

Trimethylsilylcyanid

Strukturbestimmung mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen

Marwan Dakkouri

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm

Heinz Oberhammer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 513–517 [1974]; eingegangen am 14. Dezember 1973)

The gas-phase molecular structure of $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ was determined by means of electron diffraction. The structural parameters are found to be:

$$r_{\text{a}}(\text{Si}=\text{C}) = 1.844 \pm 0.022 \text{ \AA}, \quad r_{\text{a}}(\text{C}=\text{N}) = 1.170 \pm 0.007 \text{ \AA},$$

$$r_{\text{a}}(\text{Si}-\text{C}_m) = 1.871 \pm 0.008 \text{ \AA}, \quad r_{\text{a}}(\text{C}-\text{H}) = 1.111 \pm 0.009 \text{ \AA},$$

$$(\angle \text{C}_m-\text{Si}-\text{C} \equiv) = 107.0^\circ \pm 1.5^\circ \text{ and } (\angle \text{Si}-\text{C}-\text{H}) = 110.4^\circ \pm 1.5^\circ.$$

The mole fraction of Isocyanide at 45 °C nozzle temperature was estimated to be smaller than 2%.

Trimethylsilylcyanid

Die Frage, ob neben dem Trimethylsilylcyanid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, ein gewisser prozentualer Anteil des entsprechenden Isocyanids vorliegt, wurde mehrfach in der Literatur^{1–10} diskutiert.

Unter Variation der Meßbedingungen (Phase, Temperatur, Konzentration etc.) wurden außerdem zahlreiche spektroskopische Untersuchungen vorgenommen, um festzustellen, wie groß die Konzentration der Isoform ist. Die Ergebnisse dieser spektroskopischen Untersuchungen und die Angaben über die Konzentration des Trimethylsilylisocyanids neben der Normalform fielen so sehr unterschiedlich aus – sie reichten von 100% bis 0,2% –, daß es uns notwendig erschien, eine mögliche Klärung des Problems mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung herbeizuführen. Allerdings war uns von vornherein bewußt, daß eine Beteiligung von 0,2% (oder gar 1%) der im Gleichgewicht mit der Normalform stehenden Isoform (wie Boots und Frankiss⁸ aus ihren Schwingungs- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen folgern konnten) mit der Methode der Elektronenbeugung nicht festzustellen ist. Legen wir jedoch die Bindungsabstände $r_{\text{Si-C}} = 1,848 \text{ \AA}$ ¹¹ im H_3SiCN und $r_{\text{Si-N}} = 1,76 \text{ \AA}$ ¹² im $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$, in denen ähnlich wie in unserem Falle sowohl das Kohlenstoffatom als auch das Stickstoffatom sp-hybridisiert ist, zugrunde, so ist aufgrund der relativ großen Differenz der beiden Bindungslängen die Möglichkeit gegeben, mit der hier verwendeten Me-

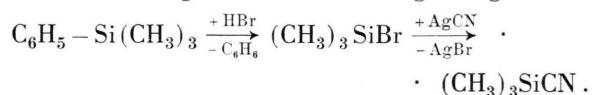
Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Dakkouri, Abt. f. Physik. Chemie der Universität Ulm, D-7900 Ulm, Oberer Eselsberg, oder Dr. H. Oberhammer, Institut f. Physik. Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Morgenstelle 8.

thode eine Entscheidung dieser Frage zu treffen. Außerdem war es für uns von Interesse, festzustellen:

- ob im Falle dieses Moleküls Hinweise auf das Vorliegen einer $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindung zwischen dem Silicium- und Cyanidkohlenstoffatom zu erhalten sind und
- ob ein Vergleich zwischen der erhaltenen Struktur dieses Moleküls und den bisher bekannten Strukturdaten der übrigen Silylpseudohalogenide und deren Derivate gewisse Schlüssefolgerungen hinsichtlich einer Systematik in dieser Verbindungsreihe zuläßt.

Experimentelles

Mit Ausnahme von geringfügigen Abweichungen wurde Trimethylsilylcyanid im wesentlichen nach den in der Literatur bereits beschriebenen Arbeitsvorschriften dargestellt. Dabei wurde der nachstehend schematisch dargestellte Reaktionsweg befolgt:



Der erste Schritt vollzog sich nach der Methode von Kummer und Fritz¹³ und der zweite Schritt nach Eaborn¹. Die farblose Flüssigkeit wurde zweimal über eine 50 cm Vigreux-Kolonne in einer Stickstoffatmosphäre fraktioniert. Die gesamte Destillationsapparatur wurde vor jeder Fraktionierung sorgfältig mit trockenem N_2 -Strom getrocknet [K_p 116 bis 117,5 °C/760 mm (unkorrigiert!)].

Die Probe, die für die Beugungsaufnahmen bestimmt war, wurde direkt aus der mittleren Fraktion in ein Gefäß destilliert. Die Reinheit der Probe wurde vor und nach den Beugungsaufnahmen überprüft.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden bei den Kameraabständen 500 mm und 250 mm mit dem Balzers KD-G 2-Diffraktograph gemacht.

Als Beschleunigungsspannung wurden 60 kV gewählt. Die Konstanz der Beschleunigungsspannung wurde während des Experiments mit einem Digitalvoltmeter kontrolliert und war besser als 0,022%. Der erfaßte Streuwinkelbereich betrug für den 500 mm Kameraabstand $s = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ bis $s = 17 \text{ \AA}^{-1}$ und für den 250 mm Kameraabstand $s = 7 \text{ \AA}^{-1}$ bis

$s = 34 \text{ \AA}^{-1}$. Die Elektronenwellenlänge wurde durch jeweils eine Eichbeugung an ZnO ermittelt.

Strukturanalyse

Nach dem bereits bekannten Auswerteverfahren¹⁴ wurde die experimentelle modifizierte Intensitätsfunktion $sM(s)^{\exp}$ Abb. 1 (Kurve A) bestimmt. Die Daten für den Bereich $s = 0$ bis $s = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ wurden der entsprechenden Intensitätsfunktion des angenommenen Molekülmodells entnommen. Die aus $sM^{\exp}(s)$ durch eine Fourier-Transformation erhaltene Radialverteilungsfunktion RVF^{\exp} ist in Abb. 2 (Kurve A) dargestellt. In der Abb. 1 und 2 (Kurve B) sind außerdem die entsprechenden $sM^{\text{theo}}(s)$ und RVF^{theo} für das mit den experimentellen Daten am besten übereinstimmende theoretische Modell gezeigt. Die für die Berechnung von $M^{\text{theo}}(s)$ benötigten Streuamplituden und Streuphasen wurden der Arbeit von Haase¹⁵ entnommen.

Da der Bereich $s = 32 - 34 \text{ \AA}^{-1}$ der experimentellen Intensitätsfunktion viel „Rauschen“ aufweist,

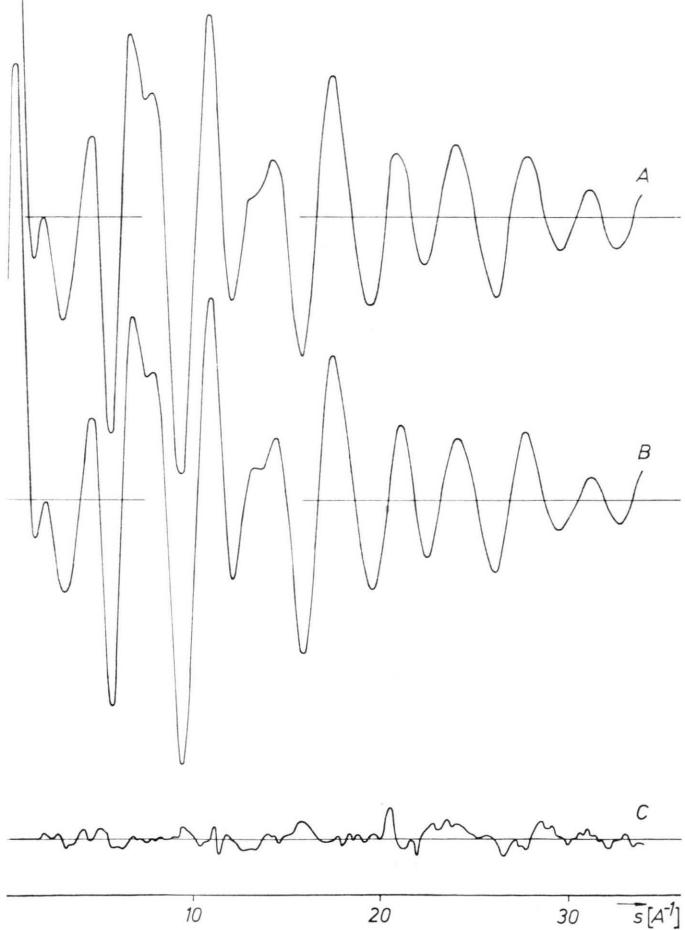


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion.

- A $sM^{\exp}(s)$;
- B $sM^{\text{theo}}(s)$;
- C Differenzkurve $sM^{\exp}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$.

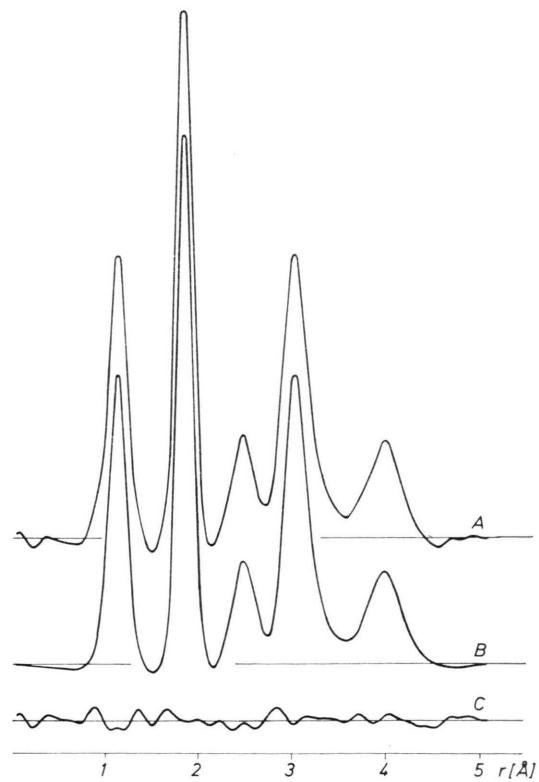


Abb. 2. Radialverteilungsfunktion.

- A $\text{RVF}^{\exp}(r)$;
- B $\text{RVF}^{\text{theo}}(r)$;
- C RVF Differenzkurve $\text{RVF}^{\exp} - \text{RVF}^{\text{theo}}$.

wurde er für die weitere Berechnung nicht berücksichtigt. Ausgangspunkt für die Berechnung eines theoretischen Modells war die Annahme einer C_{3v} -Symmetrie, sowohl für die Me_3 -Gruppen als auch für die Me_3Si -Gruppe. Diese Annahme stützt sich auf gesicherte schwingungsspektroskopische Ergebnisse⁸. Außerdem wurde angenommen, daß die Schwingungsamplituden für den Si – C \equiv Abstand und die Si – C_m Abstände gleich sind.

Die Anpassung der theoretischen Daten an die experimentellen bzw. deren Verfeinerung wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MKF) vorgenommen. Diese bereitete keine großen Schwierigkeiten. Lediglich die Ermittlung und Verfeinerung der Schwingungsamplituden (l_{ij}) derjenigen Atomabstände, die unter dem Peak zwischen 2,8 Å und 3,6 Å liegen, bereitete einige Schwierigkeiten.

Die im MKF-Verfahren verwendete Gewichtsmatrix war diagonal mit folgenden Werten in der Hauptdiagonale:

$$\begin{aligned} w_i &= \exp[-a(5-s_i)] \quad \text{für } s < 5 \text{ Å}^{-1}, \\ w_i &= 1 \quad \text{für } 5 \leq s \leq 28 \text{ Å}^{-1}, \\ w_i &= \exp[-b(s_i - 28)] \quad \text{für } s > 28 \text{ Å}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Konstanten a und b wurden so gewählt, daß $w(1,4) = 0,25$ und $w(34) = 0,1$ waren.

Die endgültigen Strukturparameter (Atomabstände r_a und Schwingungsamplituden l_{ij}) sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Die dort angegebenen Fehlergrenzen sind die dreifachen Werte der aus-

Tab. 1. Geometrische Parameter für $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. Alle Werte sind r_{a} -Werte.

$\text{Si}-\text{C}\equiv$	$1,844 \pm 0,022 \text{ \AA}$	$\text{C}-\text{H}$	$1,111 \pm 0,009 \text{ \AA}$
$\text{C}\equiv\text{N}$	$1,170 \pm 0,007 \text{ \AA}$	$\text{Cm}-\text{Si}-\text{C}$	$107,0^\circ \pm 1,5^\circ$
$\text{Si}-\text{C}_m$	$1,871 \pm 0,008 \text{ \AA}$	$\text{Si}-\text{C}-\text{H}$	$110,4^\circ \pm 1,5^\circ$

Tab. 2. Schwingungsamplituden für $(CH_3)_3SiCN$.

$\text{Si}-\text{C} \equiv (= \text{Si}-\text{C}_m)$	$0.054 \pm 0.003 \text{ \AA}$
$\text{C} \equiv \text{N}$	$0.042 \pm 0.007 \text{ \AA}$
$\text{C}-\text{H}$	$0.075 \pm 0.006 \text{ \AA}$
$\text{Si} \dots \text{N}$	$0.074 \pm 0.021 \text{ \AA}$
$\text{Si} \dots \text{H}$	$0.116 \pm 0.015 \text{ \AA}$
$\text{C}_m \dots \text{N}$	$0.146 \pm 0.030 \text{ \AA}$
$\text{N} \dots \text{H}$	0.200 \AA (a)
$\equiv \text{C} \dots \text{C}_m (= \text{C}_m \dots \text{C}_m)$	$0.091 \pm 0.024 \text{ \AA}$
$\text{C} \dots \text{H}$	0.200 \AA (a)
$\equiv \text{C} \dots \text{H}$	$0.147 \pm 0.069 \text{ \AA}$
$\text{H} \dots \text{H}$	0.250 \AA (a)

a) Schwingungsamplitude ist angenommen.

der MKF-Analyse erhaltenen Standardabweichungen. Die auffallend große Fehlergrenze für $l_{X..C_m}$ ist möglicherweise auf shrinkage-Effekte zurückzuführen, die in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurden.

Die drei Methylgruppen im Trimethylsilylcyanid sind in der Weise zueinander angeordnet, daß die drei in den $\equiv C - Si - C_m$ -Ebenen liegenden Wasserstoffatome in trans-Stellung zur Cyanidgruppe stehen.

In einer ausführlichen Arbeit von uns¹⁶ wurden die Bindungsverhältnisse am zentralen Atom in der Verbindungsklasse des Typs $R_3X-C\equiv Y$ (R : H, CH_3 ; X : C, Si; Y : N, CH) untersucht. Dort wurde versucht, prinzipielle Unterschiede in den strukturellen Verhältnissen unter dem Einfluß der Substituenten R und Y zwischen beiden Verbindungsklassen – derjenigen des Kohlenstoffs und des Siliciums – mit Hilfe von halbempirischen CNDO/2-Berechnungen zu begründen. Die dort erzielten Ergebnisse ließen sich in guter Näherung durch drei entgegengesetzt wirkende und somit sich entweder teilweise oder vollständig kompensierende Effekte interpretieren. Diese Effekte sind:

1) ein Mesomerieeffekt, also das Auftreten der folgenden mesomeren Grenzstruktur unter der maßgeblichen Beteiligung der vacanten d-Orbitale des Siliciums und die Bildung einer dativen ($p \rightarrow d$) _{π} -Bindung:



Als ein Kriterium für den Grad der Beteiligung dieser Grenzstruktur wurde die Differenz der Ladungsdichten am Y und am Siliciumatom angesehen. Durch diesen Effekt läßt sich in befriedigender Weise die Tatsache erklären, daß eine stärkere Beteiligung der hier angegebenen Grenzstruktur bei den Methyl-derivaten gegenüber den Wasserstoffderivaten zu erwarten ist. Dies hat zur Folge, daß der Si – C≡-Abstand im Trimethylsilylcyanid kürzer sein müßte als im Silylcyanid. Jedoch wirken diesem Effekt zwei andere Effekte entgegen, die diesen weitgehend kompensieren. Diese sind nämlich

2) ein erhöhter *s*-Charakteranteil der Si—C≡-Bindung in dem Silylcyanid gegenüber derselben Bindung im Trimethylsilylcyanid und demzufolge eine Verkürzung des Si—C≡-Abstandes in der ersteren Verbindung und damit dem Effekt 1) entgegenwirkend.

3) Die Donatorwirkung der Methylgruppen, die zu einer diffusen Verteilung der d-Orbitale am Sili-

ciumatom führt und somit zu einer ungünstigeren Überlappung mit den p-Orbitalen des benachbarten Kohlenstoffatoms.

Hätte der Effekt 1) eine dominierende Wirkung, so ließe sich damit die kürzere Si—C≡-Bindungs-länge im Trimethylsilylcyanid von 1,844 Å gegenüber derselben Bindungslänge im Silylcyanid von 1,848 Å nach Sheridan und Turner¹¹ oder 1,847 Å nach Muller und Bracken¹⁷ erklären. Zugleich wäre das der einzige Fall unter den bisher bekannten Silylpseudohalogeniden, bei dem eine Verkürzung der oben erwähnten Bindung beim Übergang von Wasserstoff- zu den Methylderivaten zu beobachten ist. Mit diesem Effekt könnte man außerdem den unter den Cyaniden der Elemente der IV. Hauptgruppe auffallend langen C≡N-Abstand von 1,17 Å in der hier betrachteten Verbindung deuten. Aber wenn man berücksichtigt, daß die bisher in der Literatur angegebenen Bindungsabstände für das Silylcyanid entweder angenommen ($r_{C \equiv N}$ in der Arbeit von Muller und Bracken) oder aus angenommenen Parametern abgeleitet wurden (r_{SiC} und r_{CN} wurden in der Arbeit von Sheridan und Turner mit Hilfe von angenommenen r_{SiH} und $\angle HSiC$ ermittelt), so zeigt sich, daß ein Vergleich zwischen den Bindungs-abständen im Trimethylsilylcyanid und Silylcyanid zu keinen richtigen Schlußfolgerungen führen kann. Diese vorangehende qualitative Aufteilung des Bindungsproblems am zentralen Siliciumatom in ver-schiedene Effekte läßt den folgenden Schluß zu: Die bisher in der Literatur oft diskutierte (p → d)_π-Bindungshypothese stellt nur eine summarische Beschreibungsweise für eine Anzahl von Effekten dar, deren quantitative Erfassung noch offen steht. Diese Effekte können von Fall zu Fall verschieden sein, je nachdem welche Substituenten sich am zentralen Siliciumatom befinden.

In einer kürzlich erschienenen mikrowellenspektroskopischen Arbeit von Durig, George, Li und Carter¹⁰ wurde unter anderem die Frage der Existenz einer Iso-Form von Trimethylsilylcyanid bei ver-schiedenen Temperaturen diskutiert.

Diese Autoren fanden, daß der Gehalt an Isoform bei Raumtemperatur $5,3 \pm 0,3\%$ beträgt. Dieser Be-fund basiert allerdings auf Annahmen und groben Näherungen, mit denen wir uns an dieser Stelle näher auseinandersetzen wollen.

A) Ihren weiteren Berechnungen legten diese Autoren ein Modell zugrunde, dessen geometrische

Parameter aus ähnlichen Molekülen [(CH₃)₃SiH und H₃SiCN] übernommen wurden, die aber von den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen zum Teil erheblich abweichen.

B) Es wurde in Analogie zum Acetonitril und Iso-nitril angenommen, daß die Dipolmomente der bei-den Isomeren identisch sind. Dieser Analogieschluß ist jedoch nicht zulässig, da in unserem Falle das zentrale Siliciumatom mit seinen unbesetzten d-Orbi-talen die Ladungsverteilung und somit sowohl Rich-tung als auch Betrag des Dipolmoments in den Cyanid- und Isocyanid-Derivaten beeinflußt. D. h., daß, während das Dipolmoment im Acetonitril und im Isonitril als annähernd gleich angesehen werden kann, dies mit Sicherheit für die entsprechenden Siliciumderivate nicht zutrifft.

C) Die Annahme, daß die Drucklinienverbreite-rung für beide Isomere identisch sei, ist hauptsäch-lich durch die Ungültigkeit der unter B) erwähnten Annahme nicht ohne weiteres einzusehen.

Wie einleitend in dieser Arbeit ausgeführt wurde, sind genaue quantitative Angaben über den prozen-tualen Anteil des Trimethylsilylisocyanids aufgrund der Elektronenbeugungsergebnisse nicht möglich. Je-doch erlauben die in dieser Arbeit erzielten Ergeb-nisse die folgende Schlußfolgerung: Die Konzen-tration der Isoform muß bei einer Düsentemperatur von 45 °C — von dem Problem der „effektiven Teilcentemperatur im Elektronenstrahl“ abgesehen — unter 2% liegen. Hierin sehen wir eine weit-gehende Übereinstimmung mit den Angaben von Booth und Frankiss⁸.

Bei einer thermodynamischen Betrachtung des Gleichgewichts (CH₃)₃SiCN ⇌ (CH₃)₃SiNC in der flüssigen Phase gingen Booth und Frankiss⁸ bei der Berechnung des Entropieanteils ΔS_{rot} für obiges Gleichgewicht von angenommenen geometrischen Daten aus, die von den in vorliegender Arbeit an-gegebenen abweichen. Eine neue Berechnung dieses Entropieanteils mit unseren ermittelten Daten ergab einen Wert von $\Delta S_{rot} = 0,5189 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ gegen-über $\Delta S_{rot} = 0,4289 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ von Booth und Frankiss. Für diese Berechnung wurden für das Iso-cyanid diejenigen geometrischen Parameter verwen-det, die bereits von den oben genannten Autoren angenommen wurden.

Durig et al.¹⁰ verglichen, ohne Angaben von Zahlenwerten, den aus ihren Messungen gewonnenen

Wert für die Enthalpieänderung ΔH^0 des Cyanid-Isocyanid-Gleichgewichts mit dem von Booth und Frankiss errechneten und stellten dabei fest, daß eine Diskrepanz zwischen beiden ΔH^0 -Werten besteht. Möglicherweise ist diese Diskrepanz auf die von Durig et al. nicht berücksichtigte Verdampfungsenthalpie zurückzuführen, da Booth und Frankiss

ihrer Messungen in der flüssigen Phase durchgeführt hatten.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage Herrn Prof. W. Zeil als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat, und Herrn Professor W. Zeil für die Unterstützung dieser Arbeit.

- ¹ C. Ebern, J. Chem. Soc. **1950**, 3077.
- ² J. J. McBride u. H. C. Beachell, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5247 [1952].
- ³ T. A. Bither, W. H. Knoth, R. V. Lindsey u. W. H. Sharkey, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4151 [1958].
- ⁴ J. Goubeau u. J. Reyhing, Z. Anorg. Allgem. Chem. **294**, 92 [1958].
- ⁵ H. R. Linton u. E. R. Nixon, J. Chem. Phys. **28**, 990 [1958].
- ⁶ D. F. Shriver, Struct. Bonding **1**, 32 [1967].
- ⁷ E. A. V. Ebsworth, Volatile Silicon Compounds, Pergamon Press, New York [1963].
- ⁸ M. R. Booth u. S. G. Frankiss, Spectrochim. Acta **26 A**, 859 [1970].
- ⁹ H. Bürger u. G. Schirawski, Spectrochim. Acta **27 A**, 159 [1971].
- ¹⁰ J. R. Durig, W. O. George, Y. S. Li u. R. O. Carter, J. Mol. Struct. **16**, 47 [1973].
- ¹¹ J. Sheridan u. A. G. Turner, Proc. Chem. Soc. **21** [1960].
- ¹² K. Kimura, K. Katada u. S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 416 [1966].
- ¹³ G. Fritz u. D. Kummer, Z. Anorg. Allg. Chem. **380**, 105 [1961].
- ¹⁴ H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **25 a**, 1497 [1970].
- ¹⁵ J. Haase, Z. Naturforsch. **25 a**, 936 [1970].
- ¹⁶ H. Oberhammer u. M. Dakkouri, J. Mol. Structure, im Druck.
- ¹⁷ N. Muller u. R. C. Bracken, J. Chem. Phys. **32**, 1577 [1960].