

# Schwingungsspektren und Kraftkonstanten des Trimethylsilylazids

Von

Hans Bürger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 26. Juli 1965)

Die vollständigen IR- und Raman-Spektren des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNNN}$  lassen sich nur mit einem weitgehend gestreckten SiNNN-Skelett in Einklang bringen. Die für dieses Molekül sowie für  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$  und  $\text{H}_3\text{SiNCS}$  zu 3—3,2 mdyn/Å bestimmten SiN-Valenzkraftkonstanten schließen bindungsverstärkende ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Anteile in der SiN-Bindung aus.

The complete infrared and raman spectra of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNNN}$  agree with a nearly linear SiNNN skeleton. The SiN valence force constant which was calculated to be 3,0—3,2 mdynes/Å for  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNNN}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ , and  $\text{H}_3\text{SiNCS}$ , suggests that the SiN bond order is not increased by ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  interactions.

In der Reihe der Siliciumpseudohalogenide sind die Silylazide erst spät aufgefunden worden<sup>1</sup>. So wird über das Trimethylsilylazid, eine thermisch erstaunlich beständige, leicht flüchtige Flüssigkeit, erst in den letzten Jahren berichtet: vier Arbeitskreise<sup>2-5</sup> fanden praktisch gleichzeitig eine Reihe verschiedener Synthesewege zur Darstellung dieser Substanz. Zur gleichen Zeit gelang es auch, das dem  $\text{H}_3\text{SiNCS}$ <sup>6</sup> und dem isosteren  $\text{H}_3\text{SiNCO}$ <sup>7</sup> nah verwandte  $\text{H}_3\text{SiNNN}$  bzw.  $\text{D}_3\text{SiNNN}$ <sup>8, 9</sup> zu erhalten.

<sup>1</sup> U. Wannagat in: Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., Vol. 6, S. 253 (1964).

<sup>2</sup> L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. 96, 2750 (1963).

<sup>3</sup> J. W. Connolly und G. Urry, Inorg. Chem. 1, 718 (1962).

<sup>4</sup> W. Sundermeyer, Chem. Ber. 96, 1293 (1963).

<sup>5</sup> J. S. Thayer und R. West, Inorg. Chem. 3, 889 (1964).

<sup>6</sup> E. A. V. Ebsworth, R. Mould, R. Taylor, G. R. Wilkinson und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 58, 1069 (1962).

<sup>7</sup> E. A. V. Ebsworth und M. J. Mays, J. chem. Soc. [London] 1962, 4844.

<sup>8</sup> E. A. V. Ebsworth, D. R. Jenkins, M. J. Mays und T. M. Sugden, Proceed. chem. Soc. (London) 1963, 21.

<sup>9</sup> E. A. V. Ebsworth und M. J. Mays, J. chem. Soc. [London] 1964, 3450.

## Spektroskopische Untersuchungen

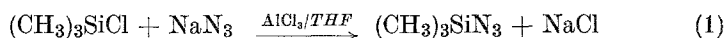
Die Frage, ob in den Silyl- bzw. Trialkylsilyl-Verbindungen der SiNN- bzw. SiNC-Winkel gegenüber den Alkylverbindungen, in denen er bei 110—140° liegt, aufgeweitet ist, weckt ein besonderes Interesse an dieser Substanzklasse. Allgemein beobachtet man nämlich, daß in SiN-Verbindungen das  $\sigma$ -gebundene Si-Atom eine Umhybridisierung des N-Atoms induziert und die SiN-Bindung durch ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Wechselwirkungen verstärkt ist.

Aus Mikrowellenuntersuchungen<sup>10</sup> weiß man, daß im  $H_3SiNCS$  ein lineares SiNCS-Skelett vorliegt, und für  $H_3SiNCO$  und  $H_3SiNCSe$  ist kaum mit einer größeren Winkelung zu rechnen<sup>9</sup>. Das  $H_3SiNNN$  hingegen zeigt im IR-Spektrum keine Feinstruktur<sup>9</sup>, und auch sein Mikrowellenspektrum läßt eine Abwinkelung vermuten<sup>8</sup>; dagegen steht das beobachtete Spektrum mit den Auswahlregeln für ein lineares SiNNN-Skelett im Einklang.

Von den Trimethylsilylverbindungen wurden  $(CH_3)_3SiNCO$ <sup>11</sup> und  $(CH_3)_3SiNCS$ <sup>12</sup> eingehend spektroskopisch untersucht; für beide Verbindungen wird  $C_{3v}$ -Pseudosymmetrie gefunden und eine größere SiNC-Abwinkelung ausgeschlossen. Beim  $(CH_3)_3SiNNN$  reichen — sich teilweise widersprechende — IR-Spektren im NaCl-Bereich<sup>3, 5</sup> sowie sein Ramanpektrum<sup>13</sup> bisher nicht aus, auch für dieses Molekül sichere Strukturaussagen zu machen; lediglich das qualitativ ausgewertete Mikrowellenspektrum<sup>5</sup> deutet darauf hin, daß Trimethylsilylazid kein symmetrisches Kreisel-molekül ist.

Die spektroskopischen Untersuchungen, über die im folgenden berichtet werden soll, wurden durchgeführt, um einerseits die Frage zu klären, ob eine starke Knickung des SiNN-Gerüsts auftritt, aber auch um andererseits alle Gerüstschwingungen aufzufinden, die zur Berechnung der Kraftkonstanten des Moleküls erforderlich sind. Schließlich sollten die Diskrepanzen innerhalb der Literaturspektren geklärt werden.

Das nach *Birkofer*<sup>2</sup> über



dargestellte und sorgfältig gereinigte Trimethylsilylazid besaß folgende physikalische Eigenschaften:

$$Sdp_{.738} 93,5^\circ, n_D^{20} 1,4150, D_4^{26}; 0,8694.$$

<sup>10</sup> D. R. Jenkins, R. Kewley und T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc. **58**, 1284 (1962).

<sup>11</sup> J. Goubeau, E. Heubach, D. Paulin und I. Widmaier, Z. anorg. allgem. Chem. **300**, 194 (1959).

<sup>12</sup> J. Goubeau und J. Reyhing, Z. anorg. allgem. Chem. **294**, 96 (1958).

<sup>13</sup> M. Gottau, Dissertation, Univ. Köln, 1963.

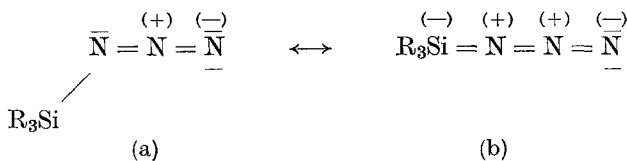
Sein IR-Spektrum (gasförmig, flüssig) im Bereich von 4000 — 33  $\text{cm}^{-1}$  sowie das Ramanspektrum (einschließlich Polarisationszuständen) sind in Tab. 1 aufgeführt und mit den Spektren des isosteren  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}^{11}$ , an das sich auch die Zuordnung weitgehend anlehnt, sowie mit Literaturdaten<sup>3, 5, 13</sup> verglichen.

Die Benennung der Schwingungen wird, da keine Aufspaltung entarteter Frequenzen beobachtet wird, für das  $\text{C}_3\text{v}$ -Gerüst unter Annahme von  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie ( $\text{SiNN}$ -Winkel  $180^\circ$ ) durchgeführt; dabei liegen 5 Schwingungen ( $\nu_1 - \nu_5$ ) in  $A_1$  ( $p, a$ ) und 5 in  $E$  ( $dp, a$ ). Die Zuordnung ergibt sich für  $\nu_1 - \nu_4$  zwanglos aus Intensität und Polarisationszustand der Ramanlinien;  $\nu_5$  ( $\delta_s \text{SiC}_3$ ) ist auch in anderen Trimethylsilylverbindungen gewöhnlich nicht polarisiert. Die tiefe Lage von  $\nu_{10}$  ( $\delta \text{SiNN}$ ) hat man sich so zu erklären, daß bei dieser Schwingung die gesamte NNN-Gruppe als starrer Stab mit weit höher gelegenen inneren Schwingungen gegen die  $\text{SiN}$ -Achse abknickt.

Intensitäten, Polarisationszustände, ausbleibende Aufspaltung der  $E$ -Schwingungen sowie die Nachbarschaft von  $\nu \text{SiN}$  und  $\delta \text{NNN}$ , die bei einer Winkelung über  $\mu_N \sin(\angle \text{SiNN})$  mechanisch koppeln, sprechen beim Trimethylsilylazid ebenso wie beim Isocyanat für eine vollständige oder weitgehende Streckung des  $\text{SiNN}$ -Skelettes.

### Kraftkonstantenrechnungen

Die Aufweitung des  $\text{SiNN}$ - bzw.  $\text{SiNC}$ -Winkels in Silylaziden, -isocyanaten und -isothiocyanaten läßt erwarten, daß in diesen Verbindungen das N-Elektronenpaar weitgehend in die  $\text{SiN}$ -Bindung einbezogen ist (b):



Diese über die  $\sigma$ -Bindung hinausgehenden ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Bindungsanteile sollten zu einer merklichen Erhöhung der  $\text{SiN}$ -Valenzkraftkonstanten führen, die in Silylaminen 4,0 und Alkalidisilylamiden  $\text{MeN}(\text{SiR}_3)_2$  4,3  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  beträgt und deutlich über der nach der Gordy-Regel berechneten Einfachbindungskonstanten von 2,92  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  liegt.

In der Tat errechneten *Sathianandan* und *Margrave*<sup>14</sup> für das  $\text{H}_3\text{SiNCS}$  mit der *Ebsworths*chen Zuordnung<sup>6</sup> mit 4,7620  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  eine außergewöhnlich hohe  $\text{SiN}$ -Valenzkraftkonstante, an deren Richtigkeit jedoch bereits eine Überschlagsrechnung (Zweimassenmodell;  $m_1(\text{SiH}_3) = 31$ ,  $m_2(\text{NCS}) = 58$ ,  $\nu = 497 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 2,95 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ) Zweifel erweckt. Aus diesem Grund

<sup>14</sup> *K. Sathianandan* und *J. L. Margrave*, *J. Mol. Spectrosc.* **10**, 442 (1963).

Tabelle 1. Schwingungsspektren von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNINN}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ 

| $(\text{CH}_3)_3\text{SiNINN}$<br>IR, flüssig | $(\text{CH}_3)_3\text{SiNINN}$<br>IR, gasf. | $(\text{CH}_3)_3\text{SiNINN}$<br>Raman | $(\text{CH}_3)_3\text{SiNINN}$<br>IR <sup>3</sup> | $(\text{CH}_3)_3\text{SiNINN}$<br>IR <sup>4</sup> | $(\text{CH}_3)_3\text{SiNINN}$<br>Raman <sup>13</sup> | $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$<br>IR <sup>11</sup> | $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$<br>Raman <sup>11</sup> | Zuordnung                                 |
|---|---|---|---|---|---|---|--|---|
| 2968 st                                       | 3451 s                                      | 2965 sst                                | 3520 m  | 3000 st   | 2970 9  | 2960 6  | 2963 130   | $\nu_1 + \nu_2$                           |
| 2905 ss                                       | 2973 st                                     | 2900 sstp                               | 3000 s  | 2912 st   | 2905 9  | 2901 3  | 2901 150   | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$             |
|   | 2915 ss                                     |   | —   |   |   | 2792 2  |  | $\nu_s \text{CH}_3$                       |
|   | 2855 ss                                     |   | 2600 s  |   |   |   |  | $2 \times \delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ |
|   | 2258 ss                                     |   | 2250 s  |   |   |   |  | $\nu_1 + \nu_{10}$                        |
| 2139 sst                                      | 2148 sst                                    | 2140 mp                                 | 2180 sst  | 2131 sst  | 2141 3 b  | 2282 10   |  | $\nu_{\text{as}} \text{NINN} (\nu_1)$     |
|   | 2050 ss                                     |   | 2050 ss   |   |   |   |  | $\nu_1 - \nu_{10}$                        |
| 1430 m  | 1415 m                                      | 1412 m                                  | 1430 m  | 1430 m  | 1414 3 b  | 1415 5  | 1412 24  | $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$          |
|   |   |   |   | 1405  |   |   |  |   |
|   |   |   |   | 1373  |   |   |  |   |
| 1316 st                                       | 1313 sst                                    | 1326 mp                                 | 1320 sst  | 1332 m—st   | 1324 4 b  | 1435 10   | 1435 100   | $\nu_s \text{NINN} (\nu_2)$               |
| 1249 st                                       | 1257 st                                     | 1260 s                                  | 1260 sst  | 1259 st   | 1264 4 b  | 1257 10   | 1260 18 b  | $\delta_s \text{CH}_3$                    |
|   | 1158 ss                                     |   | 1155 st   |   |   |   | 1130 2   | $2 \times \nu_7$                          |
|   |   |   | 1145 st   |   |   |   | 1100 4   |   |
|   | 1089 s                                      |   | 1090 st   | 1019 m  |   | 1050 s  | 1050 2   | $2 \times \nu_4$                          |
|   |   |   |   |   |   |   | 986/929/   |   |
|   |   |   |   |   |   |   | 912 2—5  |   |
| 846 sst                                       | 858 sst                                     | 850 s                                   | 850 st  | 849 st  | 850 3 b   |   | 854 23   | $\rho_{\text{as}} \text{CH}_3$            |
| 755 st  | 762 m                                       | 760 s                                   | 755 st  | 755 st  | 761 1 b   | 754 sst   | 761 27   | $\rho_s \text{CH}_3$                      |
| 689 m   | 702 m                                       | 700 s                                   | 700 st  | 693 st  | 700 3 b   | 685 m   | 700 42   | $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3 (\nu_6)$    |
| 623 m   |   | 622 stp                                 |   | 655 s   | 629 10  | 619 m   | 644 80   | $\nu_s \text{SiC}_3 (\nu_3)$              |
| 578 s   |   |   |   | 685 m   |   | *645 s  |  | $\delta \text{NINN} (\nu_7)$              |
| 530 st  |   | 530 stp                                 |   | 880 m   | 534 8   | 526 st  | 528 72   | $\nu \text{SiN} (\nu_4)$                  |
| 476/428 ss                                    |   |   |   |   |   |   |  | $\nu_9 + \nu_{10}$                        |
| 375 ss  |   |   |   |   |   |   |  |   |
| 330 s   |   |   |   |   |   | 331 sst   |  | $\rho \text{SiC}_3 (\nu_8)$               |
| 282 st  |   | 280 m                                   |   |   | 287 4 b   |   | 280 20   | $\delta_{\text{as}} \text{SiC}_3 (\nu_9)$ |
| 200 s   |   | 200 st                                  |   |   | 206 6 b   |   | 208 38   | $\delta \text{SiC}_3 (\nu_3)$             |
|   |   | 108 m                                   |   |   | 117 6 b   |   | 151 17   | $\delta \text{SiN} (\nu_{10})$            |

\* eigene Messungen

wurden  $H_3SiNCS$  und  $D_3SiNCS$  in die Rechnungen, deren wesentliche Ergebnisse Tab. 2 wiedergibt, mit einbezogen.

Die Rechnungen selbst wurden für die Rasse  $A_1$  und für  $H_3SiNCS$  und  $D_3SiNCS$  auch für die Rasse  $E$  nach der *Wilson'schen FG-Matrix-Methode*<sup>15</sup> und Lösung der Säkulargleichung nach einem von *Sawodny, Fadini* und *Ballein*<sup>16</sup> beschriebenen Iterationsverfahren durchgeführt; Deformations- und Deformations—Valenzkraft-Kopplungskonstanten sind auf den SiH- bzw. SiC-Abstand normiert. Bei den Trimethylsilylverbindungen wurde die Methylgruppe als Massenpunkt ( $m = 15$ ) angenommen. Da die starke Kopplung der

Tabelle 2. Valenzkraft-, Deformations- und Kopplungskonstanten einiger  $X_3SiN YZ$ -Moleküle in  $mdyn/\text{Å}$

|              | $(CH_3)_3SiN N N$<br>I | $(CH_3)_3SiN N N$<br>II | $(CH_3)_3SiN CO$ | $H_3SiNCS$ | $D_3SiNCS$ | $H_3SiNCS^{14}$ |
|--------------|------------------------|-------------------------|------------------|------------|------------|-----------------|
| $f SiX$      | 3,020*                 | 3,032*                  | 3,107*           | 2,800      | 2,864      | 3,0210          |
| $f SiN$      | 3,143                  | 3,239                   | 2,932            | 3,215      | 3,170      | 4,7620          |
| $f NY$       | 18,145                 | 9,725                   | 19,020           | 16,259     | 16,515     | 15,7110         |
| $f YZ$       | 9,884                  | 17,845                  | 12,575           | 8,643      | 8,996      | 7,9800          |
| $f XSi/SiN$  | 0,682                  | 0,691                   | 0,580            | 0,031      | 0,065      | 0,1859          |
| $f SiN/NY$   | 0,813                  | 0,778                   | 0,692            | 1,170      | 1,153      | 0,9700          |
| $f SiN/XZ$   | 0,259                  | 0,319                   | 0,148            | 0,676      | 0,623      | —               |
| $f NY/XZ$    | 2,094                  | 1,831                   | 3,272            | 2,063      | 2,298      | 0,5100          |
| $f SiN/XSiX$ | 0,039                  | 0,043                   | 0,011            | —,082      | —,207      | 0,0968          |
| $f XSiX$     | 0,180                  | 0,180                   | 0,274            | 0,520      | 0,506      | 0,1933**        |

\* jeweils  $f SiX + 2f' SiX$

\*\* Normierung unbekannt

beiden  $\nu NN$  die Leistungsfähigkeit des Rechenverfahrens übersteigt, wurde das Trimethylsilylazid auch mit umgestellter Zuordnung  $\nu_1 - \nu_2$  (I und II) berechnet; dabei ist deutlich zu sehen, daß diese Vertauschung ohne größeren Einfluß auf alle anderen Kraftkonstanten ist.

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen wurde für  $H_3SiNCS$  und  $D_3SiNCS$  von *Ebsworth*<sup>6</sup> übernommen, für  $(CH_3)_3SiN N N$  und  $(CH_3)_3SiN CO$  ergibt sich die Zuordnung aus Tab. 1.

Aus den Rechenergebnissen geht deutlich hervor, daß in allen berechneten Verbindungen die SiN-Valenzkraftkonstante bei 3,0—3,2  $mdyn/\text{Å}$  liegt. Berücksichtigt man, daß bei  $sp$ -hybridisiertem Stickstoff eine höhere Einfachbindungskonstante als der für  $sp^3$ -hybridisierte Si- und N-Atome nach *Gordy* abgeschätzte Wert von 2,92  $mdyn/\text{Å}$  erwartet wird, so schließen die Ergebnisse in den berechneten Molekülen einen erhöhten SiN-Bindungsgrad aus.

Schwingungsspektren und Kraftkonstanten dieser Siliciumpseudo-halogenide geben deutlich zu erkennen, daß der Stickstoff durch das  $\sigma$ -ge-

<sup>15</sup> *E. B. Wilson, J. C. Decius* und *P. C. Cross*, *Molecular Vibrat.*, New York 1955.

<sup>16</sup> *W. Sawodny, A. Fadini* und *K. Ballein*, *Spectrochim. Acta* **21**, 995 (1965).

bundene Silicium zwar eine Umhybridisierung  $sp^2 \rightarrow sp$  erfährt, in deren Folge es jedoch nicht zu einer Verstärkung der SiN-Bindung durch  $(p \rightarrow d)\pi$ -Anteile, wie sie in Silylaminen vorliegen, kommt.

Die für  $H_3SiNCS$  bzw.  $D_3SiNCS$  errechneten Werte weichen in  $f_{SiN}$  wesentlich von den Literaturangaben<sup>14</sup> ab.  $f_{SiN} = 3,2 \text{ mdyn/\AA}$  fügt sich jedoch in die Rechenergebnisse der anderen Moleküle ein und entspricht der Überschlagsrechnung.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß Rechnungen für ein gewinkeltetes  $C_3SiNNN$  mit sinkendem SiNN-Winkel zunehmend unwahrscheinlicher werdende Resultate (stark negative Kopplungskonstanten,  $f_{SiN} < 2,7 \text{ mdyn/\AA}$ ) ergeben und wie die Schwingungsspektren eine stärkere SiNN-Winkelung ausschließen.

### Experimentelles

Die IR-Spektren des gasförmigen bzw. flüssigen  $(CH_3)_3SiNNN$  wurden im Bereich von  $4000\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Perkin-Elmer 221-Gerät mit Gitter/NaCl bzw. CsBr-Prisma sowie im Bereich von  $800\text{--}33 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Beckman IR 11 kapillar bzw. in 0,5 mm Schichtdicke zwischen Polyäthylenfenstern aufgenommen. Das Ramanspektrum der in eine 7 mm Flüssigkeitsküvette eindestillierten Substanz registrierte ein Cary 81; Polarisationszustände wurden mit Hilfe in verschiedener Richtung polarisierender Polaroidfolien bestimmt.

Herrn Professor Dr. *J. Goubeau*, Stuttgart, danke ich für die Möglichkeit, Cary 81 und Beckman IR 11 zu benutzen, Herrn Dr. *W. Sawodny*, Stuttgart, für seine Hilfe bei der Kraftkonstantenberechnung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Stipendium.