

## <sup>14</sup>N-NMR-SPEKTREN EINIGER METALLORGANISCHER AZIDE

JOACHIM MÜLLER

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 28. August 1972)

### SUMMARY

The <sup>14</sup>N NMR spectra of the alkyl-element-azides with element = B, Al, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb and As are reported and discussed in view of inductive and associative effects. The three resonance peaks expected for covalent azides are not found for all of the compounds.

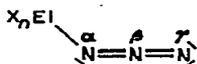
### ZUSAMMENFASSUNG

Die <sup>14</sup>N-NMR-Spektren der Alkylelementmonoazide mit Element = B, Al, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb und As wurden aufgenommen und unter dem Aspekt der durch induktive Effekte oder durch Assoziationen beeinflussten Elektronendichte am Stickstoff diskutiert. Die für rein kovalente Azide erwarteten drei Resonanzlinien wurden nicht bei allen Verbindungen gefunden.

---

### EINLEITUNG

Bisher war wenig über die <sup>14</sup>N-Spektren von Aziden, besonders von metallorganischen Aziden, bekannt. Lediglich das Azidion in wässriger Lösung<sup>1,2</sup> und das Methyl- und Aethylazid<sup>3</sup> waren vermessen. Das erste weist ein Spektrum mit 2 Linien im Intensitätsverhältnis 1/2 auf (siehe Tabelle 1); im zweiten Fall treten—wie für kovalent gebundene, nicht assoziierte Azide mit der allgemeinen Formel:



für die drei magnetisch verschiedenen Stickstoffatome erwartet wird—drei Resonanzlinien auf. Vor kurzem wurden von Beck und Mitarbeitern<sup>4</sup> die <sup>14</sup>N-NMR-Spektren einer Reihe von Metallazidokomplexen und von Organoarsenaziden veröffentlicht, bei denen im allgemeinen ebenfalls die drei erwarteten Linien beobachtet wurden.

Aufgrund der Ergebnisse bei den organischen Aziden erschien es interessant, zu untersuchen, wie sich die chemischen Verschiebungen und die Linienbreiten der <sup>14</sup>N-Resonanzsignale durch den Austausch des an die Azidogruppe direkt gebundenen Kohlenstoffs durch andere Elemente der 4. und den benachbarten Hauptgruppen des Periodensystems ändern.

TABELLE 1

Verbindung	Chem. Verschiebung <sup>a</sup> $\delta$ (ppm)	Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$	Chem. Verschiebung $\delta$ (ppm)	Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$	Chem. Verschiebung $\delta$ (ppm)	Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$	Lösungsmittel	Darstellung nach Literatur
$\text{NO}_2^-$	0	12						
$\text{NH}_4^+$	357	15						
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	334.5	20						
	$N_x$		$N_\beta$		$N_y$			
$\text{N}_3^-$	276	52.5	128.8	24	276	52.5	$\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CH}_3\text{N}_3$	320	100	128	17	171	19		
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$	305	122	129	22	167	28		
Diese Arbeit								
$(\text{CH}_3)_3\text{CN}_3$	282	180	130.5	30	159	40	—	6
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$	316.5	123	137.8	15.7	203.5	12.3	—	7
$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	310.5	220	131.3	18	205.8	63	—	8
$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$	272.0	130	133.3	24	272.0	130	Aceton	9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnN}_3$		> 1000	135.5	400		> 1000	Unterkühle	10
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnN}_3$	283.5	750	137.5	210			Schmelze	10
$(\text{CH}_3)_3\text{PbN}_3$	277	100	138	20	277	750	Benzol	9
$(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3$			136	25	210	100	Aceton	11
$(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3$			141	100		500	Toluol	12
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiN}_3$	264	700	130.8	109	264	700	Schmelze	12
$(\text{CH}_3)_2\text{AsN}_3$	249	180	131.5	20	249	180	Aceton	13
$(\text{CH}_3)_2\text{AsN}_3$	252	140	132	20	252	140	—	13
							Aether	13

<sup>a</sup> Bei Absorptionslinien mit Halbwertsbreiten unter 100 Hz beträgt der totale Fehler der chemischen Verschiebung ca.  $\pm 1$  ppm.

DISKUSSION DER SPEKTREN

In Fig. 1 und Tabelle 1 sind die <sup>14</sup>N-NMR-Spektren bzw. die gemessenen chemischen Verschiebungen und Linienbreiten zu sehen. In Fig. 1 fällt sofort auf, dass auf manchen Spektren nur zwei Resonanzlinien zu sehen sind (bei El=As, B, Sn, Pb; selbstverständlich bei Na<sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup> und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Tl<sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup>) und somit ein ionogenes Verhalten vorgetäuscht wird. Zum zweiten fällt auf, dass bei allen Spektren das Verhältnis des Hauptpeaks zu den um 180° phasenverschobenen, nach unten zeigenden Seitenbanden von der Linienbreite abhängt, in einigen Fällen bedurfte es sogar einer so grossen Resonanz-frequenz-Leistung, dass die Hauptpeaks schon gesättigt waren. Dies gilt theoretisch für alle NMR-Spektren, jedoch tritt dies bei der <sup>14</sup>N-Spektroskopie infolge der hier möglichen grossen Variation der Relaxationszeiten besonders deutlich auf. Die Linienbreite der Signale Δν<sub>z</sub> und die optimale einzustrahlende Wechselfeldstärke H<sub>1 opt</sub> wird stark von den Relaxationszeiten T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> beeinflusst

$$\Delta\nu_z \approx (\pi \cdot T_2)^{-1} + \Delta\nu_{\text{INHOMO}} \quad H_{1 \text{ opt}} = [\gamma(T_1 \cdot T_2)^{\frac{1}{2}}]^{-1}$$

Die durch die Inhomogenität bedingte Linienbreite Δν<sub>INHOMO</sub> beträgt bei nicht eingelockten Geräten wenige Hz und ist z.B. bei Protonen-NMR-Spektren im allgemeinen für die Linienbreite verantwortlich, während hier die hauptsächliche Linienverbreiterung durch eine vom elektrischen Feldgradienten am Stickstoffkernort und dem elektrischen Quadrupolmoment desselben abhängigen schnelleren Relaxation her-

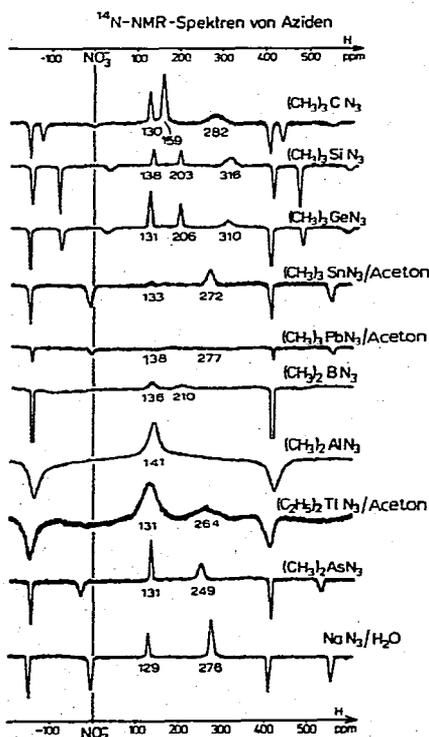
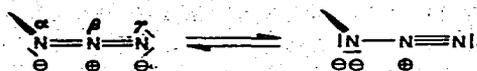


Fig. 1. <sup>14</sup>N-NMR Spektren von Aziden.

rührt. Die Grösse dieses Gradienten des elektrischen Feldes wird sehr stark von der Art der Bindung, besonders vom Anteil der *s*-Elektronen und von der räumlichen Anordnung, d.h. von der Symmetrie am Stickstoffatom, bestimmt.

So führen z.B. nicht nur die Ueberlegungen Witanowskis<sup>3</sup> zur richtigen Zuordnung der Resonanzsignale des Methylazids, die dieser aufgrund der Ladungsverteilung



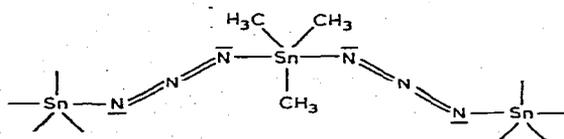
getroffen hat ( $N_\alpha$  am feldhöchsten,  $N_\beta$  am feldtiefsten), sondern auch die Analyse der Linienbreite: das  $\alpha$ -N-Atom hat die Umgebung mit der geringsten Symmetrie ( $sp^2$ -Hybridisierung: ein Elektronenpaar, ein Stickstoffatom, ein anderes Atom) und muss somit das Signal mit der grössten Linienbreite haben;  $N_\beta$ , das mittlere Stickstoffatom ist linear von zwei N-Atomen umgeben ( $sp$ -Hybridisierung) und zeigt somit das Signal mit der geringsten Linienbreite.

Bermerkenswert ist auch hier die Tatsache, die schon Beck und Mitarbeiter<sup>4</sup> bei ihren Verbindungen entdeckten, dass alle Resonanzsignale des mittleren  $\beta$ -N-Atoms bei ca. 130 ppm relativ zu  $\text{NO}_3^-$  liegen, d.h. dass fast alles, was durch induktive Effekte dem mittleren Stickstoffatom auf der einen Seite gegeben wird, ihm auf der anderen Seite wieder genommen wird. Dennoch sind gewisse Unterschiede in der Reihe  $\text{Me}_3\text{ElN}_3$  mit  $\text{El} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  zu verzeichnen. Diese Reihe zeigt für die chemischen Verschiebungen des  $\beta$ -N-Atoms den nach der Elektronegativität erwarteten Gang—nur das Silicium fällt heraus, da wahrscheinlich auch hier infolge der bei diesem besonders gut möglichen Rückbindung  $\sigma$ -Elektronen in das Azidosystem abgegeben werden.

Auch in der Reihe der organischen Azide werden die beiden Stickstoffatome  $N_\alpha$  und  $N_\gamma$  durch die Substitution der H-Atome—ausgehend vom Methylazid—mit elektronegativeren Kohlenstoffatomen immer positiver.

Leider hat das für den Chemiker interessanteste Stickstoffatom, das  $\alpha$ -N-Atom, die grösste Linienbreite und ist daher, wenn überhaupt, nur schwierig zu finden. So ist nicht mit Sicherheit zu sagen, ob die bei der Bor- und Aluminiumverbindung fehlende dritte bzw. zweite und dritte  $^{14}\text{N}$ -Resonanzlinienfolge zu grosser Linienbreite durch die Symmetrierniedrigung oder durch schnelle Austauschprozesse oder auch durch zusätzliche Verbreiterung durch die Nachbarschaft dieser ebenfalls ein elektrisches Quadrupolmoment besitzenden Kerne nicht gefunden werden kann. Relativ schmale  $N_\alpha$ -Resonanzlinien werden nämlich bei den Verbindungen gefunden, deren Heteroatom eine hohe Häufigkeit magnetisch inaktiver Isotopen besitzt ( $\text{El} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ).

Von den drei verbleibenden Verbindungen sind das ionogene Verhalten der Zinn- und Bleiverbindung durch deren Struktur, die aus deren IR-Spektrum und durch Vergleich mit der Kristallstruktur vieler anderer  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Derivate, bei denen im allgemeinen planare  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Einheiten und brückenbildende Anionen vorliegen<sup>5</sup>, leicht zu erklären. Es wird folgende Struktur vorgeschlagen:



die das Auftreten zweier Resonanzlinien mit dem Intensitätsverhältnis 1/2 fordert.

Allein die Deutung des Spektrums von Dimethylarsenazid, das ebenfalls ein ionogenes Verhalten vortäuscht, entzieht sich bisher einer Erklärung, da nach den Eigenschaften—besonders dem Schwingungsspektrum und der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung—die Verbindung als rein kovalent angesehen werden muss. Der im Vergleich zum Dimethylarsenchlorid geringfügig erhöhte Siedepunkt (ca. 28°) tritt bei allen anderen Aziden, für die bisher drei Resonanzlinien gefunden wurden, ebenfalls auf—fast immer liegt der Siedepunkt des Azids sogar noch höher als der des entsprechenden Bromids; er kann somit schwerlich als Indiz für eine Assoziation, wie sie von Beck und Mitarbeitern<sup>4</sup> vorgeschlagen wird, dienen. Ein rascher Austausch, wie er bei den dreiwertigen Halogeniden des Phosphors angetroffen wird, ist viel wahrscheinlicher. Er konnte jedoch durch Zugabe von Diäthyläther nicht unterbunden werden; zum anderen war es nur möglich, die Spektren bei Zimmertemperatur aufzunehmen.

#### EXPERIMENTELLES

Die <sup>14</sup>N-NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA 100-Spektrometer, dessen Sonde für die Benutzung von 8 mm-Röhrchen umgebaut war, und einem N 14-Sender (7.22 MHz) aufgenommen. Die Lage des Standardsignals (gesättigte, wässrige Natriumnitratlösung) wurde mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers und dessen Nulldurchganges auf den Spektren vermerkt. Die chemischen Verschiebungen und die Linienbreiten wurden mit der Seitenbandtechnik ( $f$  ca. 2000 Hz, auf  $\pm 0.1$  Hz am Counter ablesbar) vermessen.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach der Literatur (siehe Tabelle 1), die Reinheitskontrolle durch <sup>1</sup>H-NMR- und durch IR-Spektrum.

#### LITERATUR

- 1 T. Kanda, Y. Saito und K. Kawamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35 (1962) 172.
- 2 R. A. Forman, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2393.
- 3 M. Witanowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5683.
- 4 W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt und D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 245.
- 5 W. P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Enke Verlag 1967; S. 13, s.d. weitere Literatur.
- 6 P. Margaretha, S. Solar und O. E. Polansky, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 410.
- 7 L. Birkhofer, A. Ritter und P. Richter, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2750.
- 8 I. Ruidisch und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 493.
- 9 J. S. Thayer und R. West, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 889.
- 10 J. Lorberth, H. Krapf und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3511.
- 11 P. I. Paetzold und H. J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345 (1966) 79.
- 12 J. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 37.
- 13 J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381 (1971) 103.