1,1-Disilylethan, CH₃CH(SiH₃)₂

1,1-Disilylethane, CH₃CH(SiH₃)₂

Hubert Schmidbaur* und Rudolf Hager

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **43b**, 571–573 (1988); eingegangen am 29. Januar 1988

1,1-Disilylethane, Silanes, Silaalkanes

1,1-Bis(trichlorosilyl)ethane, CH₃CH(SiCl₃)₂ (**1**) is readily available through catalytic hydrosilylation of vinyltrichlorosilane and silicochloroform (90% yield), or through the base-induced reduction of acetyl chloride using again silicochloroform (60%). **1** can be converted into the title compound **2** in 80% yield by lithium aluminium hydride in di-*n*-butylether. Compound **2** is a highly volatile liquid (bp. 40–42 °C), not spontaneously inflammable in air, which is of interest as a precursor for chemical vapour deposition of hydrogen-containing silicon/carbon alloys (*a*-Si, C:H) and silicon carbide. Based on thermodynamical data, it is the least stable isomer of the composition C₂Si₂H₁₀.

Einleitung

Die Abscheidung von Silicium und Siliciumcarbid aus der Gasphase im Plasma oder durch Thermo- bzw. Photolyse (CVD-Prozesse) ist ein technisch außerordentlich bedeutsames Verfahren. Als Substrate fanden lange Zeit vorwiegend einerseits Silane (SiH₄, Si₂H₆, SiH₂Cl₂, HSiCl₃) und andererseits Silan/Alkan-Gemische Verwendung (SiH₄/CH₄ etc.) [1–3]. In jüngster Zeit gibt es jedoch zunehmend Anhaltspunkte dafür, daß bei Einsatz einfacher chemischer Verbindungen, die gleichzeitig Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, neue vorteilhafte Produkteigenschaften zu erzielen sind, und daß auch das Abscheidungsverfahren einfacher gestaltet werden kann [4–5].

Wir entwickeln deshalb derzeit verbesserte oder neue Verfahren zur Darstellung der bekannten einfachen Alkylsilane (Silylalkane) [6–9] und bemühen uns um die Synthese neuer Verbindungen, die bisher unter Anwendungsaspekten noch nicht berücksichtigt worden sind.

Im ersten Teil des laufenden Projektes wurden zunächst neben Methylsilan vor allem die silicium-reicheren Homologen *Disilylmethan* und *Trisilylmethan*, sowie später auch das *1,2-Disilylethan*, in hochreiner Form synthetisiert und für CVD-Experimente bereitgestellt [6, 7]. Weitere Studien galten den Vor-

stufen für silylierte *Ethene* und *Ethine* [8, 9]. Im vorliegenden Bericht wird die Darstellung des *1,1-Disilylethans* vorgestellt, das nunmehr ebenfalls nach effizienten Methoden gut zugänglich geworden ist.

Darstellungsverfahren

Die Synthese der Titelverbindung sollte tunlichst von leicht verfügbaren, kostengünstigen Handelschemikalien ausgehen. Dazu bieten sich zwei im Prinzip literaturbekannte Verfahren an, die beide zunächst zu einer gemeinsamen sechsfach chlosubstituierten Vorstufe führen, welche ihrerseits dann möglichst effizient in das 1,1-Disilylethan verwandelt werden muß. Der erste dieser beiden Wege benützt die Hydrosilylierung von Vinyltrichlorsilan mit Silicochloroform, die bei Wahl eines geeigneten Katalysators selektiv zum 1,1-Bis(trichlorsilyl)ethan (**1**) führt (Gl. (1) [10]). Ein zweiter Weg zu **1** bietet sich in der baseninduzierten Reduktion von Acetylchlorid mit Silicochloroform an (Gl. (2) [11]):

Die Methode nach Gl. (1) liefert bis 90% Ausbeute, jene nach Gl. (2) über 60%, letztere ist jedoch im Labormaßstab deutlich einfacher durchführbar und ergibt überdies direkt ein isomerenreines Produkt, das destillativ ohne Probleme isoliert werden kann.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

Die Reduktion von **1** zum 1,2-Disilylethan **2** gelingt mit Lithiumaluminiumhydrid in einem hochsiedenden Ether ebenfalls in hohen Ausbeuten (80%):

Das Produkt wird als farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit erhalten, die destillativ leicht vom Solvens getrennt werden kann (Sdp. 40–42 °C). Das Präparat ist an Luft bei Raumtemperatur nicht selbstentzündlich, entflammt jedoch auf Zündung und ist deutlich hydrolyseempfindlich. Hinweise auf spontane Isomerisierung beim Lagern bei Raumtemperatur wurden nicht erhalten. Die Isolierung durch fraktionierte Kondensation im Vakuum liefert leicht ein nach Maßgabe spektroskopischer Daten sehr reines Material.

Spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-Daten von **1** und **2** sind in Tab. I zusammengefaßt. Die einzelnen Parameter entsprechen weithin den Erwartungen. Für **2** ist das Protonenspektrum vom A₃B-System in **1** durch die Silylgruppen zum A₃MX₆-System erweitert. Das IR-Spektrum von **2** zeigt entsprechend die diagnostische $\nu(\text{SiH})$ -Schwingung als intensive Bande bei 2150 cm⁻¹. Die Massenspektren dienen zur Festlegung der rel. Molmasse und liefern darüber hinaus Hinweise auf die

elektronenstoßinduzierte Fragmentierung (vgl. Exp. Teil).

Thermochemische Daten

1,1-Disilylethan (**2**) ist zwar bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, die Verbindung wurde aber bei theoretischen Berechnungen der Bildungswärmen, Entropien und spezifischen Wärmen einfacher Alkylsilane mitberücksichtigt [12]. Nach einem „Electrostatic Energy Corrected Bond Additivity“-Schema, das intern konsistente und mit einigen experimentellen Werten abgeglichenen Parameter benützt [13], ergibt sich für **2** eine Bildungswärme $\Delta H_f^\circ = -8,9$ kcal/mol, eine – bei Annahme freier Rotoren gültige – Entropie von $S^\circ = 86,87$ e.u. und einer spezifischen Wärme von $c_p^\circ = 27,29$ cal/grad·mol (bei 298 K). Neben den die thermodynamische Stabilität von **2** belegenden Absolutwerten ist der in den Rechnungen erhaltene Trend innerhalb homologer Reihen erwähnenswert. Danach paßt sich **2** z.B. ohne Anomalien in die Reihen $\text{HC}(\text{CH}_3)_n(\text{SiH}_3)_{3-n}$ mit $n = 0$ bis 3 oder $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_n(\text{CH}_3)_{2-n}$ mit $n = 0$ bis 2 ein.

Die vermutlich recht zuverlässig berechneten thermodynamischen Daten besagen natürlich nichts über die Beständigkeit der Verbindung gegenüber Disproportionierung. Es ist jedoch bemerkenswert, daß die beiden Isomeren $(\text{CH}_3)_2\text{SiHSiH}_3$ und $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$ (Summenformeln jeweils $\text{C}_2\text{Si}_2\text{H}_{10}$) thermodynamisch deutlich stabiler sind als **2** ($\Delta H_f^\circ = -15,7$ bzw. $-15,3$ kcal/mol). **2** sollte damit leichter in die Elemente zerfallen als die genannten Isomeren, was für CVD-Experimente eine günstige Voraussetzung schafft.

Über Kinetik und Mechanismus des Zerfalls bei hoher Temperatur, im Plasma oder bei Photolyse können keine pauschalen Angaben gemacht werden. Aus Vorarbeiten ist aber bekannt, daß z.B. die Eigenschaften photovoltaischer Schichten ($\alpha\text{-Si, C:H}$) durch Strukturelemente mit mehreren Wasserstoffatomen an einem C-Atom negativ beeinflusst werden. Die Gegenwart zahlreicher Methylgruppen in der Vorstufe ist deshalb unvorteilhaft, da mit ihrer Zahl die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Methyl-, Metylen- und Methinfunktionen ansteigt. Unter den genannten drei Isomeren $\text{C}_2\text{Si}_2\text{H}_{10}$ besitzt **2** die geringste Zahl von Methylfunktionen und sollte deshalb für CVD-Experimente relativ am günstigsten sein. Für die Abscheidung photovoltaischer Schichten sind aber die schon in Untersuchung be-

Tab. I. NMR-Daten der Verbindungen **1** und **2** (δ in [ppm], J in [Hz], CDCl_3 als Solvens, 25 °C).

		1	2
¹ H	$\delta \text{ CH}_3$	1,52	1,23
	$\delta \text{ CH}$	1,58	0,37
	$\delta \text{ SiH}$	–	3,61
	³ $J \text{ HCCH}$	6,8	7,3
	³ $J \text{ HCSiH}$	–	4,2
	⁴ $J \text{ HCCSiH}$	–	0,5
¹³ C	$\delta \text{ CH}_3$	9,31	14,40
	$\delta \text{ CH}$	24,81	– 10,87
	¹ $J \text{ H}_3\text{C}$	132,9	129,4
	¹ $J \text{ HC}$	118,0	119,4
	² $J (\text{H}_3)\text{CCH}$	6,3	n. b.
	² $J \text{ H}_3\text{SiC}$	–	3,7
	² $J \text{ H}_3\text{CC}$	3,7	3,7
	³ $J \text{ CCSiH}$	–	4,0
	¹ $J \text{ CSi}$	79,0	46,0
²⁹ Si	$\delta \text{ Si}$	6,78	– 50,53
	¹ $J \text{ SiH}$	–	196,1

findlichen Substrate $\text{CH}_2(\text{SiH}_3)_2$ und $\text{CH}(\text{SiH}_3)_3$ [6, 7] zweifellos aussichtsreicher, da diese auch nochmals geringere thermodynamische Stabilität besitzen ($\Delta H^\circ_f = -5,2$ bzw. $-2,2$ kcal/mol [12]). **2** hat dagegen eine eher für die Abscheidung von Siliciumcarbid geeignete Stöchiometrie.

Über photoelektronenspektroskopisch bestimmte Ionisierungspotentiale und andere physikalische Eigenschaften von Silylalkanen wird an anderer Stelle berichtet werden [14].

Experimenteller Teil

Allgemeines: Alle Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. NMR-Geräte: Jeol JNM-PMX 60, -GX 270 und -GX 400. – IR-Spektrometer: Nicolet FT-IR 5DX. – Massenspektrometer: Varian MAT CH7 (70 eV, Direkteinlaß, EI).

1,1-Bis(trichlorosilyl)ethan (**1**) [10, 11]

a) In einen 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Intensivkühler werden 17,5 ml Acetylchlorid (0,246 mol) und 100 ml Silicochloroform (0,991 mol) einpipettiert und mit 200 ml Acetonitril aufgenommen. Bei 0 °C werden dann zu dieser Lösung 115 ml Tri-*n*-propylamin (0,605 mol) innerhalb von 4 h zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zunächst 1 h bei R.T. gerührt und dann eine weitere Stunde am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf 0 °C wird das gebildete Tri-*n*-propylammonium-chlorid durch Zugabe von 500 ml Diethylether ausgefällt, abfiltriert und mit 100 ml Ether ausgewaschen. Von den vereinigten Filtraten werden die flüchtigen Teile (Solvens und HSiCl_3 -

Überschuß) abgezogen und der Rückstand bei 90 mbar fraktioniert destilliert. Ausbeute 38,0 g (52% bezogen auf CH_3COCl), Sdp. 120 °C/90 mbar; Lit. [10]: 197–198 °C/750 Torr; Lit [15]: 197,5 °C/750,5 Torr.

b) Die Reaktion von 13,5 g Vinyltrichlorsilan und 16,1 g Silicochloroform (je 100 mmol) in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ergibt beim Verfahren nach Literaturangaben [1] eine Ausbeute von 26,5 g **2** (89%).

IR-Banden (Film auf KBr, cm^{-1}): 2980, 2940, 2880, 1490, 1455, 1130, 1020, 995, 790, 650, 612, 470. – MS (70 eV): $m/e = 297$ (M^+ [10]), 281 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2$).

1,1-Disilylethan (**2**)

30 g **1** (0,10 mol), gelöst in 150 ml Di-*n*-butylether, werden bei 0 °C innerhalb von 5 h zu einer Suspension von 9,0 g Lithiumaluminiumhydrid (0,24 mol) in 300 ml des gleichen Solvens zugetropft. Nach 6 h Erhitzen auf 90 °C wird das Produkt bei 0 °C und 20 mbar aus der Reaktionsmischung abkondensiert und durch Redestillation bei Normaldruck gereinigt. Ausbeute 7,2 g (79% bezogen auf **1**), Sdp. 40–42 °C, farblose Flüssigkeit.

IR-Banden (Film auf KBr, cm^{-1}): 2961, 2924, 2852, 2150, 1460, 1100, 940, 902. – MS: $m/e = 90$ (M^+ , 6%), 89(10), 86(10), 61(10), 60(13), 59(18), 58(C_2SiH_6 , 100), 57(20), 55(10), 53(8).

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Europäischen Gemeinschaft (EN3 S-0059-D). Der Firma Wacker-Chemie, Burghausen, danken wir für die Überlassung von Chemikalien, Prof. Winterling von der Fa. MBB, München-Ottobrunn, für hilfreiche Diskussionen.

[1] G. Winterling, Physik Uns. Zeit **16**, 50 (1985).

[2] D. E. Carlson und C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **28**, 671 (1976).

[3] W. E. Spear und P. G. Le Comber, Phil. Mag. **33**, 935 (1976).

[4] D. P. Tanner, G. R. Johnson und M. D. Sefcik, Solar Energy Materials **3**, 533 (1980).

[5] A. Matsuda, T. Yamaoka, S. Wolff, M. Koyama, Y. Imanishi, H. Kataoka, H. Matsuura und K. Tanaka, J. Appl. Phys. **60**, 4025 (1986); S. Nitta, A. Hatanoto, M. Yamada, M. Watanabe und M. Kawai, J. Non-Cryst. Sol. **59**, 553 (1983); B. Fieselmann, M. Milligan, A. Wilczinski, J. Pickens und C. R. Dickson, Proc. 19th IEEE Conf. (1987).

[6] H. Schmidbaur und J. Ebenhöch, Z. Naturforsch. **41b**, 1527 (1986); **42b**, 1543 (1987).

[7] H. Schmidbaur und C. Dörzbach, Z. Naturforsch. **42b**, 1088 (1987).

[8] H. Schmidbaur, J. Ebenhöch und G. Müller, Z. Naturforsch. **42b**, 142 (1987).

[9] H. Schmidbaur, J. Ebenhöch und G. Müller, Z. Naturforsch. **43b**, 49 (1988).

[10] B. Marciniak, J. Gulinski und W. Urbaniak, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **12**, 139 (1982).

[11] R. A. Benkeser, K. M. Foley, J. M. Gaul, G. S. Li und W. E. Smith, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4578 (1969); R. A. Benkeser, Acc. Chem. Res. **4**, 94 (1971).

[12] H. E. O'Neal und M. A. Ring, J. Organomet. Chem. **213**, 419 (1981).

[13] S. W. Benson und M. Luria, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3342 (1975); S. W. Benson, Angew. Chem. **90**, 868 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 812 (1978).

[14] H. Schmidbaur, R. Hager, H. Bock *et al.*, i. Vorber.

[15] A. D. Petrov, S. T. Sadyh-Zade und I. L. Tsetlina, Dokl. Akad. Nauk. USSR **107**, 99 (1956).