

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/102002 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07F 7/10** (74) **Anwälte:** GULDE, Klaus, W. usw.; Gulde Hengelhaupt  
Ziebig & Schneider, Schützenstrasse 15-17, 10117 Berlin  
(DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05589
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Mai 2003 (27.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 25 175.4 31. Mai 2002 (31.05.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN**  
[DE/DE]; Unter den Linden 6, 10099 Berlin (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FILIPPOU, Con-**  
**stantin, Alexander** [DE/DE]; Bartningallee 12, 10557  
Berlin (DE). **PORTIUS, Peter** [DE/DE]; Lichtenberger  
Strasse 1, 10178 Berlin (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SILICON POLYAZIDES AND A METHOD FOR THEIR PRODUCTION

(54) Bezeichnung: SILICIUMPOLYAZIDE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to silicon polyazides of general formula (I)  $(K^+)_n[L_{2-n}Si(N_3)_{4+n}]^{(n)-}$ , in which n has the value 0 or 2, L represents N-heterocyclic compounds, K represents alkali metals,  $NH_4$  or  $ER_4$ , whereby E stands for N, P, As or Sb and R represents n- or iso-alkyl groups or phenyl groups and to methods for producing said polyazides. The latter are produced as follows: silicon tetrachloride is first reacted with a compound of general formula (II)  $K'(N_3)$ , in which  $K'$  represents a cation, in particular an alkali metal ion, an ammonium ion or a substituted ammonium or phosphonium ion, in the presence of a solvent and is then reacted with monodentate or polydentate neutral or basic anionic ligands L, whereby L represents N-heterocyclic compounds, diamines or polyethers, or silicon tetrachloride is reacted directly with compounds of general formula (III)  $(ER_4)^+(N_3)$  to form (I), whereby E stands for N, P, As or Sb and R represents n- or iso-alkyl groups or phenyl groups and the alkyl groups have between 1 and 5 C atoms. The novel silicon polyazides and the methods for their production allow the reduction or elimination of thermal instability and shock sensitivity of chemical compounds from the silicon polyazide family of compounds with a high nitrogen content, thus permitting the economical production and use of said compounds.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Siliciumpolyazide der allgemeinen Formel (I)  $(K^+)_n[L_{2-n}Si(N_3)_{4+n}]^{(n)-}$  wobei n die Werte 0 oder 2 annimmt, L für N-Heterocyklen, K für Alkalimetalle,  $NH_4$  oder  $ER_4$  steht, wobei E N, P, As oder Sb und R n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen repräsentieren, und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Herstellung erfolgt dadurch, dass Siliciumtetrachlorid in Gegenwart von einem Lösungsmittel zunächst mit einer Verbindung der allgemeinen Formel  $K'(N_3)$  (II) wobei  $K'$  ein Kation, insbesondere ein Alkalimetallion, Ammonium-, bzw. ein substituiertes Ammonium- oder Phosphonium-Ion ist, umgesetzt wird und danach mit ein- oder mehrzähligen, neutralen oder basisch anionischen Liganden L versetzt wird, wobei L für N-Heterocyklen, Diamine oder Polyether steht oder dass Siliciumtetrachlorid mit Verbindungen der allgemeinen Formel  $(ER_4)^+(N_3)$  (III) direkt zu (I) umgesetzt wird, wobei E N, P, As oder Sb und R n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen repräsentieren und die Alkylgruppen 1 bis 5 C-Atome aufweisen. Mit den neuen Siliciumpolyaziden sowie den Verfahren zu ihrer Herstellung wird die thermische Instabilität sowie die Schocksensitivität von chemischen Verbindungen aus der Stoffklasse der Siliciumpolyazide mit hohen Stickstoffgehalten vermindert oder beseitigt und so eine wirtschaftliche Herstellung und Verwendung dieser Verbindungen zu ermöglicht.

WO 03/102002 A1



---

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

## Siliciumpolyazide und Verfahren zu ihrer Herstellung

---

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft Siliciumpolyazide der allgemeinen Formel (I)  $(K^+)_n[L_{2-n}Si(N_3)_{4+n}]^{(n)-}$

wobei

n die Werte 0 oder 2 annimmt,

L für N-Heterocyclen,

K für Alkalimetalle,  $NH_4$  oder  $ER_4$  steht, wobei

E N, P, As oder Sb und

R n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen repräsentieren,

und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Siliciumtetraazid ist bekannt. Es wird hergestellt durch Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit beispielsweise Natriumazid. Hierbei findet die Reaktion in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel wie z. B. Benzen statt. Im Ergebnis der Umsetzung entsteht ein hydrolyseempfindliches, hochexplosives Produkt.

Die Weiterverarbeitung von Siliciumtetraazid scheitert häufig an der schwierigen Handhabung, bei der die Hydrolyseempfindlichkeit und die explosiven Eigenschaften zu aufwendigen Verarbeitungsbedingungen führen.

Der vorteilhafte hohe Stickstoffgehalt von Siliciumtetraazid ist deshalb nur unter einschränkenden, die Wirtschaftlichkeit ungünstig beeinflussenden Bedingungen nutzbar.

5 Darüber hinaus sind weitere, Azid-Gruppen enthaltende Verbindungen bekannt.

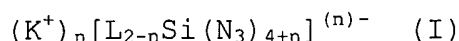
10 So werden von J. S. Thayer in Organometallic Chemistry Reviews 1 (1966), S. 157-178, Siliciumazide beschrieben, die die allgemeine Struktur  $R_nSi(N_3)_{(3-n)}$  aufweisen. R steht hierbei für Alkyl- bzw. für Phenyl-Gruppen und  $n = 1, 2$  oder 3.

15 Der Gesamtstickstoffgehalt dieser Verbindungen ist geringer als in Siliciumtetraazid und zudem enthalten sie Si-C-Bindungen, so dass diese Verbindungen für eine wirtschaftliche Weiterverwertung, beispielsweise zur Niedrigtemperatur-Synthese von Siliciumnitrid oder Silicium und zur Freisetzung großer, heißer Gasmengen nicht geeignet erscheinen.

20 Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zu Grunde, Siliciumpolyazide sowie Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben, die thermische Instabilität sowie die Schocksensitivität von chemischen Verbindungen aus der Stoffklasse der Siliciumpolyazide mit hohen Stickstoffgehalten zu vermindern oder zu beseitigen um so eine wirtschaftliche Herstellung und Verwendung dieser Verbindungen zu ermöglichen.

30 Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den Merkmalen der Ansprüche 1, 8 und 18.

So sind die erfindungsgemäßen Siliciumpolyazide durch die folgende allgemeine Formel gekennzeichnet:



wobei

n die Werte 0 oder 2 annimmt,

40 L für N-Heterocyclen, Diamine oder Polyether,

5 K für Alkalimetalle,  $\text{NH}_4$  oder  $\text{ER}_4$  steht,  
wobei  
E N, P, As oder Sb und  
R n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen reprä-  
sentieren.

10

Ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung mit der allge-  
meinen Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, dass Silici-  
umtetrachlorid in Gegenwart von einem Lösungsmittel zu-  
nächst mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

15

$\text{K}'(\text{N}_3)$  (II)

wobei

20 K' ein Kation, insbesondere ein Alkalimetallion, Ammo-  
nium-, ein substituiertes Ammonium- oder Phosphoni-  
um-Ion ist,

umgesetzt wird und danach mit ein- oder mehrzähligen, neut-  
ralen oder basisch anionischen Liganden L versetzt wird,

wobei

25 L für N-Heterocyclen (wie Pyridine, 2,2'-Bipyridine,  
2,2'-Bipyrimidine), Diamine oder Polyether steht.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der  
allgemeinen Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, dass Si-  
liciumtetrachlorid mit Verbindungen der allgemeinen Formel

30

$(\text{ER}_4)^+(\text{N}_3)^-$  (III)

direkt zu I umgesetzt wird,

35

wobei

E N, P, As oder Sb und

R n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen repräsen-  
tieren und die Alkylgruppen 1 bis 5 C-Atome aufweisen.

5       Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Siliciumpolyazide sind in den Unteransprüchen angegeben.

      So sind in Ausgestaltungen der neuen Siliciumpolyazide als N-Heterocyclen Pyridine, 2,2'-Bipyridine und 2,2'-Bipyrimidine vorgesehen.  
10

      Die Pyridine weisen in 2-, 3- oder 4-Stellung n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen auf.

      In weiteren Ausführungen der Erfindung weisen die 2,2'-Bipyridine Alkylgruppen in 4,4'- oder 5,5'-Stellung und die  
15       2,2'-Bipyrimidine in 4,4'- oder 5,5'- oder 6,6'-Stellung n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen auf.

      In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung sind als Diamine Ethylendiamine oder N-(n- oder iso-)alkylierte Ethylendiamine vorgesehen.  
20

      Alle Alkylgruppen besitzen 1 bis 5 C-Atome.

      In einer Weiterbildung des Verfahrens gemäß Anspruch 8 werden für die als K' vorgesehenen substituierten Ammonium-Ionen alkyl-substituierte Ammonium-Ionen eingesetzt, wobei Kohlenstoffgehalte von C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> vorgesehen sind. Für die substituierten Phosphonium-Ionen werden insbesondere methyl- oder phenyl-substituierte Phosphonium-Ionen vorteilhaft eingesetzt.  
25  
30

      Für die als Ligand L vorgesehenen N-Heterocyclen werden in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung Pyridine, 2,2'-Bipyridine und 2,2'-Bipyrimidine eingesetzt. Für den Reaktionsablauf als sehr vorteilhaft haben sich hier solche Pyridine herausgestellt, die in 2-, 3- oder 4-Stellung n- oder iso-Alkylgruppen oder -Phenylgruppen aufweisen. Bei  
35       den 2,2'-Bipyridinen werden insbesondere solche eingesetzt,

5 die in 4,4'- oder 5,5'-Stellung n- oder iso-Alkylgruppen oder -Phenylgruppen aufweisen, und als 2,2'-Bipyrimidine solche eingesetzt werden, die in 4,4'-, 5,5'- oder 6,6'-Stellung n- oder iso-Alkylgruppen oder -Phenylgruppen aufweisen.

10 Für weitere Liganden L stehen für die Diamine Ethylendiamine oder N-(n- oder iso-)alkylierte Ethylendiamine, während als Polyether insbesondere 1,2-Dimethoxyethan eingesetzt wird.

15 In einer weiteren Ausgestaltung werden als alkylsubstituierte N-Heterocyclen solche eingesetzt, die Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen aufweisen.

20 Weitere Ausgestaltungen der Verfahren der Herstellung der Siliciumpolyazide beziehen sich auf die Reaktionsparameter.

Die Umsetzungen werden bei Temperaturen zwischen -30°C und +40°C durchgeführt.

25 Zweckmäßig ist es, dass die Umsetzungen in einem aprotischen, polaren Lösungsmittel durchgeführt werden, wobei diese in einem aprotisch polaren anorganischen Lösungsmittel, wie SO<sub>2</sub> bei Normaldruck unter -10°C und CO<sub>2</sub> bei 35 bar unter -20°C,

oder

30 in einem aprotisch polaren organischen Lösungsmittel, wie Acetonitril, Propionitril, Diethylether, Benzol, Toluol, durchgeführt werden.

35 Wichtig ist, dass die Reaktion bei Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff erfolgt.

5 Erfindungsgemäß wird die Verbindung der allgemeinen Formel (I) als Quelle zur Freisetzung von Siliciumtetraazid eingesetzt.

Das Siliciumtetraazid kann durch Erwärmung der Verbindung (I) wieder freigesetzt werden und damit zur Bildung großer  
10 heißer Gasmengen dienen. Hierbei muss die Verbindung (I) auf 200 bis 400°C bei Normaldruck oder im Vakuum erwärmt werden.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß möglich, das Siliciumtetraazid, das aus der Verbindung (I) freisetzbar ist, zur  
15 Herstellung von Siliciumnitrid- und Silicium-Abscheidungen zu verwenden.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

20

#### Ausführungsbeispiel 1

Versuchsbedingungen: Die während der Synthese eingesetzten Ausgangsstoffe und Lösungsmittel müssen absolut wasser- und  
25 sauerstofffrei sein. Dies wird bei den Flüssigkeiten durch eingeführte Standardverfahren und zusätzlich durch Umkondensation und Pump-Evakuier-Zyklen erreicht. Alle Operationen zur Synthese werden unter Zuhilfenahme eines Schutzgases (Argon oder Stickstoff), ausgeheizter Pyrex-Glasgefäße  
30 und eines Spatels mit Teflon-Überzug ausgeführt. Filtriert wird durch Glasfaser-Filter.

Als Lösungsmittel wird ca. 15 ml Acetonitril verwendet. In einer Lösung von 0.1 ml HCl-freiem  $\text{SiCl}_4$  (0.8 mmol) wird unter Eiskühlung eine Lösung von 3.47 g des Azid-Salzes  
35  $(\text{N}(\text{PPh}_3)_2)(\text{N}_3)$  (6 mmol) im geringfügigen stöchiometrischen Überschuss gegeben. Die Eiskühlung wird dann entfernt, das Reaktionsgemisch 4 Stunden gerührt und anschließend eine schwache Trübung abfiltriert. Das klare Filtrat engt man

5 bei Eiskühlung ein, bis Kristallisation einsetzt und be-  
wahrt die Suspension 12 Stunden bei  $-28^{\circ}\text{C}$  auf, dekantiert  
die überstehende Lösung, wäscht den Rückstand mit kaltem  
Acetonitril und trocknet ihn 30 min im Vakuum. Nach ein-  
10 bis dreimaliger Wiederholung der Umkristallisation in Ace-  
tonitril liegen farblose, luftempfindliche Kristalle vor in  
einer Ausbeute von 62% bis 37% bezogen auf  $\text{SiCl}_4$ . Die Kris-  
talle sind unter Luft-und Feuchtigkeitsausschluss monate-  
lang ohne jegliches Anzeichen von Zersetzung bei  $-28^{\circ}\text{C}$  la-  
gerbar. Sie sind nicht reibungsempfindlich und schmelzen  
15 unzersetzt bei  $220^{\circ}\text{C}$ . Das Produkt wurde durch IR-, Raman-  
und NMR-Spektroskopie, durch die Elementaranalyse sowie  
mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse identifiziert  
als  $(\text{N}(\text{PPh}_3)_2)_2[\text{Si}(\text{N}_3)_6]$ , Summenformel  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_{20}\text{P}_4\text{Si}$ .

## 20 Ausführungsbeispiel 2

Das erfindungsgemäße Siliziumpolyazid  $(\text{N}(\text{PPh}_3)_2)_2[\text{Si}(\text{N}_3)_6]$   
25 wird in einer Hochvakuumapparatur aus Glas und Edelstahl  
vorgelegt und nach Anlegen von Hochvakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-3}$  mbar)  
mit 30 K/min auf die Zersetzungstemperatur von  $320^{\circ}\text{C}$  er-  
wärmt. Die hierbei freigesetzten Gase wurden massenspektro-  
metrisch nach Elektronstoßionisation (EI-MS) analysiert und  
30  $\text{Si}(\text{N}_3)_4$  durch sein Molekülion ( $m/z = 196$ ), dessen Isotopo-  
mere ( $m/z = 197, 198, 199$ ), sowie durch das Auftreten von  
Fragmenten inklusive richtigem Isotopenverteilungsmuster  
zweifelsfrei nachgewiesen. Darüber hinaus zeigt die thermi-  
sche Analyse von  $(\text{N}(\text{PPh}_3)_2)_2[\text{Si}(\text{N}_3)_6]$  (TG-DTA) (Heizge-  
35 schwindigkeit 10 K/min, Trägergas Argon) gekoppelt mit mas-  
senspektrometrischem Nachweis der entstehenden Gase die  
Freisetzung von  $\text{Si}(\text{N}_3)_4$  bei der Zersetzung ab  $321^{\circ}\text{C}$ .

5 Ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung sei im folgenden erläutert.

#### Ausführungsbeispiel 3.

10 Versuchsbedingungen wie unter Ausführungsbeispiel 1. Zusätzlich wurde 2,2'-Bipyridin sublimiert und  $\text{NaN}_3$  24 h im Hochvakuum bei  $110^\circ\text{C}$  entgast.

Zu einer Suspension von  $\text{NaN}_3$  (1.03 g, 15.8 mmol) in ca. 40 ml Acetonitril pipettiert man  $\text{HCl}$ -freies  $\text{SiCl}_4$  (0.25 ml, 2.1 mmol) bei RT. Das weiße Reaktionsgemisch wird 24 Stunden gerührt und anschließend von dem suspendierten Feststoff (640 mg) abfiltriert. Das klare, farblose Filtrat enthält das Hexaazidosilicat-Salz  $\text{Na}_2[\text{Si}(\text{N}_3)_6]$ , welches in Lösung anhand eines Infrarotspektren-Vergleichs mit  $(\text{N}(\text{PPh}_3)_2)_2[\text{Si}(\text{N}_3)_6]$  nachweisbar ist. Bei  $-55^\circ\text{C}$  gibt man unter Rühren zu dieser Lösung kristallines 2,2'-Bipyridin und entfernt danach die Kühlung. Während des langsamen Erwärmens der Reaktionsmischung lösen sich die Kristalle des 2,2'-Bipyridins allmählich auf unter Entstehung einer absolut klaren und farblosen Lösung. Ab ca.  $-10^\circ\text{C}$  tritt erstmals eine Trübung auf, die sich bis zum Erreichen der Umgebungstemperatur schnell verstärkt. Nach 0.5 Stunden filtert man den ausgefallenen Stoff ab (257 mg) und engt das klare farblose Filtrat auf ca. 0.5 ml ein, wobei Kristallisation eintritt. Nach Vervollständigung der Kristallisation bei  $-28^\circ\text{C}$  über mehrere Stunden, Filtration und Trocknung im Vakuum wird der isolierte Stoff zunächst in Tetrahydrofuran und danach in Acetonitril umkristallisiert durch Abkühlung von bei Raumtemperatur gesättigten Lösungen. Die Ausbeute nach der Umkristallisation aus Tetrahydrofuran liegt bei 81%, nach der Umkristallisation aus Acetonitril bei 60%. Die Angaben beziehen sich jeweils auf  $\text{SiCl}_4$ . Auf diese Weise werden 453 mg farbloser, in dicker Schicht schwach rosé erscheinender, luftempfindlicher kleiner Einkristalle von  $[(2,2'\text{-bipy})\text{Si}(\text{N}_3)_4]$  erhalten.

40

5

Die Verbindung wurde durch IR- und NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie, thermische Analyse und Röntgen-Einkristallstrukturanalyse identifiziert.

10

Die Verbindung schmilzt bei 211-212°C unter Sublimation und ohne Zersetzung, wie durch IR- und NMR-Spektren-Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen wurde. Die Erwärmung des Stoffes auf noch höhere Temperatur führt zur Detonation. Die Elementaranalyse ergab die Werte C, 34.23%; H, 2.46%; N, 55.64% (berechnet für  $C_{10}H_8N_{14}Si$ , 352.36 g·mol<sup>-1</sup>: C, 34.09%; H, 2.29%; N, 55.65%). Außerdem enthielt die Analysenprobe kein Chlor. Massenspektrometrisch wurden im positiven Ionenstrom hauptsächlich die Ionen  $[SiN_{12}]^+$  und  $[C_{10}H_8N_2]^+$  registriert.

15

5

**Patentansprüche**

1. Siliciumpolyazid,

gekennzeichnet durch die allgemeine Formel

10  $(K^+)_n [L_{2-n} Si (N_3)_{4+n}]^{(n)-} \quad (I)$

wobei

n die Werte 0 oder 2 annimmt,

L für N-Heterocyclen,

K für Alkalimetalle,  $NH_4$  oder  $ER_4$  steht, wobei

15 E N, P, As oder Sb und

R n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen  
repräsentieren.

20

2. Siliciumpolyazid nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

für N-Heterocyclen Pyridine, 2,2'-Bipyridine und 2,2'-  
Bipyrimidine stehen.

25

3. Siliciumpolyazid nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Pyridine in 2-, 3- oder 4-Stellung n- oder iso-  
Alkylgruppen oder Phenylgruppen aufweisen.

30

4. Siliciumpolyazid nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, dass

die 2,2'-Bipyridine Alkyl- in 4,4'- oder 5,5'-Stellung  
35 n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen aufweisen.

- 5        5.    Siliciumpolyazid nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
         dadurch gekennzeichnet, dass  
         die 2,2'-Bipyrimidine in 4,4'-, 5,5'- oder 6,6'-  
         Stellung n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen  
         aufweisen.
- 10       6.    Siliciumpolyazid nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
         dadurch gekennzeichnet, dass  
         die Diamine Ethylendiamine oder N-(n- oder iso-)alky-  
         lierte Ethylendiamine sind.
- 15       7.    Siliciumpolyazid nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
         dadurch gekennzeichnet, dass  
         die Alkylgruppen 1 bis 5 C-Atome aufweisen.
- 20       8.    Verfahren zur Herstellung von Polyaziden der allgemei-  
         nen Formel (I),  
         dadurch gekennzeichnet, dass  
         Siliciumtetrachlorid in Gegenwart von einem Lösungsmit-  
         tel zunächst mit einer Verbindung der allgemeinen For-  
25       mel
- $$K'(N_3) \quad (II)$$
- wobei
- 30        $K'$  ein Kation, insbesondere ein Alkalimetallion, Ammo-  
         nium-, bzw. ein substituiertes Ammonium- oder  
         Phosphonium-Ion ist,  
         umgesetzt wird und danach mit ein- oder mehrzähligen,  
         neutralen oder basisch anionischen Liganden L versetzt  
35       wird,  
         wobei  
         L für N-Heterocyclen, Diamine oder Polyether steht.

5

9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
für K' alkyl-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-substituierte Ammonium-Ionen  
eingesetzt werden.

10

10. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
für K' methyl- oder phenyl-substituierte Phosphonium-  
Ionen eingesetzt werden.

15

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
für N-Heterocyclen Pyridine, 2,2'-Bipyridine und 2,2'-  
Bipyrimidine eingesetzt werden.

20

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als Pyridine solche eingesetzt werden, die in 2-, 3- o-  
der 4-Stellung n- oder iso-Alkylgruppen oder Phe-  
nylgruppen aufweisen.

25

30

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als 2,2'-Bipyridine solche eingesetzt werden, die in  
4,4'- oder 5,5'-Stellung n- oder iso-Alkylgruppen oder  
Phenylgruppen aufweisen.

35

5

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als 2,2'-Bipyrimidine solche eingesetzt werden, die in  
4,4'- oder 5,5'- oder 6,6'-Stellung n- oder iso-  
10 Alkylgruppen oder Phenylgruppen aufweisen.

15

15. Verfahren nach Anspruch 8 ,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als Diamine Ethylendiamine oder N-(n- oder iso-)alky-  
lierte Ethylendiamine eingesetzt werden.

20

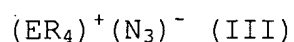
16. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als Polyether 1,2-Dimethoxyethan eingesetzt wird.

25

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als alkylsubstituierte N-Heterocyclen solche eingesetzt  
werden, die Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen aufwei-  
sen.

30

18. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allge-  
meinen Formel (I),  
dadurch gekennzeichnet, dass  
Siliciumtetrachlorid mit Verbindungen der allgemeinen  
35 Formel



5           direkt zu I umgesetzt wird,  
          wobei  
          E    N, P, As oder Sb und  
          R    n- oder iso-Alkylgruppen oder Phenylgruppen reprä-  
                  sentieren und die Alkylgruppen 1 bis 5 C-Atome auf-  
10           weisen.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 18,  
          dadurch gekennzeichnet, dass  
          die Umsetzungen bei Temperaturen zwischen -30°C und  
15           +40°C durchgeführt werden.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 19,  
          dadurch gekennzeichnet, dass  
          die Umsetzungen in einem aprotischen, polaren Lösungs-  
20           mittel durchgeführt werden.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 20,  
          dadurch gekennzeichnet, dass  
          die Umsetzungen in einem aprotisch polaren anorgani-  
25           schen Lösungsmittel, wie SO<sub>2</sub> bei Normaldruck unter -  
          10°C und CO<sub>2</sub> bei 35 bar unter -20°C,  
          durchgeführt werden.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 21,  
30           dadurch gekennzeichnet, dass  
          die Umsetzungen in einem aprotisch polaren organischen  
          Lösungsmittel, wie  
          Acetonitril,    Propionitril,    Diethylether,    Benzol,  
          Toluol,  
35           durchgeführt werden.

- 5        23. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 22,  
          dadurch gekennzeichnet, dass  
          die Umsetzung in der Abwesenheit von Wasser und Sauer-  
          stoff erfolgt.
- 10        24. Verwendung der Verbindung der allgemeinen Formel (I)  
          als Quelle zur Freisetzung von Siliciumtetraazid.
- 15        25. Verwendung nach Anspruch 24,  
          dadurch gekennzeichnet, dass  
          Siliciumtetraazid durch Erwärmung der Verbindung (I)  
          wieder freigesetzt wird.
- 20        26. Verwendung nach Anspruch 24 oder 25,  
          dadurch gekennzeichnet, dass  
          die Verbindung der allgemeinen Formel (I) auf 200 bis  
          400°C bei Normaldruck erwärmt wird.
- 25        27. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 bis 26,  
          dadurch gekennzeichnet, dass  
          die Verbindung der allgemeinen Formel (I) unter Vakuum  
30        erwärmt wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Interna Application No  
 PCT/EP 03/05589

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07F7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P,X        | FILIPPOU, ALEXANDER C. ET AL: "The Hexaazidosilicate(IV) Ion: Synthesis, Properties, and Molecular Structure" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (2002), 124(42), 12396-12397 , XP002251600<br>the whole document<br>---<br>-/-- | 1-27                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2003

Date of mailing of the international search report

08/09/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zellner, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|                 |                |
|-----------------|----------------|
| Interns         | Application No |
| PCT/EP 03/05589 |                |

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | DATABASE CA 'Online!<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br>OHIO, US;<br>WIBERG, EGON ET AL: "Silicon tetraazide,<br>Si(N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> "<br>retrieved from STN<br>Database accession no. 49:3965<br>XP002251601<br>abstract<br>& ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG (1954),<br>9B, 500 , | 1-27                  |
| A          | ---<br>US 3 232 958 A (WASHBURN ROBERT M)<br>1 February 1966 (1966-02-01)<br>the whole document                                                                                                                                                                                                           | 1-27                  |
| A          | ---<br>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 013, no. 402 (C-633),<br>6 September 1989 (1989-09-06)<br>& JP 01 143878 A (NIPPON TOKUSHU KAGAKU<br>KOGYO KK), 6 June 1989 (1989-06-06)<br>abstract<br>-----                                                                                                    | 1-27                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

Intern: I Application No  
PCT/EP 03/05589

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date      |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| US 3232958                                | A                   | 01-02-1966                 | NONE                     |
| JP 01143878                               | A                   | 06-06-1989                 | JP 2654516 B2 17-09-1997 |

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 C07F7/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                     | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| P,X        | FILIPPOU, ALEXANDER C. ET AL: "The Hexaazidosilicate(IV) Ion: Synthesis, Properties, and Molecular Structure" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (2002), 124(42), 12396-12397 , XP002251600<br>das ganze Dokument<br>---<br>-/-- | 1-27               |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zellner, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                                      | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | <p>DATABASE CA 'Online!<br/> CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/> OHIO, US;<br/> WIBERG, EGON ET AL: "Silicon tetraazide,<br/> Si(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>"<br/> retrieved from STN<br/> Database accession no. 49:3965<br/> XP002251601<br/> Zusammenfassung<br/> &amp; ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG (1954),<br/> 9B, 500 ,</p> <p>----</p> | 1-27               |
| A          | <p>US 3 232 958 A (WASHBURN ROBERT M)<br/> 1. Februar 1966 (1966-02-01)<br/> das ganze Dokument</p> <p>----</p>                                                                                                                                                                                                                                         | 1-27               |
| A          | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br/> vol. 013, no. 402 (C-633),<br/> 6. September 1989 (1989-09-06)<br/> &amp; JP 01 143878 A (NIPPON TOKUSHU KAGAKU<br/> KOGYO KK), 6. Juni 1989 (1989-06-06)<br/> Zusammenfassung</p> <p>-----</p>                                                                                                                       | 1-27               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Patentzeichen  
PCT/EP 03/05589

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 3232958                                         | A                             | 01-02-1966                        | KEINE                         |
| JP 01143878                                        | A                             | 06-06-1989                        | JP 2654516 B2                 |
|                                                    |                               |                                   | 17-09-1997                    |