenen schließen einen Winkel von 75.89 (9) $^\circ$  ein.

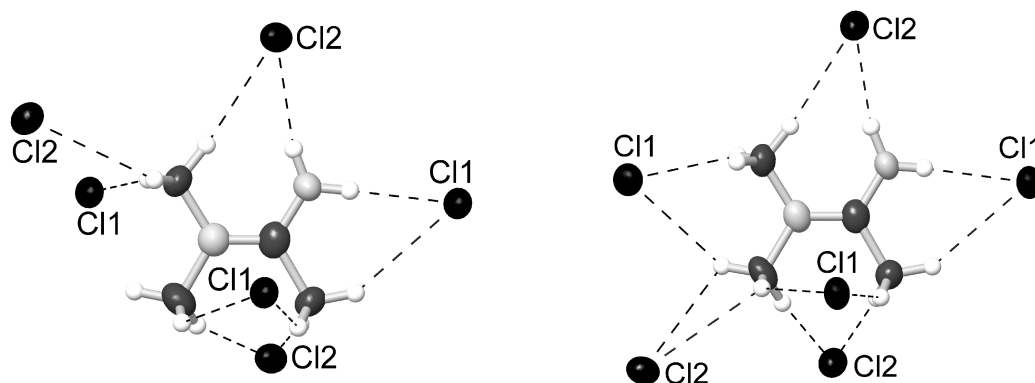


Abb. 4.4.4.3. Umgebung der Kationen a (links) und b (rechts) mit den Anionen. Gut erkennbar ist das unterschiedliche Bindungsverhalten der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe in den beiden Kationen, woraus die unterschiedliche Umgebung der Cl-Atome resultiert.

#### 4.4.5 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{Si}(\text{NRR}')\text{Cl}$ mit $\text{TiCl}_4$

Wie bereits dargelegt gelang es aus dem Dichlortrisilazan **3** und  $\text{TiCl}_4$  in sehr guten Ausbeuten die Verbindung **9** mit dem gewünschten Fragment  $\text{Cl}_3\text{Ti-N-SiCl}_2\text{N}$  darzustellen. Versuche **9** zu aminieren, führten allerdings nicht zu Produkten deren Struktur aufklärbar war. Nachdem es zwischenzeitlich gelungen war **3** zu aminieren und die monoaminierten Verbindungen **4a**, **4b** und **6** (vgl. Kap. 3.6, 3.7) zu isolieren, stellte sich die Frage, ob diese analog zu **3** mit  $\text{TiCl}_4$  reagieren können.

##### **R = H, R' = tms: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNH})_3\text{SiCl}$ mit $\text{TiCl}_4$**

Bei der Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{SiNH})_3\text{SiCl}$  (**6**) mit  $\text{TiCl}_4$  in apolaren und schwach polaren Lösungsmitteln (*n*-Pentan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , etc.) konnten kleine, aber nicht für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle beobachtet werden. Röntgenographische Untersuchungen des gelben Reaktionsprodukts zeigten jedoch, daß der entstandene Niederschlag gut kristallin war. Eine zuverlässige Indizierung der Beugungsmuster gelang jedoch nicht.

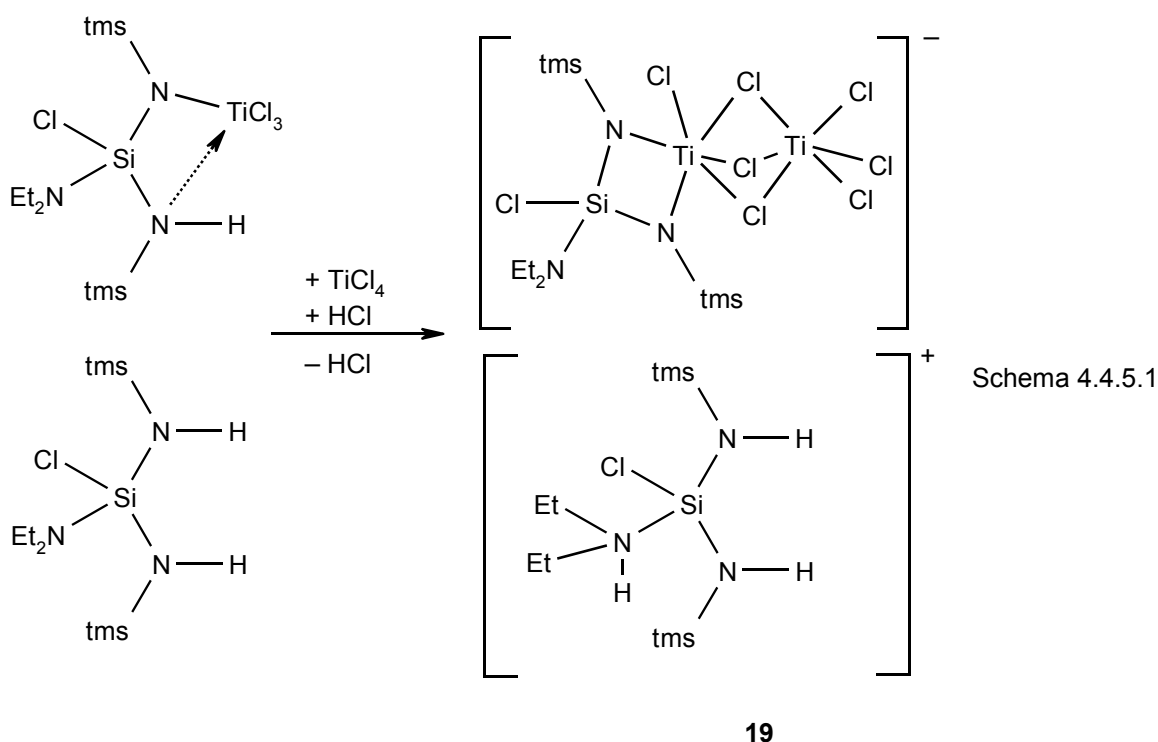
##### **R = R' = Me: Umsetzung von **4a** mit $\text{TiCl}_4$**

Die Produkte der Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$  (**4a**) mit  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. Toluol zeigten die beste Kristallinität bei Reaktionsbedingungen analog zur Darstellung von **9**. In der Regel wurden nur teilkristalline, orange Produkte erhalten. Die beste mögliche Indizierung der Beugungsbilder ergab eine monokline Metrik ( $a = 1604.5(1)$  pm,

$b = 707.81(5)$  pm,  $c = 725.61(2)$  pm,  $\beta = 117.141(3)^\circ$ ) mit einem de Wolf FoM von  $M(19) = 27$ . Wenige in einem Ansatz entdeckte Einkristalle erwiesen sich als Nebenprodukt  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2\text{TiCl}_6$  (**13**, Kap. 4.3.4). Bei der Darstellung von **9** wurde das entsprechende Nebenprodukt  $[\text{NH}_4]_2\text{TiCl}_6$  nur beobachtet, wenn  $\text{TiCl}_4$  in leichtem Überschuß eingesetzt wurde. Es ist daher zu vermuten, daß die Bildung von  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2\text{TiCl}_6$  ebenfalls durch überschüssiges  $\text{TiCl}_4$  ausgelöst wurde.

### **R = R' = Me: Umsetzung von 4b mit $\text{TiCl}_4$**

Im Gegensatz zur Umsetzung mit **4a** konnten bei der Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{Si}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$  (**4b**) mit  $\text{TiCl}_4$  in *n*-Hexan Einkristalle von  $[\text{Et}_2\text{HNCISi}(\text{NHSiMe}_3)_2]^+ [(\text{Et}_2\text{NCISi}(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{Ti}_2\text{Cl}_7)]^-$  **19** erhalten werden. Die Synthese von **19** erfolgte analog zur Darstellung von **9** durch eine Mischung der Edukte bei  $-78^\circ\text{C}$  und langsames Erwärmen auf Raumtemperatur. Dabei bildeten sich rote kristalline Stäbchen von **19** in etwa 90 % Ausbeute. Der erste Schritt der Bildung von **19** sollte analog zur Bildung von **9** eine Addition von  $\text{TiCl}_4$  an **4b** unter Eliminierung von  $\text{HCl}$  sein. Durch die  $\text{Et}_2\text{N}$ -Gruppen wird  $\text{HCl}$  teilweise von **4b** abgefangen und die Silazanspaltung, wie sie für **9** beobachtet wurde, konnte verhindert werden (Schema 4.4.5.1).



Im Gegensatz zu **9**, das bei Raumtemperatur stabil war, zerfiel **19** langsam, unter Bildung eines orangen Pulvers. Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle von **19** wurden im Ar-

Gegenstrom ausgewählt und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Es zeigte sich, daß die Kristalle beim Abkühlen zwar ihre äußere Form beibehielten, jedoch ihre optische Anisotropie verloren und keine Interferenz im Röntgenstrahl mehr aufwiesen. Der Verlust der molekularen Translationssymmetrie war irreversibel. Ein daraufhin bei Raumtemperatur vermessener Kristall der Größe  $0.15 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$  erfüllte die zonalen Reflexionsbedingungen  $h0l$  mit  $h + l = 2n$  der Raumgruppen  $Pn$  (Nr. 7) und  $P2/n$  (Nr. 15). Bei der etwa 1 Woche dauernden Messung verlor dieser Kristall ca. 50 % seiner Streuintensität. Bei der Strukturlösung und durch Differenzfouriersynthese in der azentrischen Raumgruppe  $Pn$  gelang es alle Nichtwasserstoffatome zu finden. Mit dem Programm MISSYM konnten keine zusätzlichen Symmetrieelemente gefunden und somit die Raumgruppe bestätigt werden. Eine anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome war möglich, wobei sich eine starke Fehlordnung der meisten C-Atome zeigte. Nach Einfügen der H-Atome auf berechneten Positionen und ihrer Verfeinerung mit dem Riding-Modell wurde Konvergenz bei  $R1 = 0.0664$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$  (4402 Reflexe, 388 Parameter) erreicht. Eine Lokalisierung der H(N)-Atome war nicht möglich. Weitere kristallographische Daten sind in der Tabelle 4.4.5.1, die Lage- und Auslenkungsparameter in den Tabellen 4.4.5.2 und 4.4.5.3 zusammengefaßt. Für die Nummerierung der C- Atome wurde als erste Ziffer die Nummer des benachbarten Si- bzw. N-Atoms und als zweite Ziffer eine Zählvariable gewählt.

Tabelle 4.4.5.1. Kristallographische Daten für **19**, Standardabweichungen in Klammern.

Formel, $M_r$	$C_{20}H_{59}Cl_9N_6Si_6Ti_2$ , 967.10
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $Pn$ (Nr. 7), $Z = 2$
Gitterparameter / pm, / °	$a = 1060.6(2)$ , $b = 1459.0(3)$ , $c = 1579.2(3)$ , $\beta = 92.10(2)$
Zellvolumen $V$	$2442.1(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Meßtemperatur	293(2) K
Röntgenogr. Dichte $\rho_x$	1.389 g/cm <sup>3</sup>
Strahlung, Diffraktometer	Mo-K $_{\alpha}$ ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ), Siemens P4
$F(000)$	1112
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.991 mm <sup>-1</sup>
Meßbereich	$2.28^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$ ; $-12 \leq h \leq 9$ ; $-17 \leq k \leq 17$ ; $-18 \leq l \leq 18$
Gemessene Oktanden	$h\bar{k}l$ , $h\bar{k}\bar{l}$ , $\bar{h}kl$ , $\bar{h}\bar{k}l$
Gemessene, unabhängige Reflexe	8703, 8089 ( $R_{int} = 0.0437$ , $R_{sig} = 0.0915$ ); 4402 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELXS
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe, SHELXL
Verfeinerte Parameter	388, 2 floating origin restraints [120]
Restel.dichte max / min	0.360 / -0.249 in e / ( $10^6 \text{ pm}^3$ )
Flack Parameter [121]	0.09(6)
Goodness of fit	1.01
R-Werte	$R1 = 0.0664$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; $R1 = 0.1421$ $wR2 = 0.1256$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; $wR2 = 0.1546$

Tabelle 4.4.5.2. Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  in **19** ( $U_{eq} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter), Standardabweichung in Klammern.

	x	y	z	$U_{eq} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Ti1	0.3502(2)	0.3027(2)	1.1249(2)	0.0712(5)
Ti2	0.1646(2)	0.1769(2)	0.9861(2)	0.0601(4)
Cl1	0.5337(3)	0.2509(2)	1.1767(2)	0.0991(9)
Cl2	0.2736(3)	0.3411(2)	1.2488(2)	0.103(2)
Cl3	0.4187(3)	0.4424(2)	1.0886(2)	0.114(2)
Cl4	0.3905(2)	0.2440(2)	0.9811(2)	0.0796(7)
Cl5	0.2545(3)	0.1512(2)	1.1332(2)	0.0759(7)
Cl6	0.1424(2)	0.3355(2)	1.0556(2)	0.0718(7)
Cl7	0.1204(3)	0.2476(2)	0.8549(2)	0.0806(8)
Cl8	0.0471(4)	-0.0662(2)	1.0766(2)	0.124(2)
Cl9	0.3361(4)	0.5597(2)	0.6943(2)	0.138(2)
Si1	-0.1312(3)	0.1740(2)	1.0613(2)	0.0867(9)
C11	-0.191(2)	0.2764(8)	1.0027(7)	0.112(4)
C12	-0.091(2)	0.1995(8)	1.1723(6)	0.107(4)
C13	-0.254(2)	0.0804(9)	1.058(2)	0.160(7)
N1	0.0040(7)	0.1328(5)	1.0117(5)	0.067(2)
Si2	0.0419(3)	0.0245(2)	0.9776(2)	0.0752(8)
N2	-0.0495(9)	-0.0206(7)	0.8991(6)	0.102(3)
C21	-0.111(2)	-0.1072(9)	0.898(2)	0.169(8)
C22	-0.205(5)	-0.137(2)	0.886(2)	0.67(5)
C23	-0.088(3)	0.036(2)	0.823(2)	0.27(2)
C24	-0.044(4)	0.037(2)	0.760(2)	0.37(3)
Si3	0.3171(3)	-0.0119(2)	0.9166(2)	0.0848(9)
C31	0.259(2)	-0.1295(7)	0.8904(9)	0.129(5)
C32	0.382(2)	0.0431(8)	0.8226(9)	0.149(6)
C33	0.433(2)	-0.0207(9)	1.0084(9)	0.143(6)
N3	0.1929(7)	0.0555(5)	0.9521(4)	0.063(2)
Si4	0.5402(3)	0.3618(3)	0.7425(2)	0.105(2)
C41	0.592(2)	0.2440(8)	0.7657(8)	0.109(4)
C42	0.623(2)	0.443(2)	0.819(2)	0.192(8)
C43	0.571(2)	0.391(2)	0.632(2)	0.190(8)
N4	0.3768(7)	0.3644(6)	0.7602(5)	0.079(2)
Si5	0.2641(3)	0.4380(2)	0.7297(2)	0.0806(9)
N5	0.1787(7)	0.4637(5)	0.8283(4)	0.070(2)
C51	0.053(2)	0.5092(9)	0.8162(7)	0.104(4)
C52	0.257(2)	0.5060(8)	0.8991(7)	0.108(4)
C53	-0.025(2)	0.508(2)	0.8929(8)	0.124(5)
C54	0.267(2)	0.6099(9)	0.900(2)	0.165(7)
Si6	0.1125(3)	0.3077(2)	0.6003(2)	0.0960(2)
C61	0.215(2)	0.2097(8)	0.6273(7)	0.106(4)
C62	0.116(2)	0.340(2)	0.4865(8)	0.161(7)
C63	-0.051(2)	0.282(2)	0.624(2)	0.139(5)
N6	0.1549(9)	0.4048(6)	0.6572(5)	0.094(3)

Das Problem bei der Verfeinerung der Struktur, war die starke Fehlordnung im An- und Kation von **19**. Dies machte sich in relativ großen Auslenkungsparametern der schweren Atome (insbesondere Cl8 und Cl9) und in der sehr stark anisotropen Auslenkung einiger C-Atome bemerkbar (Tabelle 4.4.5.3). Versuche mit verschiedenen Splitlagen-Modellen für die am stärksten betroffenen Atome C22, C23 und C24 führte zu keiner besseren Strukturbeschreibung (*R*-Werte). Da durch die Einführung von Splitlagen die Parameteranzahl weiter anstieg und keine definierten Konformationen für die Et-Gruppen erkennbar waren, erschien die hier vorgestellte, anisotrope Beschreibung der Auslenkung am sinnvollsten. Dadurch konnte das Verhältnis beobachtete Reflexe zu Parameter knapp über 11 gehalten werden.

Tabelle 4.4.5.3. Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  in  $(10^{-2} \text{ pm})^2$  der Nichtwasserstoffatome in **19**, Standardabweichung in Klammern.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ti1	0.085(2)	0.062(2)	0.066(2)	-0.005(2)	-0.014(2)	-0.004(2)
Ti2	0.076(2)	0.046(2)	0.059(2)	-0.009(2)	0.004(2)	-0.003(2)
Cl1	0.090(2)	0.111(2)	0.096(2)	0.008(2)	-0.014(2)	-0.004(2)
Cl2	0.126(2)	0.104(2)	0.079(2)	0.010(2)	-0.004(2)	-0.030(2)
Cl3	0.144(3)	0.081(2)	0.112(2)	-0.046(2)	-0.051(2)	0.015(2)
Cl4	0.081(2)	0.085(2)	0.073(2)	-0.020(2)	0.010(2)	-0.006(2)
Cl5	0.108(2)	0.055(2)	0.063(2)	-0.006(2)	-0.003(2)	0.006(2)
Cl6	0.081(2)	0.052(2)	0.081(2)	0.001(2)	-0.013(2)	-0.007(2)
Cl7	0.113(2)	0.064(2)	0.064(2)	-0.016(2)	-0.012(2)	0.008(2)
Cl8	0.180(4)	0.072(2)	0.124(2)	-0.015(2)	0.054(2)	0.021(2)
Cl9	0.177(4)	0.083(2)	0.155(3)	-0.016(2)	0.019(3)	0.049(2)
Si1	0.087(2)	0.075(2)	0.100(2)	-0.013(2)	0.026(2)	-0.015(2)
C11	0.111(9)	0.13(2)	0.090(8)	0.024(9)	0.000(7)	-0.008(8)
C12	0.12(2)	0.10(2)	0.10(2)	0.03(2)	0.05(2)	0.00(2)
C13	0.10(2)	0.11(2)	0.27(2)	-0.04(2)	0.09(2)	-0.05(2)
N1	0.083(5)	0.056(5)	0.065(4)	-0.016(4)	0.013(4)	-0.006(4)
Si2	0.095(2)	0.052(2)	0.080(2)	-0.021(2)	0.026(2)	-0.007(2)
N2	0.110(7)	0.089(7)	0.109(8)	-0.042(6)	0.029(6)	-0.029(6)
C21	0.15(2)	0.07(2)	0.29(2)	-0.06(2)	0.00(2)	-0.03(2)
C22	1.2(2)	0.61(6)	0.20(2)	-0.22(3)	0.32(4)	-0.82(8)
C23	0.43(4)	0.32(3)	0.06(2)	-0.27(3)	0.05(2)	-0.03(2)
C24	0.64(8)	0.20(3)	0.26(3)	-0.16(4)	-0.15(4)	-0.01(3)
Si3	0.100(2)	0.060(2)	0.096(2)	0.007(2)	0.016(2)	-0.008(2)
C31	0.18(2)	0.07(2)	0.15(2)	0.00(2)	0.04(2)	-0.03(2)
C32	0.20(2)	0.09(2)	0.16(2)	0.02(2)	0.11(2)	0.00(2)
C33	0.13(2)	0.11(2)	0.19(2)	0.05(2)	-0.03(2)	-0.03(2)
N3	0.082(6)	0.053(5)	0.055(4)	0.001(4)	0.007(4)	-0.005(4)



Tabelle 4.4.5.3. Fortsetzung.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Si4	0.077(2)	0.114(3)	0.122(3)	-0.018(2)	-0.006(2)	0.037(2)
C41	0.084(8)	0.12(2)	0.12(2)	0.017(7)	0.012(7)	0.035(8)
C42	0.15(2)	0.19(2)	0.23(2)	-0.09(2)	-0.06(2)	0.01(2)
C43	0.14(2)	0.26(2)	0.17(2)	0.04(2)	0.05(2)	0.10(2)
N4	0.071(6)	0.079(6)	0.089(6)	0.004(5)	0.000(4)	0.015(5)
Si5	0.094(2)	0.067(2)	0.080(2)	-0.001(2)	-0.007(2)	0.017(2)
N5	0.072(5)	0.065(5)	0.071(5)	0.010(4)	-0.024(4)	0.009(4)
C51	0.12(2)	0.11(2)	0.08(2)	0.03(2)	-0.03(2)	0.01(2)
C52	0.13(2)	0.10(2)	0.09(2)	-0.01(2)	-0.04(2)	0.00(2)
C53	0.12(2)	0.15(2)	0.10(2)	0.04(2)	0.01(2)	0.01(2)
C54	0.25(2)	0.09(2)	0.16(2)	-0.05(2)	-0.03(2)	-0.02(2)
Si6	0.113(3)	0.095(2)	0.079(2)	0.022(2)	-0.012(2)	-0.008(2)
C61	0.14(2)	0.09(2)	0.10(2)	0.05(2)	0.01(2)	-0.02(2)
C62	0.22(2)	0.19(2)	0.07(2)	0.07(2)	-0.01(2)	-0.01(2)
C63	0.088(9)	0.12(2)	0.21(2)	0.007(8)	-0.001(9)	-0.04(2)
N6	0.119(7)	0.086(6)	0.077(5)	0.031(5)	-0.017(5)	-0.013(5)

## Strukturbeschreibung von 19

Das Salz **19** ist im Festkörper aus einfach geladenen, komplexen Molekülonen aufgebaut und das Si-N-C-Gerüst des eingesetzten Silazans **4b** findet sich sowohl im Kation als auch im Anion wieder (Abb. 4.4.5.1). Ausgewählte Abstände und Winkel sind in (Tabelle 4.4.5.4) zusammengefasst.

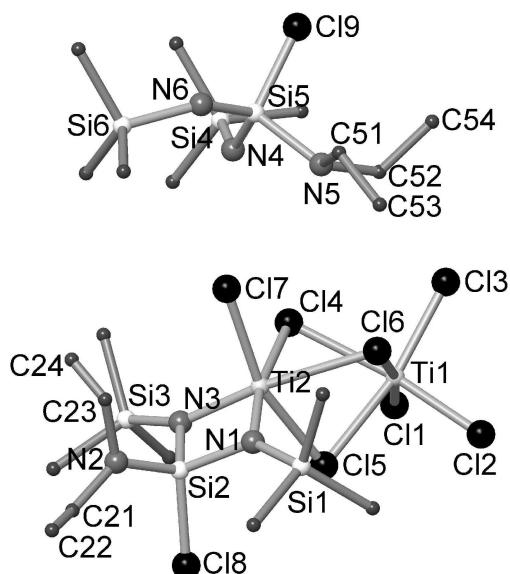


Abb. 4.4.5.1. Darstellung der asymmetrischen Einheit von **19**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die C-Atome kleiner und die H-Atome nicht dargestellt. Insbesondere die C-Atome der Et<sub>2</sub>N-Gruppe im Anion sind stark fehlgeordnet. Während das Silazan **4b** im Kation (oben) an N5 protoniert vorliegt, fungiert es zweifach deprotoniert im Anion (unten) als zweizähliger Komplexligand. Der Abstand N5...Cl7 ist nur 324.4(8) pm kurz.

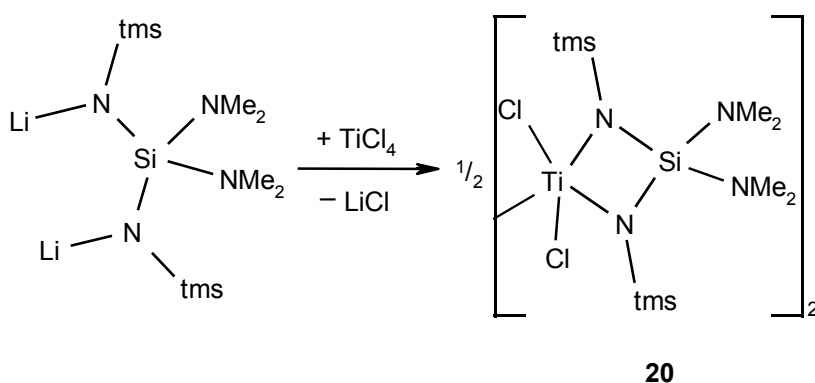
Tabelle 4.4.5.4. Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° im Komplexsalz **19**.

Ti1-Cl1	221.6(3)	Si2-N1	172.2(8)	Si5-N4	166.4(8)	N1-Ti2-N3	83.9(3)
Ti1-Cl2	221.7(3)	Si2-N3	172.5(8)	Si5-N6	167.0(9)	Si2-N1-Ti2	91.3(4)
Ti1-Cl3	224.7(3)	Si2-Cl8	204.9(4)	Si5-Cl9	202.0(4)	Si2-N3-Ti2	91.2(3)
Ti1-Cl4	247.1(3)	Si2-N2	168(2)	Si5-N5	186.9(8)	N1-Si2-N3	93.6(4)
Ti1-Cl5	243.7(3)	N1-Si1	176.5(8)	N4-Si4	176.6(8)	Si2-N1-Si1	130.9(4)
Ti1-Cl6	247.9(3)	N3-Si3	175.3(8)	N6-Si6	172.8(9)	Si2-N3-Si3	130.0(4)
Ti2-Cl4	259.2(3)	Ti2-N1	187.9(8)	N5-C51	150(2)	Si1-N1-Ti2	137.4(4)
Ti2-Cl5	250.8(3)	Ti2-N3	187.8(7)	N5-C52	150(2)	Si3-N3-Ti2	138.6(4)
Ti2-Cl6	257.6(3)	Ti2-Si2	257.7(3)	Si-C	183(2) -	N-Si-C	105.6(5) -
Ti2-Cl7	234.6(3)				188(2)		112.8(6)
Si1-N1-Si2	130.9(4)	Si4-N4-Si5	131.8(5)	N1-Si2-N2	117.1(5)	N4-Si5-N5	104.7(4)
Si2-N3-Si3	130.0(4)	Si5-N6-Si6	139.0(5)	N2-Si2-N3	116.5(4)	N5-Si5-N6	106.5(4)
Si1-N1-Ti2	137.4(4)	N5-C51-C53	114(1)	N1-Si2-N3	93.6(4)	N4-Si5-N6	118.9(4)
Si3-N3-Ti2	138.6(4)	N5-C52-C54	117(2)	Cl8-Si2-N2	108.0(4)	Cl9-Si5-N5	104.7(3)
N1-Ti2-N3	83.9(3)	Si1-N1...N3-Si3	13(6)	Si2-N2-C21	128(2)	Si5-N5-C51	116.1(6)
Si2-N1-Ti2	91.3(4)	N2-Si2...Ti2-Cl7	1(5)	Si2-N2-C23	121(2)	Si5-N5-C52	115.7(7)
Si2-N3-Ti2	91.2(3)	Cl8-Si2...Ti2-Cl7	180(2)	C21-N2-C23	112(2)	C51-N5-C52	112.2(8)

Das zentrale Si-Atom (Si5) des Kations wird verzerrt tetraedrisch umgeben und ist an das terminale Cl9 und drei N-Atome (N4, N5 und N6) gebunden. Die Bindungslängen von Si5 zu den N-Atomen unterscheiden sich deutlich. Während die Bindung zu N5 der Et<sub>2</sub>N-Gruppe 186.9(8) pm lang ist, sind die Bindungen zu N4 und N6, die mit tms-Gruppen substituiert sind, nur 166.4(8) pm bzw. 167.0(9) pm kurz. Die Bindungslängen N-Si(Me<sub>3</sub>) entsprechen mit 176.6(8) pm (N4-Si4) bzw. 172.8(9) pm (N6-Si6) etwa der in HMDS (173.5 pm) [191]. Neben der langen Si5-N5 Bindung ist die Winkelsumme von 344° an N5 ein Indiz für dessen Protonierung und einer Lokalisierung der positiven Ladung an diesem N-Atom. Zusätzlich sind die Bindungswinkel Si4-N4-Si5 (131.8(5)°) und Si5-N6-Si6 (139.0(5)°) kleiner als in den Salzen des protonierten HMDS ([ (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> ]<sup>+</sup>), wo Bindungslängen Si-N um 186 pm und Winkel Si-N-Si um 127° beobachtet wurden [130]. Die zentrale Baueinheit des Anions ist der planare viergliedrige Ring Ti-N-Si-N (maximale Abweichung 0.5(3) pm). In dessen Ebene liegen auch die tms-Substituenten an N1 und N3 (Winkelsumme 360°) und annähernd je eine Me-Gruppe der tms-Substituenten (C13 bzw. C31). Die Bindungslängen im Ring sind für Ti-N im Bereich von normalen bzw. für Si-N von kurzen Einfach-Bindungen [129]. Im Ring sind die Bindungslänge Si-N dabei etwa um 6 pm länger als die analogen Bindungen im Kation und etwa 4 pm kürzer als von den Ring-N-Atomen zu den tms-Gruppen. Die Bindungswinkel im Ring sind am Si2 93.6(4)°, N1 und N3 91.3(4)°, was durch den entsprechend kleineren Winkel N1-Ti2-N3 (83.9(3)°) kompensiert wird, so daß sich eine Summe von 360° ergibt. Das Ring-Si-Atom ist

verzerrt tetraedrisch vom terminalen Cl8 und drei N-Atomen umgeben. Verglichen mit der Bindung Si-N(Et<sub>2</sub>) im Kation ist die Bindung Si<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>) im Anion mit 168(2) pm fast 20 pm kürzer. Über die Fehlordnung gemittelt ist die Umgebung des N<sub>2</sub> planar. Die beiden terminalen Atome Cl<sub>7</sub> und Cl<sub>8</sub> am Ring Ti-N-Si-N stehen in trans-Anordnung. Das Ring-Ti-Atom (Ti<sub>2</sub>) ist oktaedrisch umgeben, wobei die drei weiteren Cl-Liganden auch zu einer TiCl<sub>6</sub>-Einheit (Ti<sub>1</sub>) gehören. Auffällig ist der Unterschied der Bindungslängen Ti-Cl zwischen den Ti<sub>1</sub>- und Ti<sub>2</sub>-Zentren sowohl zu den terminalen als auch den verbrückenden Cl-Atomen. Während am Ti<sub>1</sub> Bindungslängen gefunden werden, die recht ähnlich zu denen in [Ti<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (**12**, Kap. 4.3.3) sind, werden am Ti<sub>2</sub>, an das das Silazan gebunden ist, um etwa 10 pm längere Abstände zu Cl beobachtet.

Die hier vorgestellte Ringgeometrie wird ähnlich auch in **20** (Schema 4.4.5.3) beobachtet.



Schema 4.4.5.3

Die Abstände zu den exocyclischen N-Atomen bzw. tms-Gruppen sind im Rahmen der Standardabweichungen in **19** und **20** gleich. In den planaren Ringen Ti-N-Si-N sind die Abstände Ti-N nahezu identisch (Differenz ca. 1 pm) bzw. in **20** die Abstände Si-N geringfügig länger (ca. 3 pm) als in **19**. Diese Abweichungen sollten eine Folge der unterschiedlichen Substitution am Ring-Si sein.

### Weitere Charakterisierung von **19**

Aufgrund der Unbeständigkeit gelang es nicht aussagekräftige Pulverdiffraktogramme von **19** aufzunehmen und seine Folgeprodukte waren weitestgehend röntgenamorph. Durch Verreiben von Kristallen aus **19** in KBr wurde eine Probe für die IR-Spektroskopie hergestellt (Abb. 4.4.5.2).

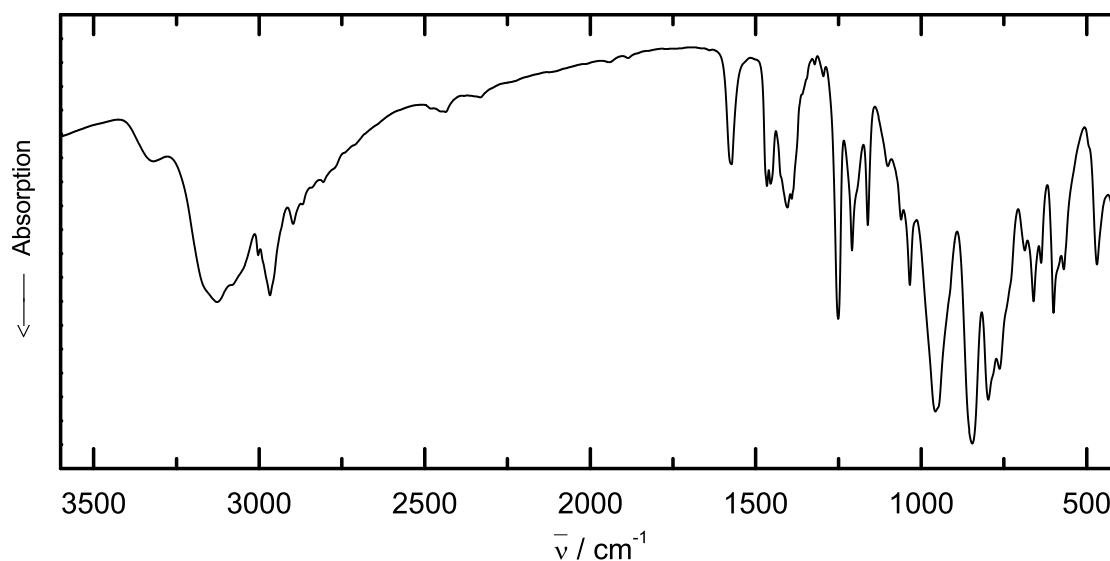


Abb. 4.4.5.2. IR-Spektrum von in KBr verriebenen Kristallen aus **19**.

Dies bestätigte neben einer NH-Gruppe ( $\nu(\text{NH}) = 3132 \text{ cm}^{-1}$ ) und tms-Gruppen ( $\nu(\text{CH}) = 2967 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_3) = 1405, 1253 \text{ cm}^{-1}$ ) auch die Bindungen Si-N ( $\nu(\text{SiN}) = 1035, 957, 846 \text{ cm}^{-1}$ ). Weitergehende Zuordnungen waren nicht möglich, da unsicher war, ob **19** die Probenpräparation unzersetzt überstand.

## 5 Pyrolysen

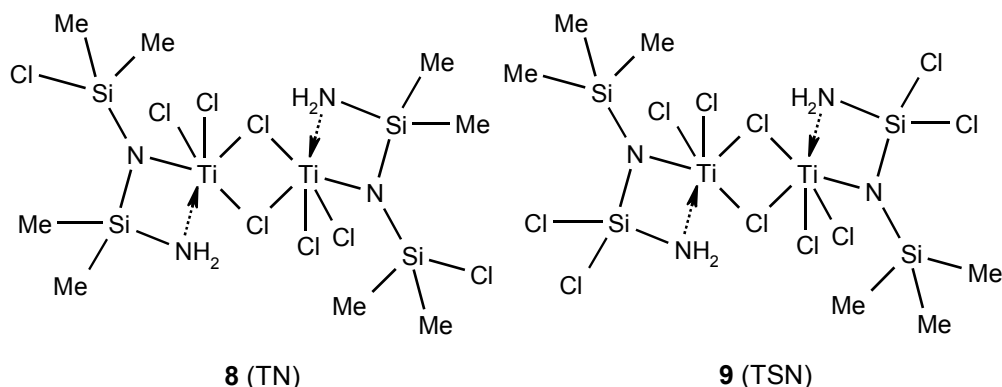
### 5.1 Einleitung

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Darstellung der im vorausgehenden Kapitel vorgestellten Verbindungen mit einer Nitridobrücke zwischen Ti und Si. Diese Verbindungen waren von besonderem Interesse, weil durch ihre thermische Zersetzung ternäre Nitride Si-Ti-N bzw. Nanokomposite aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und TiN herstellbar sein sollten. Diese „Precursorroute“ zur Darstellung keramischer Pulver bietet gegenüber der klassischen Pulverroute erhebliche Vorteile.

Bei der klassischen, mechanischen Vermischung von Pulvern der binären Nitride ist eine homogene Verteilung von Ti und Si praktisch nicht erreichbar. Bezogen auf das untersuchte System Si-Ti-N zeigt sich das z.B. darin, daß zum Erreichen einer hohen elektrischen Leitfähigkeit ein recht hoher Anteil von TiN eingesetzt werden muß [192]. Eine Möglichkeit dies zu umgehen und ein homogenes Komposit zu erhalten, ist die Beschichtung der suspendierten, pulverförmigen Komponente (z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) mit einem löslichen Vorläufer der zweiten Komponente [192,193]. Soll zusätzlich eine homogene Elementverteilung im Bereich von einigen nm erreicht werden, kann dies durch die Pyrolyse von polymeren Vorläufern erfolgen. Beispiele dafür bietet das System Si-B-N-C und Ti-C-N [91,194].

Neben der homogenen Elementverteilung durch die Pyrolyse molekularer Precursor, ist eine enge Korngrößenverteilung im nm-Bereich möglich. Dies wird technisch z.B. bei der Darstellung pyrogener, hochdisperser Kieselsäure ausgenutzt.

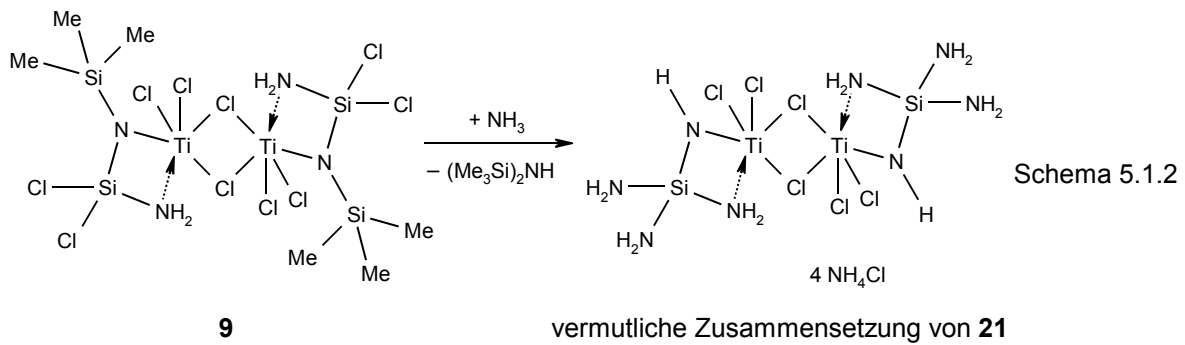
Bei der Pyrolyse ist ein erheblicher Einfluß der verwendeten Atmosphäre und des Drucks zu erwarten. Zusätzlich muß bei der Pyrolyse von molekularen Vorläufern mit einem Einfluß der abgespaltenen organischen oder anorganischen Verbindungen gerechnet werden, wozu insbesondere in situ die Zersetzung des Titanasilazans **9** untersucht wurde (Schema 5.1.1).



Schema 5.1.1

Um den Einfluß der Atmosphäre zu testen, wurden **9** zusätzlich unter verschiedenen Drücken pyrolysiert.

Unterschied, die auf dem Substitutionsmuster beruhen, sollten durch Pyrolysen der Titanasilazane **8**, **9** und **21** (erhalten aus **9** durch Ammonolyse) unter gleichen Bedingungen untersucht werden. Dabei ist für **21** (TSN/NH<sub>3</sub>) die genaue Struktur unbekannt, jedoch gibt es Indizien für eine Zusammensetzung gemäß Schema 5.1.2 bzw. des durch Abspaltung von NH<sub>3</sub> daraus ableitbaren Polymers (vgl. Kap. 4.4.3).



## 5.2 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

### 5.2.1 In situ Hochtemperatur-XRD-Untersuchung

Für in situ Untersuchungen zur Phasenumwandlung bzw. Reaktivität stand ein mit Graphitofen ( $T_{\max} \approx 1000 \text{ °C}$ ) ausgerüstetes Pulverdiffraktometer (Stoe Stadi P mit Mo-Röhre, Debye-Scherrer Geometrie) zur Verfügung. Heizraten und Temperatur des Ofens wurden über den Steuerrechner des Diffraktometers geregelt, wobei die Messung erst nach Erreichen der Soll-Temperatur gestartet wurde. Aufgrund des ortsempfindlichen Detektors mit ca.  $5^\circ$  Öffnungswinkel wurden bei den untersuchten, relativ schwach streuenden Proben pro Messung minimal 30 min benötigt. In den Ofen integriert war eine Führung zur Zentrierung der Proben, exakt für 0.5 mm Quarzglas-Markröhrchen passend. Die für eine gute Zählstatistik nötige Drehung der Proben erfolgte über den Trichter der Markröhrchen. Verschlössen wurden die Markröhrchen anfangs mit einem Fettpropfen im Trichter. Es zeigte sich jedoch, daß beim Erwärmen der Proben dieser Verschuß undicht wurde, und die Proben mit Sauerstoff reagierten. Mit einer zusätzlichen Kappe gelang es die Markröhrchen so abzudichten, daß die Pyrolyse trotz Gasentwicklung ohne Sauerstoffzutritt beobachtet werden konnte (Abb. 5.2.1.1).

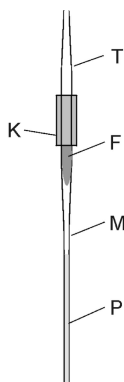


Abb. 5.2.1.1. Abschluß luftempfindlicher Proben (P) im Markröhrchen (M) mittels Fett (F) und einer zusätzlichen Kappe. Diese bestand aus einem PVC-Schlauch als Kupplung (K) und dem Glastrichter (T) eines abgebrochenen Markröhrchens.

### Pyrolyse von TSN

Bei in situ Pyrolysen von TSN (**9**) konnten bis  $1000 \text{ °C}$  keine weiteren kristallinen Phasen beobachtet werden. Ab  $40 \text{ °C}$  waren die Reflexe von TSN bereits nicht mehr beobachtbar. Die Gesamtdauer der Pyrolyse betrug etwa 24 h, wobei bis  $200 \text{ °C}$  die Temperatur in  $20 \text{ °C}$ - und darüber in  $100 \text{ °C}$ -Schritten erhöht wurde.

### Pyrolyse von TSN/NH<sub>3</sub>

Wurde TSN (**9**) in Suspension ammonolysiert und das erhaltene Produkt (TSN/NH<sub>3</sub>, **21**) nach der Trocknung pyrolysiert, konnten in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Temperatur

verschiedene kristalline Phasen beobachtet werden. Erste Versuche zeigten die Reflexe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $Pm\bar{3}m$ ), das sich ab  $200\text{ }^\circ\text{C}$  in die Hochtemperatur-Form ( $\beta\text{-NH}_4\text{Cl}$ ,  $Fm\bar{3}m$ ) umwandelte (Abb. 5.2.1.2). Parallel zu  $\beta\text{-NH}_4\text{Cl}$  entstand ab  $230\text{ }^\circ\text{C}$   $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ , das bis etwa  $330\text{ }^\circ\text{C}$  stabil war. Im Anschluß entstandene Phasen von  $\text{TiO}_2$  Anatas ( $330 - 850\text{ }^\circ\text{C}$ ) und die Hochtemperaturform Rutil (ab  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) zeigten eine mangelhafte Abdichtung des Markröhrchens an.

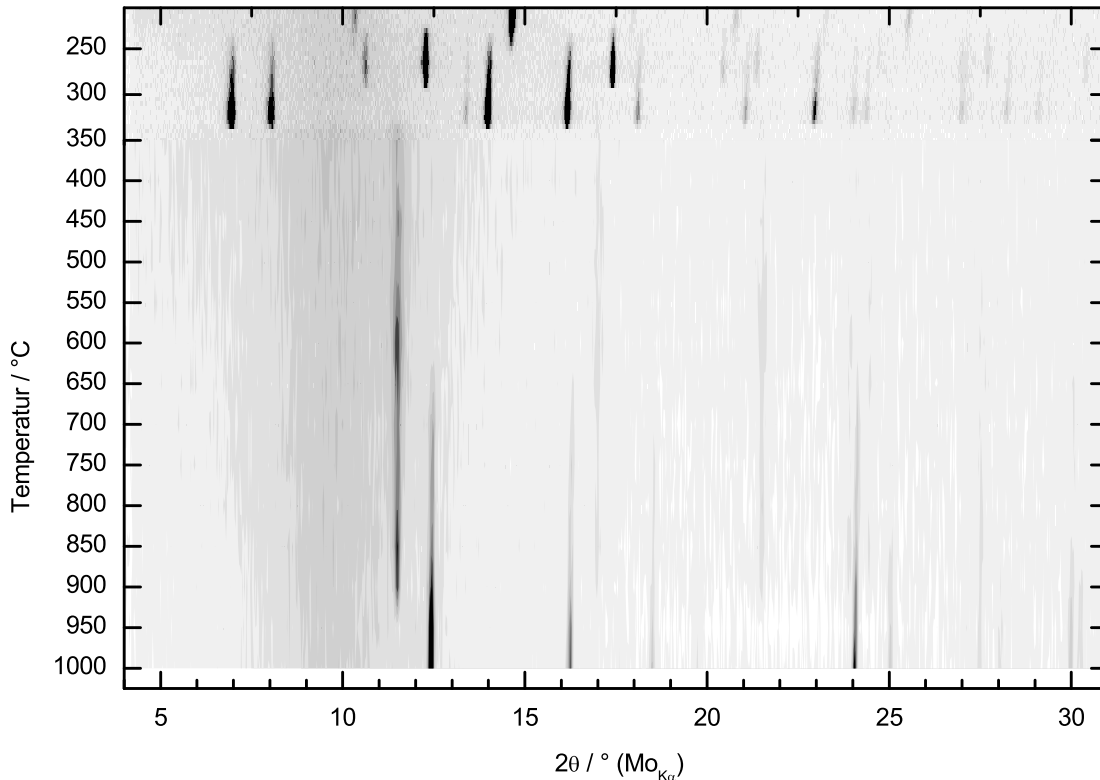


Abb. 5.2.1.2. Diffraktogramm einer in situ Pyrolyse von **21**. Am oberen Abbildungsrand sind die Reflexe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erkennbar, daß sich in  $\beta\text{-NH}_4\text{Cl}$  (bis ca.  $290\text{ }^\circ\text{C}$  beständig) und  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  (bis ca.  $330\text{ }^\circ\text{C}$  beständig) umwandelte. Aus Anatas (ca.  $350 - 950\text{ }^\circ\text{C}$ ) bildete sich ab  $600\text{ }^\circ\text{C}$  Rutil.

Weitere Pyrolyse-Experimente mit der neu konstruierten Abdichtung der Markröhrchen führten zu einer deutlich anderen Zersetzung von **21**. Wie aus Abb. 5.2.1.3. ersichtlich, waren neben den Reflexen von  $\beta\text{-NH}_4\text{Cl}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  im Temperaturbereich von  $250 - 275\text{ }^\circ\text{C}$  noch weitere Reflexe, einer neuen, unbekannt Phase (**22**) erkennbar. Der erste Reflex dieser Phase bei  $5.5^\circ 2\theta$  ( $\text{Mo}_{K\alpha}$ ) wies auf eine relativ große Elementarzelle hin. Diese unbekannt Phase (**22**) zersetzte sich und es wurden nur noch die Reflexe von  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  beobachtet. Nach der Zersetzung von  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  ( $400 - 450\text{ }^\circ\text{C}$ ) konnten bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  keine Reflexe mehr beobachtet werden.



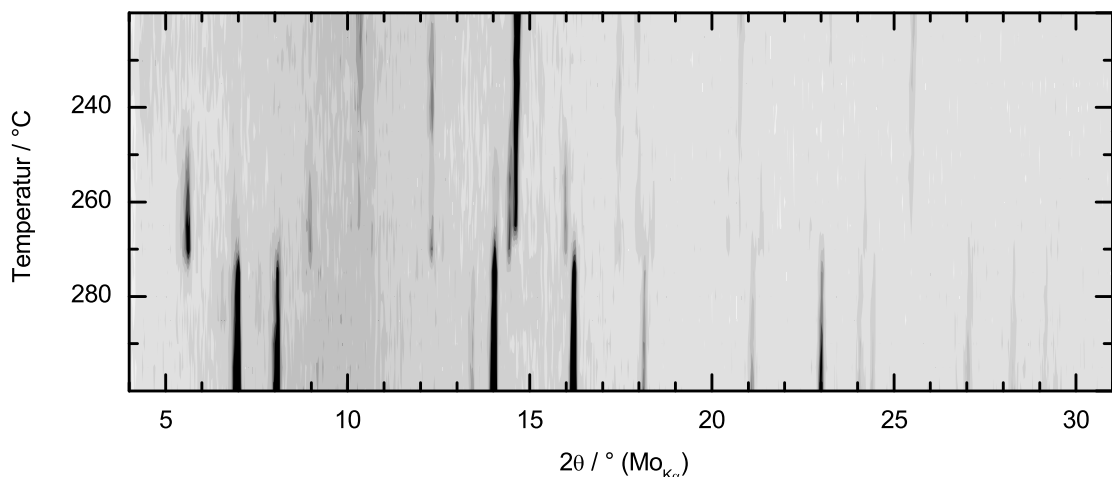


Abb. 5.2.1.3. Diffraktogramm einer in situ Pyrolyse von **21**. Diese Probe wurde mit 1 °C/min auf 200 °C erwärmt und dann in Schritten von 5 °C weiter erhitzt und jeweils in ca. 30 min ein Diffraktogramm aufgenommen. Zwischen 250 – 275 °C wurden Reflexe (erster Reflex bei 5.5°) einer bisher nicht bekannten Phase (**22**) beobachtet.

Versuche die Kristallinität von **22** durch Tempern bei 260 °C zu verbessern, zeigten, daß **22** metastabil war und binnen 1 h zu  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  zerfiel. Ex situ Untersuchungen ergaben, daß **22** in Ampullen mit Druckausgleich bei 250 °C (18 h Reaktionszeit) hergestellt werden konnte. Eine Indizierung war tetragonal mit  $a = b = 1009.4(2)$  pm,  $c = 897.0(5)$  pm mit einem de Wulf FoM  $M(18) = 15$  möglich (Abb. 5.2.1.4).

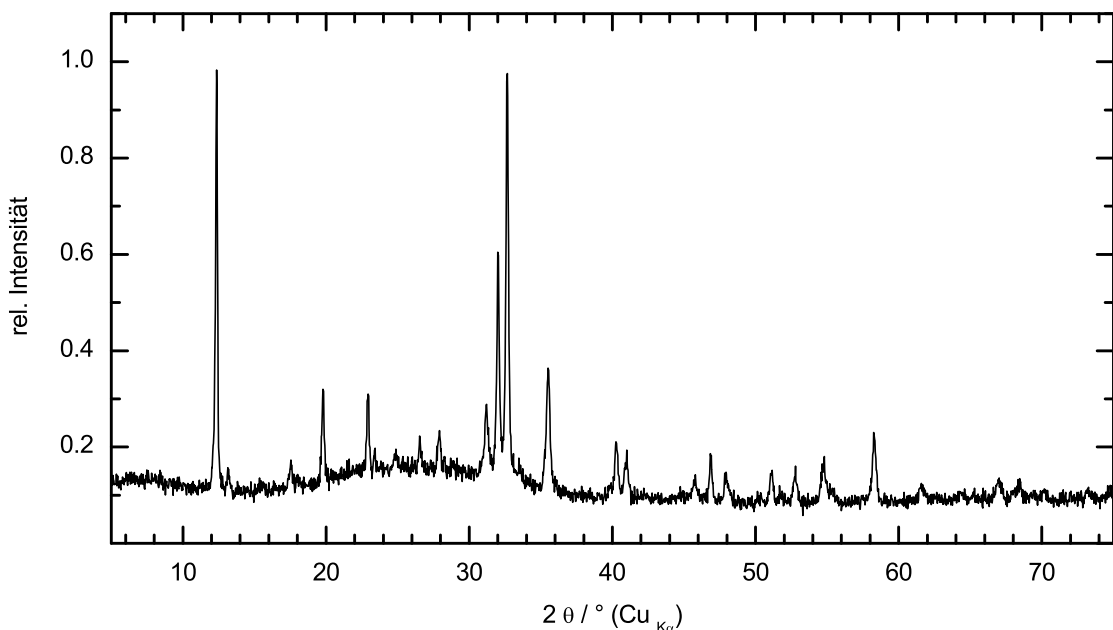


Abb. 5.2.1.4. Diffraktogramm des kristallinen Pyrolyseprodukts von **21** (**22**). Mögliche tetragonale Metrik:  $a = b = 1009.4(2)$  pm,  $c = 897.0(5)$  pm. Für eine Strukturlösung von **22** war die erreichbare Kristallinität zu schlecht.

Setzte man **21** mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  um und wusch das gebildete  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus, wurde während der Pyrolyse nur  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  kristallin beobachtet. Auch der Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu gewaschenem **21** führte nicht zur Bildung von **22**.

### 5.2.2 In situ MS-Untersuchungen der Pyrolyse

Aufgrund des bei der Pyrolyse auftretenden Massenverlustes, stellte sich die Frage nach der Zusammensetzung der Pyrolysegase. Da der strukturelle Aufbau des ammonolysierten TSN (**21**) nicht bekannt war, wurde nur TSN (**9**) selbst für diese Untersuchungen verwendet. Eine gute Möglichkeit die Zusammensetzung der Pyrolysegase zu untersuchen bietet die Massenspektrometrie (MS). Mit den vorhandenen Möglichkeiten konnten zwei unterschiedliche Aufbauten realisiert werden. Aufbau **A** wurde schematisch in Abb. 5.2.2.1 dargestellt. Die Pyrolyse-Apparatur war über zwei Sicherheitsschleusen (3 Ventile) mit der Ionisationskammer des Spektrometers verbunden, wodurch das Gerät vor einer zu großen Gasmenge geschützt wurde. Ein Glasofen ( $T_{\text{max}} = 300\text{ °C}$ ) ermöglichte die Beobachtung der Probe (ca. 10 mg) während der Pyrolyse.

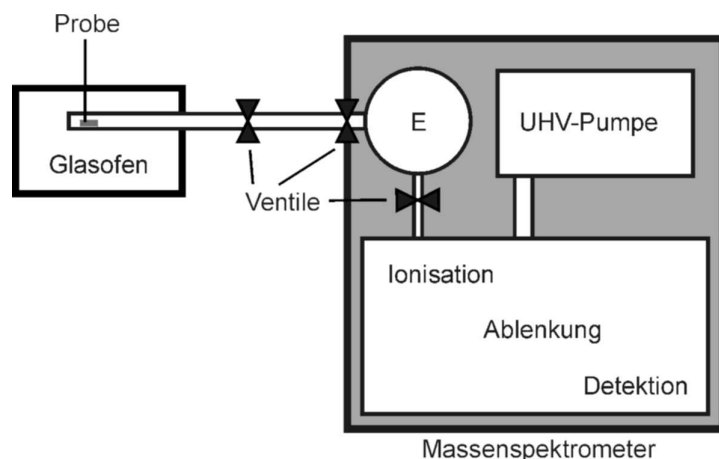


Abb. 5.2.2.1. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus **A**. Über eine externe Schleuse und die geräteinterne Einlaßkammer (E) wurde der Probenraum evakuiert. Der Glasofen war handgesteuert.

Aufbau **B** bestand aus einem Al-Tiegel (Probenmenge ca. 1 mg), der in die geräteinterne Probenkammer eingebracht wurde (Abb. 5.2.2.1). Im Gegensatz zum Aufbau **A**, war dadurch kein zusätzlicher apparativer Aufwand nötig und theoretisch ein kontinuierliches

Aufheizen der Probe über die beheizbare Tiegelhalterung möglich. Durch die Ionisation (EI) erfolgte jedoch eine nicht kontrollierbare Aufheizung am oberen Tiegelrand.

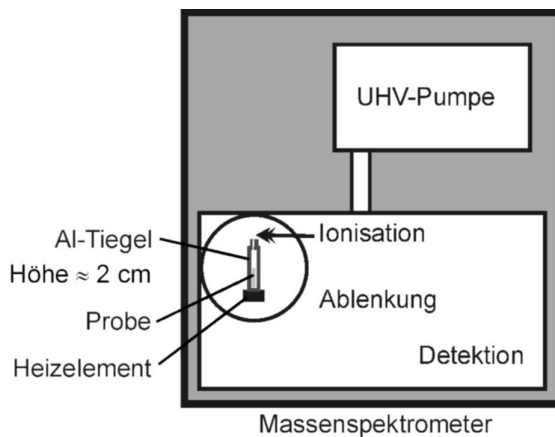


Abb. 5.2.2.2. Schematische Darstellung des Aufbaus **B** mit Al-Tiegel.

Bei beiden Aufbauten war zu beachten, daß die Pyrolyse unter HV/UHV-Bedingungen erfolgte. Die bei der Pyrolyse im externen Glasofen eindeutig (Masse, Isotopenmuster) beobachtbaren Fragmente waren auf tms-Cl, ein Disilazan ( $\text{Me}_2\text{SiNSiCl}_2^+$ ,  $\text{Me}_2\text{SiNSiCl}_3^+$ ),  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$  zurückzuführen. Am sinnvollsten erwies sich eine Betrachtung der Intensität der einzelnen Fragmente bezogen auf die Summe der Intensitäten (Abb. 5.2.2.3). Ab  $130^\circ\text{C}$  war die Bildung eines gelben Sublimats (vermutlich  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ ) und ab  $220^\circ\text{C}$  eine deutliche Farbaufhellung der Probe zu erkennen.

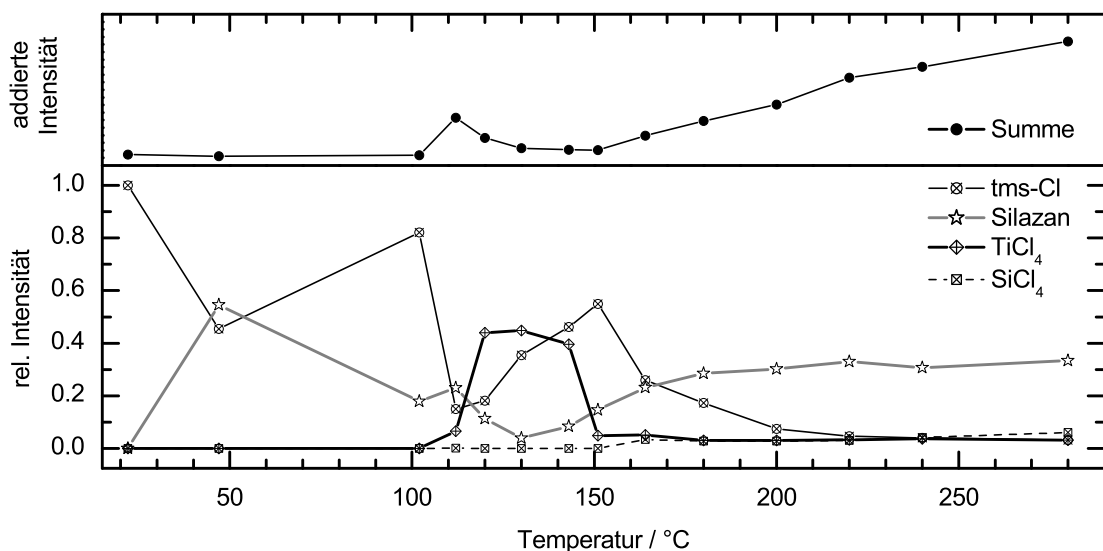


Abb. 5.2.2.3. Intensität der Fragmente bezogen auf die summierte Intensität. Die Messung erfolgte mit Aufbau A.

Mit steigender Temperatur wurde eine zunehmende Zersetzung beobachtet, wobei die ersten Fragmente von tms-Cl bereits ab Raumtemperatur beobachtet wurden und ihr

relativer Anteil mit zunehmender Temperatur abnahm. Die Eliminierung des Silazanliganden von **9** erfolgte bereits bei leichter Temperaturerhöhung. Auffallend war ein deutliches Maximum der entwickelten Menge an  $\text{TiCl}_4$  um  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Erst bei Temperaturen über  $150\text{ }^\circ\text{C}$  konnte die Entwicklung von  $\text{SiCl}_4$  beobachtet werden.

Bei der Pyrolyse mit Aufbau **B** wurde eine Heizrate von etwa  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  gewählt. Dabei trat bereits bei etwa  $50\text{ }^\circ\text{C}$  das ausgeprägte Hauptmaximum im Ionenfluß auf, dem bei  $75\text{ }^\circ\text{C}$  ein schwaches Nebenmaximum folgte. Durch die geringe Probenmenge stand nur bis  $150\text{ }^\circ\text{C}$  eine für Spektrogramme ausreichende Intensität des Ionenflusses zur Verfügung. Von Beginn an war die Abspaltung von  $\text{tms-Cl}$  zu beobachten, wobei der Anteil mit steigender Temperatur bzw. der Verweildauer im UHV abnahm. Der Anteil von  $\text{TiCl}_4$  war anfangs bereits hoch und stieg bis etwa  $50\text{ }^\circ\text{C}$  weiter an. Danach wurden  $\text{HCl}$  zum Hauptfragment und bereits ab  $75\text{ }^\circ\text{C}$  war nahezu ausschließlich  $\text{HCl}^+$  zu beobachten.

### 5.2.3 DSC-, DTA- und TG-Untersuchungen der Pyrolyse

Im Gegensatz zu den mit der Massenspektrometrie gekoppelten Zersetzungsuntersuchungen, erfolgten diese Analysen unter Normal-, bzw. leichtem Überdruck.

#### U n t e r s u c h u n g e n a n T S N

In Al-Tiegeln (Deckel gelocht oder kalt-verschweißt) durchgeführte DSC-Untersuchungen an TSN (**9**) ergaben bei  $127\text{ }^\circ\text{C}$  (Wärmefluß-Minimum mit ca.  $104\text{ kJ/mol}$ ) eine endotherme Reaktion, der sich ab etwa  $230\text{ }^\circ\text{C}$  eine Vielzahl überlagernder Reaktionen anschlossen. Im Zuge dieser Reaktionen wurde auch der Proben Tiegel aus Al stark angegriffen. Die beobachtete Temperatur im DSC-Experiment entsprach damit der  $\text{TiCl}_4$ -Abspaltung im MS-Experiment mit externem Ofen (Aufbau **A**). Ein sehr ähnliches Resultat zeigte die TG-Untersuchung (Abb. 5.2.3.1).

Der Verlauf der zeitlichen Ableitung des Massenverlusts ( $d(\Delta m)/dt$ ) entsprach dem beobachteten DTA-Signal und zeigte um  $120\text{ }^\circ\text{C}$  ein ausgeprägtes Minimum. Diesem Minimum ging um  $110\text{ }^\circ\text{C}$  ein Nebenminimum voraus. Der gesamte Massenverlust bis  $130\text{ }^\circ\text{C}$  betrug  $37\%$  und entsprach damit etwa der Abspaltung von einem Äquivalent  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  aus einem Dimer von **9**. Ab  $130\text{ }^\circ\text{C}$  war ein nahezu linearer Massenverlust ( $d(\Delta m)/dt = \text{const.}$ ) beobachtbar, welcher sich ab  $240\text{ }^\circ\text{C}$   $d(\Delta m)/dt$  verringerte. Dementsprechend zeigte  $d(\Delta m)/dt$  ein kleines Minimum um  $235\text{ }^\circ\text{C}$ .

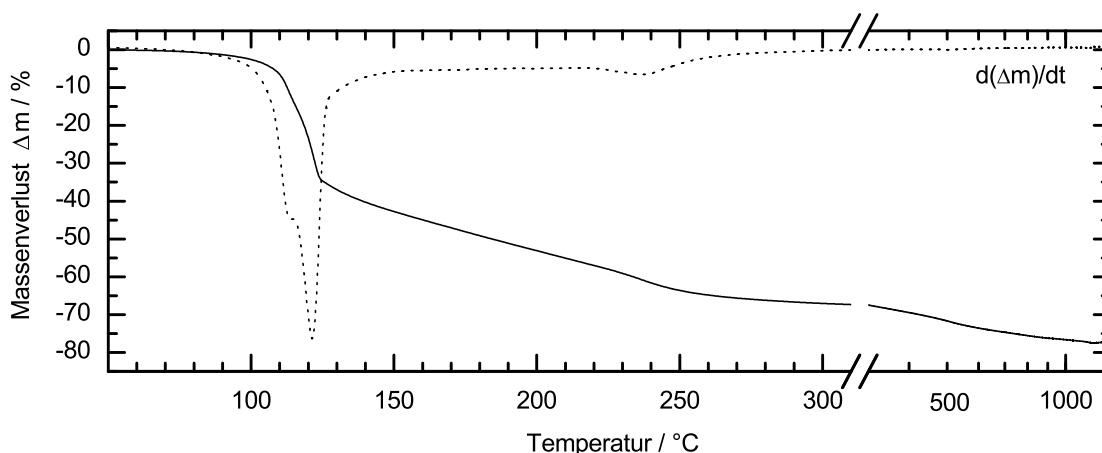


Abb. 5.2.3.1. TG-Untersuchung zur Pyrolyse von **9** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel, Heizrate  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , He-Strom), ab ca.  $300^\circ\text{C}$  wurde eine logarithmische Skala gewählt. Die Ableitung des Massenverlusts (gestrichelte Linie) entsprach dem Verlauf des DTA-Signals.

Bis  $240^\circ\text{C}$  betrug der gesamte Massenverlust 62 %. Die Abspaltung von einem Äquivalent  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  und zwei tms-Gruppen aus **9** entspräche einem Massenverlust von 61.5 %. Ab  $240^\circ\text{C}$  schloß sich eine weitere kontinuierliche Gewichtsabnahme an, die sich bis  $750^\circ\text{C}$  auf 75 % und bis  $1300^\circ\text{C}$  auf 77 % summierte. Geht man von TiN als Endprodukt der Zersetzung an betrüge der Massenverlust 91 %. Eine vollständige Zersetzung zu TiN ist daher unwahrscheinlich und Si und/oder Cl sollten teilweise im Pyrolyseprodukt verblieben sein. EDX-Messungen bestätigten diesen Befund (vgl. Kap. 5.4).

## Untersuchungen an ammonolysiertem TSN

Ein deutlich anderes Pyrolyseverhalten zeigte ammonolysiertes TSN (**21**) (Abb. 5.2.3.2).

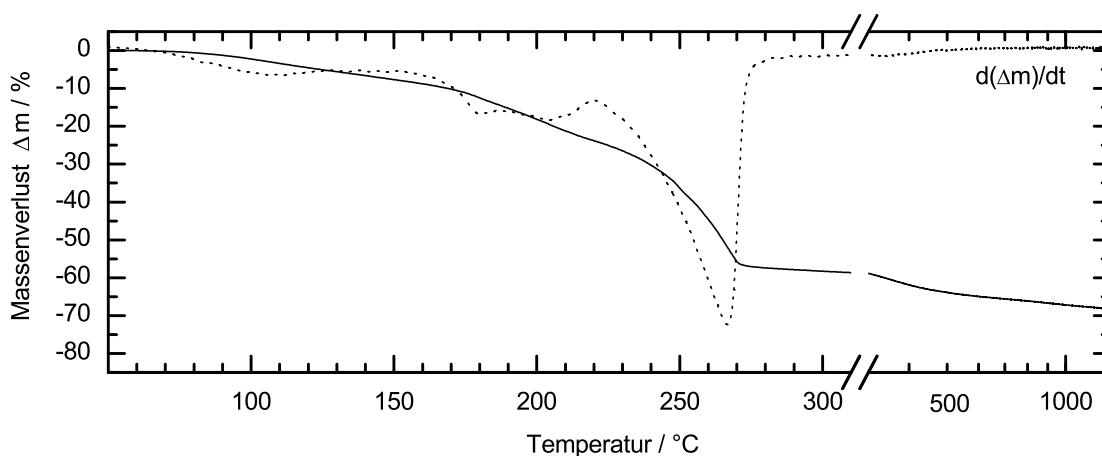


Abb. 5.2.3.2. TG-Untersuchung zur Pyrolyse von **21** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel, Heizrate  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , He-Strom), ab ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine logarithmische Skala gewählt. Die Ableitung des Massenverlusts (gestrichelte Linie) entsprach dem Verlauf des DTA-Signals.

Neben den wenig ausgeprägten Minima der Funktion  $d(\Delta m)/dt$  bei  $105\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $180\text{ }^\circ\text{C}$  und  $205\text{ }^\circ\text{C}$  trat ein deutliches Minimum bei  $265\text{ }^\circ\text{C}$  auf. Bis  $275\text{ }^\circ\text{C}$  betrug der Massenverlust  $57\%$  und war damit etwas geringer als bei **9**. Der sich anschließende leichte Massenverlust summierte sich bis  $750\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $66\%$  und bis  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $69\%$ . Um zusätzlich den Einfluß der Atmosphäre auf die Pyrolyse von **21** zu beobachten erfolgte eine weitere TG-Messung unter  $\text{N}_2$ -Strom (Abb. 5.2.3.3). Der Wechsel der Atmosphäre von He zu  $\text{N}_2$  hatte nur einen geringen Einfluß und zeigte sich im wesentlichen im Temperaturbereich um  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . Ein Vergleich mit der TG-Messung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ergab, daß die thermische Zersetzung von **21** bei dieser Temperatur von der Sublimation des aus der Ammonolyse stammenden  $\text{NH}_4\text{Cl}$  überlagert wurde. Diese Sublimation erfolgte im He-Strom etwas früher als im  $\text{N}_2$ -Strom. Da die Messung unter  $\text{N}_2$  ohne Deckel erfolgte, dürfte der geringere Massenverlust bei der Pyrolyse von **21** im He-Strom eine Folge des hierbei verwendeten Deckels gewesen sein.

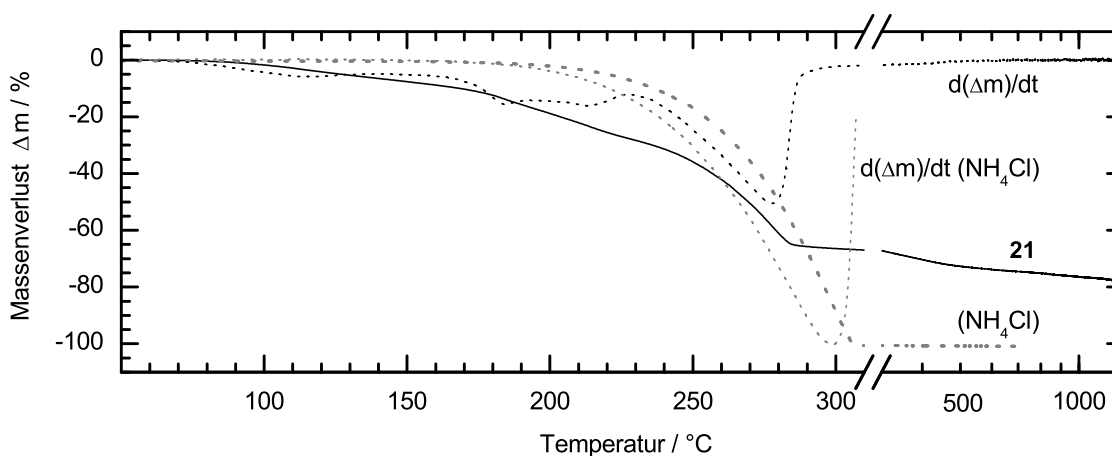


Abb. 5.2.3.3. TG-Untersuchung zur Pyrolyse von **21** und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel ohne Deckel,  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  Heizrate), ab ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine logarithmische Skala gewählt. Die Ableitung des Massenverlusts (gestrichelte Linie) entsprach dem Verlauf des DTA-Signals.

Um das Pyrolyseverhalten von **21** ungestört zu beobachten, mußte **21** vor der Messung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  getrennt werden (vgl. Kap. 5.2.1, Abb. 5.2.3.4). Die Messung bestätigte den für **21** ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltig) beobachteten komplexen Verlauf der Pyrolyse. Da die Sublimation des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entfiel, ließ sich das breite Minimum des Graphen  $d(\Delta m)/dt$  um  $120\text{ }^\circ\text{C}$  gut erkennen. Nur mäßig aufgelöst folgten diesem Minimum zwei weitere (summierter Massenverlust bis  $300\text{ }^\circ\text{C}$   $26\%$ , bis  $400\text{ }^\circ\text{C}$   $34\%$ ). Im weiteren Verlauf war noch ein ausgeprägteres Minimum um  $530\text{ }^\circ\text{C}$  (Massenverlust bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$   $47\%$ , bis  $900\text{ }^\circ\text{C}$   $52\%$ ) zu beobachten.

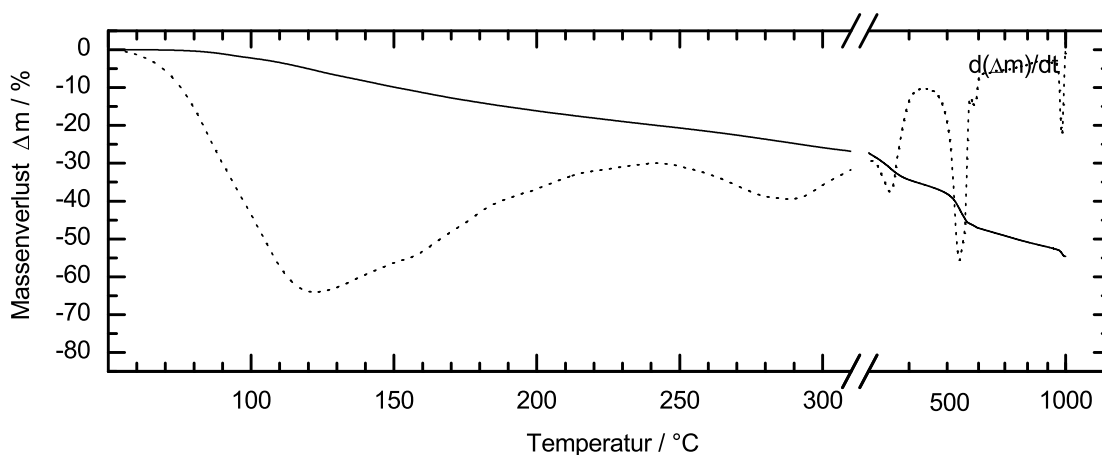


Abb. 5.2.3.4. TG-Untersuchung zur Pyrolyse von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -freiem **21** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel, He-Strom, Heizrate  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), ab ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine logarithmische Skala gewählt. Die Ableitung des Massenverlusts (gestrichelte Linie) entsprach dem Verlauf des DTA-Signals.

Eine gute Beobachtung der Massenverluste über  $300\text{ }^\circ\text{C}$  war möglich, da im Vergleich zur TG-Untersuchung an **21** eine noch wesentlich größere Probenmenge vorhanden war. Postulierte man, daß die Zersetzung von **21** und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -freiem **21** abgesehen von der  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Sublimation gleich verlief, ergab sich ein  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Anteil in **21** von etwa 37 Gew.%. Beide Untersuchungen zeigten um den  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Verlust bereinigt für **21** eine geringere Abnahme der Masse verglichen mit **9**. Obwohl die genaue Struktur von **21** unbekannt war, ließ sich aufgrund des geringeren Massenverlusts folgern, daß weniger Ti und Si bei der Pyrolyse verloren gingen.

### Untersuchung an TN (**8**)

Aufgrund der sehr ähnlichen Molekülstrukturen von **8** und **9** boten sich diese Substitutionsvarianten zum Vergleich ihres Pyrolyseverhaltens an. Die thermische Analyse von **8** zeigte im Bereich von  $120\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $190\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Maxima in der Ableitung des Massenverlusts (Abb. 5.2.3). Dadurch verlief der Massenverlust über  $120\text{ }^\circ\text{C}$  kontinuierlicher als bei **9**. Im weiteren Verlauf war erst bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  eine Plateau-Bildung beobachtbar, wobei hier der Massenverlust bereits 78 % betrug. Aufgrund der Me-Substitution aller Si-Atome erschien deren vollständiger Verlust und die Bildung Si-freier Pyrolysate möglich. Ging man außerdem davon aus, daß bei der Pyrolyse von **8** keine Ti-Verbindungen entwichen, errechnete sich für die Bildung von TiN ein Massenverlust von 81 %.

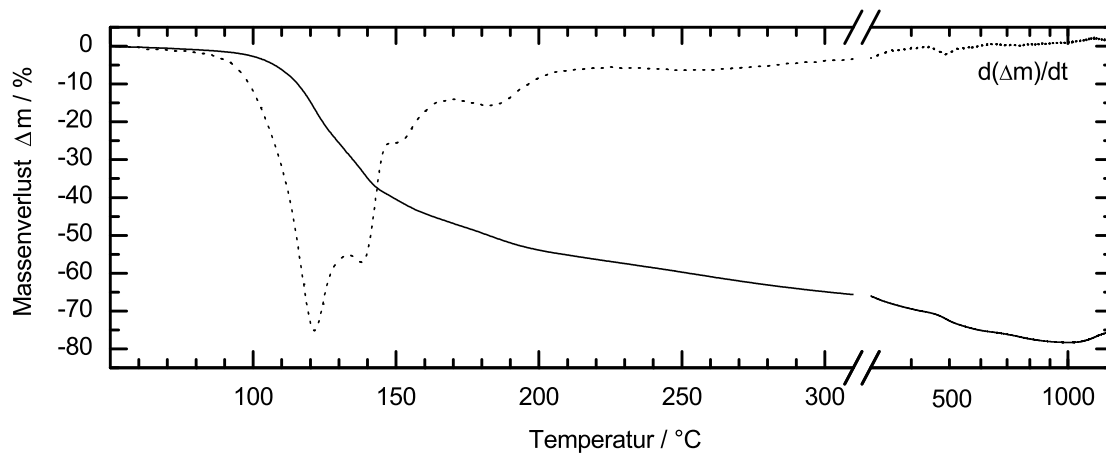


Abb. 5.2.3. TG-Untersuchung zur Pyrolyse von **8** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel, Heizrate  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , He-Strom), ab ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine logarithmische Skala gewählt. Die Ableitung des Massenverlusts (gestrichelte Linie) entsprach auch annähernd dem Verlauf des DTA-Signals.



## 5.3 Vergleich der Precursor

Neben dem thermischen Verhalten der Precursor, war die Element-Zusammensetzung und der Ordnungszustand der Pyrolysate in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur ( $T_P$ ) von besonderem Interesse. Die Element-Zusammensetzung wurde sowohl gemittelt (ICP-Elementaranalytik) als auch lokal (EDX/REM) bestimmt. Um Aussagen über den Ordnungszustand treffen zu können, wurden die Proben optisch (REM) und diffraktometrisch ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ - bzw.  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung) untersucht. Zusätzliche schwingungsspektroskopische Informationen konnten nur mittels IR-Spektroskopie in KBr-Matrix gewonnen werden, da die Raman-Emissionsbanden bei fast allen Proben vollständig durch Fluoreszenz überlagert waren. Die Verbrennungsanalyse lieferte für den N-, C- und H-Gehalt der Pyrolysate nur unzuverlässige Werte. Dies zeigte sich z.B. daran, daß für einige Proben ein hoher H-Anteil bestimmt wurde, IR-spektroskopisch jedoch keine bzw. nur sehr schwache Valenzschwingungen für N-H bzw. C-H beobachtet wurden. Für die folgende Diskussion musste dennoch der gefundene C-Gehalt berücksichtigt werden. Der bestimmte N-Gehalt war vermutlich wegen der Beständigkeit der gebildeten Nitride zu niedrig, wie auch die Analyse der amorphen SiN-Polymere zeigte (vgl. Kap. 3.5). Eine quantitative Bestimmung von N durch EDX-Spektroskopie ist prinzipiell ungenau und wurde nur qualitativ berücksichtigt. Der ungefähre Cl-Gehalt wurde mittels EDX-Analytik bestimmt, da hier die Mengen für eine naßchemische Bestimmung zu gering waren.

### 5.3.1 Versuchsaufbau und -bedingungen

Alle Precursor wurden im Vakuum ( $\leq 1 \cdot 10^{-1}$  Pa) mit  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf die Pyrolysetemperatur  $T_P$  geheizt und für 15 h getempert. Dadurch sollte sichergestellt werden, daß flüchtige organische bzw. Cl-haltige anorganische Abspaltungsprodukte vollständig von der Probe getrennt wurden. Als Reaktionsgefäße dienten W-Tiegel in Quarzglasampullen (Abb. 5.3.1). Die vertikal verwendeten Rohrröfen (Typ MTF 12/38/250, Carbolite) verfügten über einen einzementierten Temperaturfühler. Um reproduzierbare Pyrolysebedingungen zu erhalten, wurden die Einsatzrohre unten mit einer definierten Menge Steinwolle und einer Keramikplatte verschlossen. Zum zentrieren der Ampullen wurden genau passende Korund-Tiegel eingesetzt. Die Abdichtung der Einsatzrohr zur Ampulle hin erfolgte mit einem einlagigen Band Steinwolle (Breite 4 cm). Unter diesen Bedingungen erfolgte die Zersetzung bei einer Temperatur  $T_P$  im Bereich  $400^\circ\text{C} < T_P < 1200^\circ\text{C}$ . Als Precursor wurden je ca. 100 mg **8** (TN), **9** (TSN) und **21** (TSN/ $\text{NH}_3$ ) verwendet. Eine

Zusammenstellung der Versuchsbedingungen und Beobachtungen ist in Tabelle 5.3.1 zu finden.

Tabelle 5.3.1. Übersicht der ausgewählten Versuchsbedingungen und wichtiger Beobachtungen.

Probe	Precursor	$T_P / ^\circ\text{C}$	Massen- Verlust / %	Abscheidung* von		Farbe des Pyrolysats
				$\text{NH}_4\text{Cl}$	$(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$	
TN-A	<b>8</b>	400	87	wenig	ja	braunschwarz
TN-B	<b>8</b>	800	87	wenig	ja	schwarz
TN-C	<b>8</b>	1000	91	wenig	ja	schwarz
TN-D	<b>8</b>	1200	93	wenig	ja	schwarz
TSN-A	<b>9</b>	400	76	ja	nein	orange
TSN-B	<b>9</b>	800	80	ja	ja	schwarz
TSN-C	<b>9</b>	1000	81	ja	ja	schwarz
TSN-D	<b>9</b>	1200	91	ja	ja	schwarz
TSN/ $\text{NH}_3$ -A	<b>21</b>	400	82	nein	viel	olivgrün
TSN/ $\text{NH}_3$ -B	<b>21</b>	800	86	nein	viel	schwarz
TSN/ $\text{NH}_3$ -C	<b>21</b>	1000	86	nein	viel	schwarz
TSN/ $\text{NH}_3$ -D	<b>21</b>	1200	98	nein	viel	schwarz

\* Die Abscheidung trat in der kalten Zone der Quarzglasampulle auf und wurde mittels IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung charakterisiert.

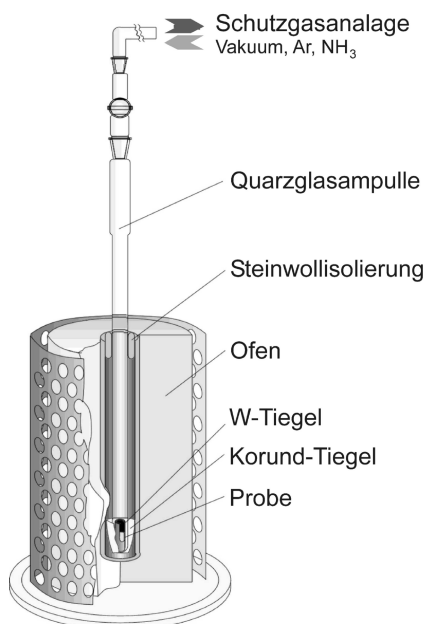


Abb. 5.3.1. Schematische Darstellung des für die Pyrolysen benutzten Aufbaus (nach *Sattler* [195]).

### 5.3.2 Vergleich der Element-Zusammensetzung und Verteilung

In den molekularen Vorläufern **8** und **9** war das Verhältnis  $\text{Si} : \text{Ti} = 2 : 1$ . Aufgrund der Ammonolysereaktion (tms-Spaltung) sollte das Verhältnis in **21** näherungsweise bei 1 liegen. Die unterschiedliche Substitution der Si-Atome ließ eine deutliche Änderung dieses Verhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur erwarten. Sowohl mittels ICP als auch mittels EDX konnten die Anteile an Si und Ti bestimmt werden. Wegen des sehr hohen Massenverlusts bei der Pyrolyse war eine Bestimmung mittels ICP nicht bei allen Proben möglich. Für die gemittelte Zusammensetzung wurden daher zusätzlich EDX-Untersuchungen über einen Bereich von  $200 - 800 \mu\text{m}^2$  durchgeführt. Die berechneten gemittelten Verhältnisse  $\text{Si} : \text{Ti}$  sind in Abb. 5.3.2 graphisch zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß die Ergebnisse beider Meßmethoden weitgehend übereinstimmen.

Bei **8** war für  $T_P > 400 \text{ }^\circ\text{C}$  eine deutliche Abnahme des Si-Gehaltes festzustellen. Da in **8** Si stets an zwei Me-Gruppen gebunden ist, war dies vermutlich auf die Bildung von flüchtigen Organylsilanen zurückzuführen. Bei der Verwendung von **9** und ammonolysiertem **9** (TSN/ $\text{NH}_3$ , **21**) beobachtete man einen stärkeren Verlust von Si erst für  $T_P > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Auffällig war, daß das Verhältnis  $\text{Si} : \text{Ti}$  bis  $T_P = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  über  $2 : 1$  lag. Entsprechend den Untersuchungen zum Pyrolyseverhalten (Kap. 5.2) und in Übereinstimmung mit dem Auftreten von  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  als Sublimat in der kalten Zone, zeigte dies eine Umlagerung unter Verlust von  $\text{TiCl}_4$  bei relativ niedrigen Temperaturen an.

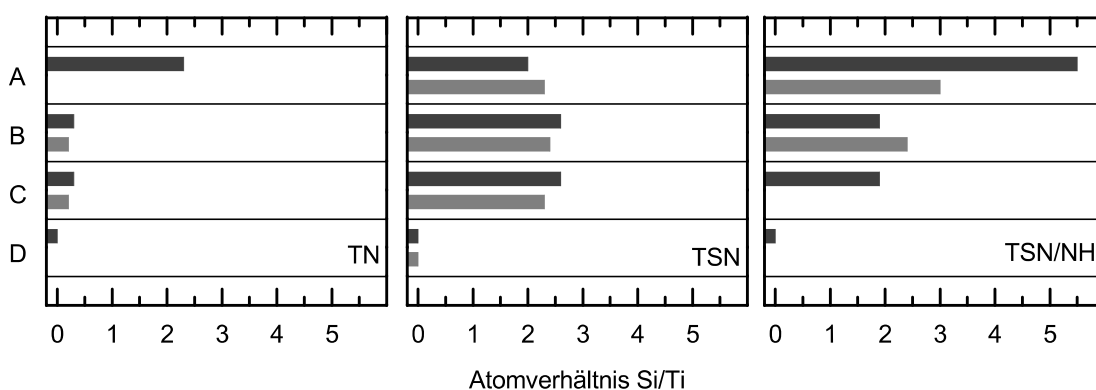


Abb. 5.3.2. Berechnetes mittleres Elementverhältnis  $\text{Si} : \text{Ti}$  aus EDX-Messungen (dunkelgrau) und ICP-Messungen (hellgrau) bei  $T_P = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  für **8**, **9** und **21**. Der Halbkreis soll den geschätzten Fehler repräsentieren.

Um festzustellen, ob lokale Entmischungen stattgefunden hatten wurde das Elementverhältnis  $\text{Si} : \text{Ti}$  mittels EDX lokal ( $\leq 1 \mu\text{m}^2$ ) an mehreren Stellen ( $\geq 5$ ) pro Probe geprüft. Es zeigte sich, daß die Pyrolysate TN-B und TN-C sehr inhomogen waren, wogegen alle TSN-Pyrolysate homogen erschienen. Die Pyrolysate von TSN/ $\text{NH}_3$  waren

nur bei  $T_P = 1000\text{ °C}$  relativ homogen, ansonsten sehr inhomogen. Eine lokale Entmischung schien bei der Pyrolyse von **8** (TN) und **21** (TSN/NH<sub>3</sub>) stets stattzufinden, wogegen beim thermischen Zerfall von **9** eine weitgehend homogene Verteilung von Si und Ti erhalten blieb.

### W e i t e r e E l e m e n t e

Bei den TN-Pyrolysaten war mit zunehmender Temperatur  $T_P$  eine Abnahme des Cl-Gehalts von ca. 4 Atom% ( $T_P = 400\text{ °C}$ ) auf unter 1 % ( $T_P = 1200\text{ °C}$ ) beobachtbar. Die IR-Spektroskopie belegte, daß in den TN-Pyrolysaten für  $T_P > 800\text{ °C}$  keine Valenzen NH oder CH mehr zu erwarten waren. Daneben waren für  $T_P > 1000\text{ °C}$  auch keine Schwingungen SiN mehr zu beobachten.

Die Pyrolysate von TSN wiesen für  $T_P < 1000\text{ °C}$  ca. 1 Atom% C und 3 – 4 Atom% Cl auf. Für  $T_P = 1200\text{ °C}$  konnte der vollständige Verlust von C und Cl festgestellt werden. Der Gehalt an Si und Ti stieg von zusammen 14 Atom% bei  $T_P = 400\text{ °C}$  auf etwa 30 Atom% bei  $T_P = 800\text{ °C}$  und  $1000\text{ °C}$  an. Im Vakuum führte die Pyrolyse bei  $T_P = 1200\text{ °C}$  zum nahezu vollständigen Verlust von Si. Es errechnete sich ein Ti-Anteil von 56 Atom% (EDX), wobei zu berücksichtigen war, daß der bestimmte N-Gehalt 37 % (Verbrennungsanalytik) vermutlich zu niedrig war. Die reale Stöchiometrie entsprach daher vermutlich weitgehend TiN. IR-spektroskopisch waren bei  $T_P > 400\text{ °C}$  keine NH oder CH-Gruppen zu beobachten. Die bei  $T_P = 800\text{ °C}$  und  $1000\text{ °C}$  dominierende Valenzbande SiN ist bei  $T_P = 1200\text{ °C}$  nur sehr schwach zu beobachten.

Bei den Pyrolysaten von TSN/NH<sub>3</sub> war bereits bei  $T_P = 800\text{ °C}$  nahezu kein Cl mehr beobachtbar, jedoch ergab die Verbrennungsanalytik einen deutlich höheren C-Gehalt (ca. 5 Atom% für  $T_P = 400$  und  $800\text{ °C}$ ) als bei den entsprechenden TSN-Pyrolysaten. Die IR-Spektroskopie belegte, bis  $T_P = 800\text{ °C}$  Valenzschwingungen von NH bzw. CH. Erst ab  $T_P = 1000\text{ °C}$  war IR-spektroskopisch kein H mehr beobachtbar. Wie bei den TSN-Pyrolysaten nahm die Intensität der Valenzschwingung SiN von TSN/NH<sub>3</sub>-C ( $T_P = 1000\text{ °C}$ ) zu TSN/NH<sub>3</sub>-D ( $T_P = 1200\text{ °C}$ ) deutlich ab.

### 5.3.3 Morphologie und Kristallinität

Das Unterschiedliche Verhalten der Precursor, zeigte sich auch in der Morphologie der Pyrolysate. Bei  $T_P = 400\text{ °C}$  war noch die kristalline Morphologie von **8** erkennbar (Abb. 5.3.3.1). Mit zunehmender Temperatur  $T_P$  scheinen die einzelnen Partikel „aufzuschmelzen“ und bilden eine immer einheitlichere Oberfläche. Im Gegensatz zu TN

war bei TSN auch nach der Pyrolyse bei  $T_P = 1000\text{ °C}$  noch größtenteils die Form der Precursor-Kristalle erkennbar. Erst bei  $T_P = 1200\text{ °C}$  verlor sich diese Form und es entstanden Partikel mit ca.  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser. Ein deutlich anderes Bild boten die Pyrolysate des ammonolysierten TSN (TSN/ $\text{NH}_3$ ). Dieser amorphe Precursor wies für  $T_P < 800\text{ °C}$  Partikel im nm-Bereich auf. Im mittleren Temperaturbereich waren diese Partikel dicht gesintert und bei  $T_P = 1200\text{ °C}$  bildete sich aus einzelnen Partikeln ( $< 0.1\text{ }\mu\text{m}$ ) eine offene, schwammartige Struktur. Berücksichtigt man den damit einhergehenden starken Si-Verlust, könnte dies für die Bildung von Si-haltigen Gasen bei  $T_P > 1000\text{ °C}$  im Vakuum sprechen.

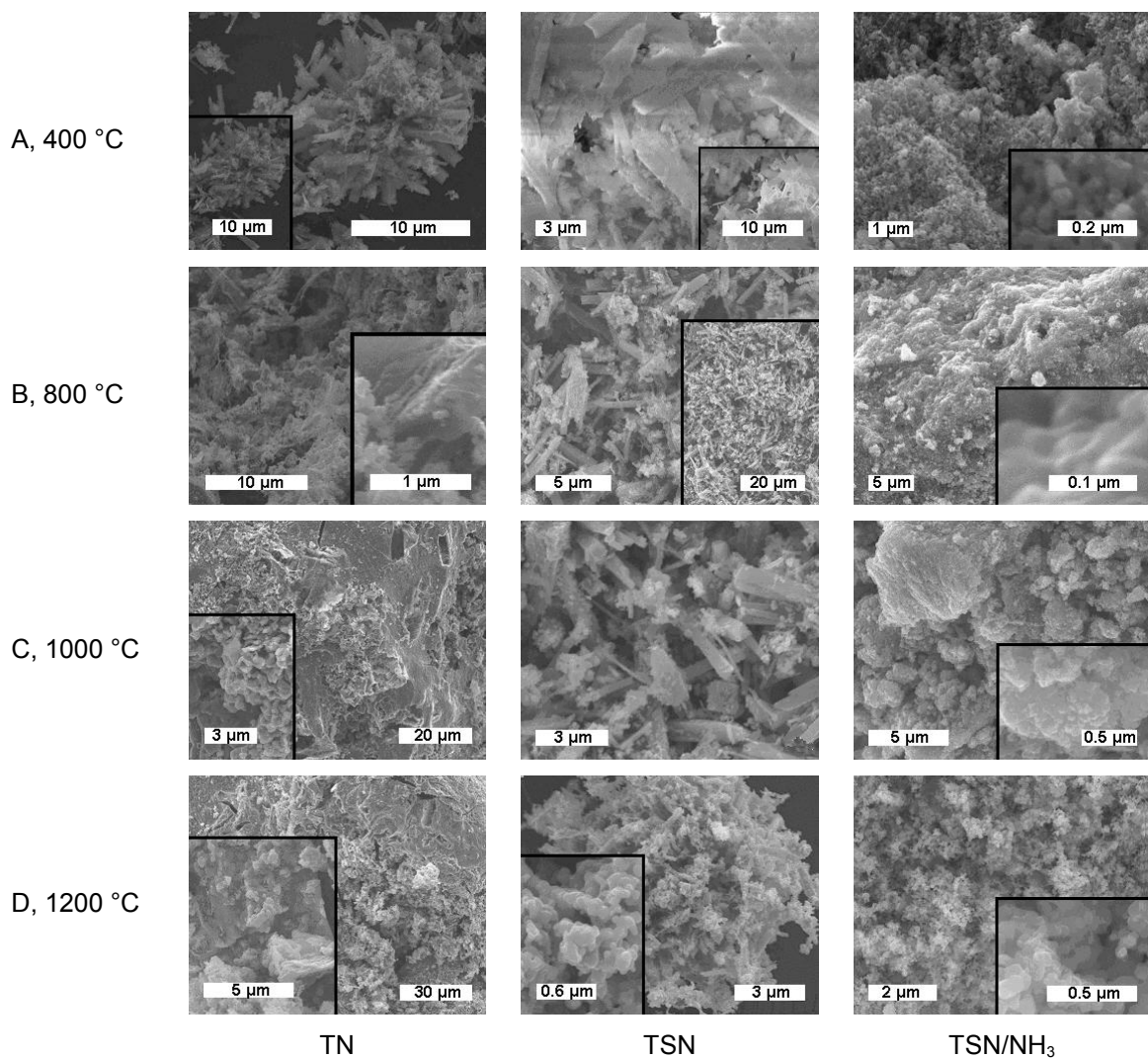


Abb. 5.3.3.1. REM-Aufnahmen der Precursor-Pyrolysate.

Entgegen dem optischen Eindruck aus den REM-Aufnahmen, war das Pyrolysat TN-A röntgenamorph. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur wurden die Reflexe von TiN (Osbornit) sichtbar und TN-D wies die beste Kristallinität auf (Abb. 5.3.3.2).

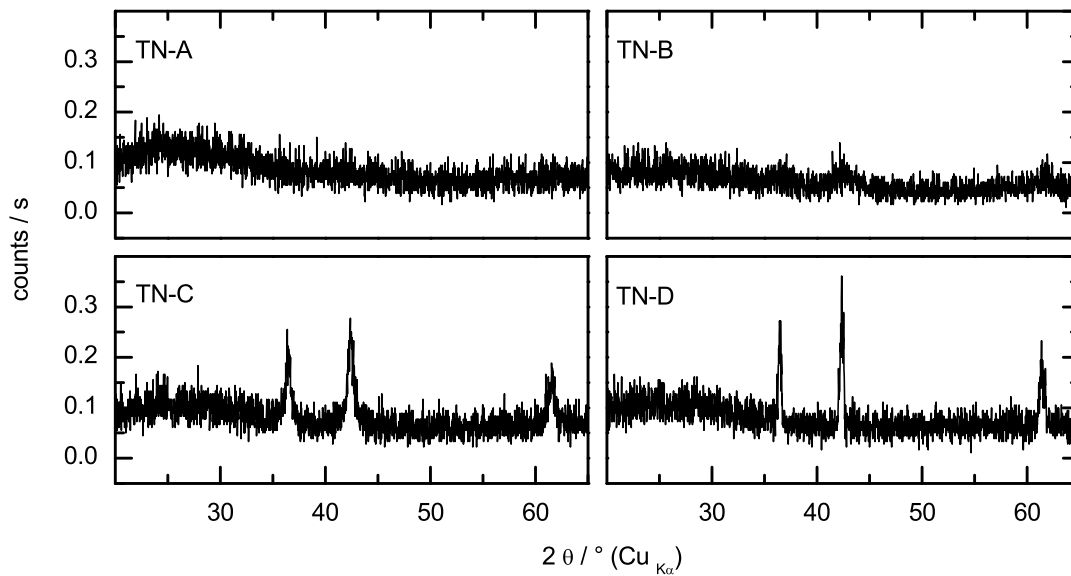


Abb. 5.3.3.2. Diffraktogramme der Pyrolysate von TN.

Die Pyrolysate von TSN und TSN/NH<sub>3</sub> zeigten erst ab  $T_P = 1000$  °C Reflexe, wobei die Kristallinität von  $T_P = 1000$  °C auf  $T_P = 1200$  °C deutlich zunahm (Abb. 5.3.3.3). Auch bei diesen Pyrolysaten waren aus den REM-Aufnahmen keine Schlüsse auf die Kristallinität möglich.

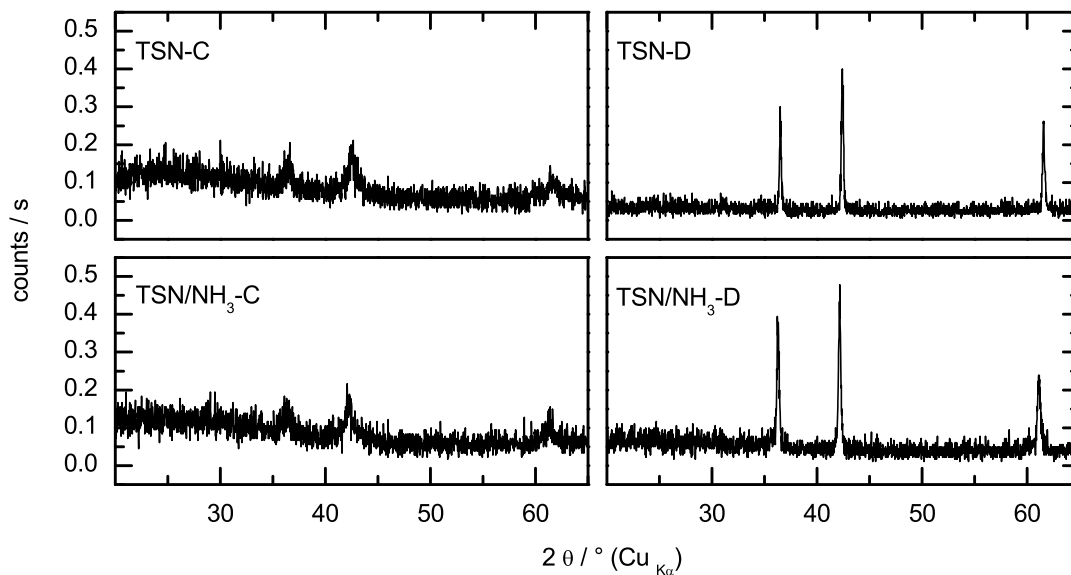


Abb. 5.3.3.3. Diffraktogramme der teilkristallinen Pyrolysate von TSN und TSN/NH<sub>3</sub>.

Soweit die Diffraktogramme Beugungslinien zeigten, erfolgte die Anpassung der Reflexe mit einer Lorentz-Funktion. Mit den daraus ermittelten Reflexbreiten  $\beta$  und -lagen  $2\theta$  konnten nach der Scherrer-Formel (Formel 5.3.3.1) die durchschnittlichen Kristallitgrößen  $d_k$  für TiN (Osbornit) abgeschätzt werden (Tabelle 5.3.3.1).

$$d_k = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Formel 5.3.3.1}$$

Tabelle 5.3.3.1. Kristallitgröße berechnet nach der Scherrer-Formel sowie Reflexlagen ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ ,  $2\theta / ^\circ$ ) und Reflexbreiten /  $^\circ$ . Für den Si-Standard errechnete sich analog eine Größe von 107(11) nm.

Pyrolysat	hkl = 110	Breite	hkl = 200	Breite	hkl = 220	Breite	Größe / nm
TN-B	-	-	42.59(5)	2.0(2)	61.7(2)	4.5(5)	5(5)
TN-C	36.45(1)	0.66(3)	42.39(1)	0.59(2)	61.50(1)	0.71(5)	21(3)
TN-D	36.45(1)	0.30(1)	42.35(1)	0.30(1)	61.45(1)	0.50(4)	38(2)
TSN-C	-	-	42.50(1)	1.12(6)	61.65(1)	1.3(2)	13(3)
TSN-D	36.51(1)	0.168(5)	42.41(1)	0.197(4)	61.56(1)	0.211(6)	69(17)
TSN/NH <sub>3</sub> -C	36.34(3)	0.82(9)	42.25(2)	1.05(6)	61.30(4)	0.8(1)	17(6)
TSN/NH <sub>3</sub> -D	36.28(1)	0.249(6)	42.15(1)	0.234(5)	61.13(1)	0.32(1)	46(6)

Bei den Pyrolysat von TSN/NH<sub>3</sub> fällt auf, daß die Reflexe zu niedrigeren Winkeln verschoben waren. Bei längeren Belichtungszeiten zeigte sich, daß die Reflexe auch „aufspalteten“ (Abb. 5.3.3.3). Die beobachtete Aufspaltung der Reflexe konnte orthorhombisch indiziert werden ( $a = 742.7(3)$  pm,  $b = 502.8(3)$  pm,  $c = 307.41(9)$  pm, de Wolf FoM M(7) = 106, EXPO2000 / NTREOR). Trigonale und monokline Indizierungen wiesen einen deutlich schlechteren FoM auf (maximaler FoM M(7) = 15). Aufgrund der stark unterschiedlichen Intensität wären aber auch zwei Phasen mit ähnlicher Metrik denkbar. Dafür spricht, daß die vollständige Indizierung der mit Mo-Strahlung gemessenen Beugungsbilder nicht gelang. Die Veränderung der Metrik gegenüber Osbornit ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 424.17(2)$  pm [196]) könnte eine Folge des Einbaus von C oder Si sein. Der Einbau von C sollte zu einer Vergrößerung der Elementarzelle führen (TiC:  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 432.74$  pm [197]). Der Vergleich der Diffraktogramme von TSN-D und TSN/NH<sub>3</sub>-D deutete auf eine Vergrößerung der Zelle hin (Abb. 5.3.3.2).

Ein Einbau von Si erscheint daher wenig wahrscheinlich, da dies durch EDX-Untersuchungen auch nicht belegt werden konnte. Für eine TEM-Analyse geeignete Partikel konnten nicht gefunden werden.

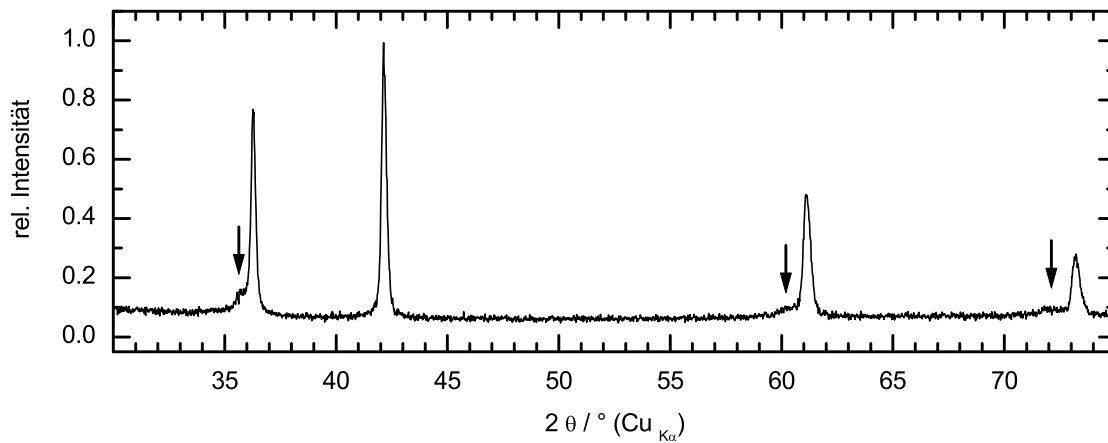


Abb. 5.3.3.3. Diffraktogramm von TSN/NH<sub>3</sub>-D. Bei einigen Reflexen wurden Schultern beobachtet, die gemeinsam mit den Hauptreflexen durch die orthorhombische Zelle  $a = 742.7(3)$  pm,  $b = 502.8(3)$  pm,  $c = 307.41(9)$  pm indiziert wurden.



## 5.4 Vergleich der Pyrolysebedingungen

Da sich die Pyrolysate von TSN und TSN/NH<sub>3</sub> deutlich unterschieden, stellte sich die Frage, welchen Einfluß die Atmosphäre bzw. der Druck auf die Pyrolyse hat. Dazu wurde zum einen das Verhalten von TSN in Gegenwart von NH<sub>3</sub> untersucht, zum anderen das Verhalten von TSN beim Tempern unter Schutzgas (Ar).

### 5.4.1 Pyrolyse von TSN unter NH<sub>3</sub>

Für die Pyrolysen unter NH<sub>3</sub> wurde bei Raumtemperatur evakuiert und ein NH<sub>3</sub>-Vorrats- und Puffergefäß mit einer Lösung von NH<sub>3</sub> in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> verwendet, so daß der NH<sub>3</sub>-Druck stets bei ca.  $1.1 \cdot 10^5$  Pa lag. Bei der Pyrolyse bis  $T_P = 400$  °C (Heizrate 5 °C/min, 4 h Temperzeit) wurde in der kalten Ampullenzone nur die Abscheidung von NH<sub>4</sub>Cl beobachtet. Das Pyrolysat hatte eine braunschwarze Farbe und wies einen Massenverlust von 59 % auf. Das Diffraktogramm zeigte nur einen schwachen Reflex, der auf die in Abb. 5.2.1.4 vorgestellte Phase von **22** hinwies. Bei einem zusätzlichen Tempern unter Vakuum, war dieser Reflex nicht mehr zu beobachten. Einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 800 °C (Heizrate 2 °C/min, 8 h Temperzeit) führte zur Sublimation von NH<sub>4</sub>Cl in die kalte Ampullen-Zone. Der Massenverlust betrug 70 % und das schwarze Pyrolysat zeigte breite Reflexe von Osbornit (Partikelgröße ca. 0.25(8) nm). Alle Pyrolysate ähnelten in den REM-Aufnahmen den Pyrolysaten TSN-B und TSN-C. Führt man die Pyrolyse von TSN bis 800 °C unter NH<sub>3</sub> aus (Heizrate 5 °C/min, 15 h Temperzeit) und schloß einen zweiten Pyrolyseschritt ( $T_P = 800$  °C, Heizrate 5 °C/min, 15 h Temperzeit) unter Vakuum an, betrug der Massenverlust 90 %. Wie der Massenverlust entsprach auch die Kristallinität, die Morphologie und das IR-Spektrum dieser Probe dem Pyrolysat TSN-D. Im Gegensatz zu diesem, war das Atomverhältnis Si : Ti größer (ICP-Analytik: 0.2) und mittels EDX-Spektroskopie eine starke Inhomogenität zu beobachten. Zusätzlich wurde verbrennungsanalytisch ein geringer C-Gehalt (ca. 3 Atom%) gefunden. Eine weitere Besonderheit dieses Ansatzes war, daß sich in der heißen Zone der Quarzglasampulle ein goldener, sehr beständiger Film von TiN abschied.

### 5.4.2 Pyrolyse von TSN unter Argon

Es wurde für alle Pyrolysen TSN mit der gleichen Heizrate ( $5\text{ °C/min}$ ) auf die Temperatur  $T_P = 1000\text{ °C}$  (C) bzw.  $1200\text{ °C}$  (D) gebracht und diese für 15 h gehalten. Die Pyrolyse erfolgte dabei in Serie 1 unter Vakuum in der Heizphase und Argon während des Temperns, in Serie 2 unter Druckausgleich über die Schutzgasanlage ( $1.05 - 1.15 \cdot 10^5\text{ Pa}$  Ar-Gegendruck) während des gesamten Prozesses und in Serie 3 bei geschlossener Ampulle (Druckaufbau bis ca.  $2 \cdot 10^5\text{ Pa}$  möglich). Sowohl die Elementanalytik (EDX) als auch die Kristallinität zeigten deutliche Unterschiede. Die Pyrolysate der Serie 1 erwiesen sich bei  $T_P = 1000\text{ °C}$  (TSN-C-1) als recht inhomogen mit einem Atomverhältnis Si : Ti zwischen 1.2 und 2.5. Daneben waren Spuren von Cl zu beobachten (um 1 Atom%). Eine Erhöhung der Temperatur auf  $T_P = 1200\text{ °C}$  (TSN-D-1) führte zu einer homogenen Elementverteilung mit einem Verhältnis Si : Ti = 2.7 bei einem Cl-Gehalt von ca. 6 Atom%. Wie aus Abb. 5.4.2.1 ersichtlich, verbesserte sich die Kristallinität des entstehenden Osbornits durch die Temperaturerhöhung deutlich. Das breite Beugungsmaximum um  $12^\circ 2\theta$  war dementsprechend auf die amorphe SiN-Matrix zurückzuführen.

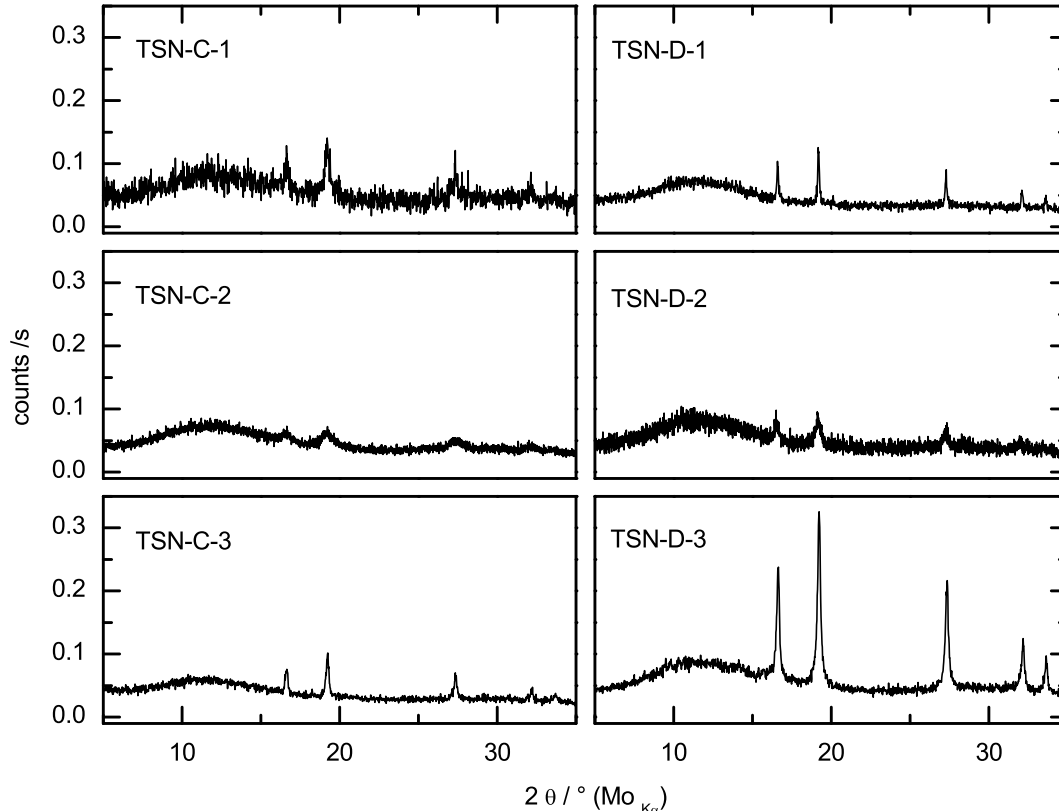


Abb. 5.4.2.1. Vergleich der TSN-Pyrolysate bei Temperaturren von  $1000\text{ °C}$  (C) und  $1200\text{ °C}$  (D) und verschiedenen Atmosphärenbedingungen.

Evakuierte man vor dem Tempern nicht, hing die Kristallinität deutlich von der Atmosphäre ab. Führte man die Pyrolyse im System mit Druckausgleich durch, so daß Abspaltungsprodukte entweichen konnten (TSN-C-2 und TSN-D-2) war die Kristallinität deutlich schlechter als im geschlossenen System (TSN-C-3 und TSN-D-3).

Nur bei TSN-D-3 wurden EDX-spektroskopisch keine homogene Atomverhältnisse Si : Ti beobachtet. Der Betrag des Verhältnisse hing stark von den Pyrolysebedingungen ab und war in TSN-C-2 etwa 3, in TSN-C-3 etwa 4. Eine Erhöhung von  $T_P$  führte zu einer Erhöhung des beobachteten Ti-Anteils und einer Reduktion des gemittelten Verhältnisses Si : Ti auf 2.1 (TSN-D-2) bzw. 0.7 (TSN-D-3). Der Cl-Gehalt betrug bei  $T_P = 1200\text{ °C}$  um 1 Atom%, bei  $T_P = 1000\text{ °C}$  war er mit 3 Atom% (TSN-C-2) bzw. 9 Atom% (TSN-C-3) höher. Der Unterschied bei den Pyrolysen mit  $T_P = 1000\text{ °C}$  ist durch die Entstehung von tms-Cl erklärbar, das im System mit Druckausgleich (TSN-C-2) besser entweichen konnte. Für  $T_P = 1200\text{ °C}$  wurden vermutlich Cl-reichere Silane (bis hin zu  $\text{SiCl}_4$ ) gebildet, wodurch der beobachtete Si- und Cl-Anteil sank. Auffallend war, daß sich mit der Erhöhung der Kristallinität von TSN-D-2 zu TSN-D-3 die Homogenität der Pyrolysate deutlich verschlechterte. Dies deutete auf eine Entmischung des Ti-Si-N Pyrolysats hin, die in den REM-Aufnahmen jedoch noch nicht zu beobachten war. Die Dimension der Entmischung konnte daher auf den Nanometer-Bereich eingeschränkt werden.

Die IR-Spektren aller Pyrolysate wurden von der breiten Bande der Valenzschwingungen SiN dominiert (Abb. 5.4.2.2). Nur im Spektrum von TSN-C-1 fand sich ein Hinweis für den möglichen Einbau von H in Form der Deformationsschwingung  $\delta(\text{NH}_2)$  bei  $1403\text{ cm}^{-1}$  und der sehr schwachen Streckerschwingung  $\nu(\text{NH})$  um  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Es könnte sich dabei aber auch um oberflächliche Gruppen  $\text{NH}_2$  gehandelt haben, die während des Abkühlens oder bei der Probenpräparation entstanden waren.

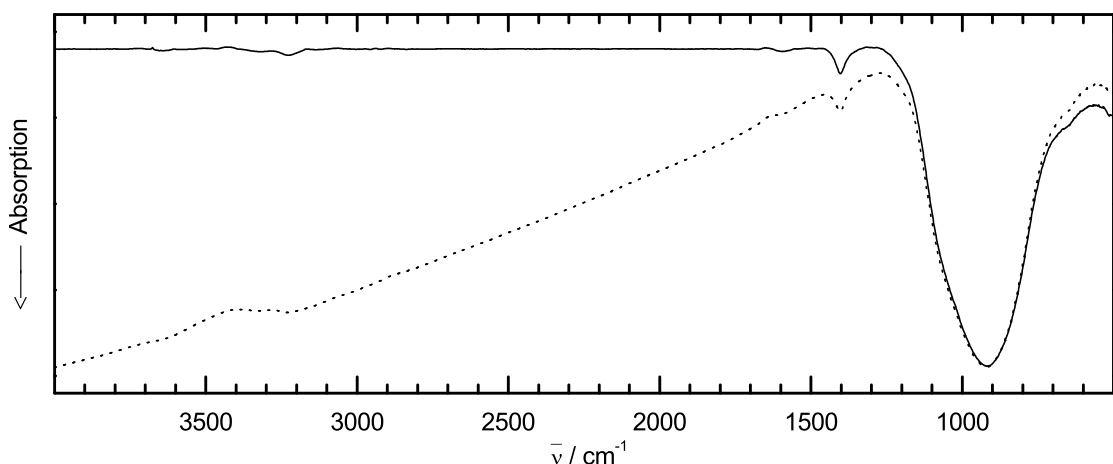
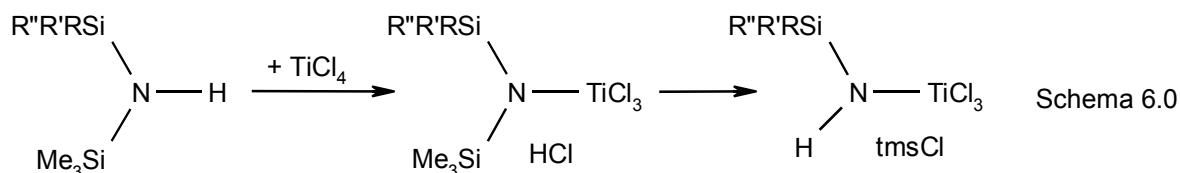


Abb. 5.4.2.2. IR-Spektrum von TSN-C-1 mit korrigierter Basislinie (durchgezogen) (unkorrigiert: gestrichelt).

## 6 Diskussion und Ausblick

Neben der technologischen Anwendbarkeit der erhaltenen Zwischenstufen und Produkte stand deren Charakterisierung im Mittelpunkt dieser Arbeit. Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Darstellung von polymeren Ti-Si-N-Festkörpern oder Nanokomposite nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gingen von nicht genau charakterisierbaren Polymeren aus oder beruhen auf CVD und ähnlichen Verfahren [198]. Gut charakterisierte und günstig zugängliche Verbindungen mit dem Strukturelement Ti-N-Si wurden nach einem einfachen Synthesekonzept dargestellt, wobei als Substituenten Cl und Me-Gruppen eingesetzt wurden (Schema 6.0).



Die dabei erhaltenen Verbindungen erschienen jedoch zur Darstellung von Si-haltigen Keramiken ungeeignet. Das für  $R = R' = R'' = \text{Me}$  erhaltene Produkt war aber gut zur Darstellung von TiN und zum Beschichten mit TiN geeignet [5].

Ausgehend von diesem einfachen Synthesekonzept ergaben sich verschiedene Schwerpunkte für diese Arbeit. Zum einen stand die Synthese bzw. Charakterisierung bisher nur unzureichend beschriebener Silazane im Vordergrund. Die Silazane mußten dabei zumindest ein Si-Atom enthalten, das nur an N und Cl gebunden ist. Nach Schema 6.0 galt für sie  $R = \text{Cl}, \text{N}(\text{Alkyl})_2, \text{NHSiMe}_3$ ;  $R' = \text{Cl}, \text{N}(\text{Alkyl})_2, \text{NHSiMe}_3$ ;  $R'' = \text{NHSiMe}_3$ . Wobei nur ein Teil der möglichen Kombinationen dargestellt werden konnte. Für eine Identifizierung und sichere Unterscheidung der Silazane waren <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopische Daten unverzichtbar.

Weiterhin stellte die Herstellung von möglichen Einkomponenten-Vorläufern für das System Ti-Si-N einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Dies betraf zum einen die Umsetzung von Silazanen mit Metallchloriden, wobei die Silazane auch im größeren Maßstab günstig herstellbar sein sollten. Ein anderer Aspekt waren Folgereaktionen solcher Reaktionsprodukte in Lösung. Eine besondere Schwierigkeit bei dem Verfolgen des Reaktionsverlaufes und Charakterisierung der Reaktionsprodukte bildete häufig deren sehr geringe Löslichkeit. Dadurch mußte die Analytik an Feststoffen erfolgen, die nur bedingt NMR-spektroskopisch beobachtbar waren, da sich die Resonanzen der Quadrupolkerne <sup>47</sup>Ti und <sup>49</sup>Ti bestenfalls in einer sehr symmetrischen Umgebung erkennen lassen. Darüberhinaus fielen die meisten Feststoffe bestenfalls feinkristallin an, was eine Strukturaufklärung aus Beugungsdaten außerordentlich erschwerte.

Der letzte Schwerpunkt dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Pyrolyse einiger Verbindungen um deren Eignung als Einkomponenten-Vorläufer zu untersuchen. Dabei konnten mögliche Reaktionswege verfolgt werden, sowie der Einfluß der Pyrolysebedingungen auf die Struktur und Zusammensetzung der Pyrolysate nachgewiesen werden.

## 6.1 Silazane

### 6.1.1 Tetrachloro-cyclodisilazan

Das cyclische Disilazan 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2**) konnte röntgenographisch, NMR-spektroskopisch, IR- und Raman-spektroskopisch charakterisiert werden (Abb. 6.1.1).

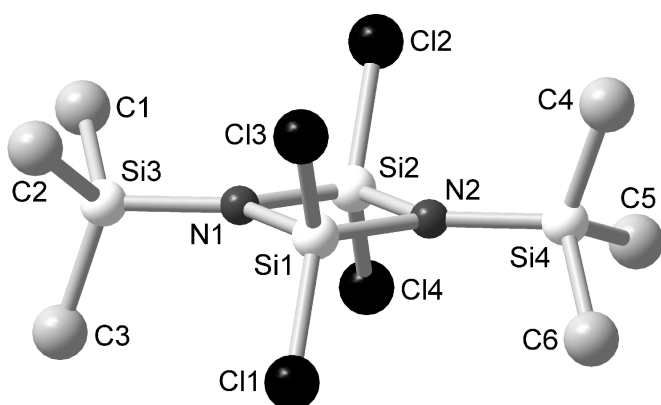
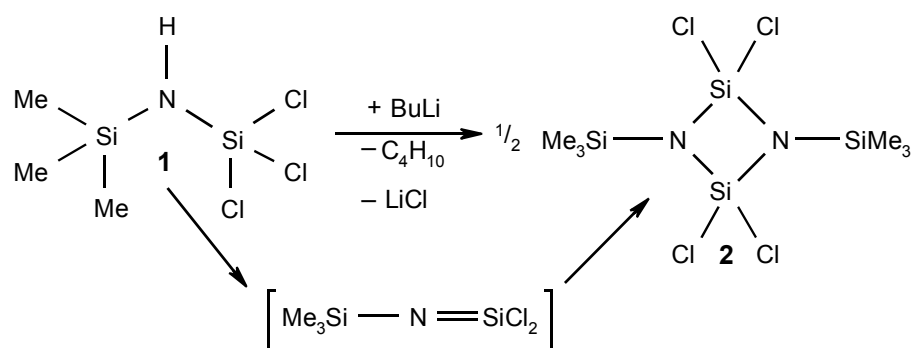


Abb. 6.1.1. Struktur von 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (**2**) bestimmt durch Röntgenbeugung.

Dabei zeigte die Röntgenanalytik, daß es wie seine perchlorierten (**2c**) und permethylierten (**2b**) Substitutionsvarianten in der Raumgruppe Nr. 14 (Aufstellung  $P2_1/c$  bzw.  $P2_1/n$ ) kristallisierte. Im Gegensatz zu diesen war für **2**  $Z = 4$  und damit zweimal so groß wie für **2b** und **2c**, was sich auch im Zellvolumen zeigte. Dies lag daran, daß in **2** die asymmetrische Einheit nicht durch eine halbe Formeleinheit repräsentiert wurde, sondern ein ganzes Molekül durch das kristallographische Inversionszentrum verdoppelt wurde. Während das Molekül im Kristall kein Inversionszentrum besitzen mußte, legte die Struktur die Existenz eines weiteren Inversionszentrums nahe. NMR-spektroskopische Untersuchungen im Festkörper und Lösung zeigten nur zwei unterschiedliche  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen, eine für die tms-Gruppe und eine für das Fragment  $\text{Cl}_2\text{SiN}_2$ . Dies war durch eine chemische und magnetische Äquivalenz der Fragmente und tms-Gruppen erklärbar.

Bestätigt wurden diese Ergebnisse durch IR- und Raman-Untersuchungen. Die experimentell erhaltenen Spektren konnten durch DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31g(d,p)) in der Symmetrie  $C_i$  bestätigt werden. Diese Rechnungen legten auch eine inhomogene Ladungsverteilung an der Moleküloberfläche von **2** nahe, was die gegenüber **2b** und **2c** signifikant andere Packung im Kristall erklären dürfte.

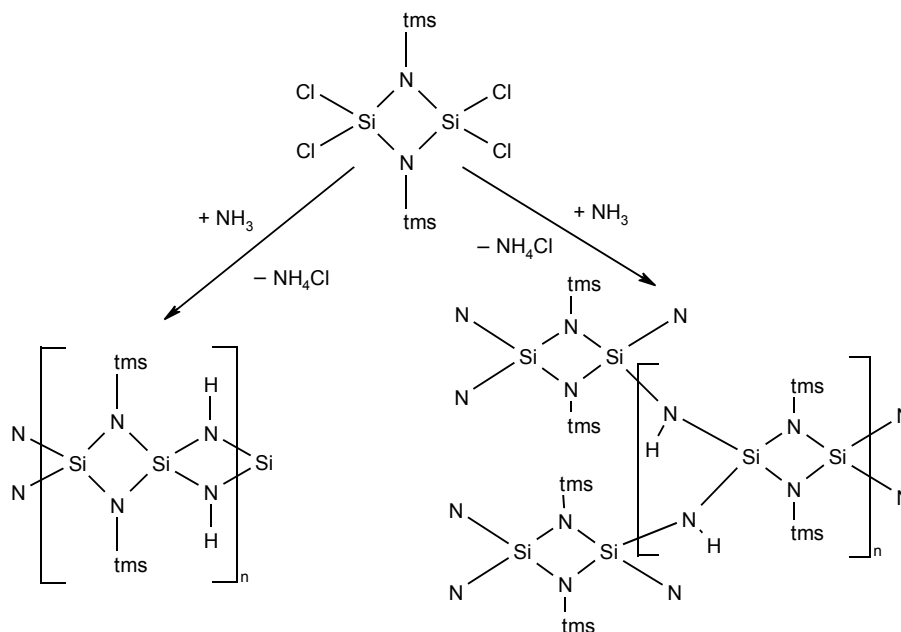
Obwohl diese Verbindung strukturell recht interessant erschien, wies sie einen entscheidenden Nachteil auf. Die Synthese ging zwar von dem günstig zugänglichen Trichlorsilyl-trimethylsilylamin (**1**) aus, benötigt jedoch zur Eliminierung von HCl aus **1**  $n$ -BuLi (Schema 6.1.1.1). Eine kostengünstige Synthese im größeren Maßstab erscheint daher unwahrscheinlich.



Schema 6.1.1.1

Bei anderen Silazanen mit dem Fragment HN-SiCl konnte eine HCl-Eliminierung durch tertiäre Amine beobachtet werden, so daß ein Übergangszustand oder eine Zwischenstufe mit einer Doppelbindung Si=N möglich erscheint. Dadurch könnte die Synthese von **2** auch mit Hilfe von tertiären Aminen möglich sein, was die Kosten deutlich senken sollte.

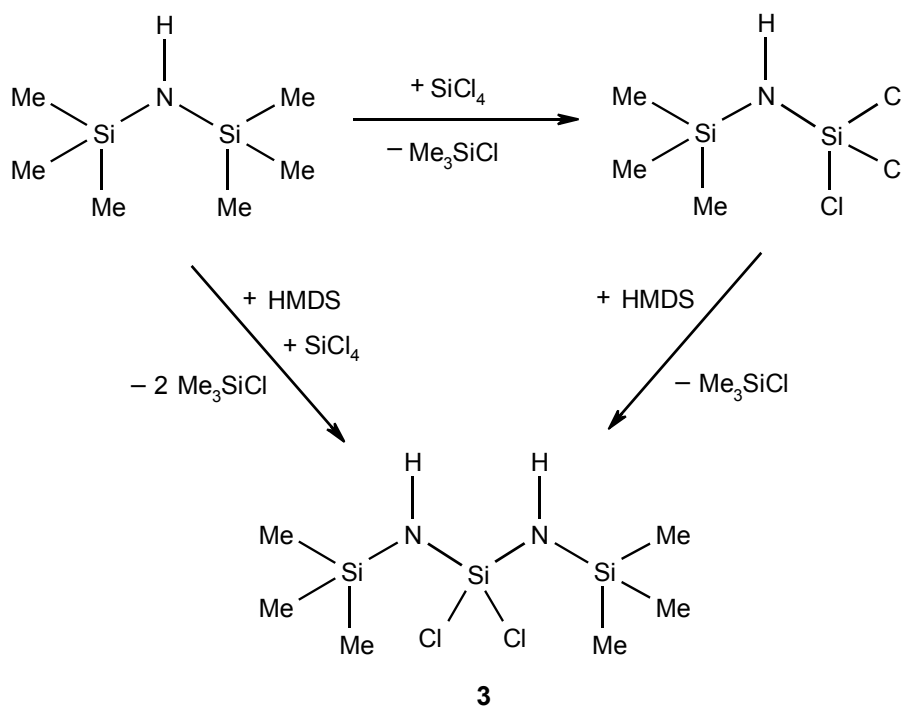
Neben der Umsetzung mit Metallchloriden wäre **2** eine interessante Verbindung zur Durchführung von Ammonolyse-Reaktionen. Bei der kontrolliert durchgeführten Ammonolyse wäre eine Bildung von linearen Ketten (Fasern) oder von Schicht- und Gerüststrukturen aus kantenverknüpften Tetraedern  $\text{Si}(\text{NR})_4$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{tms}$ ) gemäß Schema 6.1.1.2 denkbar. Bei einer weiteren Ammonolyse-Reaktion sollten die tms-Gruppen abspaltbar sein, so daß ein Netzwerk aus Baueinheiten  $\text{Si}(\text{NH})_4$  entsteht, das einen hohen Anteil kantenverknüpfter Tetraeder enthalten sollte.



Schema 6.1.1.2

### 6.1.2 Dichlorotrisilazan

Im Gegensatz zu **2** ist N,N-Bis-trimethylsilylamino-dichlorsilan (**3**) direkt aus HMDS und  $\text{SiCl}_4$  oder HMDS und **1** zugänglich (Schema 6.1.2.1).



Schema 6.1.2.1

Thermische Untersuchungen zeigten, daß **3** ein Glasbildner (Glaspunkt ca.  $-125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ist, der bereits unter  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  rekristallisiert und bei ca.  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  schmilzt. Auffällig war das schwingungsspektroskopische Muster, daß auf mindestens drei verschiedene Streckschwingungen NH zurückzuführen war. Strukturoptimierungen und Frequenzberechnungen mit einer DFT-Methode (B3LYP/6-31g(d,p)) zeigten, daß bei Raumtemperatur vermutlich drei verschiedene Konformationen mit nur geringen Energieunterschieden vorliegen.

### 6.1.3 Folgeprodukte von Dichlortrisilazan

Aus **3** ließen sich einige Substitutionsvarianten ableiten. Durch Umsetzung mit sekundären Dialkylaminen oder HMDS gelang es, ein oder beide Cl-Atome am zentralen Si durch Amino-Gruppen zu ersetzen. Im Falle der Dialkylamine erwies sich jedoch, daß die Abtrennung des dabei entstehenden Dialkylammoniumchlorids nicht trivial war. Diese Probleme konnten durch eine Aminierung mit Dialkylamino-trimethylsilylaminen umgangen werden, wobei das leicht flüchtige tms-Cl als Co-Produkt entstand. Da eine Rückgewinnung des tms-Cl möglich war und dieses mit dem sekundären Dialkylamin wieder das Dialkylamino-trimethylsilylamin bilden würde, erscheint eine kostengünstige Herstellung der Dialkylamino-Substitutionsvarianten von **3** möglich. Wie die Umsetzung dieser Substitutionsvarianten mit  $\text{TiCl}_4$  zeigte, könnten diese Verbindungen wertvolle Reagenzien zum Aufbau von Nitridobrücken Si-N-Ti darstellen.

Eine andere interessante Anwendung von **3** könnte die Darstellung von Si-N-Keramiken sein. Durch Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von tms-Cl (bei Raumtemperatur langsam, bei mäßig erhöhter Temperatur rasch) bilden sich in einem Sol-Gel-Prozeß Polymere. Diese Polymere konnten als Poly-Siliciumdiimid  $\text{Si}(\text{NH})_2$  identifiziert werden, das tms-Endgruppen besitzt. Durch eine Nachbehandlung mit  $\text{NH}_3$  konnte der Anteil der tms-Endgruppen stark reduziert werden, wobei nur wenige Gruppen  $\text{NH}_2$  in das Polymer eingeführt wurden. Die aus dem amorphen Röntgenbeugungsbild errechnete Paarverteilungsfunktion spricht für die Existenz von kantenverknüpften Tetraedern  $\text{Si}(\text{NH})_4$ . Pyrolyse-Versuche zeigten, daß dieses  $\text{Si}(\text{NH}_2)$  erst bei Temperaturen im Bereich des Zersetzungspunkts von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in kristallines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  überging. Bis zu einer Temperatur von etwa  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  waren mit Röntgenpulverbeugung keine Reflexe zu beobachten. Analysen der erhaltenen amorphen Beugungsbilder deuten auf teilweise kantenverknüpfte Tetraeder  $\text{SiN}_4$  hin.

Um diese Kantenverknüpfung experimentell zweifelsfrei nachzuweisen und weitere strukturelle Informationen über amorphes  $\text{Si}(\text{NH})_2$  oder amorphes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu erlangen, sind



aufwendige Festkörper-NMR-Experimente mit  $^{15}\text{N}$ - oder  $^{29}\text{Si}$ -markierten Proben notwendig. Eine kostengünstige Anreicherung mit  $^{15}\text{N}$  kann durch die Umsetzung von  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  mit HMDS erfolgen, wobei eine statistischer Austausch der Fragmente NH erfolgt. Durch eine anschließende Polykondensation und Pyrolyse des  $^{15}\text{N}$  markierten **3** sind markierte Polymere zugänglich, die diese NMR-Experimente ermöglichen. Der bisherige Zugang zu  $\text{Si}(\text{NH})_2$  durch direkte Ammonolyse von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NH}_3$  machte eine  $^{15}\text{N}$ -Markierung wesentlich kostspieliger. Zum einen ist  $^{15}\text{NH}_3$  wesentlich teurer als  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  und zum anderen wird dabei mehr  $^{15}\text{N}$  benötigt, da bei dieser Synthese vier Äquivalente  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  pro  $\text{Si}(\text{NH})_2$  entstehen.

Weitere Anwendungsgebiete erschließen sich durch **3**, da die Geschwindigkeit der Umwandlung vom Molekül zum polymeren  $\text{Si}(\text{NH})_2$  thermisch gut steuerbar ist. Dadurch bieten sich weitere materialwissenschaftlich Anwendungen an. Stellvertretend sei hier nur die (Templat-gesteuerte) Synthese von porösem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder die Sol-Gel-Synthese von multinären Si-N-Keramiken genannt.

## 6.2 Metall-Silazan-Umsetzungen

### 6.2.1 Wahl des Lösungsmittels und weniger erwünschte Produkte

Aufgrund der Bindungen Si-Cl und Ti-Cl schieden protische Lösungsmittel von vornherein aus. Bei dem Versuch die Lewis-Basizität von  $\text{Et}_2\text{O}$  gezielt auszunutzen, gelang es durch  $\text{Et}_2\text{O}$ -solvatisierte Protonen in kristalliner Form zu erhalten. Die Lewis-Acidität von  $\text{TiCl}_4$  zeigte sich dabei in der Bildung des Anions  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ . Das entstandene Salz  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}]^+ [\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  (**21**) stellt eines der wenigen strukturell bekannten Beispiele für das Oxonium-Ion  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}]^+$  dar. Daneben zeigte sich an der nahezu ungestörten Geometrie des Kations, daß das Anion  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  als schwach koordinierend einzustufen ist.

Mit den beiden Fragmenten NH ließ sich **3** als zweizähliger Ligand auffassen. Die Versuche mit stark ( $\text{MeCN}$ ), schwach ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) und kaum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) oder nicht (*n*-Pentan) Lewis-basischen Lösungsmitteln und  $\text{TiCl}_4$  zeigten, daß **3** nicht als Komplexligand fungierte. Während in den stärker Lewis-basischen Lösungsmitteln (LB) die Komplexe  $\text{TiCl}_4(\text{LB})_2$  beobachtet wurden, entstand mit anderen Lösungsmitteln  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  (**9**) quantitativ als Produkt. Doch auch nach der erfolgten Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  mit Silzanen sind die Anforderungen an das Lösungsmittel hoch, wie die Lösungsversuche an **9** zeigten.

Bei dem Versuch die Umsetzung von Silzanen mit  $\text{TiCl}_4$  in Gegenwart von  $\text{Et}_2\text{NH}$  durchzuführen, wurde bereits bei Raumtemperatur eine Reduktion von  $\text{TiCl}_4$  beobachtet

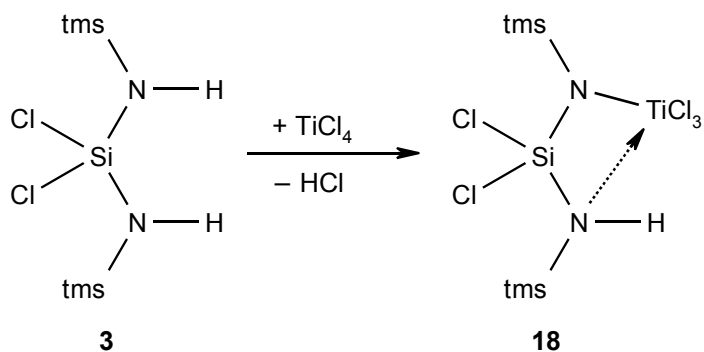
und es entstand das bisher unbekannte Diethylamido-diethylaminotitan(III) (**14**). Das chemisch analoge Dimethylamido-diemethylaminotitan(III) wurde bei der Raumtemperaturumsetzung von Cl-haltigen Silazanen mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  entdeckt [183]. Diese beiden Beobachtungen zeigen, daß freie Amine bei der Reaktion von Silazanen mit  $\text{TiCl}_4$  möglichst zu vermeiden sind.

## 6.2.2 Erforderliche Stöchiometrie

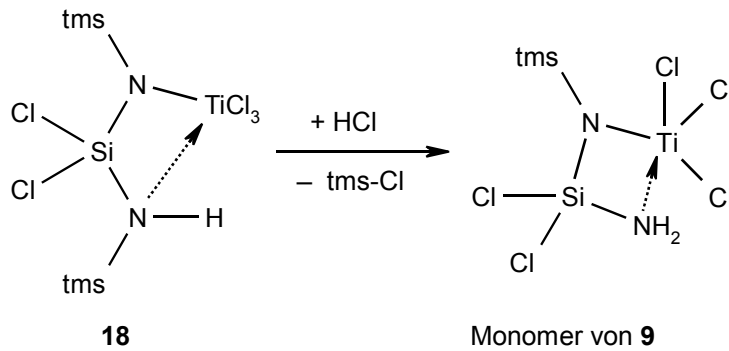
Bei der Darstellung von **9** zeigte sich, daß die höchsten Ausbeuten bei einem stöchiometrischen Ansatz zu beobachten sind. Eine Reduzierung des  $\text{TiCl}_4$ -Anteils führte zu zunehmend amorphen Produkten, wohingegen ein Überschuß zur Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  führte. Die Bildung des  $\text{NH}_4$ -Ions deutet auf eine Spaltung des Silazans hin. Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilylamino)-dimethylaminochlorosilan (**4a**) mit  $\text{TiCl}_4$  wurde ebenfalls eine Spaltung des Silazans beobachtet, wobei hier bevorzugt die Dimethylamino-Gruppe abgespalten wurde, wie die Bildung des Nebenprodukts  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{TiCl}_6$  (**12**) zeigte.

## 6.2.3 Reaktionsmechanismus

Obwohl sich die Kristallzucht von **9** als äußerst schwierig erwies, gelang es die Vorstufe **18** NMR-spektroskopisch in Lösung zu beobachten (Schema 6.2.3.1). In einem zweiten Schritt könnte diese Vorstufe das Monomer von **9** bilden (Schema 6.2.3.2).

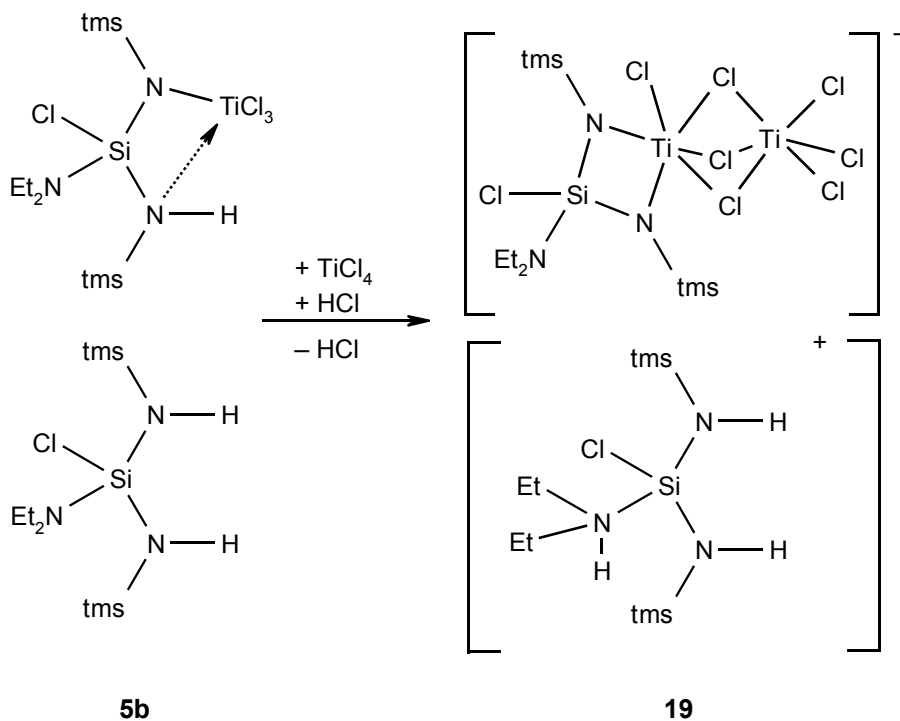


Schema 6.2.3.1

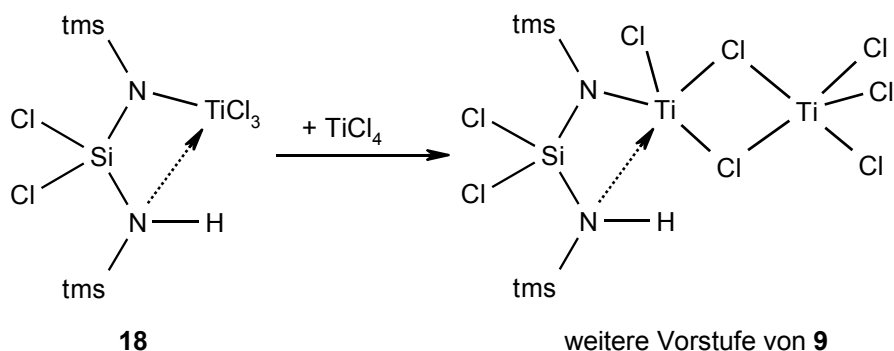


Schema 6.2.3.2

Zusätzlich konnten bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilylamino)-diethylaminochlorsilan (**5a**) mit  $\text{TiCl}_4$  Einkristalle (**19**) erhalten werden, deren Struktur eng mit dieser NMR-spektroskopisch beobachteten Zwischenstufe verwandt war (Schema 6.2.3.3). In **19** stellte das Zentrum des Anions eine Substitutionsvariante von  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  dar und **9** lag im Festkörper als Dimer vor, wobei das Zentrum von zwei kantenverknüpften oktaedrisch umgebenen Ti-Atomen gebildet wurde. Geht man von weitgehend ähnlichen Bildungsmechanismen für **9** und **19** aus, könnte die Bildung von **9** nach Schema 6.2.3.4 über weitere Zwischenstufen verlaufen. Trotz der mehrstufigen Reaktionsfolge, ließ sich **9** in nahezu quantitativer Ausbeute darstellen, wobei meist ein feinkristallines Pulver anfiel.



Schema 6.2.3.3



Schema 6.2.3.3

### 6.2.4 Folgeumsetzungen

Als Modellverbindung für mögliche Folgeumsetzungen fand wegen der einfachen und sicher reproduzierbaren Synthese ausschließlich **9** Verwendung. Eine einfache Folgeumsetzung bestand im Lösen in MeCN. Die dabei gebildeten Lösungen waren bei Raumtemperatur nur kurze Zeit beständig. Die sich bildenden amorphen Festkörper zeigen die charakteristischen Schwingungsbanden der Nitril-Gruppen, so daß von einem Einbau des Lösungsmittels auszugehen war.

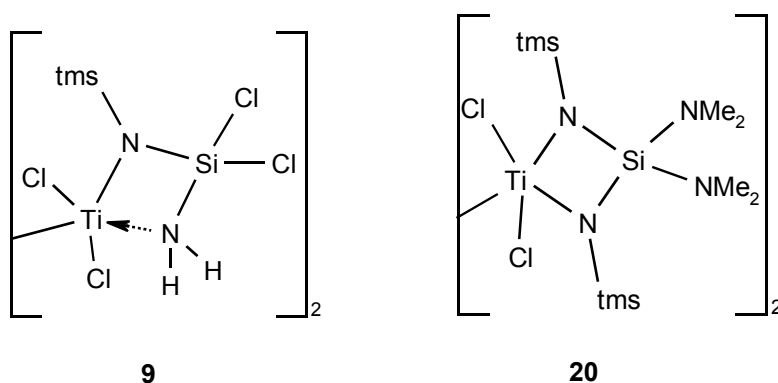
In Hinblick auf die beabsichtigte Pyrolyse interessanter war die Umsetzung von in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiertem **9** mit Ammoniak bei Raumtemperatur. Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Produkts wiesen die Ammonolyse der Fragmente SiCl und eine teilweise Abspaltung der tms-Gruppen aus **9** nach. Eine weitere Optimierung der Ammonolyse erscheint daher möglich. Weniger eindeutig waren die Ergebnisse der Aminolyse mit  $\text{Me}_2\text{NH}$  bzw.  $\text{Et}_2\text{NH}$ . Jedoch deutete die Tatsache, daß NMR-spektroskopisch im Festkörper keine  $^{29}\text{Si}$ -Signale zu beobachten waren auf die Bildung von paramagnetischem Ti(III) hin.

Um die Aminolyse genauer zu untersuchen erscheint die Umsetzung von **9** mit Dialkyl-amino-trimethylsilylamino-silanen am sinnvollsten. Hier konnte die Bildung von gut kristallisierenden Produkten beobachtet werden. Dabei zeigte sich in MeCN, daß eine Aminierung der Bindung  $\text{C}\equiv\text{N}$  bereits bei Raumtemperatur möglich ist. Aus materialwissenschaftlicher Sicht sollte jedoch das Produkt der Reaktion in schwach oder apolaren Lösungsmitteln interessanter sein. Pulverdifraktometrische Untersuchungen belegen die Bildung des gleichen Produkts in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Diffraktogramme waren nicht indizierbar, die Lage des ersten Reflexes belegte aber eine sehr große Gitterkonstant (ca. 2500 pm). Auch nach einer Indizierung erscheint daher eine Strukturlösung aus Pulverdaten unwahrscheinlich. Bei der Kristallzucht erwies sich der bisher erzielbare Habitus (quasi zweidimensionale Plättchen) als Hauptproblem.

Durch eine weitere Variation der Lösungsmittel und Verwendung von Lösungsmittelgemischen sollten jedoch für Strukturuntersuchungen geeignete Einkristalle züchtbar sein.

### 6.2.5 Vergleich der Synthesestrategie

Wie bereits dargelegt ließ sich **9** direkt aus  $\text{TiCl}_4$  und **3** herstellen. Eine verwandte Verbindung mit ähnlichen Strukturmerkmalen ist  $[\mu\text{-ClTi}(\text{N-tms})_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2]_2$  (**20**, Schema 6.2.5)



Schema 6.2.5

Im Gegensatz zu **9** wurden für die Synthese von **20** zusätzlich vier Äquivalente *n*-BuLi benötigt [114]. Eine Folgeumsetzung mit  $\text{NH}_3$  läßt für beide Verbindungen die Abspaltung der tms-Gruppe und eine Ammonolyse am Ring-Si erwarten. Selbst wenn man von einer quantitativen Umsetzungen bei jedem Reaktionsschritt ausgeht, ergeben sich dadurch für **20** Synthesekosten, die in keinem Verhältnis zum strukturellen Gewinn gegenüber **9** stehen.

## 6.3 Pyrolyse

Es konnte gezeigt werden, daß insbesondere **9** bei der Pyrolyse zu homogenen Produkten führte. Für die exemplarisch untersuchten Precursor zeigten sich deutliche Unterschiede in der Morphologie der Pyrolysate. Eine Variation der Pyrolysebedingungen hatte dagegen auf die Morphologie relativ wenig Einfluß. Die beobachteten Atomverhältnisse Si : Ti sowie die Kristallinität des entstehenden Osbornits (TiN) waren stark von den Pyrolysebedingungen (Atmosphäre, Temperatur) abhängig. Dabei wurden

die niedrigsten Si-Anteile bei Pyrolysen unter Vakuum bei einer Pyrolysetemperatur  $T_P > 1000\text{ °C}$  beobachtet. Aus der Kombination der diffraktometrischen Ergebnisse und der beobachteten Morphologie war davon auszugehen, daß die Pyrolyse von **9** und **21** zur erwünschten Bildung von Nanokompositen aus nanokristallinem TiN und amorphen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  führten. Eine genauere Untersuchung des Pyrolysats von **21** bei  $T_P = 1200\text{ °C}$  zeigte darüber hinaus eine deutliche Veränderung der Metrik gegenüber Osbornit. Eine weitere Untersuchung scheint geboten, um zu klären ob die beobachteten Reflexe zu zwei Phasen mit unterschiedlicher Metrik gehörten oder mit der Änderung der Metrik eine Erniedrigung der Symmetrie einherging. Daneben gilt es eindeutig die Frage zu beantworten, ob nur C in das TiN-Gitter eingebaut wurde oder doch Si-Atome die Ursache der Metrikänderung waren.

Eine weitere Optimierung der Pyrolyse könnte auch den Zusatz von Metallamiden beinhalten, die zur Metathese der Bindungen Ti-Cl führen sollten und in situ einen Metallchlorid-Flux erzeugen könnten. Für diese Untersuchungen erscheint der Einsatz von Hochdruck-Hochtemperatur-Methoden sinnvoll. Diese Methoden wären auch für eine Nachbehandlung der bisher aus **9** und **21** erhältlichen Pyrolysate sinnvoll. Die beobachteten Stöchiometrien bieten jedenfalls einen idealen Ausgangspunkt um die reale Existenz der vorhergesagten Nitrido-Spinelle  $\text{Si}_{3-x}\text{Ti}_x\text{N}_4$  zu überprüfen.

## 7 Zusammenfassung

### 7.1 Silazane

Ausgehend von HMDS und  $\text{SiCl}_4$  konnten direkt oder mit weiteren Reagenzien eine Reihe von Silazanen erstmals synthetisiert und charakterisiert, lukrative neue Synthesewege gefunden bzw. neu Erkenntnisse über deren Konformation gewonnen werden. Aussagen über die Konformation von Silazanen konnten insbesondere durch DFT-Rechnungen getroffen werden. Dabei erwies sich die IR- bzw. Raman-Spektroskopie als gutes Mittel, experimentelle und berechnete Ergebnisse zu verknüpfen.

Im Fall des cyclischen Disilazans 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilylanyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin war es so möglich zu zeigen, daß das Molekül auch im festen Zustand zentrosymmetrisch aufgebaut war. Die Röntgenstrukturanalyse erlaubte diese Aussage nicht, da die asymmetrische Einheit von einem einzigen vollständigen Molekül gebildet wurde und die tms-Gruppen eine starke Fehlordnung zeigten.

Die Kombination von Rechnung und Experiment ermöglichte auch über die Konformation von Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan einige Aussagen. Obwohl das Molekül nur zwei Gruppen NH besaß, wurden in den IR-Spektren drei unterschiedlich starke Streck-schwingungsbanden beobachtet. Durch die DFT-Rechnungen konnten diese Banden auf mehrere Konformere mit unterschiedlicher Gewichtung zurückgeführt werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan durch Kondensationsreaktionen in einem Sol-Gel-Prozeß in Poly-Siliciumdiimid und dieses in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  überführt wurde. Die Analyse der Diffraktogramme ließ den Schluß zu, daß sowohl im röntgenamorphen Poly-Siliciumdiimid, als auch im daraus hergestellten röntgenamorphen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  die Tetraeder  $\text{Si}(\text{NH})_4$  bzw.  $\text{SiN}_4$  zum Teil kantenverknüpft vorlagen. Das so hergestellte amorphe  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wandelte sich erst bei der Zersetzungstemperatur in kristallines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  um.

Ausgehend von Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan konnten die Substitutionsvarianten Bis(trimethylsilylamino)dialkylaminochlorsilan (Alkyl = Me, Et,  $i$ Pr) und Bis(trimethylsilylamino)-bis(dialkylamino)silan (Alkyl = Et) durch Umsetzung mit dem entsprechenden sekundären Amin gewonnen werden. Die Bildung von Niederschlägen konnte vermieden werden, wenn Dialkyl-trimethylsilylamine zur Übertragung der Dialkylamino-Gruppen verwendet wurde.

Weitere Substitutionsvarianten von Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan konnten durch eine weitere Umsetzung mit HMDS erhalten werden. Eine Trennung der erhaltenen Silane Tris(trimethylsilylamino)chlorsilan und Tetrakis(trimethylsilylamino)silan erwies sich aufgrund der thermischen Empfindlichkeit bei gleichzeitig hohem Siedepunkt als schwierig. Eine Abtrennung von polymeren Nebenprodukten gelang nur im Hochvakuum.

## 7.2 Metall-Silazan-Umsetzungen

Bei der Modifizierung der eingesetzten Metallchloride konnte ein Oxonium-Salz kristallin isoliert und die Struktur aufgeklärt werden. Dabei fungierte  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$  als schwach koordinierendes Anion, so daß das Kation nahezu ungestört beobachtet werden konnte. Dieses wurde durch zwei Moleküle  $\text{Et}_2\text{O}$  und einem dazwischen solvatisierten Proton gebildet. Ein Nachweis des Protons gelang in Lösung durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Die NMR-Spektren der  $^{47}\text{Ti}$ - und  $^{49}\text{Ti}$ -Kerne zeigten, daß das Anion auch in Lösung beständig war.

Versuche die Silazane in Gegenwart von  $\text{Et}_2\text{NH}$  mit  $\text{TiCl}_4$  umzusetzen führten nicht zur Isolierung der gewünschten Titanasilazane, sondern zur Reduktion des Ti(IV) und Bildung des Salzes  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+ [(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]^-$ , das durch die Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.

Die Umsetzung von Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan mit  $\text{TiCl}_4$  in nicht bis schwach polaren, aprotischen Lösungsmitteln führte dagegen quantitativ zur Bildung des kristallinen Titanasilazans  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ . Neben einem planaren Vierring Ti-N-Si-N zeichnete sich die Verbindung durch eine Si-Umgebung  $\text{SiN}_2\text{Cl}_2$  aus, die für die Überführung in ternäre Siliciumnitride besonders geeignet erschien. NMR-spektroskopisch konnte zusätzlich eine Zwischenstufe bei der Bildung von  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]$  beobachtet werden.

Wurde das Silazan modifiziert und Bis(trimethylsilylamino)chlordiethylaminosilan mit  $\text{TiCl}_4$  umgesetzt, gelang die nahezu quantitative Isolierung des aus komplexen Ionen aufgebauten Salzes  $[(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiClNH}_2\text{Et}_2]^+ [\text{Et}_2\text{NClSi}(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiCl}-\mu\text{-Cl}_3\text{TiCl}_3]^-$ . Aufgrund der zusätzlichen Amino-Funktion am Silazan konnte dieses sowohl mit dem  $\text{TiCl}_4$  reagieren, als auch bei der Reaktion freiwerdende Protonen abfangen. Die Verbindung erwies sich als instabil und zerfällt innerhalb einiger Tage zu einem bisher nicht aufklärbaren Folgeprodukt.

Der Wechsel der Aminofunktion führte zu der Umsetzung von Bis(trimethylsilylamino)chlordimethylaminosilan mit  $\text{TiCl}_4$ . Das Hauptprodukt der Reaktion fällt feinkristallin an und seine Struktur konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Jedoch gelang es ein Nebenprodukt der Reaktion durch Röntgenstrukturanalyse aufzuklären. Dabei handelte es sich um das Salz  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+ [\text{TiCl}_6]^-$ . Dieses Salz ließ den Schluß zu, daß die Umsetzung von Bis(trimethylsilylamino)chlordimethylaminosilan mit  $\text{TiCl}_4$  analog zu der von Bis(trimethylsilylamino)dichlorsilan mit  $\text{TiCl}_4$  verlief. Das Salz  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+ [\text{TiCl}_6]^-$  konnte feinkristallin auch direkt aus  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  und  $\text{TiCl}_4$  dargestellt werden. Dabei zeigte sich, daß bei der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  und  $\text{TiCl}_4$  sehr leicht auch weitere, bisher unbekannte, kristalline Phasen entstanden.

Weiterhin wurden Folgeumsetzungen des Titanasilazans  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$



untersucht. Dabei zeigte sich, daß durch Ammonolyse eine einfache Substitution der Cl-Atome am Si möglich ist. Versuche zur Aminolyse mit sekundären Aminen führten zu röntgenamorphen, vermutlich paramagnetischen Produkten. Die Verwendung von Dialkylamino-trimethylsilylaminen führte zur Umsetzung und Isolation grobkristalliner Feststoffe.

### 7.3 Pyrolysen

Es konnte gezeigt werden, daß sich das Titanasilazan  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  zur Darstellung eines Nanokomposits aus nanokristallinem TiN und röntgenamorphen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eignete. Die Elementzusammensetzung war dabei von den genauen Pyrolysebedingungen abhängig, war aber bei diesem Titanasilazan meist bis in den nm-Bereich homogen. Eine Verfolgung der Pyrolyse mit Röntgenpulverbeugung deutete auf keine weiteren kristallinen Phasen hin. TG- und MS-Untersuchungen ließen den Schluß zu, daß bereits um 120 °C eine Umlagerung im Titanasilazan stattfand.

Die Durchführung der Pyrolyse mit ammonolysierten  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  führte zu einer weniger homogenen Elementverteilung im Pyrolysat. Die Verfolgung der Pyrolyse mit Röntgenpulverbeugung zeigte, daß neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  um 250 °C eine weitere kristalline Phase existierte, deren Struktur jedoch nicht aufgeklärt werden konnte.

## 8 Summary

### 8.1 Silazanes

Using HMDS and  $\text{SiCl}_4$  it was possible to synthesize and characterize several new silazanes. This could be done by direct reaction or with further reactive compounds. Thus new and lucrative ways to synthesize these silazanes could be found. Furthermore, DFT calculations were utilized, providing detailed knowledge of their conformation. Additionally, IR and Raman spectroscopy turned out to be a very useful tool to interconnect theoretical and experimental data.

For the cyclic disilazane 2,2,4,4-tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidine it has been possible to proof the centric symmetry of the molecule in the solid state. Since the asymmetric unit was built up by one complete molecule and the tms-groups showed strong rotational, this information was not accessible by X-ray diffraction analysis.

A combination of calculations and experiments allowed to take a closer look at the conformation of the latter bis(trimethylsilylamino)dichlorosilane. Although the molecule possesses only two NH-groups, three signals of different intensities pertaining to that bond were found in the IR-spectra. DFT calculations showed that these signals have to be related to different conformations of the molecule, which were unequivocally present in the solution. The condensation reaction of bis(trimethylsilylamino)dichlorosilane leads to poly-silicondiimide (sol-gel process) and, finally, to  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . X-ray powder diffraction yields the following results: the tetrahedra  $\text{Si}(\text{NH})_4$  or  $\text{SiN}_4$ , appearing in amorphous poly-silicondiimide and the derived amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , respectively, turned out to be partially edge-sharing.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtained from bis(trimethylsilylamino)dichlorosilane did not crystallize before reaching its decomposition temperature.

Using bis(trimethylsilylamino)dichlorosilane and the corresponding secondary amine it has been possible to synthesize the substitution variants bis(trimethylsilylamino)dialkylamino-chlorosilane (alkyl = Me, Et,  $i$ Pr) and bis(trimethylsilylamino)bis(dialkylamino)silane (alkyl = Et). By using the dialkyl-trimethylsilylamines, the appearance of precipitates could be suppressed.

Further substitution variants of bis(trimethylsilylamino)dichlorosilane could be obtained by further reaction with HMDS. The separation of the resulting silanes tris(trimethylsilylamino)chlorosilane and tetrakis(trimethylsilylamino)silane was found to be difficult due to the combination of thermal sensitiveness with a high boiling point. Separation from polymeric by-products was only possible using high vacuum.

## 8.2 Reactions of metal containing silazanes

While handling the metal chlorides a crystalline oxonium salt could be isolated and its X-ray structure could be determined. In the crystal  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6]^-$  showed up as a weakly coordinating anion. Therefore, the cation could be observed almost undisturbed. It consists of two molecules  $\text{Et}_2\text{O}$  solvating a proton between them. The existence of the proton could be proven in solution by means of  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The spectra of the  $^{47}\text{Ti}$  and  $^{49}\text{Ti}$  nuclei showed the anion to be persistent in solution.

Reactions of the silazanes with  $\text{TiCl}_4$  in the presence of  $\text{Et}_2\text{NH}$  did not yield the wanted titanasilazanes but ended up in the reduction of Ti(IV) and the formation of the salt  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+ [(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{TiCl}_4]^-$ , which could be characterized using X-ray diffraction.

However, the reaction of bis(trimethylsilylamino)dichlorosilane with  $\text{TiCl}_4$  in non-polar or only weakly polar aprotic solvents quantitatively led to the crystalline titanasilazane  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ . This compound exhibits a planar Ti-N-Si-N ring as characteristic entity as well as Si, which is surrounded by two N and to Cl. The latter renders the compound a particularly suitable candidate for transformation into ternary silicon nitrides. In addition, while investigating the formation of  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ , an intermediate could be observed using NMR spectroscopy.

After modification of the disilazane, and reaction of bis(trimethylsilylamino)chlorodiethylaminosilane with  $\text{TiCl}_4$ , the salt  $[(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiClNH}_2]^+ [\text{Et}_2\text{NCISi}(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiCl-}\mu\text{-Cl}_3\text{TiCl}_3]^-$  could be isolated almost quantitatively. Because of the additional amino-group of the silazane, a reaction with  $\text{TiCl}_4$  could take place and the protons liberated during the reaction could be partially neutralized. The substance turned out to be unstable, and decomposed within several days. The products of that decomposition reaction could not be identified as yet.

The change of the amino group resulted in a reaction of bis(trimethylsilylamino)chlorodimethylaminosilane with  $\text{TiCl}_4$ . The main product is obtained as a yellow to orange powder and its structure could not be solved yet. However, a by-product of the reaction, the salt  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+ [\text{TiCl}_6]^-$ , could be characterized by X-ray diffraction. This suggests that the reaction of bis(trimethylsilylamino)chlorodimethylaminosilane with  $\text{TiCl}_4$  proceeds similar to the reaction of bis(trimethylsilylamino)dichlorosilane with  $\text{TiCl}_4$ . The salt  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+ [\text{TiCl}_6]^-$  was obtained also directly from  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  and  $\text{TiCl}_4$  as a powder. By elaborating this direct access, it could be seen that it may be possible to obtain further, yet unknown, crystalline phases by the reaction of  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  with  $\text{TiCl}_4$ .

Furthermore, reactions of the titanasilazane  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  were a subject of interest. It could be shown that ammonolysis is a simple way to substitute the chlorine atoms bonded to Si. The use of secondary amines as reactants led to amorphous prod-

ucts, considered to be paramagnetic. The use of dialkyamino-trimethylsilylamines led to interesting reactions, and single crystalline products could be obtained.

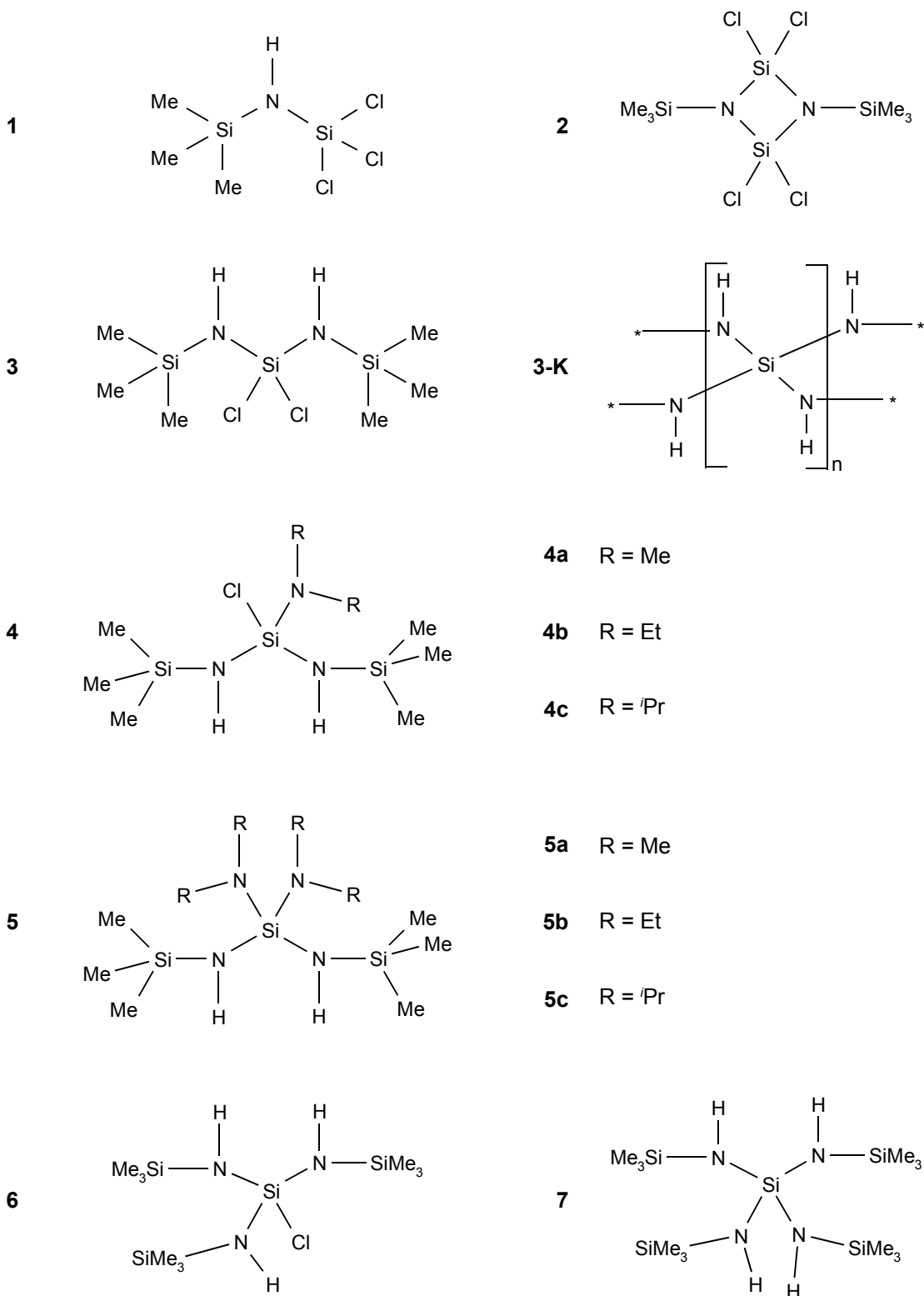
### 8.3 Pyrolysis

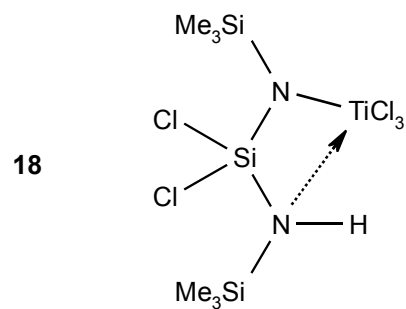
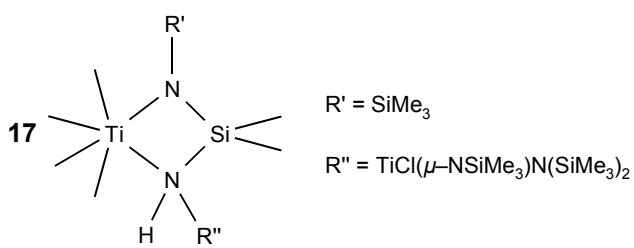
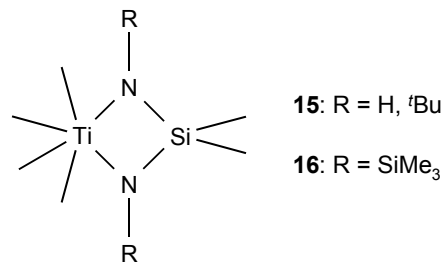
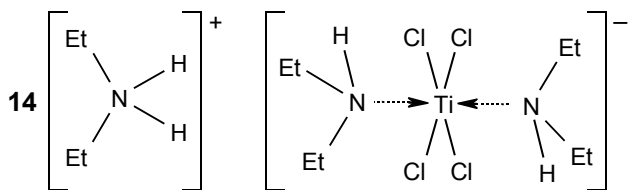
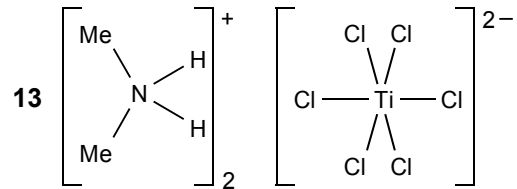
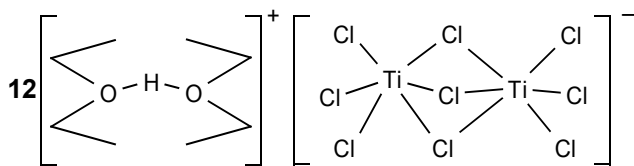
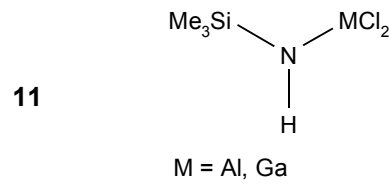
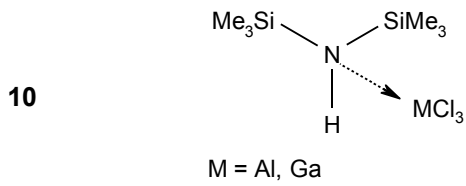
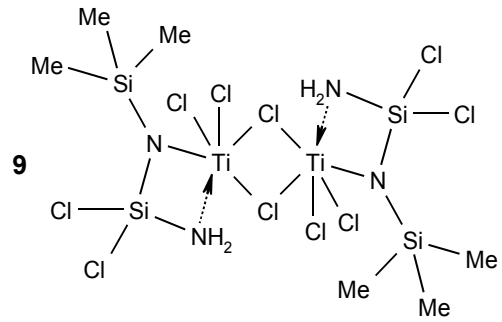
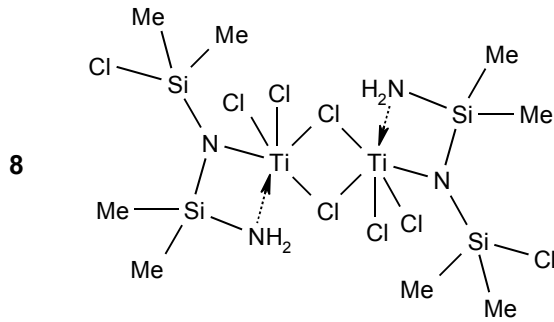
It was proven that the titanasilazane  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$  could be used to synthesize a nanocomposite consisting of nanocrystalline TiN and amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The elemental composition of the products showed a strong dependence on the reaction conditions of the pyrolysis. If using  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ , the products have been homogenous down to a few nanometers. A detailed investigation of the pyrolysis using temperature dependent X-ray powder diffraction gave no evidence for further crystalline phases. TG and MS investigations were assessed as a strong indication for a rearrangement of the titanasilazane molecule at about 120 °C.

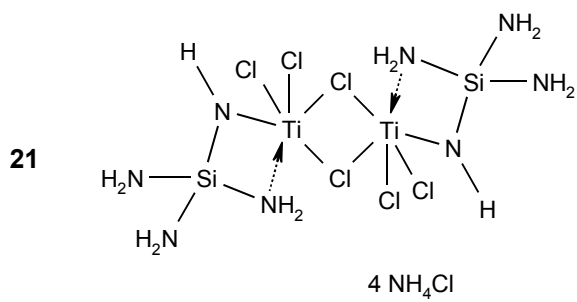
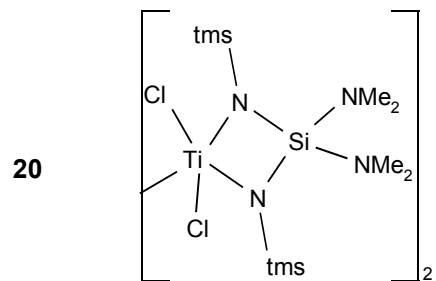
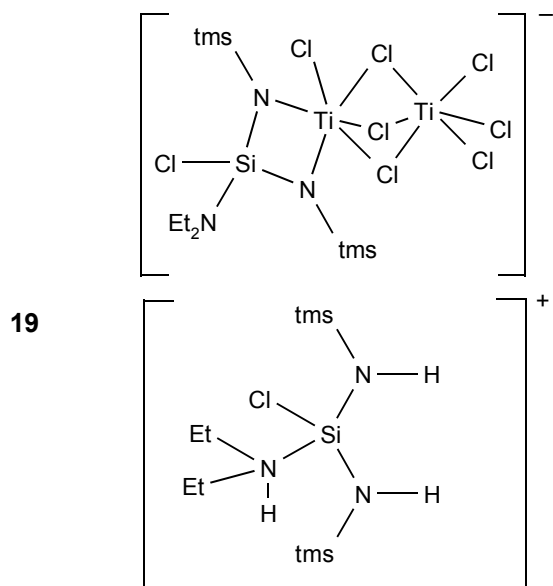
Performing the pyrolysis with ammonolized  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ , a less homogenous distribution of the elements in the product resulted. The data from temperature dependent X-ray powder diffraction studies showed the existence of an additional crystalline phase besides  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  at about 250 °C. Unfortunately, the structure of that compound could not be solved.

## 9 Anhang

## 9.1 Nummerierung der Verbindungen







## 9.2 Syntheseanleitungen

Nahezu alle verwendeten Silazane und Metallchloride sind hydrolyseempfindlich, eingesetzte weitere Chemikalien (Lösungsmittel, Gase, etc.) und Geräte müssen daher vor der Verwendung gut getrocknet werden. Das Arbeiten unter Schutzgas ist unerlässlich.

### Darstellung von Trichlorsilyl-trimethylsilylamin (1)

In einem Schlenkkolben werden 37 ml (89 mmol) HMDS vorgelegt und unter Rühren 20 ml (87 mmol)  $\text{SiCl}_4$  zugegeben. Nach 14 h wird fraktionierend destilliert und 16 g (72 mmol, 82 %) **1** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 70 °C (50 hPa) erhalten.

$\delta(^{29}\text{Si}, \text{TMS}) = -24.8$  ( $\text{NSiCl}_3$ ), 9.1 ( $\text{NSiMe}_3$ ).

### Darstellung von 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-[1,3,2,4]-diazadisiletidin (2)

In einem Schlenkkolben werden 1.12 g (5 mmol) **1** in 10 ml *n*-Pentan auf -78 °C gekühlt und unter Rühren 8 ml (ca. 5 mmol) *n*Bu-Li zugetropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird weitere 2 h gerührt, der Niederschlag abgetrennt und mit zweimal 5 ml *n*-Pentan gewaschen. Durch Sublimation bei Normaldruck wird aus dem Niederschlag 0.485 g (1.3 mmol, 52 %) **2** als farblose, kristalline Plättchen gewonnen.

$\delta(^{29}\text{Si}) = -38.7$  (1 Si,  $\text{N}_2\text{SiCl}_2$ ), 5.4 (1 Si,  $\text{NSiMe}_3$ ); zur weiteren Charakterisierung vgl. Kap. 3.2.

### Darstellung von N,N'-Bis(trimethylsilyl)amino)-dichlorsilan (3)

In einem Schlenkkolben werden 74 ml (195 mmol) HMDS vorgelegt und unter Rühren 20 ml (87 mmol)  $\text{SiCl}_4$  zugegeben. Nach 3 d wird fraktionierend destilliert. Dabei wird zuerst bei ca. 50 hPa das gebildete  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  abgetrennt und anschließend geht bei ca.  $1 \cdot 10^{-1}$  Pa und 37 °C **3** (21.5 g, 78 mmol, 90 %) als farblose Flüssigkeit über.

$\delta(^{29}\text{Si}, \text{TMS}) = -30.2$  (1 Si,  $\text{N}_2\text{SiCl}_2$ ), 6.2 (2 Si,  $\text{NSiMe}_3$ ); zur weiteren Charakterisierung vgl. Kap. 3.3.

Zur Darstellung von Poly-Siliciumdiimid (**3-K**) aus **3** vgl. Kap. 3.4.



### Darstellung von $N,N'$ -Bis(trimethylsilylamino)-chlor-diethylamino-silan (**4b**)

In einem Schlenkkolben werden 1.4 g (5 mmol) **3** in 5 ml *n*-Pentan vorgelegt und unter Rühren 5.2 ml (49 mmol) Et<sub>2</sub>NH zugegeben. Nach 2 h unter Rückfluß wird der Niederschlag abgetrennt und das Filtrat fraktionierend destilliert. Dabei gelingt die vollständige Abtrennung des gebildeten Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl erst im Vakuum einer Öldiffusionspumpe. **4b** geht bei 24 °C und etwa 4·10<sup>-4</sup> Pa als leicht gelbliche Flüssigkeit über (1.1 g, 3.5 mmol, 70 %)  $\delta(^{29}\text{Si}, \text{TMS}) = -35.2$  (1 Si, N<sub>3</sub>SiCl), 2.9 (2 Si, NSiMe<sub>3</sub>);  $\delta(^1\text{H}, \text{TMS}) = 0.14$  (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.70 (s, 1 H, NH), 1.03 (t, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.96 (q, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); zur weiteren Charakterisierung vgl. Kap. 3.6.

Weitere Substitutionsvarianten von **3** (**4a**, **4c**, **5a**, **5b**, **6** und **7**) und alternative Synthesewege zu deren Darstellung sind in Kap. 3.6 zu finden.

### Darstellung von $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ (**9**)

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 0.51 g (1.8 mmol) **3** in 20 ml *n*-Pentan wird 0.34 g (1.8 mmol) TiCl<sub>4</sub> getropft, wobei sich die Reaktionsmischung gelb färbt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fällt das Produkt **9** als gelber, feinkristalliner Niederschlag quantitativ aus. Durch Absaugen des Lösungsmittels und nach zweimaligen Waschen mit je 10 ml *n*-Pentan verbleiben 0.52 g (0.7 mmol, 81 %) **9**.

Elementarzelle bei Raumtemperatur (pm bzw. °):  $P2_1/n$ ,  $a = 1510.52(4)$ ,  $b = 1298.66(3)$ ,  $c = 714.43(2)$ ,  $\beta = 91.298(2)$ .  $\delta(^{29}\text{Si}, \text{CP-MAS}, \text{TMS}) = -35.9$  (1 Si, N<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>), 21.4 (1 Si, NSiMe<sub>3</sub>); zur weiteren Charakterisierung vgl. Kap. 4.4.1.

### Darstellung von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Ti}_2\text{Cl}_9]$ (**12**)

Bei -78 °C wird einer Lösung von 7 ml Et<sub>2</sub>O (67 mmol) in 150 ml *n*-Pentan 1 ml TiCl<sub>4</sub> (9 mmol) gegeben, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum (≥1 hPa) abgetrennt. Bei der Kondensation in einer, mit flüssigem N<sub>2</sub> betriebenen Kühlfalle bildet sich darin ein gelber Feststoff (**12**), von dem 2.03 g (3.6 mmol, 80 %) isoliert werden können.

$\delta(^1\text{H}, \text{TMS}, \text{in } \text{CDCl}_3) = 1.32$  (t, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.83 (q, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.7 ( $w_{1/2}$  100 Hz, < 1 H, H<sup>+</sup>);  $\delta(^{47,49}\text{Ti}, \text{in } \text{CH}_2\text{Cl}_2) = 137$  ( $w_{1/2}$  175 Hz), -124 ( $w_{1/2}$  250 Hz); zur weiteren Charakterisierung vgl. Kap. 4.3.3.

**Darstellung von  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$  (13)**

In 20 ml  $\text{CHCl}_3$  werden 64.8 mg  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  (0.8 mmol) vorgelegt und bei Raumtemperatur 0.05 ml  $\text{TiCl}_4$  (0.4 mmol) vorsichtig zugetropft. Es bildet sich sofort eine zitronengelbe Suspension. Nach dem Zentrifugieren wird das überstehende Lösungsmittel abgetrennt und es verbleiben nach dem Trocknen 134 mg (0.4 mmol, 95 %) **13**.

Elementarzelle bei Raumtemperatur (pm bzw. °): *Pnnm*,  $a = 724.55(4)$ ,  $b = 1429.08(7)$ ,  $c = 700.43(8)$ ; zur weiteren Charakterisierung vgl. Kap. 4.3.4.

**Darstellung von  $\text{Et}_2\text{HNCISi}(\text{NHSiMe}_3)_2]^+ [(\text{Et}_2\text{NCISi}(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{Ti}_2\text{Cl}_7)]^-$  (19)**

Zu einer auf  $-78\text{ °C}$  gekühlten Lösung von 0.59 g (1.9 mmol) **4b** in 4 ml *n*-Hexan wird 0.36 g (1.9 mmol)  $\text{TiCl}_4$  getropft. Die Reaktionsmischung wird kurz geschüttelt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Abtrennen der überstehende Lösung wird der verbleibende, rote Niederschlag getrocknet. Es verbleiben 0.82 g (0.8 mmol, 85 %) **19**. Zur Charakterisierung vgl. Kap. 4.4.5.

## 9.3 Bezugsquellen für Chemikalien

Die Bezugsquellen der synthetisch genutzten Ausgangschemikalien und ihre Reinigung nach Standardmethoden [199] sind in Tabelle 9.3.1 zusammengefasst. Lösungsmittel wurden über die Chemikalienausgabe in Großbinden von verschiedenen Lieferanten bezogen, ihre Reinigung wurde in Kap. 1.3 erläutert.

Tabelle 9.3.1. Bezugsquellen der Ausgangschemikalien.

Chemikalie	Bezugsquelle	min. Reinheit	Reinigung
<sup>n</sup> Bu-Li in <i>n</i> -Hexan	Fluka	ca. 1.6 M	
Et <sub>2</sub> NH	Merck	99 %	über KOH, Kap. 1.3
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NH	Merck	98 %	über KOH, Kap. 1.3
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NH	Fluka, Wacker	97 %	fraktionierende Destillation
Me <sub>3</sub> SiN(Et) <sub>2</sub>	Fluka	98 %	
Me <sub>3</sub> SiN(Me) <sub>2</sub>	Fluka	98 %	
Me <sub>2</sub> NH	Fluka	99 %	über KOH, Kap. 1.3
Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl	Fluka	98 %	Sublimation
NH <sub>3</sub>	Messer Griesheim	99.98 %	über KOH, Kap. 1.3
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Merck	98.5 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Kap. 1.3
Paraffin	Merck		über LiAlH <sub>4</sub> , Kap. 1.3
SiCl <sub>4</sub>	Fluka	99 %	
TiCl <sub>4</sub>	Aldrich	99.9 %	

## 9.4 Abkürzungen und Definitionen

A	Amplitude bzw. relative Amplitude
CP	cross polarization (Kreuzpolarisation)
DCTS	Dichlortrisilazan, N,N'-Bis(trimethylsilylamino)-dichlorsilan
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt 1 eV = 96.5 kJ/mol
FIR	fernes Infrarot
FoM	Figure of Merit
FT	Fouriertransformation
FWHM	Halbwertsbreite (full window half maximum)
Gl.	Gleichung
HMDS	Hexamethyldisilazan, N,N'-Bis(trimethylsilyl)-amin
Hz	Hertz 1 Hz $\equiv$ 1 s <sup>-1</sup>
INEPTRD	insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer, refocussed (NMR-Spektroskopie)
<sup>i</sup> Pr	iso-Propyl
IR	Infrarot
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
m <sub>u</sub>	Anteil der Lorentzfunktion
<sup>n</sup> Bu	n-Butyl
NIR	Nahes Infrarot
Pa	Pascal 1 Pa $\equiv$ 1 N·m <sup>-2</sup> (1 hPa = 1 mbar $\cong$ 0.75 Torr)
ppm	parts per million
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Sekunde
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
tms	Trimethylsilyl
TMS	Tetramethylsilan
Vak.	Vakuum
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR); Deformationsschwingung (IR)
$2\theta$	Beugungswinkel
$\nu$	Frequenz; Streck- bzw. Valenzschwingung (IR)
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
$\propto$	ist proportional
$\equiv$	ist definiert als
$\approx$	ist ungefähr

## 9.5 Publikationen

Teile des Inhalts der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- ♦ S. Rannabauer, R. Bettenhausen, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 373.  
*Reaktion von Bis(trimethylsilylamino)dichlorosilane mit Titantetrachlorid –  
Synthese und Kristallstruktur von  $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ .*
  
- ♦ W. Schnick, R. Bettenhausen, B. Goetze, A. A. Höpfe, H. Huppertz, E. Irran, K. Köllisch, R. Lauterbach, M. Orth, S. Rannabauer, T. Schlieper, B. Schwarze, F. Wester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 902.  
*Oligonary nitrides and oxonitrides of Si, P, Al and B in combination with rare earth or transition metals as well as molecular precursor compounds with nitrido bridges M-N-Si (M = Ti, Zr, Hf, W, Sn). (Abschlußbericht des DFG-Schwerpunktprogramms)*
  
- ♦ S. Rannabauer, W. Schnick, *Z Naturforsch.* **2003**, B 58, 410.  
*Synthese, Kristallstruktur und spektroskopische Charakterisierung von Bis(dimethylammonium)hexachlorotitanat  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ .*
  
- ♦ S. Rannabauer, T. Habereeder, H. Nöth, W. Schnick, *Z Naturforsch.* **2003**, B 58, 745.  
*Synthesis, Spectroscopic Properties, and Crystal Structure of the Oxonium Acid  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$*

- [1] G. W. Phelps, J. B. Wachtman, *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A6*, 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**.
- [2] H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271, 821.
- [3] G. Ziegler, *Metall* **1987**, 41, 682.
- [4] M. A. Sriram, K. S. Weil, P. N. Kumta, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, 11, 163.
- [5] C. K. Narula, P. Czubarow, D. Seyferth, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, 1, 51.
- [6] B. Chansou, R. Choukron, L. Valade, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, 11, 195.
- [7] a) C. K. Narula, J. E. Allison, D. R. Bauer, H. S. Gandhi, *Chem. Tech.* **1996**, 48.  
b) R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L. Haridon, P. Verdier, *J. Europ. Ceram. Soc.* **1991**, 8, 197.  
c) W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 846;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 806.  
d) G. Petzow, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1173.
- [8] G. Petzow, M. Herrmann, *Struct. Bond.* **2002**, 102, 47
- [9] a) S. Vepřek, S. Reiprich, L. Shizhi, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 2640.  
b) S. Vepřek, S. Reiprich, *Thin Solid Films*, **1995**, 268, 64.
- [10] W. Schnick, R. Bettenhausen, B. Goetze, H. A. Höpfe, H. Huppertz, E. Irran, K. Köllisch, R. Lauterbach, M. Orth, S. Rannabauer, T. Schlieper, B. Schwarze, F. Wester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 902.
- [11] H.-P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 845.
- [12] H. P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen (Bayer AG), Ger. Offen. DE 4241287, **1994**  
[*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 15596k]
- [13] F. A. Bannister, *Miner. Mag. J. Miner. Soc.* **1941**, 26, 36.
- [14] J. Wu, R. I. Murakami, M. Kondo, *Int. J. Mod. Phys.* **2003**, B 17, 1177.
- [15] S. Vepřek, P. Nesládek, A. Niederhofer, F. Glatz, *NanoStruct. Mat.* **1998**, 10, 679.
- [16] W. Y. Ching, S.-D. Mo, L. Ouyang, I. Tanaka, M. Yoshiya, *Phys. Rev.* **2000**, B 61, 10609.
- [17] J. Hagen, *Chemische Reaktionstechnik*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [18] K. W. Hellmann, L. H. Gade, *Verfahrenstechnik* **1997**, 31, 70.
- [19] R. Steudel, P. W. Schenk, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Hrsg. G. Brauer, 3. Aufl. Enke, Stuttgart, **1975**, Band 1, 446.
- [20] M. Alonso, E. J. Finn, *Physik*, 3. Aufl., Addison-Wesley, München, **1988**, 697 ff.
- [21] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie, Teil II*, 6. Aufl., Bohmann, Wien **1984**, 121 ff, 175 ff.
- [22] G. Xu, *Acta Crystallogr.* **1997**, A 53, 236.

- [23] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Univ. Göttingen **1997**.
- [24] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.
- [25] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [26] K. Brandenburg, *Diamond 2.1*, Crystal Impact GbR **1999**.
- [27] A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, P.-E. Werner, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 1180.
- [28] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 1180.
- [29] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory **2000**.
- [30] R. E. Dinnebier, GUF1 5, Univ. Bayreuth **1998**.
- [31] V. Petkov, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 387.
- [32] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 3. Aufl., J. Wiley & Sons, Chichester, **1996**.
- [33] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1987**.
- [34] F. J. Sardina, J. C. Cobas, *Concepts Magn. Reson.* **2003**, A 19, 80.
- [35] *ORIGIN 6.1*, Origin Lab Corp. **2000**.
- [36] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [37] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1992**, 102.
- [38] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 141 ff und 882 ff.
- [39] Quelle: Wacker-Silicones, [www.wacker.com](http://www.wacker.com).
- [40] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1443.
- [41] H. Rosenberg, T.-T. Tsai, W. W. Adams, M. T. Gehatia, A. V. Fratini, D. R. Wiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 8083.
- [42] J. P. Mooser, H. Nöth, W. Tinhof, *Z. Naturforsch.* **1974**, B 29, 166.
- [43] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [44] B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, T. Pape, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1683.
- [45] U. Wannagat, R. Flindt, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 33.
- [46] J. Weigand, persönliche Mitteilungen.
- [47] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502.

- [48] a) D. Mootz, J. Fayos, A. Zinnius, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 27.  
b) K. Junge, N. Peulecke, K. Sternberg, H. Reinke, E. Popowski, *Organosilicon Chem. III* **1998**, 353.  
c) B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, T. Pape, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1827.
- [49] a) P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1721.  
b) J. Schneider, E. Popowski, K. Junge, H. Reinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2680.
- [50] a) Th. Schlosser, A. Sladek, W. Hiller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1994**, *B 49*, 1247.  
b) F. Huppmann, W. Maringgele, T. Kottke, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 35.  
c) A. Frenzel, J. J. Buffy, D. R. Powell, T. Müller, R. West, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1579.  
d) H. H. Karsch, P. A. Schluter, F. Bienlein, M. Herker, E. Witt, A. Sladek, M. Heckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 295.  
e) S. Bzik, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2001**, *B 56*, 164.  
f) C. Bronneke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, M. Schäfer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 835.  
g) N. W. Mitzel, B. A. Smart, A. J. Blake, S. Parsons, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2095.
- [51] a) B. Tecklenburg, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch.* **1992**, *B 47*, 855.  
b) T. Müller, Y. Apeloig, I. Hemme, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, 133.
- [52] B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, T. Pape, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2953.
- [53] N. Wiberg, [38], 1838 f.
- [54] Y. V. Zefirov, *Kristallografiya* **1999**, 44, 1091.
- [55] a) M. Hoffmann, *Dissertation*, Univ. Bayreuth **1999**.  
b) J. Engering, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2002**, *B 57*, 976.
- [56] E. D. Becker, R. B. Bradley, T. Axenrod, *J. Magn. Res.* **1971**, 4, 136.
- [57] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**, 95.
- [58] A. N. Kornev, N. G. Batalieva, B. A. Maksimov, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk.* **1972**, 202, 1324.
- [59] R. B. Laughon, *Am. Mineral.* **1971**, 56, 193.



- [60] a) O. V. Yakubovich, A. V. Voloshin, Ya. A. Pakhomovskii, M. A. Simonov, *Kristallografiya* **1988**, 33, 605.  
b) T. Schleid, H. Mueller-Bunz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1082.
- [61] a) M. A. Simonov, Yu. K. Egorov-Tismenko, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk.* **1977**, 236, 866.  
b) T. P. Kuznetsova, N. N. Nevskii, V. V. Plyukhin, N. V. Belov, *Kristallografiya* **1980**, 25, 855.
- [62] D. M. C. Huminicki, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **2002**, 40, 915.
- [63] C. M. Gramaccioli, T. Pilati, G. Liborio, *Acta Crystallogr.* **1979**, B 35, 2287.
- [64] W. Che'ng, S. Ghose, G. V. Gibbs, *Am. Mineral.* **1977**, 62, 503.
- [65] T. Fjeldberg, *J. Mol. Struct.* **1984**, 112, 159.
- [66] N. Wiberg, [38], 895.
- [67] D. J. Cardin, S. A. Keppie, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2594.
- [68] J. C. Gallucci, S. Gentil, N. Pirio, P. Meunier, F. Gallou, L. A. Paquette, *Acta Crystallogr.* **2003**, C 59, m109.
- [69] R. H. Lewis, G. E. Maciel, *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 5020.
- [70] a) B. Schwarze, W. Milius, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1997**, B 52, 819.  
b) B. Schwarze, W. Milius, W. Schnick, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 701.
- [71] U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt, M. Schulze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 381, 288.
- [72] J. G. Weidinger, *Dissertation*, Univ. Bayreuth **1998**.
- [73] B. Wrackmeyer, J. Weidinger, A. Pedall, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 862.
- [74] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1606;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1579.
- [75] A. Graf, *Diplomarbeit*, Univ. München **2002**, unveröffentlicht.
- [76] H.-G. Elias, *Makromoleküle Bd. 1*, 5. Aufl., Hüthig u. Wepf, Heidelberg, **1990**, 273 ff.
- [77] S. Kaskel, K. Schlichte, B. Zibrowius, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1675.
- [78] a) G. Heide, B. Müller, G. Kloess, D. Moseler, G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Sol.* **2003**, 323, 68.  
b) B. Müller, *DGK, Arbeitskreis 4, Nichtkristalline und Partiekristalline Strukturen*, 7. Arbeitskreistagung, Wolfersdorf (Jena), **2001**.
- [79] N. Zetov, *J. Non-Cryst. Sol.* **2003**, 323, 1.
- [80] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 77. Auflage, **1996-97**.
- [81] H. Schlenz, R. Grabinski, A. Kirfel, *DGK, Arbeitskreis 4, Nichtkristalline und Partiekristalline Strukturen*, 8. Arbeitskreistagung, Wolfersdorf (Jena), **2002**.

- [82] H. F. Poulsen, J. Neufeind, H.-B. Neumann, J. R. Schneider, M. D. Zeidler, *J. Non-Cryst. Sol.* **1995**, *188*, 63.
- [83] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Mater. Sci. Eng.* **2000**, *26*, 97.
- [84] N. Janakiraman, M. Weinmann, J. Schuhmacher, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger, P. Singh, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 1807.
- [85] A. Badzian, T. Badzian, W. D. Drawl, R. Ray, *Diamond Relat. Mater.* **1998**, 1519.
- [86] A. Badzian, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 16.
- [87] a) H. A. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3300.  
b) C. Schmolke, *Diplomarbeit*, Univ. München **2003**, unveröffentlicht.
- [88] R. Riedel, M. Seher, *J. Europ. Ceram. Soc.* **1991**, *7*, 21.
- [89] M. Seher, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel, *J. Cryst. Growth* **1994**, *137*, 452.
- [90] P. Rocabois, C. Chatillon, C. Bernard, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1351.
- [91] H. J. Seifert, F. Aldinger, *Struct. Bond.* **2002**, *101*, 1.
- [92] D. Peters, H. Jacobs, *J. Less-Comm. Met.* **1989**, *146*, 241.
- [93] S. Schaible, R. Riedel, E. Werner, U. Klingebiel, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 53.
- [94] a) K. S. Mazdidasni, C. M. Cooke, *J. Am. Ceram. Soc.* **1973**, *56*, 628.  
b) R. R. Wills, R. A. Markle, S. P. Mukherjee, *Ceram. Bull.* **1983**, *62*, 904.
- [95] H. Fujimori, N. Sato, K. Ioku, S. Goto, T. Yamada, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 2251.
- [96] G. Ziegenbalg, U. Breuel, E. Ebrecht, H. Holldorf, R. Brink, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 947.
- [97] a) R. Wolff, H. Jancke, R. Radeaglia, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, *9*, 177.  
b) T. Sekine, M. Tansho, M. Kanzaki, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3050.
- [98] S. Kohn, W. Hoffbauer, M. Jansen, R. Franke, S. Bender, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *224*, 232.
- [99] G. Ziegler, H.-J. Kleebe, G. Motz, H. Müller, S. Traßel, W. Weibelzahl, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *61*, 55.
- [100] N. Brodie, J.-P. Majoral, J.-P. Disson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4646.
- [101] N. S. C. Kwet Yive, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 85.
- [102] W.-L. Shao, J. Shinar, B. C. Gerstein, F. Li, J. S. Lannin, *Phys. Rev.* **1990**, *B 41*, 9491.
- [103] C. Pretsch, S. Seibl, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1990**, C72 ff.

- [104] S. Traßel, H.-J. Kleebe, H. Störmer, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 1268.
- [105] J. C. C. Freitas, F. G. Emmerich, G. R. C. Cernicchiaro, L. C. Sampaio, T. J. Bonagamba, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2001**, *20*, 61.
- [106] C.-M. Wang, X. Pan, M. Rühle, F. L. Riley, M. Mitomo, *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 5281.
- [107] K. Matsunaga, Y. Iwamoto, C. A. J. Fisher, H. Matsubara, *J. Ceram. Soc. Jap.* **1999**, *107*, 1025.
- [108] F. de Brito Mota, J. F. Justo, A. Fazzio, *Phys. Rev.* **1998**, *B 58*, 8323.
- [109] R. M. Hagenmayer, U. Müller, C. J. Benmore, J. Neufeind, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2865.
- [110] a) H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *240*, 33.  
b) H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 249.
- [111] P. Kroll, *J. Non-Cryst. Sol.* **2001**, *293-295*, 238.
- [112] T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai, K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Sol.* **1979**, *33*, 131.
- [113] V. Passarelli, G. Carta, G. Rosetto, P. Zanella, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 413.
- [114] J. Engering, E.-M. Peters, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2002**, *B 57*, 976.
- [115] K. von Hippel, *Degussa AG*, persönliche Mitteilung.
- [116] E. Pretsch, [103], C174.
- [117] M. J. Brock, M. J. Hannum, *Anal. Chem.* **1955**, *27*, 1374.
- [118] J. R. Clifton, J. T. Yoke, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1630.
- [119] M. C. Burla, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Giacobozzo, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 307.
- [120] H. D. Flack, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr.* **1988**, *A 44*, 499.
- [121] a) H. D. Flack, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A 39*, 876.  
b) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr.* **1999**, *A 55*, 908.  
c) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *33*, 1143.
- [122] J. Lindgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B 24*, 549.
- [123] J. Lindgren, N. Arran, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3043.
- [124] P. Prince, J. A. Miller, F. R. Fronczek, R. D. Gandour, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C 46*, 336.
- [125] C. Adams, P. R. Raithby, J. E. Davies, *Cambridge Crystallogr. Data Center* **1997**, CSD-Code JAYPUU01, CCDC 100996.
- [126] M. Nieger, E. Niecke, A. Loew, *Cambridge Crystallogr. Data Center* **1999**, CSD-Code HORVAL, CCDC 116802.

- [127] a) S. W. Ng, *Acta Crystallogr.* **1995**, C 51, 2149.  
b) M. Webster, *Cambridge Crystallogr. Data Center* **1996**, CSD-Code ZENSUG01.  
c) J. Gopalakrishnan, J. Srinivas, G. Srinivasamurthy, M. N. S. Rao,  
*Indian J. Chem.* **1997**, B 36, 46.
- [128] a) B. Wrackmeyer, J. Weidinger, *Z. Naturforsch.* **1999**, B 54, 1391.  
b) B. Wrackmeyer, J. Weidinger, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 98.
- [129] R. Buheitel, W. Milius, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, B 51, 1141.
- [130] R. Bettenhausen, W. Milius, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1337.
- [131] a) O. J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev.* **1968**, 3 A, 281.  
b) N. W. Alcock, M. Pierce-Butler, G. R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 707.  
c) R. Schlichtenmaier, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1526.
- [132] S. Rannabauer, R. Bettenhausen, W. Schnick,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 373.
- [133] S. Kühner, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, J. Weidlein,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 624, 1051.
- [134] G. Elter, O. Glemser, W. Herzog, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 115.
- [135] M. Jansen, T. Jäschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1957.
- [136] H. Nöth, H. Sachdev, *Z. Naturforsch.* **1997**, B 52, 1345.
- [137] N. Wiberg, K.-H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 93.
- [138] M. Jansen, T. Jäschke, *Z. Naturforsch.* **2000**, B 55, 763.
- [139] R. Riedel, S. Schaible, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, E. Werner,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 603, 119.
- [140] W. R. Nutt, J. A. Anderson, J. D. Odom, M. M. Williamson, B. H. Rubin,  
*Inorg. Chem.* **1985**, 24, 159.
- [141] S. Kühner, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 624, 13.
- [142] J. Guery, M. Leblanc, C. Jacoboni, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1989**, 26, 289.
- [143] S. I. Troyanov, G. N. Mazo, M. A. Simonov, *Coord. Chem.* **1985**, 11, 1147.
- [144] S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 201.
- [145] E. V. Avtomonov, K. A. Rufanov, *Z. Naturforsch.* **1999**, B 54, 1563.
- [146] S. Rannabauer, T. Habereeder, H. Nöth, W. Schnick,  
*Z. Naturforsch.* **2003**, B 58, 745.
- [147] D. Vagedes, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 148.
- [148] L. D. Henderson, W. E. Piers, G. J. Irvine, R. McDonald, *Organomet.* **2002**, 21, 340.
- [149] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organomet.* **2000**, 19, 1442.
- [150] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organomet.* **1992**, 11, 3920.

- [151] D. Stasko, S. P. Hoffmann, K.-C. Kim, N. L. P. Fackler, A. S. Larsen, T. Drovetskaya, F. S. Tham, C. A. Reed, C. E. F. Rickard, P. D. W. Boyd, E. S. Stoyanov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13869.
- [152] I. Krossing, A. Reisinger, unveröffentlicht.
- [153] U. Klingebiel, persönliche Mitteilung.
- [154] S. P. Kolesnikov, I. V. Lyudkovskaya, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1985**, 79.
- [155] S. J. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, M. D. Hannant, D. A. Walker, D. H. Hughes, M. Bochmann, *Organomet.* **2002**, *21*, 451.
- [156] M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5894.
- [157] E. S. Stoyanov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1137.
- [158] a) H. D. Flack, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A 39*, 876.  
b) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr.* **1999**, *A 55*, 908.  
c) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *33*, 1143.
- [159] S. P. Webb, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *21*, 2552.
- [160] S. Rannabauer, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **2003**, *B 58*, 410.
- [161] J. Shamir, S. Schneider, A. Bino, S. Cohen, *Inorg. Chim. Acta.* **1986**, *111*, 141.
- [162] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed., Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- [163] A. F. Demiray, W. Brockner, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, *Z. Naturforsch.* **1979**, *A 34*, 362.
- [164] Q. Feng, S. Luo, M. Olmstead, T. B. Rauchfuss, P. R. Stafford, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 641.
- [165] a) E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1747.  
b) E. Solari, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, M. Rosi, A. Sgamellotti, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2018.
- [166] L. Chen, F. A. Cotton, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3727.
- [167] S. L. Castro, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2177.
- [168] D. André, R. Fourme, K. Zechmeister, *Acta Crystallogr.* **1972**, *B 28*, 2389.
- [169] N. Kuze, N. Kuroki, H. Takeuchi, T. Egawa, S. Konaka, *J. Mol. Struct.* **1993**, *301*, 81.
- [170] P. Khodadad, J. M. Delafontaine, N. Rodier, *C. R. Acad. Sci., Ser. II* **1984**, *299*, 625.
- [171] O. Knop, T. S. Cameron, M. A. James, M. Falk, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1620.

- [172] M. H. Ben Ghazlen, A. Daoud, J. W. Bats, *Acta Crystallogr.* **1981**, B 37, 1415.
- [173] H. Ishida, S. Kashino, *Acta Crystallogr.* **1998**, C 54, 1811.
- [174] K. B. Dillon, J. Halfpenny, A. Marshall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1091.
- [175] G. Engel, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 341.
- [176] J. A. Bland, S. N. Flengas, *Can. J. Phys.* **1961**, 39, 941.
- [177] M. H. Ben Ghazlen, Y. Mlik, A. Daoud, *Phys. Stat. Sol.* **1984**, B 125, 87.
- [178] R. J. H. Clark, L. Maresca, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1603.
- [179] R. Ameis, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2751.
- [180] M. Gutowski, J. Rak, P. Dokurno, J. Blazejowski, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6280.
- [181] a) W. van Bronswyk, R. J. H. Clark, L. Maresca, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1395.  
b) B. J. Brisdon, G. A. Ozin, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 342.  
c) D. M. Adams, D. C. Newton, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2262.
- [182] G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3394.
- [183] R. Bettenhausen, W. Milius, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1998**, B 53, 239.
- [184] a) R. A. Jones, M. H. Seeberger, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 1.  
b) A. Mommertz, R. Leo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1647.  
c) D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Geschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, 343.  
d) K. Wraage, A. Künzel, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2954, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2954.
- [185] a) D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 307, 177.  
b) W. D. Beiersdorf, D. J. Brauer, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 56.
- [186] Yu. E. Ovchinnikov, M. V. Ustinov, V. A. Igonin, Yu. T. Struchkov, I. D. Kalikhman, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, 75.
- [187] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B 47, 192.
- [188] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, Wiley, Chichester, **1999**.
- [189] H. Marsmann, *NMR Grundlagen und Fortschritte 17*, Ed.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer, Berlin, **1981**.
- [190] T. Steiner, *Acta Crystallogr.* **1998**, B 54, 456.
- [191] A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. Beagley, D. W. Cruickshank, J. J. Monaghan, B. J. Aylett, I. A. Ellis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 909.
- [192] S. Kawano, J. Takahashi, S. Shimada, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 361.
- [193] C. K. Narula, B. G. Demczyk, P. Czubarow, D. Seyferth, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78, 1247.

- [194] N. Hering, K. Schreiber, R. Riedel, O. Lichtenberger, J. Woltersdorf,  
*Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 879.
- [195] A. Sattler, Bericht zum Forschungspraktikum im Ak Schnick, Univ. München, **2003**.
- [196] W. Wong-Ng, H. McMurdie, B. Paretzkin, C. Hubbard, A. Dragoo,  
*Powder Diffr.* **1987**, *2*, 200.
- [197] *National Bureau of Standards Monograph* **1981**, *25*, 73.
- [198] a) P. M. Smith, J. S. Custer, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 3116.  
b) J. Hojo, *Adv. Sci. Technol.* **2003**, *30*, 349.  
c) C. Zhang, J. Luo, W. Li, D. Chen, *J. Tribology* **2003**, *125*, 445.
- [199] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*,  
Pergamon Press, Oxford, **1992**.

**Persönliche Daten**

Stefan Rannabauer,  
geboren am 25. März 1971 in Neuendettelsau (Landkreis Ansbach/Bayern),  
deutscher Staatsbürger, ledig

**Schulausbildung**

ab Sept. 1977 Besuch der Volksschule Eyb, Stadt Ansbach  
ab Sept. 1981 Platen-Gymnasium Ansbach  
Juni 1990 Abitur;  
Prüfungsfächer Chemie, Physik, Wirtschafts- und Rechtslehre, Deutsch

**Grundwehrdienst**

ab Juli 1990 Grundausbildung zum KFZ/Pz-Techniker (Bruchsal)  
ab Okt. 1990 Instandsetzungs Bataillon (Heidenheim am Hahnenkamm)

**Studium**

ab Nov. 1991 Studium an der Universität Bayreuth mit Studienrichtung Chemie Diplom  
Wahlfächer keramische Materialien und Patentrecht  
Nov. 1993 Diplomvorprüfung Chemie  
Nov. 1996 Diplomhauptprüfungen Chemie mit  
Schwerpunktfach Anorganische Chemie,  
Wahlpflichtfach Makromolekulare Chemie  
bis Aug. 1997 Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Schnick  
„Darstellung und Umsetzung von Trisilazanen mit Titan-tetrachlorid“  
ab Sept. 1998 Promotionsstudium an der Universität Bayreuth  
ab April. 1999 Promotionsstudium an der Universität München (bis 2000)

**Berufliche Tätigkeiten**

Sept./Okt. 1994 Mitarbeit am Lehrstuhl für Keramik und Verbundwerkstoffe, Universität Bayreuth  
ab Sept. 1997 wiss. Mitarbeiter bei Prof. Dr. W. Schnick, Universität Bayreuth  
ab April 1998 wiss. Mitarbeiter bei Prof. Dr. W. Schnick, Universität München  
seit März 2004 angestellt als Diplom Chemiker bei Albon-Chemie, Metzingen