

# Schwingungsspektren einiger halogenhaltiger Di- und Trisilylamine

Von

H. Bürger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Braunschweig

(Eingegangen am 21. März 1966)

Die IR- und Raman-Spektren von  $[\text{F}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$  (**1**),  $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$  (**2**),  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiNHSiCl}_3$  (**3**),  $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NCH}_3$  (**4**) und  $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_3\text{N}$  (**5**) wurden aufgenommen und zugeordnet. Verglichen mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$  ist in **1**, **2**, **3** und **4** die SiN-Valenzkraftkonstante um 0,1–0,5 mdyn/Å verstärkt.

The IR and Raman spectra of **1**–**5** were recorded and assigned. Compared with  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  and  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ , respectively, the SiN valence force constants of **1**, **2**, **3** and **4** are increased by an amount of 0,1 to 0,5 mdynes/Å.

In der Silicium—Stickstoff-Chemie beansprucht die Frage nach der Beeinflussung der SiN-Bindungsstärke durch N- und Si-Substituenten ein besonderes Interesse, nachdem theoretische Überlegungen und experimentelle Tatsachen es sehr wahrscheinlich machen, daß die SiN- $\sigma$ -Bindung durch überlagerte ( $p \rightarrow d$ )  $\pi$ -Wechselwirkungen des N-Elektronenpaares mit Si- $d$ -Bahnen verstärkt werden kann<sup>1</sup>. Aussagen über das Ausmaß solcher Bindungsverstärkungen lassen sich außer aus Röntgenstruktur- und Kernresonanzuntersuchungen besonders auch aus den Schwingungsspektren ableiten<sup>2</sup>.

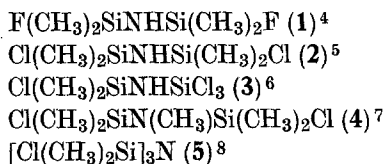
<sup>1</sup> Literatur hierzu z. B. in U. Wannagat, The Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds; Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. **6**, 225, New York 1964.

<sup>2</sup> Neuerdings mehrten sich Hinweise, daß eine SiN-Abstandsverkürzung und Umhybridisierung des N-Atoms ( $sp^3 \rightarrow sp^2$  und  $sp^2 \rightarrow sp$ ) nicht immer mit einer Erhöhung der NSi-Valenzkraftkonstanten parallel läuft, s. z. B. H. Bürger, Mh. Chem. **96**, 1710 (1965); N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. **99**, 740 (1966).

Da aber SiN-Valenzschwingungen [anders als z. B. SiH-Schwingungen] je nach Molekülgeometrie und Kopplungseffekten zwischen 1100  $\{\nu_{\text{as}} \text{SiNSi im KN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}$  und 380  $\text{cm}^{-1} [\nu_{\text{s}} \text{SiN}_4 \text{ im Si}(\text{NCS})_4]$  aufgefunden werden, sind sie zu direkten Folgerungen über die SiN-Bindung ungeeignet. Es ist vielmehr erforderlich, aus den vollständigen Molekülspektren SiN-Kraftkonstanten zu berechnen und diese miteinander zu vergleichen.

Als Beitrag zu der Frage, ob die Lage der SiN-Schwingung und damit die SiN-Valenzkraftkonstante, die ein Maß für die Elektronendichte in der SiN-Bindung ist, durch elektronegative Si-Substituenten beeinflusst wird, soll im folgenden über die Schwingungsspektren einer Reihe halogenhaltiger Di- und Trisilylamine berichtet werden, die in letzter Zeit im Rahmen präparativer Untersuchungen zugänglich geworden sind<sup>3</sup>.

Im einzelnen werden die Spektren von



ausgedeutet und die Lage der SiN-Schwingungen verglichen mit jener in  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3$  (6),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (7) und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$  (8). Für 6—8 werden teils vollständige, teils angenäherte Kraftkonstantenrechnungen vorgelegt.

### Schwingungsspektren

Während sich bei allen Verbindungen die *Valenzschwingungen* aus IR- und Raman-Spektren sicher zuordnen lassen, wobei man lediglich zu berücksichtigen hat, daß in 1, 2, 4 und 5 die SiC- und Si-Halogen-Valenzschwingungen verdoppelt auftreten, besteht im Bereich der *Skelettdformationen* unterhalb 400  $\text{cm}^{-1}$  mangels Vergleichsmaterials in vielen Zuordnungsdetails noch Unsicherheit. Ebenso ist es schwierig, in 1, 2 und 3 die (Si)NH-Deformation aus der Ebene  $[\gamma\text{NH}]$ ; in Disilylaminen wird für das N-Atom allgemein *sp*<sup>2</sup>-Hybridisierung angenommen] zu lokalisieren, da diese Schwingung gewöhnlich als schwache bis mittlere IR-Bande im Bereich der  $\nu\text{SiC}$  und  $\rho(\text{Si})\text{CH}_3$  auftritt.

<sup>3</sup> Die Schwingungsspektren wurden an authentischen, analysenreinen Substanzen aufgenommen.

<sup>4</sup> U. Wannagat und H. Bürger, *Angew. Chem.* **76**, 497 (1964).

<sup>5</sup> U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, *Mh. Chem.* **95**, 801 (1964).

<sup>6</sup> U. Wannagat und P. Schmidt, unveröffentlicht.

<sup>7</sup> U. Wannagat und G. Schreiner, *Mh. Chem.* **96**, 1895 (1965).

<sup>8</sup> U. Wannagat und E. Bogusch, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, im Druck.

Im einzelnen sind die IR- und Raman-Spektren von **1**—**5** in Tab. 1 zusammengestellt und zugeordnet. Alle Schwingungen der  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe sind dabei weitgehend lagekonstant und durch Vergleich mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  sowie ähnlichen Verbindungen und Tetramethyldisilazanen<sup>9</sup> zu erkennen.

**SiN-Schwingungen.** Alle Verbindungen zeigen zwei SiN-Valenzschwingungen:  $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$  bei 915—968  $\text{cm}^{-1}$  [starke IR-Bande] und  $\nu_{\text{s}}\text{SiNSi}$  bei 555—650  $\text{cm}^{-1}$  [IR-Bande, starke, polarisierte Ramanlinie]. Wegen der anderen Schwingungsform läßt sich die Lage der  $\text{NSi}_3$ -Pulsation [414  $\text{cm}^{-1}$  in **5**] nicht mit  $\nu_{\text{s}}\text{SiNSi}$  vergleichen.

In allen  $\text{Si}_2\text{NH}$ -Verbindungen ist die Lage von  $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$  durch deren starke Kopplung mit  $\delta(\text{Si})\text{NH}$  [bei 1150—1200  $\text{cm}^{-1}$ ] zu höheren Wellenzahlen hin begrenzt<sup>10</sup>. Über 970  $\text{cm}^{-1}$  kann diese Schwingung nur in Verbindungen wie  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NNH}_2$ <sup>11a</sup>,  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$ <sup>11b</sup>,  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N-MeN}(\text{SiR}_3)_2$  (Me = Zn, Cd, Hg)<sup>11c</sup> und dem Anion  $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]^{\ominus}$ <sup>11d</sup>, in denen eine solche Kopplung nicht mehr möglich ist, ansteigen. So ist eine induktive Verstärkung der SiN-Bindung nur von einem im Ausmaß viel geringeren Anstieg von  $\nu_{\text{as}}\text{SiN}(\text{H})\text{Si}$  begleitet: diese Schwingung steigt auch im  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NH}$  nicht höher als auf 963  $\text{cm}^{-1}$  an<sup>12</sup>.

In  $\text{CH}_3\text{NSi}_2$ -Derivaten scheint  $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$  weitgehend ungekoppelt vorzuliegen:  $\delta\text{CNSi}$  beobachtet man unterhalb 500  $\text{cm}^{-1}$ , und  $\rho(\text{N})\text{CH}_3$  ist in Methylaminosilyl-Derivaten zu lagekonstant, als daß man mit einer starken mechanischen Kopplung von  $\rho(\text{N})\text{CH}_3$  und  $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$  rechnen müßte.

Ebenso wie die asymmetrische liegt auch die *symmetrische* SiNSi-Valenzschwingung in **4** deutlich unterhalb jener in **1**, **2** und **3**.  $\nu_{\text{s}}\text{SiNSi}$  ist weniger kopplungsanfällig: Kraftkonstantenrechnungen (s. u.) sowie die häufige Nachbarschaft von  $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$  bzw.  $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_2$  mit  $\nu_{\text{s}}\text{SiNSi}$  zeigen, daß das schwere Si-Atom weitgehend als Kopplungssperre wirkt.

Die SiN-Schwingungen von **5** entsprechen in ihrer Lage jenen im  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ <sup>13</sup> und  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ <sup>14</sup>:  $\nu_1$ — $\nu_3$  liegen bei 414—915—152 [430/

<sup>9</sup> H. Kriegsmann und G. Engelhardt, Z. anorg. allgem. Chem. **310**, 320 (1961). In dieser Arbeit wird von **2** ein IR-Spektrum mitgeteilt und zugeordnet, das wegen der seinerzeitigen Schwierigkeiten, **2** rein zu erhalten, in unwesentlichen Details von dem hier mitgeteilten abweicht.

<sup>10</sup> H. Bürger, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 11 (1965).

<sup>11</sup> a) U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **96**, 2038 (1965); b) B. J. Aylett, J. R. Hall, D. C. McKean, R. Taylor und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta **16**, 747 (1960); c) H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, J. Organomet. Chem. **3**, 113 (1965); d) U. Wannagat, H. Seyffert und H. Bürger, unveröffentlicht.

<sup>12</sup> G. O. Gudmundsson, Dissertation, TH Stuttgart, 1964.

<sup>13</sup> J. Goubeau und J. Jiménez-Barberá, Z. anorg. allgem. Chem. **303**, 217 (1960).

<sup>14</sup> E. A. V. Ebsworth, J. R. Hall, M. J. MacKillop, D. C. McKean, N. Shepard und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta **13**, 212 (1958); H. Kriegsmann und W. Förster, Z. anorg. allgem. Chem. **298**, 212 (1959); D. W. Robinson, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5924 (1958).

Tabelle 1

1		2		3		4		5		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3371 m	3372 stp	3355 s	3352 sp	3350 m	3359 st	2958 st	2974 sst	2968 st	2974 sst	$\nu$ NH
2969 st	2975 sst	2970 s	2972 st	2950 s	2974 sst	2901 m	2912 sst	2905 st	2912 sst	$\nu_{\text{as}}$ CH <sub>3</sub>
2910 ss	2910 sstp	2910 ss	2907 sstp		2908 sst	2826 m				$\nu_{\text{s}}$ CH <sub>3</sub> (Si)
						1458 s				$\nu_{\text{s}}$ CH <sub>3</sub> (N)
					1437 s					$\delta_{\text{as}}$ CH <sub>3</sub> (N)
1410 s	1414 m	1410 ss	1410 m	1400 s	1400 m	1400 s	1414 m	1405 st	1414 m	$\delta_{\text{as}}$ CH <sub>3</sub> (Si)
1270 sst	1271 s	1265 sst	1267 s	1265 sst	1267 sp	1259 sst	1261 s	1261 sst	1261 s	$\delta_{\text{s}}$ CH <sub>3</sub> (Si)
						1191 st				$\rho$ CH <sub>3</sub> (N)
1200 st	—	1200 st	—	1150 sst	—					$\delta$ (Si)NH
						1057 sst				$\nu$ CN
965 sst	960 ss	952 sst	960 ss	968 sst	969 s	925 sst	—	915 sst	—	$\nu_{\text{as}}$ Si <sub>2</sub> N
890 sst	892 ss									$\nu$ SiF
877 sst		870 st		850 sst	853 s	856 st	823 s	840 m	823 s	} CH <sub>3</sub> (Si)
		832 sst		824 sst		832 sst	798 ss	810 sst	798 ss	
819 sst	830 ss	810 sst	818 ss			810 sst	782 ss			
689 ss		691 ss		756 ss	757 ss					$\gamma$ (Si)NH
790 m	790 s	785 m	788 s	806 sst	808 ss	790 s	707 st	748 m		$\nu_{\text{as}}$ SiC <sub>2</sub> out of phase
	703 mp		712 mp			750 ss		695 m		in phase

Tabelle 1a

1		2		3		4		5		Zuordnung	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman		
770 m				698 m		670 st	696 st	670 st	696 st	$\nu_s$	SiC <sub>2</sub> out of phase
648 st	651 sp	668 st	710 sp	670 st	710 sp	661 mSch	674 s	661 mSch	674 s	$\nu_s$	in phase
615 s	600 sstp	614 m	651 stp	555 st	651 stp	—	414 sst	—	414 sst	$\nu_s$	Si <sub>2</sub> N(Si <sub>3</sub> N in 5)
			590 m	590 sst	590 m					$\nu_{as}$	SiCl <sub>3</sub>
			461 sstp	465 st	461 sstp					$\nu_s$	SiCl <sub>3</sub>
			488 stp	486 st	488 stp					$\nu$	SiCl out of phase
			465 sstp							$\nu$	SiCl in phase
475 m	480 ss	478 sst		476 sst		529 s	531 ss	529 s	531 ss	$\delta$	CSiF, FSiN
395 ss	394 sp			459 st		484 sst	482 s	484 sst	482 s	$\delta$	CSiN/CSiCl [ $\delta$ CNSi]
380 m		390 s	360 mp	364 m []	341 stp				370 ss	$\delta$	[ $\nu, \rho$ SiC <sub>2</sub> ]
329 m		375 ss		258 s	251 ss					$\delta$	CSiN
210 s		258 m			170 m				174 st	$\delta$	SiC <sub>2</sub>
290 ss	290 ss	216 m	170 m		200 s				243 s	$\delta$	Si <sub>2</sub> N(Si <sub>3</sub> N in plane)
195 s	200 st	235 m	236 sp		150 m				152 m	$\delta_{as}$	SiCl <sub>3</sub>
		150 s	152 mp		225 st					$\delta_s$	SiCl <sub>3</sub>
					131 st					$\tau$	
					89 sp						

496—916/996—175/204]  $\text{cm}^{-1}$ . Bei **5** fällt auf, daß weder  $\nu_1$  im IR-Spektrum noch  $\nu_2$  im Ramaneffekt beobachtet werden konnten. Die Einhaltung des für ein planares  $\text{NSi}_3$ -Gerüst [Lokalsymmetrie  $D_{3h}$ ] erwarteten Alternativverbotes von  $\nu_1$  ist ein Argument, jedoch kein Beweis für eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des N-Atoms.

Die  $\text{NSi}_2$  [bzw. ebene  $\text{NSi}_3$ ]-*Deformationsschwingung* wird meistens mit einer Ramanlinie bei 150—200  $\text{cm}^{-1}$  belegt. Da noch keine eingehenden Untersuchungen dieser Schwingung vorliegen, ist diese Zuordnung zwar plausibel, aber nicht zwingend.

Die SiCl-Schwingungen geben sich durch intensive Banden klar zu erkennen. Bemerkenswert ist in **2**, **4** und **5** die weitreichende Kopplung der beiden  $\nu$  SiCl über die SiNSi-Brücke hinweg. Ihre Lage entspricht der SiCl-Schwingung im  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  [478  $\text{cm}^{-1}$  <sup>15</sup>].

Die  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe in **3** gibt nur zu zwei Valenzschwingungen bei 590 und 461 [ $\text{HSiCl}_3$  587/489]  $\text{cm}^{-1}$  Anlaß; eine Rotationsbehinderung um die SiN-Achse wie im  $(\text{CH}_3)_2\text{NSiCl}_3$  <sup>16</sup> liegt demzufolge nicht vor.

### Kraftkonstantenrechnungen

Die Frage, ob in den halogenhaltigen Di- und Trisilylaminen die SiN-Bindung gegenüber **6**, **7** und **8** verstärkt ist, läßt sich nur durch Kraftkonstantenrechnungen klären. Da aber **1**—**5** für eine vollständige Berechnung zu vielatomig und wenig symmetrisch sind, sollen an einfacheren Molekülen Näherungsprinzipien abgeleitet werden, die auch für andere SiN-Verbindungen Gültigkeit besitzen und miteinander vergleichbare Aussagen über die SiN-Valenzkraftkonstanten ermöglichen.

Da den Di- und Trimethylsilylverbindungen in der Organosiliciumchemie eine besondere Bedeutung zukommt, wurden solche Modellrechnungen am  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$  (**6**) mit verschiedenen Potentialansätzen durchgeführt.

Das Schwingungsspektrum von **6** ist von verschiedenen Autoren <sup>10, 13, 17, 18</sup> untersucht worden. Folgende Zuordnung erscheint für das  $(\text{C}_3\text{Si})_2\text{NH}$ -Gerüst [Abweichungen beim  $(\text{C}_3\text{Si})_2\text{ND}$  in Klammern] am wahrscheinlichsten:

$$\nu \text{ NH } 3376 [2500]; \delta (\text{Si})\text{NH } 1177 [825]; \nu_{\text{as}} \text{ SiNSi } 934 [1030];$$

$$\nu_{\text{as}} \text{ SiC}_3 \text{ 683}; \nu_{\text{s}} \text{ SiC}_3 \text{ 667 R/620 IR}; \nu_{\text{s}} \text{ SiNSi } 567; \rho \text{ SiC}_3 \equiv$$

$$\delta \text{ NSiC } 350; \delta_{\text{as}} \text{ SiC}_3 \text{ 248}; \delta_{\text{s}} \text{ SiC}_3 \text{ 195}; \delta \text{ SiNSi } 171 [180].$$

<sup>15</sup> A. L. Smith, Spectrochim. Acta **19**, 849 (1963).

<sup>16</sup> Hier beobachtet man 3  $\text{SiCl}_3$ -Valenzschwingungen [H. Bürger und W. Sawodny, unveröffentlicht].

<sup>17</sup> C. C. Cerato, J. L. Lauer und H. C. Beachell, J. chem. Physics **22**, 1 (1954).

<sup>18</sup> H. Kriegsmann, Z. Elektrochem. **61**, 1088 (1957).

Bisher wurde eine Kraftkonstantenrechnung<sup>18</sup> nur für das Dreimassensystem SiNSi durchgeführt und jedes Si-Atom zusätzlich mit einem Drittel der Trimethylmasse belegt. Für einen SiNSi-Winkel von 131° ist  $f' \text{ SiN} = 0$ ;  $f \text{ SiN}$  beträgt 3,84 mdy/Å.

Die vollständige Berechnung<sup>19</sup> unter Annahme von NH und CH<sub>3</sub> als Massenpunkt liefert aus den ebenen Schwingungen  $A_1$  und  $B_1$  bei  $C_{2v}^-$  Symmetrie für das C<sub>3</sub>SiNSiC<sub>3</sub>-Gerüst unter Variation des SiNSi-Winkels zwischen 130 und 150° die in Tab. 2 zusammengefaßten Valenzkraft-, Wechselwirkungs- und Deformationskonstanten.

Nun wurde für das SiNSi-System aus den drei SiN-Schwingungen mit den Formeln für das gewinkelte Dreimassenmodell<sup>20</sup> einmal mit 28 als Trimethylsilylmasse (a), dann analog<sup>9</sup> bzw. <sup>18</sup> mit 43,1 [ $m \text{ Si} + \frac{1}{3} m (\text{CH}_3)_3$ , (b)] bei gleichen SiNSi-Winkeln die Rechnung wiederholt (Tab. 3).

Tabelle 2

SiNSi-Winkel	130°	140°	150°
$f \text{ SiN}$	3,09	3,35	3,58
$f' \text{ SiN}$	— 0,28	0,15	0,49
$f \text{ SiC}$	2,56	2,57	2,58
$f' \text{ SiC}$	0,24	0,25	0,26
$d \text{ SiNSi}^a$	0,44	0,41	0,24

<sup>a</sup> normiert auf den SiC-Abstand

Tabelle 3

SiNSi-Winkel		130°	140°	150°
$m \text{ Si}(\text{CH}_3)_3$ = 28 (a)	$f \text{ SiN}$	3,25	3,46	3,68
	$f' \text{ SiN}$	— 0,28	0,12	0,48
	$d \text{ SiNSi}/(r \text{ SiN})^2$	0,09	0,08	0,07
$m \text{ Si}(\text{CH}_3)_3$ = 43,1 (b)	$f \text{ SiN}$	3,80	4,15	4,74
	$f' \text{ SiN}$	— 0,08	0,50	1,13
	$d \text{ SiNSi}/(r \text{ SiN})^2$	0,12	0,10	0,08

Die unter (a) erhaltenen Werte stimmen mit denen aus Tab. 2 erstaunlich gut überein; die nach (b) errechneten weichen wesentlich ab. Diese Ergebnisse sagen aus, daß in C<sub>3</sub>SiN-Verbindungen nur eine unbedeutende Kopplung der C<sub>3</sub>Si-Schwingungen mit den SiN-Schwingungen auftritt;

<sup>19</sup> Lösung der Säkulargleichung nach einem von *W. Sawodny, A. Fadini* und *K. Ballein*, Spectrochim. Acta **21**, 995 (1965), beschriebenen Iterationsverfahren.

<sup>20</sup> *K. W. F. Kohlrausch*, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin 1938.

die Masse des Si-Atoms ist so groß, daß es weitgehend als „Kopplungsbremse“ wirkt. Dies äußert sich auch in der Größe der CSi/SiN-Kopplungskonstanten, die allgemein 0,3 mdyn/Å nicht übersteigen.

Selbst bei  $\text{Cl}_3\text{SiN}$ -Verbindungen erhält man nach diesem Prinzip noch brauchbare SiN-Valenzkraftkonstanten, wie ein Vergleich der für ein Neunmassensystem vollständig (i) [Werte aus<sup>12</sup>] sowie für ein Dreimassensystem mit  $\nu_1 - \nu_3$  595—146—963  $\text{cm}^{-1}$  für SiNSi-Winkel von 130 und 140° abgekürzt (ii) berechneten Werte zeigt:

$$\begin{array}{rcc} 130^\circ f \text{ SiN} & 3,49 & f' \text{ SiN} - 0,19 \\ & 3,37 & 0,02 \end{array} \quad \begin{array}{rcc} 140^\circ f \text{ SiN} & 3,67 & f' \text{ SiN} 0,19 \\ & 3,78 & 0,41 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{(i)} \\ \text{(ii)} \end{array}$$

Die Abweichungen übersteigen in keinem Fall 0,2 mdyn/Å.

So lassen sich an  $\text{Si}_2\text{NH}$ -Verbindungen (1—4) schon aus der Lage der beiden SiN-Valenzschwingungen *vergleichende* Aussagen über die Größe der SiN-Valenzkraftkonstanten machen. Die Absolutgröße der SiN-Valenzkraftkonstanten des Hexamethyldisilazans kann Tab. 2 noch nicht direkt entnommen werden, da sowohl der SiNSi-Winkel unbekannt ist als auch die Kopplung mit  $\delta$  (Si)NH unberücksichtigt blieb. Setzt man  $f' \text{ SiN}$  zu ca. 10% von  $f \text{ SiN}$  an und kompensiert die Kopplungseffekte durch Übernahme der „entkoppelten“  $\nu_{\text{as}} \text{ SiNSi}$  zu 982  $\text{cm}^{-1}$ <sup>10</sup>, dann erhält man für den wahrscheinlichsten SiNSi-Winkel von 140—150° eine SiN-Valenzkraftkonstante von  $3,5 \pm 0,1$  mdyn/Å.

Ähnliche Überlegungen gelten für das 4 verwandte  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$  (7). Hier errechnen sich für ein CNSi<sub>2</sub>-Viermassensystem aus den Normalschwingungen<sup>13, 18</sup>  $\nu \text{ CN}$  1065<sup>21</sup>,  $\nu_s \text{ Si}_2\text{N}$  505,  $\delta \text{ Si}_2\text{N}$  183,  $\nu_{\text{as}} \text{ Si}_2\text{N}$  906 und  $\delta \text{ SiNC}$  277  $\text{cm}^{-1}$  nach<sup>19</sup> folgende Kraftkonstanten:

$$\begin{array}{rcc} \text{SiNSi-Winkel} & 130^\circ & f \text{ SiN} & 3,21 & f' \text{ SiN} & 0,07 & f \text{ CN} & 4,62 \\ & 140^\circ & & 3,27 & & 0,30 & & 4,64 \end{array}$$

Durch das noch nicht vollständig berechnete  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$  erhält man mit den Formeln für den ebenen Stern bzw. die trigonale Pyramide<sup>20</sup> mit der Zuordnung 438—916—175<sup>22</sup> je nach Pyramidenwinkel  $\beta$  folgende Resultate:

$$\begin{array}{rcc} \beta = 90^\circ & f \text{ SiN} & 3,20 & f' \text{ SiN} - & 0,02 \\ & 80^\circ & 3,10 & - & 0,20 \\ & 70^\circ & 2,90 & - & 0,69 \text{ mdyn/Å} \end{array}$$

Wegen der stark negativen Werte für  $f' \text{ SiN}$  sind die nichtplanaren Modelle weniger wahrscheinlich.

<sup>21</sup> Den Rechnungen zufolge ist die Zuordnung  $\nu \text{ CN} = 1065 \text{ cm}^{-1}$ <sup>13</sup> wahrscheinlicher als 1186  $\text{cm}^{-1}$ <sup>18</sup>.

<sup>22</sup> Das bekannte Spektrum von 8 wurde durch Neuaufnahmen des Ramanpektrums ergänzt. Unterhalb 500  $\text{cm}^{-1}$  liegen folgende Gerüstschwingungen: 438  $\nu_s \text{ Si}_3\text{N}$ , 350  $\rho \text{ SiC}_3$ , 279  $\delta_{\text{as}} \text{ SiC}_3$ , 198  $\delta_s \text{ SiC}_3$ , 175  $\text{cm}^{-1}$   $\delta \text{ Si}_3\text{N}$  in — der — Ebene.



## Diskussion

Die Frage, ob der Ersatz von  $\text{CH}_3$ -Gruppen durch Halogenatome in Silylaminen eine Verstärkung der SiN-Bindung bewirkt, läßt sich durch Vergleich der Lage der SiN-Valenzschwingungen (Tab. 4), wie er oben gerechtfertigt wurde, zumindest für die *Disilylamine* in Übereinstimmung mit<sup>9</sup> *bejahen*. Wenn auch die Absolutwerte der SiN-Kraftkonstanten von 1–3 wegen der Unkenntnis der „wahren“  $\nu_{\text{as}} \text{SiNSi}$ <sup>23</sup> nicht besonders zuverlässig sind, so zeigt der Vergleich mit den halogenfreien Grundsubstanzen doch, mit welcher Erhöhung der SiN-Valenzkraftkonstanten man mindestens zu rechnen hat.

N-Methyl- (7, 4) und N-Silylgruppen (8, 5) bedingen gegenüber 6 eine Schwächung der SiN-Bindung. Bezieht man noch die zu 4,0 mdyn/Å berechnete SiN-Kraftkonstante<sup>24</sup> des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$  mit in die Betrachtungen ein, so gibt die Reihe  $\text{R}_3\text{SiNH}_2$  4,0,  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$  3,5,  $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}$  3,2 mdyn/Å das mit steigender Zahl gebundener Silylgruppen sinkende Ausmaß an ( $p \rightarrow d$ )  $\pi$ -Verstärkung je SiN-Bindung gegenüber dem Einfachbindungswert [2,92 mdyn/Å nach *Gordy*] deutlich zu erkennen.

Tabelle 4

	$\nu_{\text{as}} \text{Si}_2\text{N}$	$\nu_{\text{s}} \text{Si}_2\text{N}(\text{Si}_3\text{N})$	$f \text{ SiN}$	$f' \text{ SiN}$	SiNSi-Winkel
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ (6)	934 $\text{cm}^{-1}$	567 $\text{cm}^{-1}$	3,46 <sup>a</sup>	0,12	140°
$\text{F}(\text{CH}_3)_2\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_2\text{F}$ (1)	965	600	3,77 <sup>a</sup>	0,20	140°
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (2)	952	616	3,86 <sup>a</sup>	0,38	140°
$\text{Cl}_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (3)	968	651	4,07 <sup>a</sup>	0,21	130°
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (7)	906	505	3,27 <sup>b</sup>	0,30	140°
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (4)	925	555	3,34 <sup>c</sup>	0,35	140°
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ (8)	916	438	3,20 <sup>d</sup>	— 0,02	120°
$[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_3\text{N}$ (5)	915	414	3,09 <sup>d</sup>	— 0,13	120°

a ohne Berücksichtigung der Kopplung mit  $\delta(\text{Si})\text{NH}$ , Dreimassenmodell

b Viermassenmodell  $\text{C}_{2v}$  nach<sup>19</sup> c) Viermassenmodell  $\text{C}_{2v}$  nach<sup>20</sup>

c Viermassenmodell  $\text{D}_{3h}$  nach<sup>20</sup>

Die niedrige Lage von  $\nu_{\text{s}} \text{Si}_3\text{N}$  in 5 dürfte die Folge einer mäßigen Kopplung mit der gleichphasigen  $\nu \text{SiCl}$  sein; die wahre SiN-Valenzkraftkonstante wird für 5 kaum unter jener von 8 liegen. Daß die erwartete Verstärkung ausbleibt, legt nahe, daß in 5 ebenso wie in 8 die räumliche Anordnung der Silylgruppen keine weitergehende Bindungsverstärkung zuläßt.

<sup>23</sup> Versuche, aus 1 und  $\text{D}_2\text{O}$  durch H—D-Austausch N-deutieriertes 1 darzustellen, führten unter Spaltung der SiN-Bindung zu  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ .

<sup>24</sup> Berechnet nach<sup>19</sup> mit  $\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$  3401,  $\delta \text{NH}_2$  1552,  $\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$  574 und  $\delta \text{SiC}_3$  330  $\text{cm}^{-1}$ <sup>10</sup>.

### Experimentelles

Alle Raman-Spektren wurden mit einem selbstregistrierenden Cary 81-Gerät von den Reinsubstanzen in 7 mm-Rohren aufgenommen und Polarisationszustände mit Hilfe verschieden polarisierter Polaroidfolien bestimmt.

**5** lag in festem Zustand vor. Zur Registrierung der IR-Spektren im Gitter-NaCl-Bereich sowie von **1**, **2** und **4** im CsBr-Bereich diente ein Perkin-Elmer-221-Spektrograph. **4** und **5** wurden im KBr-Bereich mit einem Leitz-IR-Spektrographen, **1** und **2** zusätzlich im Bereich von  $600 - 33 \text{ cm}^{-1}$  zwischen Polyäthylenfenstern bei Schichtdicken bis zu 1 mm mit einem Beckman IR 11-Gerät vermessen.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. *U. Wannagat* und seinen Mitarbeitern für die Bereitstellung der Substanzproben, den Herren Professor Dr. *H. J. Becher* und Dr. *W. Sawodny* für ihre wertvollen Ratschläge. Der D.F.G. danke ich für die Möglichkeit, die Ramangeräte in Stuttgart und Braunschweig zu benutzen, sowie für ein Stipendium.