

## CNDO-RECHNUNGEN AM SILYLAMIN

Günter Szeimies

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 30 October 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

Trisilylamine (1), Disilylamine (2) und auch Monosilylamine (3) besitzen planar konfigurierten Stickstoff. Als Grund hierfür wurde eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am Stickstoff (des  $2p_z$ -Orbitals, wenn man sich den Stickstoff im Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems liegend denkt, das Silicium-Atom auf der X-Achse, die restlichen Substituenten des Stickstoffs symmetrisch zur XZ-Ebene) mit einem der unbesetzten d-Orbitale ( $3d_{xz}$ ) des Siliciums angenommen (2, 4). Diese Wechselwirkung ist zwar auch am pyramidalen Stickstoff möglich, sie sollte aber am planaren Stickstoff stärker zum Tragen kommen (4,5).

Die hier vorliegenden Rechnungen am Silylamin wurden mit dem CNDO/2-Verfahren (6,7) erhalten. Die verwendeten Parameter entsprachen denen von Lit. 6 und 7. Nur für die  $\beta$ -Proportionalitätskonstante des Wasserstoffs nahmen wir einen Wert von -10 e.V. an. Die  $3d$ -Orbitale des Siliciums wurden mit denselben Orbitalexponenten wie die Si  $3s$ - und  $3p$ -Orbitale behandelt (spd-Basis) oder mit einem verkleinerten Exponenten (spd'-Basis).

Für den Si-N-Bindungsabstand wählten wir 1.74 Å, für die Si-H-Bindung 1.48 Å und für N-H 1.014 Å. Den Wasserstoffatomen an Silicium und Stickstoff wurde die gestaffelte Konformation zugewiesen.

Tabelle 1 gibt die Gesamtenergien des Silylamins für die verschiedenen Orbital-Basis-Sätze in Abhängigkeit vom Winkel der Aminsubstituenten.

Tab.1: Gesamtenergien des Silylamins (Hartree-Einheiten)

| Winkel H-N-H | Basis sp | Basis spd | Basis spd' |
|--------------|----------|-----------|------------|
| 109.5°       | -19.5699 | -20.0026  | -19.8878   |
| 112 °        | -19.5742 | -19.9988  | -19.8879   |
| 115 °        | -19.5751 | -19.9968  | -19.8866   |
| 118 °        | -19.5752 | -19.9948  | -19.8844   |
| 120 °        | -19.5747 | -19.9930  | -19.8819   |

Die Inspektion der Tab. 1 läßt erkennen, daß der fehlenden Inversionsschwelle am Stickstoff in Silylaminen kein d-Orbital-Effekt zugrunde liegen muß. Im spd-Basis-Satz errechnet sich eine Inversionsbarriere von mindestens 0.0096 Hartree-Einheiten, im spd'-Basis-Satz eine solche von 0.0060, während beim völligen Vernachlässigen der d-Orbitale am Silicium praktisch keine Energieschwelle beim Durchschreiten der trigonalen Form auftritt.

Eine Aufspaltung der Gesamtenergie in CNDO-Teilenergien (8, 9) zeigt, daß der d-Orbitalanteil an der Si-N-Bindung zwar in der Anordnung mit planarem Stickstoff stärker ist als in der

pyramidalen Form. Dieser Effekt wird aber überkompensiert durch die Abnahme der nicht bindenden Wechselwirkung zwischen den Si-3d-Orbitalen und den Wasserstoffatomen des Stickstoffs beim Ein-ebnen des Inversionszentrums. Tabelle 2 gibt die Beiträge der Si-N-Bindung und die Beiträge der Wechselwirkung des Siliciums mit einem Aminwasserstoff zur CNDO-Gesamtenergie des Silylamins in Abhängigkeit vom H-N-H-Winkel wieder.

Tab.2: Teilenergien E(Si-N) und E(Si-H<sub>N</sub>) im Silyamin in den Basissätzen sp, spd und spd'(Hartree-Einheiten)

| Winkel<br>H-N-H | Basis sp |                       | Basis spd |                       | Basis spd' |                       |
|-----------------|----------|-----------------------|-----------|-----------------------|------------|-----------------------|
|                 | E(Si-N)  | E(Si-H <sub>N</sub> ) | E(Si-N)   | E(Si-H <sub>N</sub> ) | E(Si-N)    | E(Si-H <sub>N</sub> ) |
| 109.5°          | -0.5438  | -0.0151               | -0.8221   | -0.0738               | -0.7638    | -0.1012               |
| 112 °           | -0.5598  | -0.0056               | -0.8446   | -0.0543               | -0.7788    | -0.0902               |
| 115 °           | -0.5679  | -0.0012               | -0.8565   | -0.0454               | -0.7863    | -0.0849               |
| 118 °           | -0.5762  | +0.0029               | -0.8689   | -0.0369               | -0.7941    | -0.0795               |
| 120 °           | -0.5819  | +0.0057               | -0.8775   | -0.0311               | -0.7993    | -0.0755               |

Der Grund für das Auftreten einer Inversionsbarriere im Aminstickstoff liegt letztlich in der Promotion von Ladung aus dem Stickstoff 2s-Orbital zu einem energetisch höher liegenden 2p-Niveau, wenn man die Stickstoffpyramide in die ebene Form zwingt (10). Die Veränderung der Ladungsdichte in diesem 2s-Orbital hängt direkt zusammen mit der Höhe der Inversionsbarriere. Für Ammoniak errechnet sich diese Ladungsverschiebung zu 0.20 Elektronen, für Chloramin zu 0.23, für Aziridin gar zu 0.34 (11).

Im Silylamin ist der entsprechende Wert mit 0.134 extrem niedrig und zeigt die Fähigkeit von Substituenten geringer Elektronegativität, im vorliegenden Fall des Siliciums, den beim Aminstickstoff-Inversionsprozeß auftretenden Elektronenmangel im N-2s-Orbital zu mindern und dadurch die Inversionsbarriere zu verkleinern oder ganz aufzuheben.

Ergebnisse von Ab-Initio-Rechnungen am Silylamin weisen Si-3d-Orbitalen zur Stabilisierung des planaren Stickstoffs ebenfalls nur geringe Bedeutung zu (12).

Literatur:

- 1) K.Hedberg, J.Amer.Chem.Soc. 77, 6491 (1955).
- 2) A.G.Robiette, G.M.Sheldrick, W.S. Sheldrick, B.Beagley, D.W.J.Cruickshank, J.J.Monaghan, B.J.Aylett und I.A.Ellis, Chem.Commun. 1968, 909.
- 3) L.V.Vilkov und N.A.Tarasenco, Chem.Commun. 1969, 1176.
- 4) E.A.V.Ebsworth, Chem.Commun. 1966, 530.
- 5) G.Szeimies, Tetrahedron Letters 1970, 1949.
- 6) J.A.Pople und G.A.Segal, J.Chem.Phys. 43, S 136 (1965), 44, 3289 (1966).
- 7) D.P.Santry und G.A.Segal, J.Chem.Phys. 47, 158 (1967).
- 8) M.S.Gordon, J.Amer.Chem.Soc. 91, 3122 (1969).
- 9) H.Fischer und H.Kollmar, Theoretica chim.Acta (Berl.) 16, 163 (1970).
- 10) J.M.Lehn, B.Munsch, P.Millie und A.Veillard, Theoretica chim. Acta (Berl.) 13, 313 (1969).
- 11) Unveröffentlichte CNDO-Ergebnisse des Autors.
- 12) J.M.Lehn, Fortschritte der Chemischen Forschung Bd. 15, 311 (1970).