

**Die Synthese, Matrixisolation und
Photochemie hochempfindlicher
Azidosilane**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Jörg Glatthaar
aus Wetzlar-Naunheim

Gießen 2002

D 26

Dekan: Prof. Dr. Jürgen Janek

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Maier

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Askani

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2002

Es hat alles seine Zeit,
und alles Tun unter dem Himmel seine Stunde.
Geborenwerden hat seine Zeit.
Sterben hat seine Zeit.
Pflanzen hat seine Zeit,
und Ausreißen hat seine Zeit,
Töten und Heilen,
Einreißen und Bauen.
Weinen hat seine Zeit,
und Lachen hat seine Zeit,
Klagen und Tanzen,
Steine wegwerfen und Steine sammeln,
Umarmen und Getrenntsein,
Suchen und Verlieren,
Behalten und Wegwerfen,
Zerreißen und Nähen.
Schweigen hat seine Zeit,
und Reden hat seine Zeit,
Lieben und Hassen,
Streit und Frieden.

Ich sah, wie die Menschen sich mühen, und sah,
daß Gott die Mühe über sie verhängt hat.
Er aber tut alles zu seiner Zeit
und läßt ihr Herz sich ängstigen,
wie es weitergehen solle in der Welt.
Denn der Mensch kann das Werk, das Gott tut,
doch nicht fassen,
weder Anfang noch Ende.

Der Prediger Salomos 3, 1-11 nach Jörg Zink

Für meine Eltern und Geschwister
und Jan Simon, Nils Jakob,
Laura Sophie und Lars Georg

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite	
A	EINLEITUNG	1
1	Historischer Hintergrund	1
2	Niederkoordinierte Siliciumverbindungen	2
2.1	Silylenium-Ionen	2
2.2	Si-Mehrfachbindungssysteme und Silylene	3
2.3	Bindungsmodelle	6
2.3.1	Mehrfachbindungen am Silicium	6
2.3.2	Silylene	8
2.4	Nachweis und Chemie reaktiver Silicium-Zwischenstufen	11
2.4.1	Matrixisolationstechnik - Das Prinzip	11
2.4.1.1	Herstellung der Matrizes	12
2.4.1.2	Erzeugung der reaktiven Spezies	12
2.4.1.3	Identifikation der reaktiven Spezies	13
2.4.2	Erzeugung reaktiver Silicium-Verbindungen	13
2.4.2.1	Photolyse und Pyrolyse von Azidosilanen	15
2.4.2.2	Si≡N-Dreifachbindungen	20
2.4.2.3	Silylene: Methoden der Silylendarstellung	21
3.	Problemstellung	24
B	ALLGEMEINER TEIL	28
I	Die Synthese der hochempfindlichen Azidosilane	28
1	Hochempfindliche Azidosilane	28
1.1	Methoden zur Darstellung von Azidosilanen, eine kritische Durchsicht	29
1.1.1	Synthesen aus Halogensilanen und anorganischen Aziden	29
1.1.2	Aus Aminosilanen mit Stickstoffwasserstoffsäure und Acylaziden	30
1.1.3	Austauschreaktionen	31
1.1.4	Thermolysen	32
1.2	Anforderungen an ein Azidübertragungsreagenz zur Synthese hochempfindlicher Azidosilane	33
1.3	Die Synthese hochempfindlicher Azidosilane aus Halogensilanen und Tri- <i>n</i> -butylstannylazid	33
1.3.1	Mit welchen Silyl-Verbindungen ist die Austauschreaktion exotherm?	34
1.3.1.1	Diskussion der berechneten Reaktionsenthalpien	37
1.3.2	Experimentelle Ergebnisse	38
1.3.2.1	Diskussion der Versuchsergebnisse	40
1.3.2.2	Synthesen der Ausgangsmaterialien	41
2	Die Matrixisolation hochempfindlicher Azidosilane	43

2.1	Zum Gefahrenpotential hochempfindlicher Azidosilane	44
2.1.1	Maßnahmen zum Arbeitsschutz	45
3	Versuche zur Darstellung von polymer-gebundenem Azidostannan	45
4	Fazit	46
4.1	Ausblick	47
II	Die Photochemie hochempfindlicher Azidosilane	49
1	Motivation	49
2	Die Photochemie der Monoazidosilane und Triazidosilane	49
2.1	Ein Einstieg in die H ₃ NSi- und HNSi-Energiehyperflächen	49
2.1.1	Theoretische Überlegungen	49
2.1.2	Frühere Belichtungsexperimente mit Azidosilan 39	56
2.1.3	Photolyse von Monoazidosilan 39 mit $\lambda = 254$ nm	57
2.1.4	Photolyse von Aminosilylen 90 mit $\lambda \geq 310$ nm	67
2.1.5	Photolyse von Azidosilan 39 und Aminosilylen 90 mit $\lambda = 222$ nm	73
2.1.6	Photolyse von Azidosilan 39 mit $\lambda = 185$ oder 193 nm	79
2.1.7	Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse und Ausblick	89
2.1.8	Versuche zur Matrix-Isolation von Triazidosilan 91	91
2.2	Einstieg in die CH ₅ NSi-Energiehyperfläche	92
2.2.1	Theoretische Überlegungen	92
2.2.1.1	Verbindungen mit reaktivem Silicium-Zentrum	92
2.2.1.2	Verbindungen mit reaktivem Kohlenstoff-Zentrum	95
2.2.1.3	Verbindungen mit reaktivem Stickstoff-Zentrum	97
2.2.1.4	Gegenseitige Umwandlung der CH ₅ NSi-Isomeren	97
2.2.1.5	Fazit der ab initio Berechnungen	100
2.2.2	Belichtung von Methylazidosilan 92 bzw. [D ₂]- 92 mit 254 nm	101
2.2.3	Belichtung von Methylaminosilylen 95 mit $\lambda > 320$ nm	114
2.3	Tri- <i>tert</i> -butylazidosilan 164 - Ein Exkurs ins andere Extrem	122
2.3.1	Einleitung	122
2.3.2	Die Vorgeschichte	123
2.3.3	Experimentelle Ergebnisse und theoretische Vorhersagen	124
2.3.4	Abgeleitete Trends	126
2.3.4.1	Energie und Stabilität	126
2.3.4.2	Silylene: Elektronische Anregungs- und Infrarotspektren	126
2.3.4.3	Silanimine: Elektronische Anregungs- und Infrarotspektren	126
2.3.5	Belichtung von Tri- <i>tert</i> -butylazidosilan 164	127
2.3.6	Resümee	130
2.3.6.1	Ausblick	131
2.4	Einstieg in die CH ₃ NSi-Energiehyperfläche	132

2.4.1	Theoretische Überlegungen	132
2.4.2	Fazit der ab initio-Berechnungen	143
2.4.3	Belichtung von Silylcyanid 176 und Trideuterosilylcyanid [D ₃]- 176 mit $\lambda = 254$ nm	144
2.4.4	Belichtung von Methyltriazidosilan 96 mit $\lambda = 254$ nm	147
2.4.5	Ein Exkurs in die HCNSi-Energiehyperfläche	155
2.4.6	Belichtung von Methyltriazidosilan 96 mit $\lambda = 222$ nm	160
2.4.7	Belichtung von Methyltriazidosilan 96 mit $\lambda = 193$ nm	163
2.4.8	Fazit	167
3	Die Photolyse von Diazidosilanen und Tetraazidosilanen	169
3.1	Vorbemerkungen	169
3.1.1	Komplexe von Silylenen und Kohlenmonoxid	170
3.1.2	Komplexe zwischen Silylenen und Stickstoff	172
3.2	Ziele	174
3.3	Theoretische Überlegungen	175
3.3.1	Einstieg in die H ₂ SiN ₂ -Energiehyperfläche	175
3.3.2	Einstieg in die CH ₄ N ₂ Si-Energiehyperfläche	177
3.3.3	Vergleich unter den Silylen-Stickstoff-Komplexen	184
3.3.4	Resümee	188
3.4	Photolyse von Methyl Diazidosilan 97	190
3.4.1	Belichtung von Methyl Diazidosilan 97 mit $\lambda = 254$ nm oder 222 nm	192
3.4.2	Belichtung von Methylsilylen 30 und 230 mit $\lambda > 320$ nm	196
3.4.3	Alternative Erzeugung von Methylsilylen 30	203
3.4.3.1	Belichtung von 1,1,2,3,3,-Pentamethyl-1,3,-diphenyltrisilan 276	204
3.4.3.2	Thermolysen	205
3.4.3.2.1	Vakuum-Blitzpyrolysen	205
3.4.3.2.2	Gepulste Blitzpyrolysen	206
3.4.4	Zusammenfassung der Untersuchungen an Methyl Diazidosilan 97 und Dimethyldisilan 271	213
3.5	Die Photolyse von Diazidosilan 98	215
3.5.1	Belichtung von Diazidosilan 98 in Argon und Stickstoff mit $\lambda = 254$ nm	218
3.5.1.1	Photolyse von Dideuteriodiazidosilan [D ₂]- 98 mit $\lambda = 254$ nm	228
3.5.1.2	Belichtung von Diazidosilan 98 in einer ¹⁵ N ₂ -Matrix und in einer ¹⁵ N ₂ / ¹⁴ N ¹⁵ N/ ¹⁴ N ₂ -Matrix	228
3.5.2	Einstieg in die N ₂ Si- Energiehyperfläche	231
3.5.3	Die Belichtung von Tetraazidosilan 99 in Argon und Stickstoff	235
3.5.4	Cokondensations-Versuche zwischen Silicium Atomen und Stickstoff	238
3.5.5	Photolyse von Distickstoffsilicium ³ SiNN 78-T	243

3.5.6	Resümee	248
C	ZUSAMMENFASSUNG	249
D	EXPERIMENTELLER TEIL	254
E	ANHANG	288
F	FORMELVERZEICHNIS	309
G	LITERATURVERZEICHNIS	320

ABKÜRZUNGEN

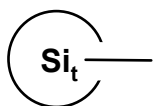
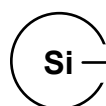
A	Absorbanz
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
abs.	Absolut
aromat.	aromatisch
ber.	Berechnet
Bsp.	Beispiel
n-Bu	Butyl
<i>tert</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
cm	Centimeter
Cp	Cyclopentadienyl
CVD	<u>chemical vapor deposition</u>
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	N,N'-Dimethylformamid
Δ	Thermolyse
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
ESR	Elektronenspinresonanz
Ether	Diethylether
eV	Elektronen-Volt
f	Oszillatorenstärke
Fa.	Firma
GC	Gaschromatographie
Gef.	Gefunden
h	Stunde
H	Enthalpie
h ν	Bestrahlen
HBr	Bromwasserstoff
HI	Jodwasserstoff
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	energetisch höchstes besetztes Orbital (<u>highest occupied molecular orbital</u>)
Hrsg.	Herausgeber
HSAB	Pearson's Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (<u>hard and soft acids and bases</u>)
IR	Infrarot
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
korr.	korrigiert
LAD	Lithiumtetradeuteridoaluminat
LAH	Lithium-tetrahydridoaluminat
Laser	<u>Light amplified stimulated emission of radiation</u>

LIF	<u>L</u> aser- <u>i</u> nduzierte <u>F</u> luoreszenz
Lit.	Literatur
LUMO	energetisch tiefstliegendes unbesetztes Orbital (<u>l</u> owest <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)
max.	Maximum
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
mL	milliLiter
mmol	millimol
MNDO	semi-empirisches Rechenverfahren
3-MP	3-Methylpentan
MS	Massenspektrometrie
m	Multipllett
nm	Nanometer
NMR	Kernmagnetische Resonanz (<u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance)
NRM	<u>N</u> eutralisations- <u>R</u> eionisations- <u>M</u> assenspektrometrie
OMe	Methoxy
PE	<u>P</u> hoto- <u>E</u> lektronen (Spektroskopie)
Phe	Phenyl
ppm	parts per million
rel.	relativ
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S	Singulett-Zustand
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
SOMO	Einfach besetztes Orbital (<u>s</u> ingle <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)
Stabil.	Stabilisierung
t	Triplett
T	Triplett-Zustand
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Tolyl
TS	Übergangszustand (<u>t</u> ransition <u>s</u> tate)
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	Sichtbares Licht
XAD	Handelsname eines Polymers auf Polystyrol-Basis (Amberlyst-XAD)
z. B.	zum Beispiel
°	Grad

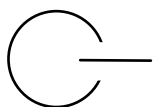
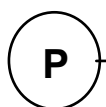
Bei der Beschreibung der Infrarotspektren werden in den Tabellen die folgenden Abkürzungen verwendet.

Intensitäten:	m	mittel (<u>m</u> edium)
	s	stark (<u>s</u> trong)
	vs	sehr stark (<u>v</u> ery <u>s</u> trong)
	vw	sehr schwach (<u>v</u> ery <u>w</u> eak)
	w	schwach (<u>w</u> eak)
Schwingungsmoden:	δ	Deformations-Schwingung (bending)
	δ wag	Kipp-Schwingung (wagging)
	δ rock	Pendel-Schwingung (rocking)
	δ scissor	Scheren-Schwingung (scissor)
	ν	Streckschwingung
	t	Torsions-Schwingung (<u>t</u> wisting)
	τ	Torsions-Schwingung einer XH_2 -Gruppe ($X \neq C$)
	ω	Kipp-Schwingung (<u>w</u> agging)
	κ	o.o.p. Kipp-Schwingung einer XH_2 -Gruppe ($X \neq C$)
	r	Pendel-Schwingung (<u>r</u> ocking)
	ρ	Pendel-Schwingung einer XH_2 -Gruppe ($X \neq C$)
	as	antisymmetrisch
	ip	in der Ebene (<u>i</u> n plane)
	oop	aus der Ebene heraus (<u>o</u> ut <u>o</u> f plane)
	s	symmetrisch

GRAPHISCHE SYMBOLE

Tri-*tert*-Butylsilylgruppe

Trimethylsilylgruppe

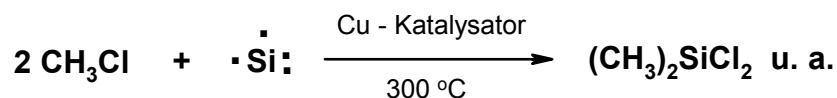
*tert*-Butylgruppe

Polystyrol-Substituent

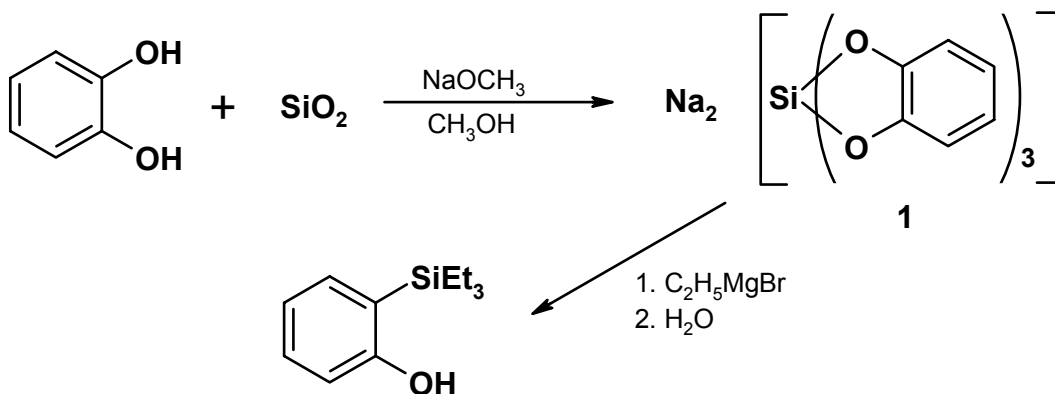
A EINLEITUNG

1 Historischer Hintergrund

Kaum ein anderes Element neben Kohlenstoff übt auf Chemiker seit Generationen eine derartige Faszination aus wie das Silicium. War die Silicium-Chemie in der Anfangszeit eine Domäne der anorganischen Chemie, geprägt vom SiO_2 und seinen Salzen, den Silikaten, änderte sich dies **1814** mit der Entdeckung^[1a] von elementarem Silicium durch *Berzelius*.^[1b] Reaktionen mit Chlor (*Berzelius*^[1b]) und mit Chlorwasserstoff (*Buff* und *Wöhler*^[2]) eröffneten die Darstellung der Halogen- und Hydrohalogensilane. Damit war die Basis für die Organo-Silicium-Chemie geschaffen, denn **1863** gelang *Friedel* und *Crafts*^[3] der Aufbau einer ersten Silicium-Kohlenstoff-Bindung durch Umsetzung von Diethylzink mit Tetrachlorsilan zu Tetraethylsilan. *Kipping*^[4] verbesserte diesen Zugang durch Verwendung von Grignard-Reagenzien. Die sogenannte "Direktsynthese" von *Müller* und *Rochow*^[5] legte **1945** den Grundstein für den Erfolg der Silicium-Polymer-Technologie. Die katalytische Gewinnung der Halogenorganosilane ermöglichte die Massenproduktion der Silikone, Polysilane und Polycarbosilane.



In diesem Zusammenhang darf die Chemie der hypervalenten Silicium-Verbindungen^[6] nicht unterschlagen werden. Die Existenz hypervalenter Zwischenstufen (Koordinationszahl > 4) in der nucleophilen Substitutionsreaktion trägt viel zum tieferen Verständnis von Hydrolyse- und Polymerisations-Reaktionen bei. Gleichzeitig gewinnt die Anwendung in Form von Synthesen mit hypervalentem Silicium^[7] immer mehr an Bedeutung. So gelingt die Darstellung von Organosilanen direkt aus SiO_2 via Komplex **1** ohne den Umweg der Reduktion zu elementarem Silicium.^[6]



Ein Schwerpunkt moderner Silicium-Chemie sind Keramikfasern^[8] mit SiC-, Si₃N₄-, gemischten Si(C,N)-, oder auch Si(B,N)- und Si(O,N)-Substrukturen. Die Keramik-Schichten zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität und chemische Widerstandsfähigkeit aus. Ihre geringe mechanische Belastbarkeit wird durch Verstärken mit Fasern erhöht. Die Keramik-Schichten werden durch Pyrolyse von polymeren Si-Verbindungen, Polysilanen, Polycarbosilanen und Polysilazanen, den sogenannten Präkeramiken^[9], hergestellt. Ein anderer Zugang ist die Zersetzung geeigneter Gasgemische von Boranen, Aminen, Kohlenwasserstoffen und Alkylsilanen (CVD-Methode).^[10] Als besonders geeignete Vorläufer zur Herstellung von Hochleistungskeramiken mit Si₃N₄- und Si(N,O)-Substrukturen werden neuerdings Azidosilane vorgeschlagen und zum Teil schon getestet. Beide Methoden zur Synthese neuartiger Keramikmaterialien weisen eine Gemeinsamkeit auf. Bei der thermischen Zersetzung der Ausgangsmaterialien entstehen reaktive Zwischenprodukte mit koordinativ nicht abgesättigten Si-Zentren, die sogenannten niederkoordinierten Silicium-Verbindungen.

In der Astronomie und Astrophysik^[11] hat das Interesse an den reaktiven Sauerstoff- und Stickstoff-enthaltenden Siliciumverbindungen zugenommen. Das Auftreten dieser niederkoordinierten Siliciumverbindungen wird in Verbindung mit Ionen-Molekül-Reaktionen in den interstellaren Gas- und Partikel-Nebeln diskutiert.

Mit der hier vorliegenden Arbeit möchten wir zum verbesserten Verständnis über die Strukturen und Reaktivität niedervalenter Si-Verbindungen beitragen, um z. B. bei Thermolysen (gerade auch im Hinblick auf die Keramik-Technologie) ganz gezielt bestimmte Reaktionskanäle ansteuern zu können. Es ist naheliegend, die für den Kohlenstoff entwickelten Bindungskonzepte auch auf das Gebiet der niedervalenten Silicium-Verbindungen zu übertragen. Die nun folgenden einleitenden Kapitel sollen einen Einblick in die Chemie der niederkoordinierten Silicium-Verbindungen geben.

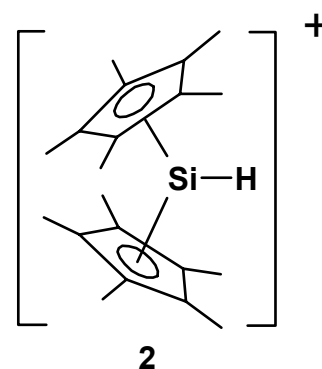
2 Niederkoordinierte Silicium-Verbindungen

Unter den sogenannten niederkoordinierten Verbindungen versteht man allgemein die Klassen von Molekülen, in denen ein Atom eine Koordinationszahl unter seiner Standardbindungszahl aufweist. Nach der (8-N)-Regel (N = Anzahl der Valenzelektronen) ist die Standardbindungszahl definiert. Im Fall des Siliciums sind dies alle Verbindungen mit einer Koordinationszahl < 4. Unter diesen Verbindungen sind die Silylenium-Ionen^[12], die Silylene^[13] und die Verbindungen mit Si-Si- bzw. Si-X-Mehrfachbindungen^[14] von besonderem Interesse.

2.1 Silylenium-Ionen

Schon seit langem sind Silylenium-Ionen in der Gasphase bekannt^[12b] und ihre Existenz ist massenspektrometrisch^[12c,d] gesichert. Bis auf das Beispiel des Decamethyl-

silicocenium-Ions **2** von *Jutz*^[15] ist es jedoch nicht möglich gewesen, Silylenium-Ionen in Lösung zu erzeugen und röntgenographisch oder spektroskopisch nachzuweisen. Streng genommen ist das Decamethylsilicocenium-Ion **2** kein echtes Silylenium-Ion. Die Cp-Reste bilden π - und nicht σ -Bindungen zum Si-Atom aus. Damit ist das Zentralatom eigentlich hypervalent und nicht niedervalent. Isolierte Silyl-Kationen sind zwar thermodynamisch viel stabiler als Carbenium-Ionen (im Einklang mit Theorie und Experiment^[12]), aber nicht kinetisch stabil. Daher reagieren sie in Lösung sofort mit dem entsprechenden Gegenion zu der neutralen Molekül-Verbindung oder stabilisieren sich durch Koordination an ein Lösungsmittel-Molekül.^[16,17] Auf der anderen Seite sind die Bindungsenergien der Si-X-Bindung (X=Halogen, Alkoxy) so groß, daß eine vollständige Dissoziation selbst bei Verwendung stärkster Lewis-Säuren, wie z. B. SbF₅, nicht eintritt^[12b]. Schließlich konnte *Lambert*^[18] durch Einsatz des nicht mehr nucleophilen fluorierten Tetraphenylboranat-Anions in Lösung stabile Silylenium-Ionen herstellen.

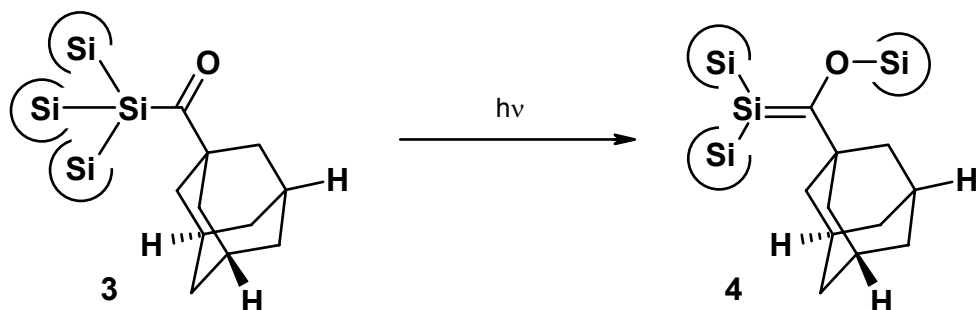


2.2 Si-Mehrfachbindungssysteme und Silylene

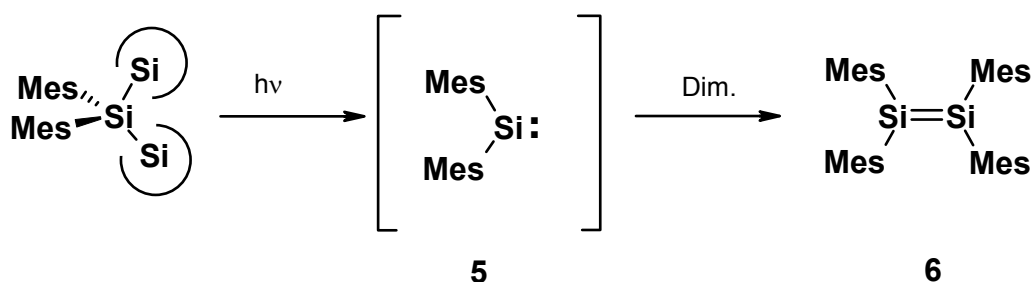
Schon **1909** wurden erste Versuche zur Darstellung von Disilen $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ ^[19] unternommen. Diese scheiterten genauso wie die zahllosen Versuche zur Erzeugung von Si=C-Doppelbindungen^[20], weil man versucht hatte, Methoden zur Erzeugung von C=C-Doppelbindungen direkt auf die Silicium-Chemie zu übertragen. Diese Fehleinschätzung gipfelte schließlich in der Feststellung, daß es Elementen mit der Hauptquantenzahl $n > 2$ nicht mehr möglich ist, unter Normalbedingungen stabile Verbindungen mit (p-p) π -Bindungen auszubilden. Dieses Postulat ist bekannt als "Doppelbindungsregel".^[21] Auch die theoretische Chemie lieferte Erklärungsversuche für die Nichtexistenz stabiler Doppelbindungen. Nach *Pitzer*^[22] werden die π -Bindungen durch Abstoßung zwischen bindendem p-Orbital des einen und den inneren Elektronen des anderen Atoms (inner shell-valence shell repulsion) geschwächt. Nach *Beattie* und *Gilson*^[23] liegt die Ursache in der Beteiligung der noch diffuseren d-Orbitale des Silicium. *Mulliken*^[24] berechnete Überlappungsintegrale für π - und σ -Bindungen. Nicht die Schwäche der π -Bindung sondern die starke Zunahme der σ -Bindungsstärke soll danach das Fehlen der Doppelbindungen bedingen. Genauso wie sich die theoretische Begründungen nicht lange halten ließen (die inner shell-valence shell repulsions sind für die Elemente der 1. und 2. Periode vergleichbar groß; (d-p) π -Wechselwirkungen der diffusen d-Orbitale spielen keine Rolle; die σ -Bindungsstärke nimmt beim Übergang von C auf Si ab und nicht zu) gelang es auch den Experimentatoren, stabile Verbindungen mit Si-Doppelbindungen^[14,25-27] zu synthetisieren. Solche "Meilensteine" auf dem Weg zur Überwindung der "Doppelbindungsregel" sind die

Synthesen von kinetisch stabilen hochsubstituierten Vertretern mit $\text{Si}=\text{X}^{[26]}$ - oder $\text{Si}=\text{Si}^{[27]}$ -Doppelbindungen.

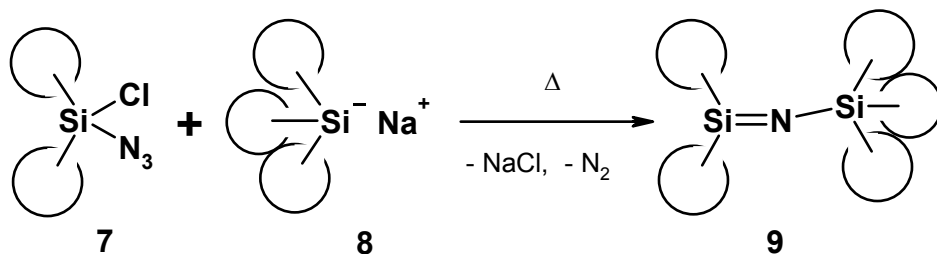
Brook^[26] erreichte durch Isomerisierung von **3** die Bildung des Silens **4**.



West^[27] blieb die Synthese des ersten stabilen Disilens **6** vorbehalten. Er nutzte die Tatsache, daß hochsubstituierte Silylene wie **5** leicht zu Disilenen dimerisieren.

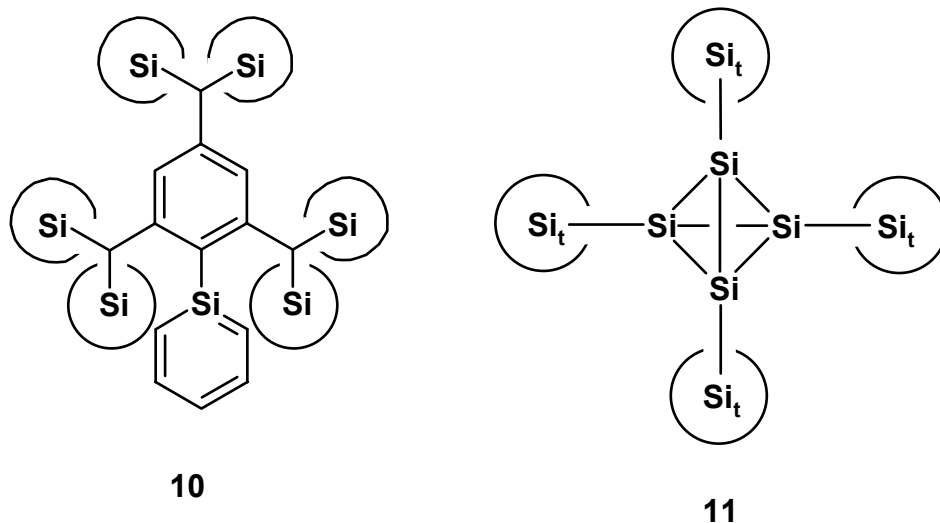


Durch den Einbau besonders stark sterisch hindernder Gruppen in die Vorläufer-Moleküle gelang es **Wiberg**^[28], bei Salzeliminierungen Silanimine in Form von stabilen THF- und anderer Basenaddukten zu erhalten. Versuche, durch Entfernen der Donor-Moleküle basenfreie Silanimine^[28a] zu erzeugen, schlugen fehl. Das erste Donor-freie Silanimin **9** erhielt **Wiberg**^[28b] durch Umsetzung von Di-*tert*-butylazidochlorsilan **7** mit Tri-*tert*-butylsilyl-Natrium **8**.

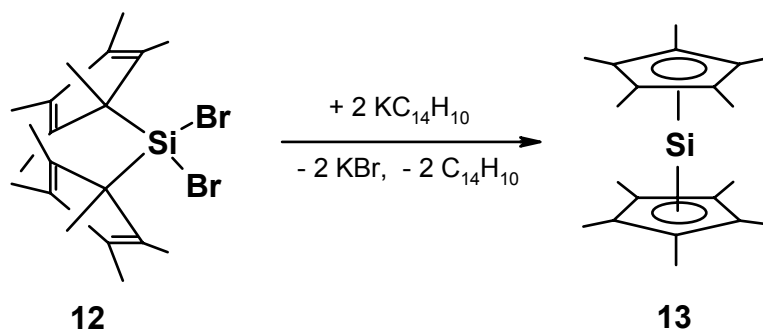


Konjugation mit anderen π -Systemen ist eine Möglichkeit, Doppelbindungen zu stabilisieren. Dazu eignen sich besonders aromatische Systeme. **Tokitoh**^[29] konnte kürzlich erfolgreich nachweisen, daß sich ein bei Raumtemperatur stabiles Silabenzol **10** darstellen läßt, wenn man den geeigneten raumerfüllenden Sustainenten am Silicium einführt.

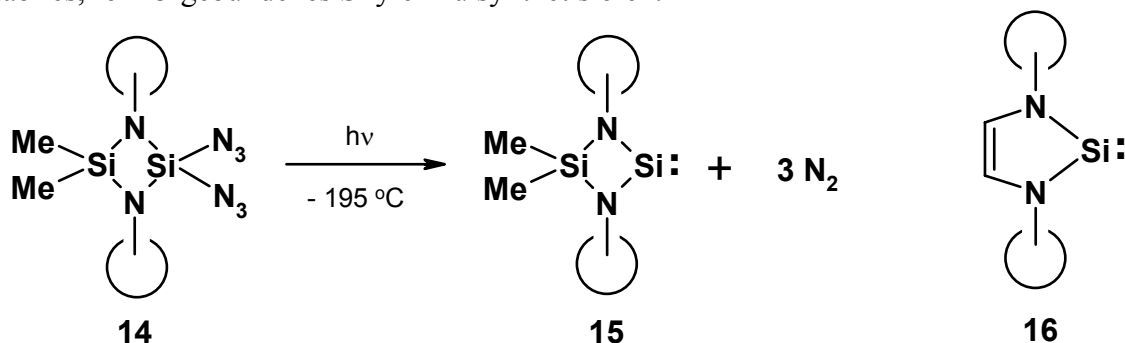
Die Synthese einer stabilen Verbindung mit einer Si≡Si-Dreifachbindung ist aktuelles Ziel vieler Arbeitsgruppen.^[30] Auf dem Wege dorthin konnte **Wiberg**^[31] das Supersilyltetrasilatetrahedran **11** erfolgreich synthetisieren.



Auch kinetisch stabilisierte Silylene konnten hergestellt werden: Die Synthese des ersten stabilen Silylens, des Decamethylsilicocens **13**, stammt von **Jutzi**.^[32] Es entsteht bei der Enthalo-genierung von **12**. Die Verbindung zeigt ein von normalen Silylenen abweichendes Verhalten. Der π -Donor-Effekt der Cp-Substituenten erlaubt nur noch nucleophile Reaktionen.



Die photochemische Erzeugung von Donor-stabilisiertem **15** aus **14** durch **Schnöckel** und **Veith**^[33] zeigt, welcher Weg eingeschlagen werden muß, um ein bei Raumtemperatur stabiles, rein σ -gebundenes Silylen zu synthetisieren.



Wiederum war es die Arbeitsgruppe um *West*^[34a], die diesem Ziel sehr nahe kam (nach wie vor ist das Silylen-Zentrum an eine Aminogruppe gebunden). Das extrem stabile Silylen **16** weist den gleichen Strukturtyp wie die ebenfalls außerordentlich stabilen Arduengo-Carbene^[34b] auf.

2.3 Bindungsmodelle

2.3.1 Mehrfachbindungen am Silicium

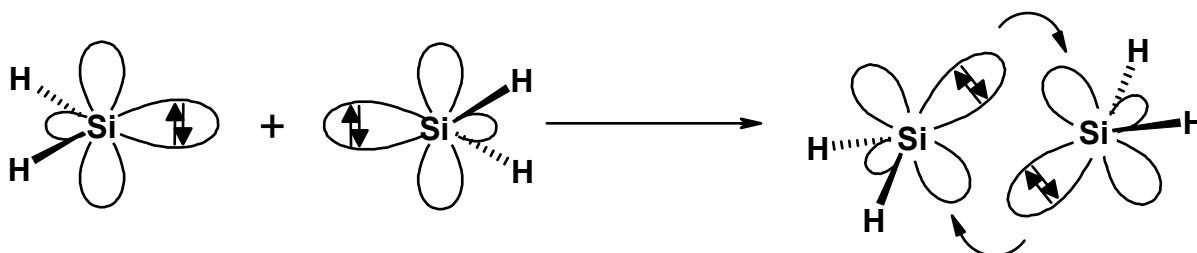
Nachdem es schließlich doch möglich gewesen war, entgegen der Doppelbindungsregel stabile Verbindungen mit (p-p) π -Bindungen von Silicium mit weiteren Elementen darzustellen, bemühte man sich von der theoretischen Seite aus, losgelöst von den Bindungskonzepten für den Kohlenstoff, neue Bindungsmodelle^[35] zu entwickeln, die die gänzlich anderen Bindungsverhältnisse in Si=Si- und Si=X-Doppelbindungssystemen richtig wiedergeben. Es hatte sich herausgestellt, daß im Vergleich mit den Kohlenstoff-Verbindungen in der Silicium-Chemie die (p-p) π -Bindungen nur in etwa halb so stabil sind wie die entsprechenden σ -Bindungen^[35a,b] (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Abgeschätzte σ - und π -Bindungsenergien (in kcal mol⁻¹) für Silicium- und Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme^[35a] (vgl: E_{C-C}: 88 kcal mol⁻¹, E_{Si-Si}: 74 kcal mol⁻¹^[35c]).

E _{Bindung}	E _{C=C}	E _{Si=Si}	E _{Si=C}	E _{C=N}	E _{Si=N}	E _{C=P}	E _{Si=P}
σ -Bindung	80	54(40 ^[35c])	75	70	80	64	62
π -Bindung	70	28(25 ^[35c])	34	65	36	48	34

Wie von *Janoschek*^[35c] ausführlich dargelegt, ist eine Folge der größeren Ausdehnung der p-Orbitale gegenüber den s-Orbitalen, daß Silicium eine geringe Tendenz zum Aufbau von Hybrid-Orbitalen besitzt. Als Konsequenz wird im Fall der Si=Si-Doppelbindung die planare sp²-Geometrie vermieden und eine *trans-bent*-Struktur bevorzugt, in der die Si-Atome pyramidalisiert sind. Allerdings ist diese gewinkelte Struktur nur um 0.6 kcal mol⁻¹ stabiler als die planare Struktur. Blickt man zu den höheren Homologen des Siliciums, Germanium und Zinn, werden die *trans-bent*-Strukturen zunehmend stärker stabilisiert. Verschiedene Deutungen dieses Phänomens sind beschrieben. Eine einfache, plausible Erklärung bieten *Trinquier et al.*^[35d,f-i] Die Geometrie einer Doppelbindung wird durch die Energetik ihrer Fragmente bestimmt. Im Fall von Ethen sind es zwei Triplett-Carbene und im Fall von Disilen zwei Singulett-Silylen-Bruchstücke. Wenn sich zwei Singulett-Silylene einander annähern, wird automatisch ein Dimer mit *trans-bent*-Struktur gebildet. Die Bindung zwischen den beiden Silylen-Einheiten kann nicht mehr mit dem σ/π -MO-Modell für eine

C=C-Doppelbindung beschrieben werden. Vielmehr liegt zwischen den Fragmenten eine doppelte Donor-Akzeptorbindung vor.



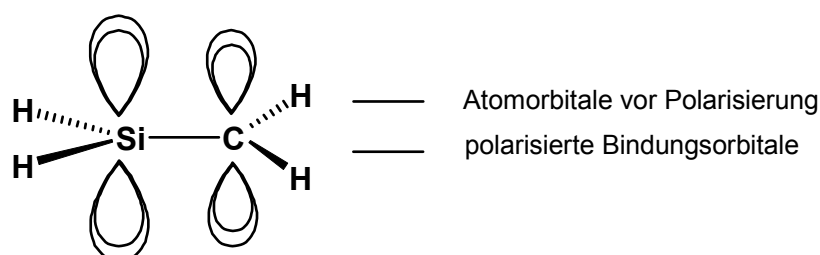
Schema 1: MO-Modell der *trans-bent*-Struktur im Disilen.

Je mehr der Singulettzustand in den Fragmenten gegenüber dem Triplettzustand stabilisiert ist, umso stabiler ist die *trans-bent*-Struktur. Die Pyramidalisierung^[35a,c-e] des Siliciumatoms hat noch weiterführende Konsequenzen: Die Energie, die aufgewendet werden muß, um Disilen in die zwei Singulett-Silylene zu spalten, ist stark vermindert. Die Stärke der Bindungsenergie der Si=Si-Doppelbindung ist im Disilen (65 kcal mol^{-1}) nach **Janoschek**^[35c] sogar geringer als die Bindungsenergie einer Si-Si-Einfachbindung (74 kcal mol^{-1}).



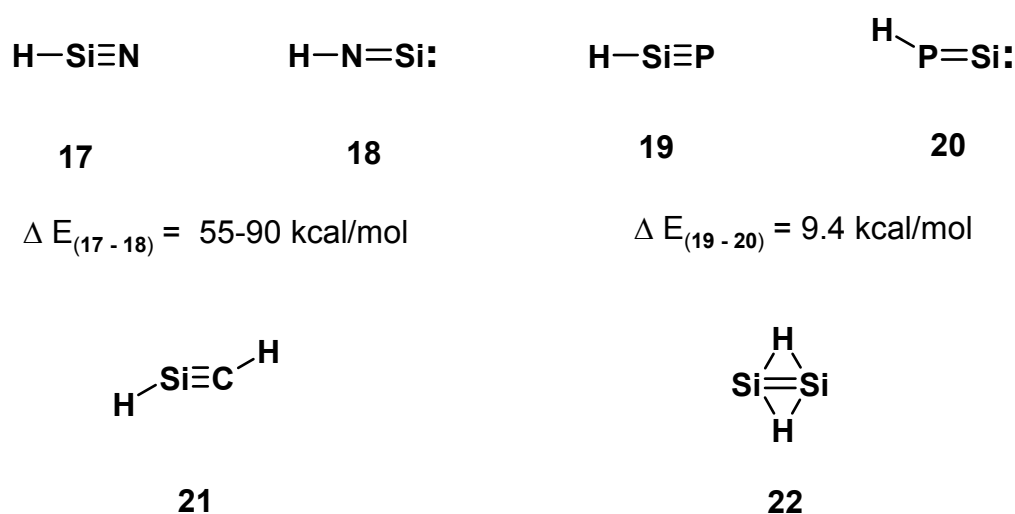
Für die in Gleichung 1 formulierte Dissoziation aller Arten von Silicium-(p-p) π -Verbindungen in ihre Einzelkomponenten gilt als Faustregel: Immer dann, wenn $E_{\text{S-T}}(\text{XH}_y) + E_{\text{S-T}}(\text{SiH}_2) > 0.5 E_{\sigma+\pi}(\text{H}_2\text{Si}=\text{XH}_y)$ erfüllt ist, ist das Molekül pyramidalisiert und gegenüber dem Zerfall in SiH_2 und XH_y destabilisiert.^[35d]

Si=C- und Si=N-Doppelbindungen sind nach dieser Faustregel nicht pyramidalisiert. Trotzdem bietet sich auch hier eine Möglichkeit, die wegen der großen (3p-2p) π -Distanz, und vor allem wegen der unterschiedlichen Koeffizienten der Atomorbitale verringerte Überlappung^[35e] zu erhöhen. Wie im Schema 2 angedeutet, verringert eine Polarisierung der π -Bindung die Koeffizienten am Si-Atom (positive Ladung) und vergrößert den Koeffizienten am C-Atom (negative Ladung). Damit wird das Überlappungsintegral größer, die Bindung stabiler. Nachteil dieser Stabilisierungsmöglichkeit ist die erhöhte Reaktivität der Doppelbindung sowohl gegenüber Elektrophilen als auch Nucleophilen.



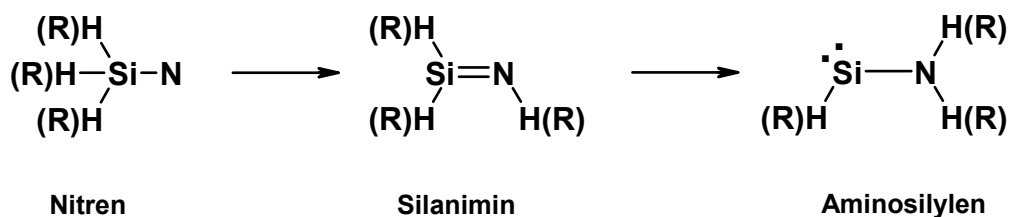
Schema 2: Polarisierungsmodell.

Dieser Trend setzt sich für die Vertreter mit $\text{Si}\equiv\text{X}$ -Dreifachbindungen fort. Eine lineare Geometrie mit einer formalen Dreifachbindung wird alleine für die Verbindungen mit Elementen der 5. Hauptgruppe, dem Silannitril **17**^[36a] und dem $\text{HSi}\equiv\text{P}$ **19**^[36b], vorhergesagt. Die isomeren Verbindungen, das Silanisonitril HNSi **18** und das gewinkelte HPSi **20** sind diesen gegenüber z. T. extrem stabilisiert. Im Fall des Silaacetylen $\text{HSi}\equiv\text{CH}$ **21**^[36c] und des Disilins $\text{HSi}\equiv\text{SiH}$ **22**^[36d] weichen die Minimum-Geometrien stark von einer linearen Atomordnung ab. Das Silaacetylen **21** soll in einer *trans-bent*-Geometrie mit pyramidalisiertem Si- und C-Atom vorliegen. Noch phantastischer erscheint die Geometrie des Disilins **22**. Es besitzt C_{2v} -Symmetrie. Die beiden Wasserstoff-Atome bilden jeweils Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen zu den beiden Si-Kernen aus. Diese Struktur wurde mittlerweile durch Analyse des Mikrowellenspektrums^[36e] und IR-Untersuchungen^[36f] experimentell bestätigt.



2.3.2 Silylene

Warum sind Silylene im Kontext einer Arbeit über Azidosilane überhaupt relevant? Antwort: Als Isomere von Silylnitrenen sind Aminosilylene als Reaktionsprodukte beim Zerfall von Azidosilanen zu erwarten. Dies ist eine logische Folge der Destabilisierung der $\text{Si}=\text{X}$ -Doppelbindung. Durch eine 1,2 H- bzw. 1,2 R-Bindungsverschiebung sind die thermodynamisch zum Teil wesentlich stabileren korrespondierenden Silylene leicht zugänglich.



Im Gegensatz zu dem einfachsten Carben, dem Methylen CH_2 , liegt das Si-Analogon, das Silylen (UPAC: Silandiyl) SiH_2 im Grundzustand als Singulett vor. In Tabelle 2

sind zum Vergleich die Strukturparameter und Geometrien für Singulett- und Triplett-Silylen und -Methylen dargestellt.

Tabelle 2: Bindungsparameter für Singulett- und Triplett-Silylen^[37a-c] und -Methylen.^[37d]

	¹ SiH ₂	¹ CH ₂	³ SiH ₂	³ CH ₂
R(M-H)/Å	1.516	1.110	1.480	1.029
α(HMH) in Grad	92.8	102.4	118.5	144.7

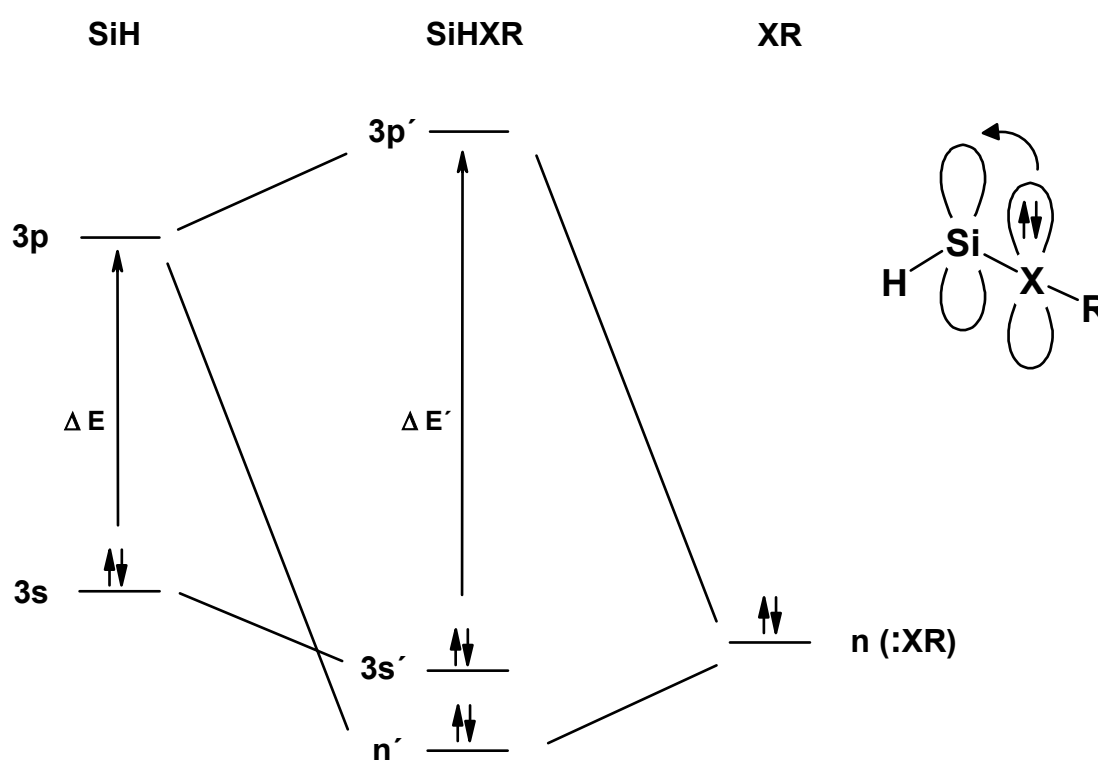
Der kleinere Winkel und der größere SiH-Bindungsabstand im Singulett-Silylen bedeuten, daß im HOMO, dem Orbital mit dem einsamen Elektronenpaar, ein extrem hoher s-Orbitalanteil von 88% enthalten ist. Im *in plane*-SOMO von ³SiH₂ ist der s-Charakter auf 36% reduziert. Demgegenüber beträgt der s-Anteil im Singulett-CH₂ nur 56% und im Triplett-CH₂ nur 20.8%. Generell trifft die Aussage zu, daß in Silicium-Verbindungen nichtbindende Elektronen Orbitale mit einem erhöhten s-Charakter besetzen. Dies wird auch durch andere Beispiele^[35b] belegt. So ist das SiH₃-Radikal pyramidal und nicht planar wie CH₃, damit das Elektron ein Orbital mit erhöhtem s-Anteil besetzen kann. Im Singulett-Silylen ist deshalb die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO viel größer ist als beim Singulett-Methylen; das Anheben eines Elektrons in das LUMO kostet mehr Energie, als durch Aufhebung der Elektronenspin-Paarung gewonnen wird.

Die Bindungen in Silylenen sind im Vergleich zu Carbenen stark polarisiert (Si^{δ+}(R^{δ-})₂). Dieser zweite Effekt, die elektrostatische Stabilisierung des Singulettzustandes im Silylen wird sichtbar, wenn man den Wasserstoff gegen andere Substituenten austauscht. *Apeloig*, *Pople* und *Schleyer*^[38] haben die Effekte unterschiedlichster Substituenten berechnet (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Relative Singulett-Triplett-Energiedifferenzen, sowie Stabilisierungsenergien für monosubstituierte Silylene :SiHR.^[38]

SiHR R	Δ E _(S-T) kcal mol ⁻¹	E _{Stabil. Singulett} kcal mol ⁻¹	E _{Stabil. Triplett} kcal mol ⁻¹
H	16.4	0.0	0.0
Li	-9.7	1.2	25.2
CH ₃	19.8	0.7	2.7
SiH ₃	10.3	-	-
NH ₂	40.3	22.3	1.6
OH	38.0	15.0	6.7
F	37.8	9.3	12.0

Wie Tabelle 3 zeigt, stabilisieren Donor-Substituenten wie -NH_2 , -OH und -F den Singulett-Zustand am besten. Im Vergleich mit SiH_2 wird der Singulett-Zustand in Silyl-substituierten Silylenen destabilisiert. Bei dem stark elektropositiven -Li ist schließlich der Triplettzustand stabiler. Mit Hilfe des MO-Modells lässt sich eine Erklärung finden. Im Schema 3 ist die stabilisierende Wechselwirkung zwischen einem Silylen-SiH-Fragment und einem n-Donor :XR beispielhaft illustriert. Die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare der Donor-Substituenten mit dem leeren $3p$ -Orbital läßt die Energie des LUMOs ($3p \rightarrow 3p'$) stark ansteigen. Gleichzeitig wird das HOMO ($3s \rightarrow 3s'$) wegen der großen Elektronegativität der Donor-Substituenten stark abgesenkt (Bent-Regel^[39]). Der HOMO-LUMO-Abstand ($\Delta E \rightarrow \Delta E'$, ΔE entspricht dem Singulett-Triplett-Gap in $^1\text{SiH}_2$) nimmt zu.



Schema 3: HOMO-LUMO Wechselwirkung in Donor-substituierten Silylenen.

Elektropositive Substituenten (σ -Donatoren) heben das HOMO an, das LUMO dagegen nicht oder nur kaum, denn (σ - π^*)-Stabilisierung am Silicium durch α -ständige Silyl-Substituenten ist wegen der größeren Si-Si-Bindungslänge im Vergleich mit α -Silyl-substituierten Methanen stark vermindert. Deshalb nimmt die HOMO-LUMO-Energieaufspaltung ab. Im Triplett-Zustand liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Elektropositive Substituenten wirken stabilisierend und n-Donatoren destabilisierend. Im Triplett-Silylen liegen zwei einfach besetzte Orbitale vor. n-Donatoren haben keinen stabilisierenden Effekt mehr (Drei-Elektronen-Zweizentren-Wechselwirkung). Elektropositive Substituenten geben p-Anteile an das *in plane*-SOMO ab und stabilisieren den Triplett-

Zustand. Es fällt auf, daß stark elektronegative Substituenten auch den Triplett-Zustand stabilisieren. Da sich die Geometrie im Vergleich zum unsubstituierten Silylen nicht wesentlich geändert hat, liegt hier ein Effekt elektrostatischer Stabilisierung zu Grunde. Auch die Destabilisierung des Singulett-Zustandes durch Silyl-Substitution läßt sich damit erklären. Die Si-Si-Bindung ist unpolar!

π -Akzeptoren wie Phenyl- oder Vinyl-Reste verkleinern den Singulett-Triplett-Gap. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem p*-Orbital des Substituenten wird das LUMO (3p') abgesenkt.

Berechnungen^[40] zeigen, daß eine Winkelaufweitung im $\text{SiH}_2 > 130^\circ$ den Singulett-Zustand energetisch so stark anhebt, daß nun der Triplett-Zustand zum Grundzustand wird. Stark raumerfüllende Substituenten wie *tert*-Butyl-Gruppen vergrößern den HSiH-Winkel von 92.8° auf 111.7° . Kombiniert man diesen Effekt mit der destabilisierenden Wirkung von Silyl-Substituenten auf den Singulett-Zustand, so sollte ein Silylen mit zwei sterisch stark gehinderten Silyl-Substituenten einen Triplett-Grundzustand aufweisen. Alle Versuche, Triplett-Silylene zu erzeugen, sind bisher gescheitert.^[41]

2.4 Nachweis und Chemie reaktiver Silicium-Zwischenstufen

Kinetisch stabilisierte niederkoordinierte Siliciumverbindungen zeigen ein aufgrund der Substitution drastisch verändertes chemisches Reaktionsverhalten. Die Untersuchung der Chemie nicht deaktivierter Silicium-Zwischenstufen hat daher eine viel größere Bedeutung für das anfangs angesprochene Interesse an der gezielten Reaktionsführung von über reaktive Intermediate ablaufenden Prozessen.

Für die Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Grundkörper stehen Chemikern und Physikern viele verschiedene Methoden zur Verfügung. Eine Methode, die Matrixisolationstechnik^[42] und ihre Bedeutung für den Nachweis der reaktiven Silicium-Zwischenstufen ist besonders hervorzuheben.

2.4.1 Matrixisolationstechnik - das Prinzip

Die Matrixisolationstechnik umfaßt eine Reihe von experimentellen Techniken, durch die sogenannte „Gast“-Moleküle oder Atome in sehr niedriger Konzentration (Verhältnis „Gast“/„Wirt“ $\leq 1:500$) in einem starren Käfig aus sogenannten „Wirts“- oder „Matrix“-Materialien, von einander räumlich getrennt, eingeschlossen werden. Außer mit dem Matrixmaterial selbst sind andere bimolekulare Reaktionen wegen der unterbundenen Diffusion ausgeschlossen. In aller Regel ist die „Matrix“ ein kristalliner, polymerer oder glasartiger Festkörper, der durch Ausfrieren von Flüssigkeiten oder Gasen bei sehr tiefen Temperaturen zwischen 4 bis 77 K gewonnen wird. Als Matrix-Materialien werden organische

Gläser oder feste Edelgase verwendet. Edelgase absorbieren nicht im IR- und UV-Bereich. Die Absorptionen der „Gast“-Moleküle können direkt beobachtet werden.

Sicherlich hat sich diese Technik seit den ersten Gehversuchen durch **Lewis**^[43a] sowie den bahnbrechenden Arbeiten von **Pimentel**^[43b], **Porter**^[43c] und **Reiser**^[44] über freie Radikale und Nitrene weit entwickelt und verfeinert. Die gesamte heute bekannte Variationsbreite dieser Technik ist in verschiedenen Monographien^[42a-i] und Übersichtsartikeln^[42j-k] zusammengefaßt. Die Herstellung der Matrizes und die Wege, die zur Erzeugung der reaktiven Intermediate beschritten werden können, sind dagegen weitestgehend festgelegt.

2.4.1.1 Herstellung der Matrizes

Eine Grundbedingung für die Herstellung von Matrizes ist, daß das zu untersuchende Eduktmolekül unzersetzt in die Gasphase überführt werden kann. Prinzipell gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Ist die Substanz stabil und besitzt einen hohen Eigendampfdruck, kann sie zusammen mit dem Matrixmaterial als Gasmischung in jedem beliebigen Konzentrationsverhältnis zur Herstellung einer Matrix herangezogen werden.
2. Besitzt die Substanz einen geringen Eigendampfdruck oder ist sie bei Raumtemperatur labil, wird die Substanz simultan mit dem Matrixmaterial über einen Seitenarm verdampft. Die geeignete Verdampfungstemperatur ist über Dampfdruckmessungen zu bestimmen, um ein gewünschtes Mischungsverhältnis einstellen und eine Matrix herstellen zu können.

2.4.1.2 Erzeugung der reaktiven Spezies

Zur Erzeugung der reaktiven Zwischenprodukte gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten:

1. Ex-situ-Verfahren

Die reaktive Spezies wird außerhalb der Matrix erzeugt und anschließend zusammen mit einem großen Überschuß an Matrixmaterial auf einem 4 - 20 K kalten, optisch transparenten Matrixträger niedergeschlagen. Zur Herstellung der reaktiven Zwischenprodukte haben sich die folgenden Methoden besonders bewährt:

- Blitzvakuumpyrolyse
- gepulste Gasphasenpyrolyse
- Mikrowellenentladung
- Gasphasenphotolyse
- Metallkatalyse

2. In-situ Verfahren

Das Vorläufer-Molekül wird zusammen mit einem definierten, großen Überschuß an Matrixmaterial auf dem kalten Matrixträger niedergeschlagen. Eine intramolekulare Reaktion wird anschließend durch gezieltes Einstrahlen in eines der Maxima im Absorptionsspektrum der Vorläufers (Photolyse) induziert. Eine Variante dieser Methode ist die Cokondensation von Metallatomen mit geeigneten Substrat-Molekülen. Beim Niederschlagen auf den kalten Matrixträger werden Komplexe zwischen den Atomen und den Substrat-Molekülen ausgebildet, die anschließend photochemisch umgewandelt werden können.

2.4.1.3 Identifikation der reaktiven Spezies

In Kombination mit verschiedenen spektroskopischen Methoden (IR, UV-Vis, RAMAN, LIF, ESR, NMR) ist es mit Hilfe der Matrixisoliations-Technik möglich:

- reaktive Zwischenstufen direkt zu beobachten und zu charakterisieren
- unbekannte reaktive Spezies zu erzeugen und deren Reaktionsverhalten zu untersuchen
- die Struktur solcher reaktiver Intermediate aufzuklären.

Insbesondere die IR-Spektroskopie bietet in Verbindung mit der Matrixisoliations-technik Vorteile: Weil die Rotation im Matrixkäfig unterbunden ist, beobachtet man bei den tiefen Temperaturen zwischen 4 - 10 K fast nur reine Vibrationübergänge, intensivere Signale und im Idealfall bandenarme Spektren. Mit Hilfe von Normalkoordinatenanalysen und sehr viel besser durch den Vergleich mit Ergebnissen von quantenmechanischen Berechnungen der Spektren können die reaktiven Zwischenprodukte eindeutig charakterisiert werden.

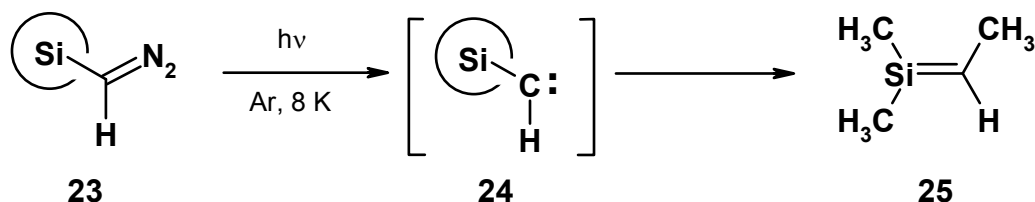
Nachteile der Matrixisolationstechnik sind Signalaufspaltungen und Signalverschiebungen in den IR-Spektren im Vergleich mit Gasphasenspektren aufgrund von „Gast / Wirt“- und „Gast / Gast“-Wechselwirkungen.

Weil die Korrelation der Befunde aus den Matrixexperimenten mit den Ergebnissen aus Gasphasenuntersuchungen im Normalfall sehr hoch ist, sind matrixisoliations-spektroskopische Untersuchungen sehr oft Ausgangspunkt für weitergehende Gasphasenexperimente, wie die Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen Maier und Bock am Beispiel des Silens^[45] und des Silabenzols^[46] zeigt.

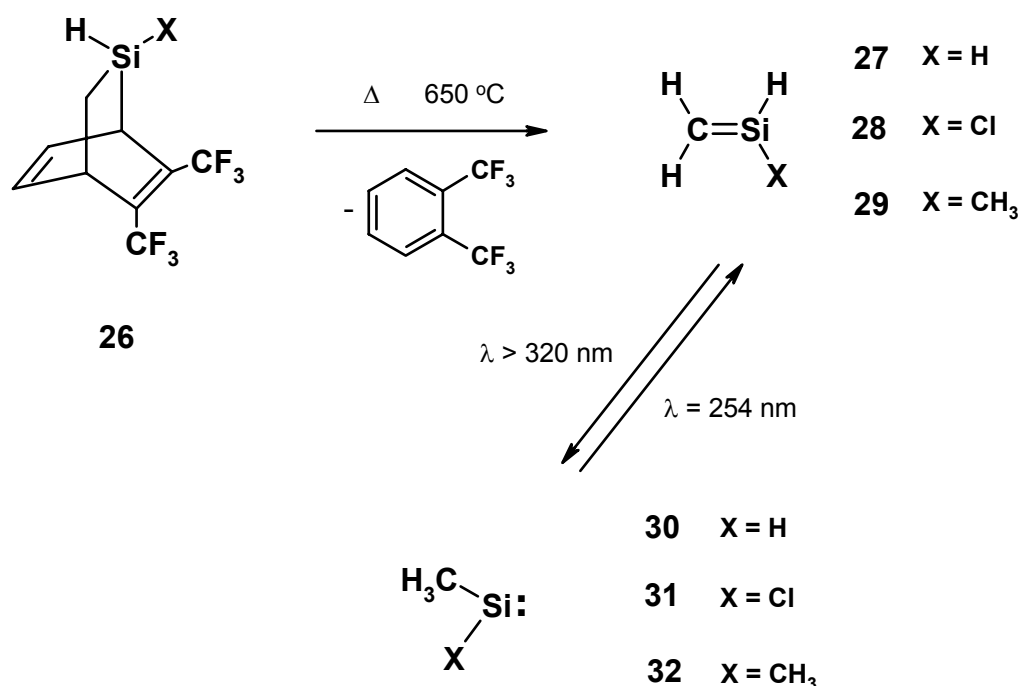
2.4.2 Erzeugung reaktiver Silicium-Verbindungen^[47]

Reaktive Silicium-Verbindungen sind über verschiedene *in-situ* und *ex-situ* Methoden zugänglich. Einen groben Überblick mit Schwerpunkt auf die Erzeugung von reaktiven Silicium-Stickstoff-Verbindungen geben folgende Arbeiten:

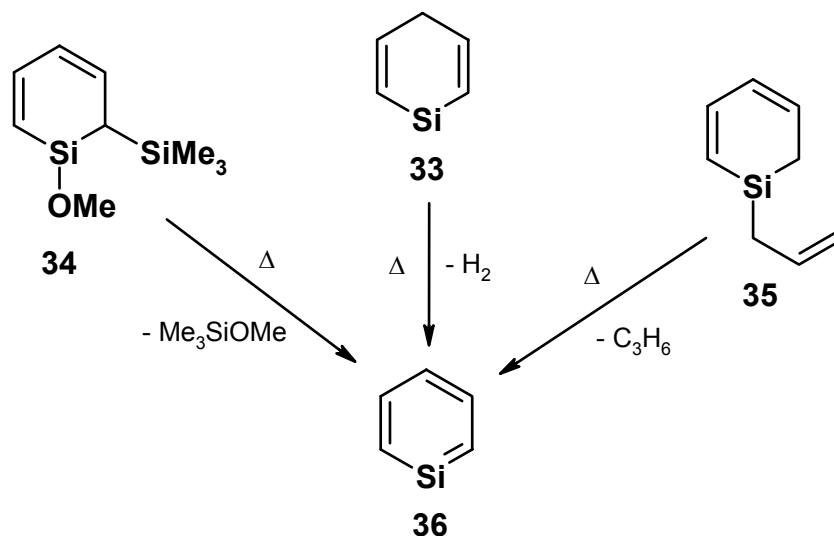
1976 führten *Chapman*^[48a] und unabhängig davon *Chedekel*^[48b] die Photolyse von Trimethylsilyldiazomethan **23** in einer Argon-Matrix durch. Als Photoprodukt nach Stickstoffabspaltung und Umlagerung des resultierenden Carbens **24** wurde Silen **25** erhalten.



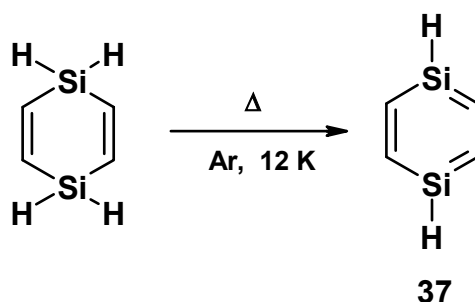
Auch die "Barton"-Methode^[49] ist zur Darstellung von Silenen^[49a]- und später auch von Silanonen^[49b] genutzt worden. Durch Pyrolyse von Derivaten des 2,3-(Bistrifluormethyl)-7,7-dimethyl-7-silabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diens lassen sich Silene freisetzen. Ausgehend vom Grundkörper **26** ($\text{X}=\text{H}$) konnten **1981 Maier, Mihm** und *Reisenauer*^[50] das unsubstituierte Silen **27** durch Matrixisolation nachweisen. Durch Bestrahlen läßt sich Silen **27** in das isomere Silylen **30**^[51] reversibel umlagern. Für die Chlor- bzw. Methyl-substituierten Silene **28** und **29** läßt sich ebenfalls ein Photogleichgewicht $\text{28} \rightleftharpoons \text{31}$ und $\text{29} \rightleftharpoons \text{32}$ nachweisen.



Durch eine Dehydrierung^[52a] aus dem Silacyclohexadien **33**, aber auch durch Methoxytrimethylsilan-Abspaltung^[52b] aus **34** und der Retro-En-Reaktion^[52c] (Abspaltung von Propen) von **35**, gelang *Maier, Mihm* und *Reisenauer* 1980^[52] der Nachweis des unsubstituierten Silabenzols **36**.

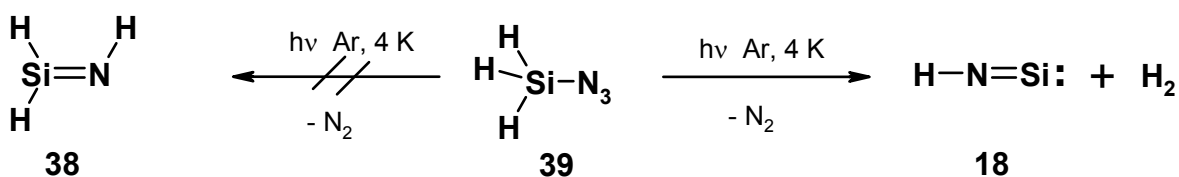


Die Dehydrierungsreaktion ist auch auf Disilacyclohexadiene übertragbar. **Maier, Reisenauer** und **Schöttler**^[53] glückte nach der Dehydrierungsmethode die Matrixisolation des unsubstituierten 1,4-Disilabenzols **37**.

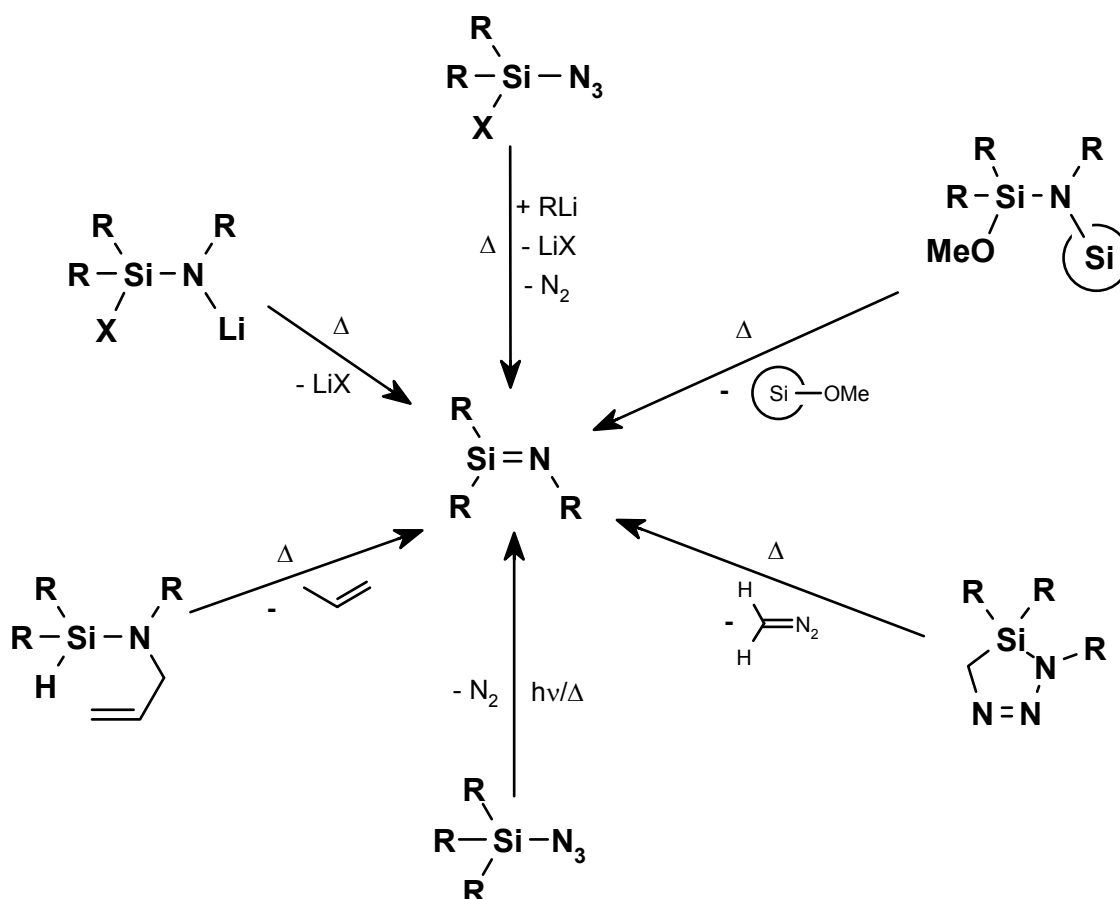


2.4.2.1 Pyrolyse und Photolyse von Azidosilanen

In der Literatur wird oft unterschlagen, daß der erste direkte Nachweis einer (p-p) π -Bindung auf dem Gebiet der Silicium-Stickstoff-Chemie schon in der Frühzeit der Matrixisolationstechnik gelang. 1966 konnten **Ogilvie** und **Cradock**^[54] Silanisonitril HNSi **18** als Produkt der Photolyse von Azidosilan **39** in einer Argon-Matrix bei 4 K identifizieren. Das eigentlich zu erwartende Primärprodukt, das unsubstituierte Silanimin **38**, wurde nicht erhalten. Der Mechanismus, der zur Bildung von **18** führt, wurde nicht aufgeklärt.



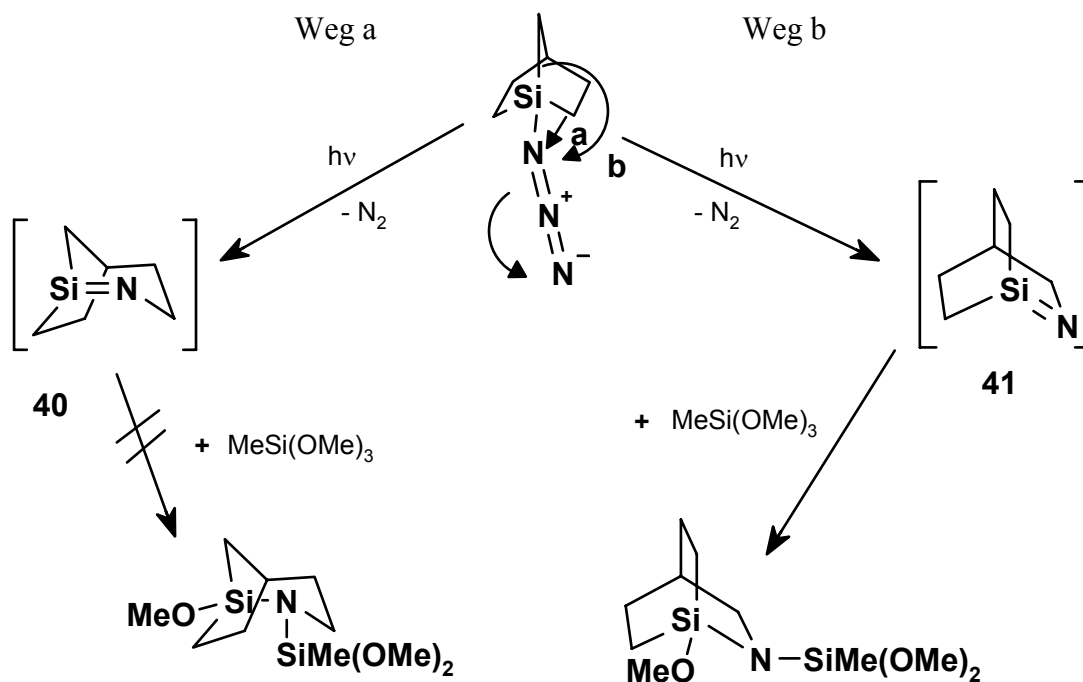
In der Folgezeit wurden daher viele Versuche unternommen, Silanimin **38** zu erzeugen. Der Aufbau von Si=N-Doppelbindungen unterliegt den gleichen Schwierigkeiten wie bei den anderen Silicium-Hetero- π -Systemen^[55], da auch die Silicium-Stickstoff-Mehrfachbindung stark polarisiert und damit entsprechend reaktiv ist. Dennoch haben verschiedene Synthesemethoden (Schema 4) Eingang in die Literatur gefunden^[55].



Schema 4: Synthesemethoden zur Erzeugung von Si=N-Doppelbindungen.

Die wichtigste und älteste Quelle zur Erzeugung von Silaniminen stellen außer der Retro-En-Reaktion nach wie vor die Azidosilane (seit ihrer Wiederentdeckung durch **Birkhofer 1962**^[56]) dar. Schon vor der von **Ogilvie** und **Cradock**^[54] durchgeführten H_3SiN_3 -Photolyse wies **Reichle**^[57] **1964** nach, daß bei der Pyrolyse von Triphenylazidosilan das Kopf-Schwanz-Dimere von dem entsprechenden Silanimin gebildet wird. **Sommer** und **Parker**^[58] war es möglich, über Abfangsreaktionen den indirekten Beweis zu liefern, daß Silanimine als reaktive Zwischenprodukte auftreten können. Ihrer Analyse zufolge ist die Si=N-Bindung eine polare, echte Doppelbindung. In nachfolgenden Studien^[59] untersuchten sie Substituenten-Effekte. Dabei zeigte sich, daß die Substituenten in der Reihenfolge $\text{R}_3\text{Si} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{Alkyl}$ bei der Nitren-Umlagerung wandern. Die Photolyse von Azidocyclosilanen^[60] wurde ausführlich studiert. In Analogie zu den Kohlenstoff-Verbindungen erfolgt die

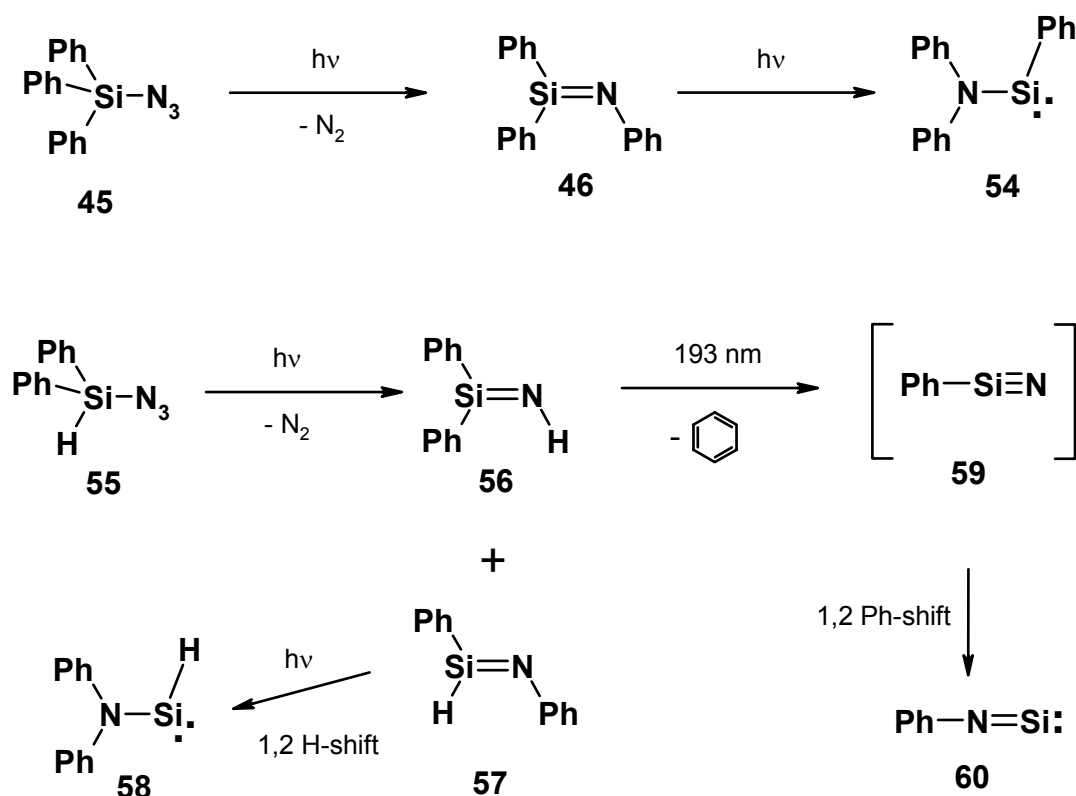
Umlagerung unter Ringerweiterung. *Elsheikh* und *Sommer*^[61] untersuchten die Photolyse von Azidobicyclosilanen. Durch Umlagerung entstehen die hochgespannten Anti-Bredt-Silanimine **40** und **41** (s. Schema 5, Weg a und Weg b). Der Nachweis durch Abfangreaktionen gelang jedoch nur für **41**.



Schema 5: Photolyse von Azidobicyclosilanen.

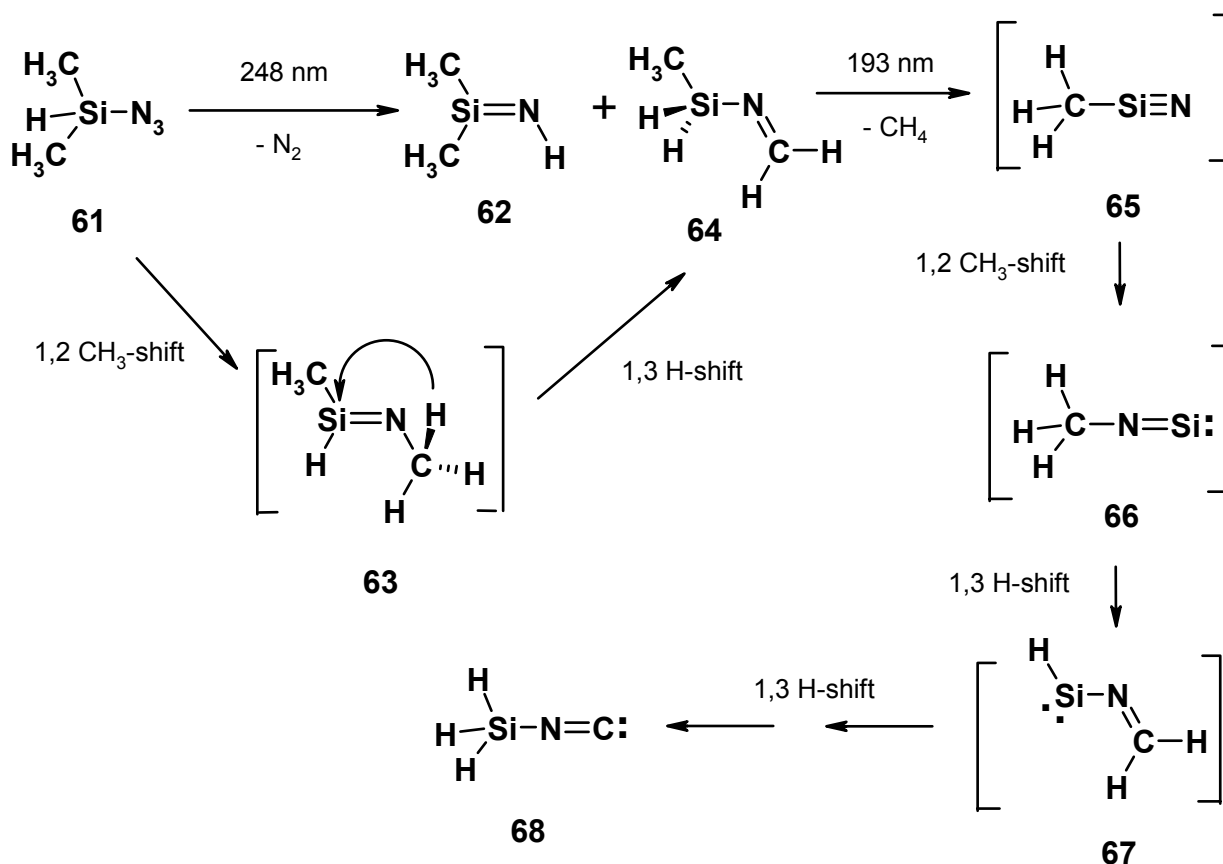
Schwieriger als der indirekte Beweis über Abfangreaktionen gestaltete sich der direkte spektroskopische Beweis für die Existenz von Silaniminen. Neben Massenspektroskopie^[55c] und PE-Spektroskopie^[55d,55e] bietet die FTIR/UV-Spektroskopie^[42] von matrixisolierten Azidosilanen dafür die besten Voraussetzungen. Erst vor kurzem haben *Michl* und *Radziszewski*^[62] die Azidobicyclosilan-Photolysen von *Sommer*^[61] erneut untersucht. Dabei konnten die hochgespannten Silanimine **40** und **41** zweifelsfrei sowohl UV- als auch erstmals IR-spektroskopisch identifiziert werden. Weniger erfolgreich verliefen photochemische Untersuchungen von Trimethylazidosilan^[63] **42**. Man fand nicht das erwartete Produkt, Silanimin **43**, sondern das dimethylsilylierte Imin **44** wurde über eine Sekundärphotoreaktion ([1,3] H-Shift) gebildet. PE-spektroskopische Untersuchungen^[55c] der Thermolyse von **42** bestätigen dieses Ergebnis.

Während die hier vorliegende Arbeit entstand, untersuchten *Sander* und *Kuhn*^[65] die Photochemie von matrixisoliertem Triphenylazidosilan **45**^[65a], Diphenylazidosilan **55**^[65a] und Dimethylazidosilan **61**^[65b] (siehe Schemata 6 und 7) mit Hilfe von IR- und UV-Spektroskopie. Die Primärphotoprodukte von **45** und **55**, die Imine **46**, **56** und **57** lagern in die isomeren phenylierten Aminosilylene **54** bzw. **58** um. Anders ist der Verlauf der Photochemie des Dimethylazidosilans **61**. Von den zwei zu erwartenden Iminen wird nur **62** direkt beobachtet. In Analogie zu den Beobachtungen bei der Belichtung von Trimethylazidosilan **42** erweist sich das N-methylierte Silanimin **63** als photolabil und lagert unter Bildung des N-silylierten Methanimins **64** um. Aminosilylene wurden nicht nachgewiesen.



Schema 6: Verlauf der Belichtung der phenylsubstituierten Azidosilane **45** und **55**.

Bemerkenswert sind die Ergebnisse der Laserphotolyse der Photoprodukte von **55** und **61**. Unter Abspaltung von Benzol bzw. Methan entstehen Phenylsilylisonitril **60** durch Umlagerung von Phenylsilylisonitril **59** bzw. Silylisocyanid **68** durch eine Folge von Umlagerungen ausgehend von Methylsilylisonitril **65** über die Zwischenprodukte **66** und **67**.



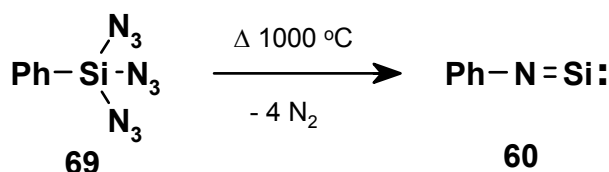
Schema 7: Verlauf der Photolysen von Dimethylazidosilan **61**.

2.4.2.2 $Si\equiv N$ -Dreifachbindungen

Das zuerst in der Literatur^[66] beschriebene Teilchen mit einer $Si\equiv N$ -Dreifachbindung ist das SiN-Radikal. Es wurde von *Jevons*^[66b] **1913** als reaktive Spezies in der Gasphase entdeckt und von *Mulliken*^[66c] **1925** als $Si\equiv N$ identifiziert.

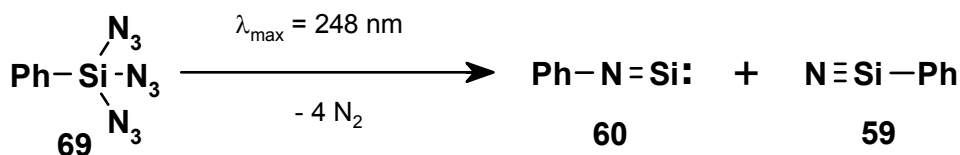
Wie schon vorher beschrieben, lieferte die Photolyse von Azidosilan **39** erstmals das Silanisonitril HNSi **18**. Während der Nachweis von Silannitril HSiN **17** aussteht, ist **18** mittlerweile in der Gasphase auch Mikrowellen^[67]-, NRM^[68]- und IR-(Emission)^[69]-spektroskopisch vermessen worden.

Bock und *Dammel*^[70a] konnten bei der Pyrolyse von Phenyltriazidosilan **69** das phenylsubstituierte Silanisonitril **60** nachweisen.



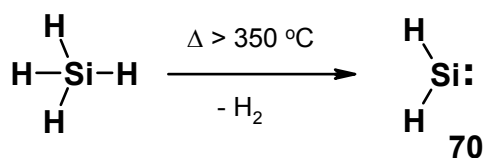
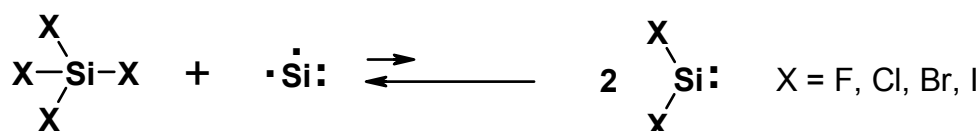
Unabhängig davon führten *Littmann* und *Michl*^[70b] die Pyrolyse und Matrixphotolyse von **69** durch. Im Einklang mit den Ergebnissen von *Bock* entstand bei der

Pyrolyse **60**. Bei der Photolyse von **69** in Gegenwart von Abfangreagenzien wurden außer dem Abfangprodukt für **60** auch ein Abfangprodukt des isomeren Silannitrils **59** erhalten. Neuesten Veröffentlichungen^[70c] ist zu entnehmen, daß aber im IR-Spektrum nur die Absorptionen für **60** zu beobachten sind.



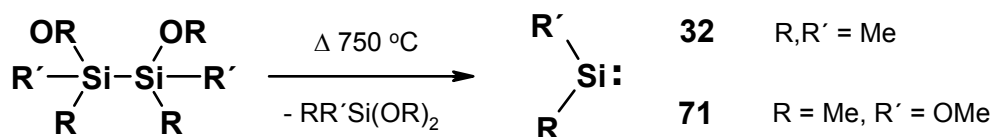
2.4.2.3 Silylene: Methoden der Silylendarstellung^[13]

Die Stabilität der Verbindungen des zweiwertigen Siliciums wurde schon früh erkannt und präparativ genutzt. Allerdings sind für die Komproportionierungs-Reaktionen^[71] zwischen Silicium und Si-[IV]-Halogeniden sehr hohe Temperaturen erforderlich.

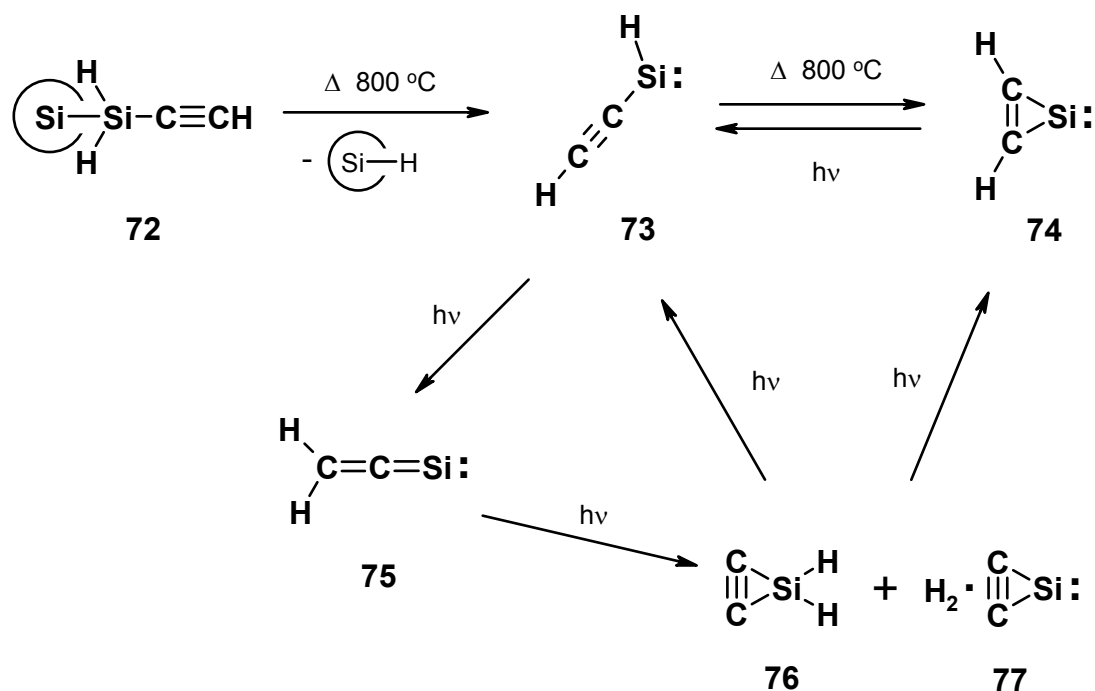


Auch Silan SiH_4 ^[72] läßt sich thermisch zu Silylen SiH_2 **70** zersetzen. In der Folgezeit wurden wesentlich ergiebigere Silylenquellen^[73,74] gefunden. Neben der Pyrolyse von 7-Silanorbornadien^[73a], 7-Silanorbornen^[73b] und Benzosilepin^[73c]-Derivaten ist die thermische Zersetzung von Di- und Polysilanen^[74] eine der besten Silylenquellen. Schon **1880** hatten **Ladenburg** und **Friedel**^[74a] die thermische Degradation von Hexahalogendisilanen beobachtet. Bei der Pyrolyse von Hexafluoridisilan konnte als erstes Silylen SiF_2 als reaktives Zwischenprodukt in der Gasphase direkt nachgewiesen werden.^[74b] **Ring**^[74c] sowie **Atwell** und **Weyenberg**^[74d] studierten den unterschiedlichen Einfluß von Substituenten auf die Disilan-Spaltung. Disilane mit stark elektronegativen Substituenten erfordern hohe Pyrolyse-Temperaturen, während starke π -Donatoren Spaltungen schon bei erheblich niedrigeren Temperaturen erlauben. Diese Ergebnisse waren wegweisend für die Matrixisolation von Silylenen. Das unsubstituierte Silylen **70** ließ sich auf diesem Weg bisher nur indirekt nachweisen.^[73,74] Mittlerweile gelang auch die Matrixisolation von **70** durch Spaltung von 1,1,1-Trimethyldisilan.^[75] Neben dem Dimethylderivat **32** konnten erstmals auch Donor-

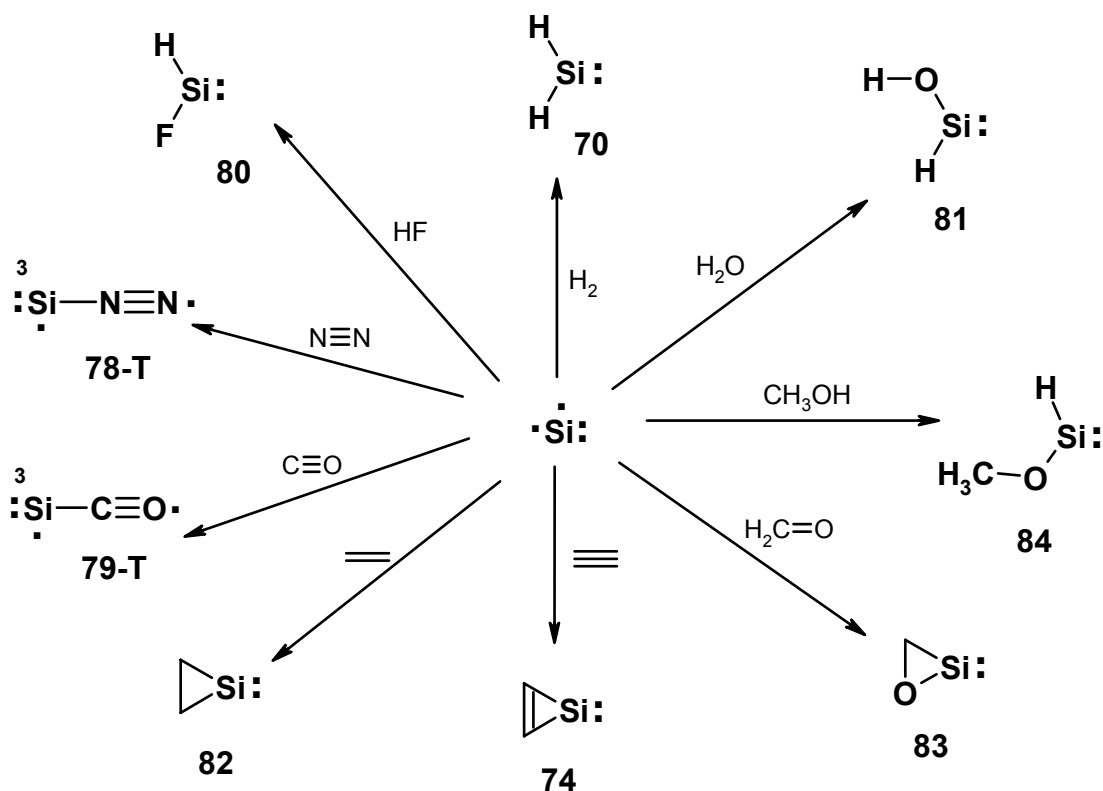
substituierte Silylene wie **71** von *Maier, Reisenauer, Schöttler* und *Wessolek-Kraus*^[76] auf diese Weise erzeugt werden.



Daß auch Trimethylsilan eine gute Abgangsgruppe ist, beweist die Matrix-Isolation von Silacyclopropenylen **74** durch Pyrolyse^[77] von **72**. Das Primärprodukt der thermischen Spaltung, Ethynylsilylen **73**, lagert sich während der Pyrolyse vollständig in das stabilere zyklische Silylen **74** um. Durch nachfolgendes Bestrahlen von **74** kann nicht nur Ethynylsilylen **73** sondern auch 1-Silapropenylen **75** und sogar das Silacyclopropin **76** erzeugt werden. In einer Sekundärphotoreaktion entsteht zusätzlich das schon bekannte SiC_2 **77**.^[78]

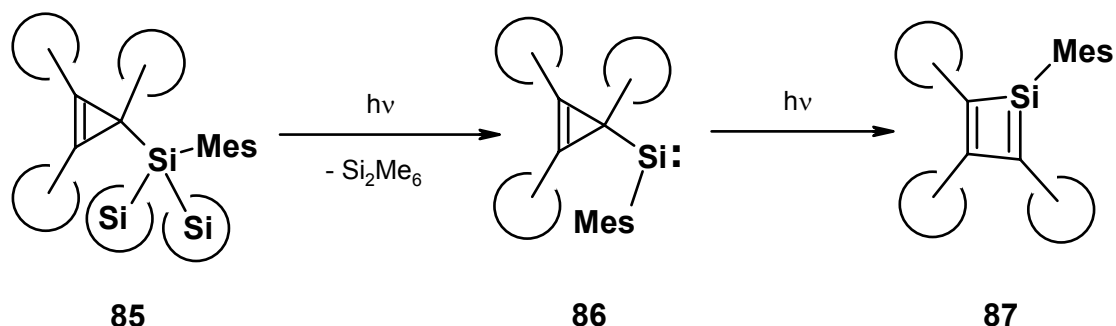


Eine fast in Vergessenheit geratene Methode zur Darstellung von Silylenen ist die Cokondensation^[79] von Silicium-Atomen mit geeigneten Substrat-Molekülen in Inertgas-Matrizes (s. Schema 8). *Weltner* und *Lembke* gelang auf diese Weise 1977 der Nachweis von $^3\text{SiNN}$ ^[79a,79b] **78-T** und $^3\text{SiCO}$ ^[79a,79c] **79-T**. 1982 konnte die Arbeitsgruppe von *Margrave* die Silylene H_2Si ^[79d] **70**, HSiF ^[79e] **80** und HSiOH ^[79f,79g] **81** durch Matrixisolation identifizieren. In jüngster Zeit erfuhr diese Methode durch unsere Arbeitsgruppe^[79h-k] eine Art Renaissance, wie die Darstellung der zyklischen Silylene **74**, **82**, **83** und des Methoxysilylens **84** auf diesem Wege belegt. Kurz nach der Veröffentlichung durch *Maier, Reisenauer* und *Egenolf*^[79k] erschien eine Arbeit über die Matrixisolation von **84** durch *Margrave* und *Khabashesku*.^[79l]



Schema 8: Cokondensationsreaktionen mit Silicium-Atomen.

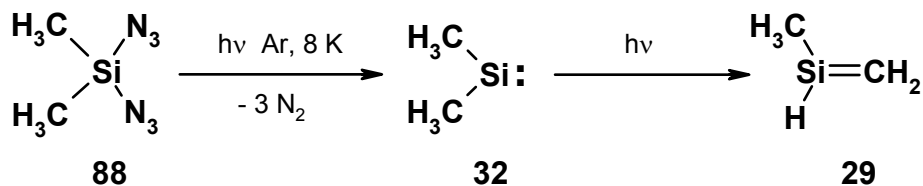
Von *West* stammt die Verwendung von Polysilanen als photochemische Silylenquelle.^[80] Bei Belichtung von Dodecamethylhexasilacyclohexan^[80a] wird Dimethylsilylen **32** abgespalten. *Fink* und *Puranik* konnten mit dieser Methode^[80b] aus dem Trisilan **85** Silylen **86** erzeugen und in das erste Silacyclobutadien-Derivat **87** umwandeln.



Weil die Photospaltung nur bedingt zur Matrixisolation von Silylenen geeignet ist, wurde nach weiteren Methoden gesucht. Ein besonders interessanter Zugang ist die Photolyse von Diazidosilanen^[81], auf die später ausführlich eingegangen werden soll. Schon seit langem ist bekannt, daß Diazidomethane^[81a] photolytisch unter Stickstoff-Abspaltung Carbene bilden.

Dieses Prinzip wurde zuerst von *Michtl*^[81b] auf die Silicium-Chemie erfolgreich übertragen. Aus Dimethyldiazidosilan^[81b] **88** entsteht **32**, das zu Silen **29** isomerisiert werden

kann. Diese Silylenquelle wurde mittlerweile vielfach für Reaktionen^[81c] in der Matrix genutzt. Außerdem konnte am Beispiel von Di-*tert*-butyldiazidosilan und am 1,1,1,3,3,3-



Hexamethyl-2,2-diazidotrisilan gezeigt werden, daß die Richtung der Spaltung von Diazidosilanen stark von der Art der Substituenten^[81d] abhängig ist. Sehr oft erhält man bei der Photolyse von Azidosilanen neben Silylenen auch Silandiimine^[81d] als Nebenprodukte. Die Silandiimin-Bildung wird durch σ -Donatoren und π -Akzeptoren begünstigt.

1 Problemstellung

Es gibt keine Probleme!

Es gibt Herausforderungen und Ziele!

aus einem Qualitätsmanagement Seminar

Diese Arbeit hat zum Ziel, offene Fragen auf dem Gebiet der Silicium-Verbindungen mit Si=N-Doppel- und Si \equiv N-Dreifachbindungen und der Silylen-Chemie zu klären. Während das Gebiet der substituierten und kinetisch stabilisierten Silicium-Stickstoff-Verbindungen, wie dargestellt, schon mit fundierten Kenntnissen aufwarten kann, liegt der Bereich der unsubstituierten Grundkörper weitgehend brach. Dem Beispiel von *Ogilvie* und *Cradock*^[54] folgend verspricht die Kombination von Azidosilanen als Eduktmolekülen und der Matrixisolationsspektroskopie als Untersuchungsmethode die größten Erfolgsaussichten. Azidosilane sind stark endotherme Verbindungen. Bei ihrer Zersetzung wird als einziges Nebenprodukt Stickstoff gebildet. Die Untersuchung unsubstituierter Systeme bietet als zusätzlichen Vorteil die Möglichkeit, die experimentellen Befunde durch Vergleich mit Ergebnissen aus ab initio-Rechnungen abzusichern.

Sollen unsubstituierte Grundkörper untersucht werden, dürfen auch die Edukt-Moleküle keine Substituenten tragen. Diese Arbeit beschäftigt sich deshalb zwangsläufig auch mit der Darstellung der hochempfindlichen Azidosilane. Leider liegt dieses Gebiet ebenfalls brach. Daher waren die primären Herausforderungen dieser Arbeit:

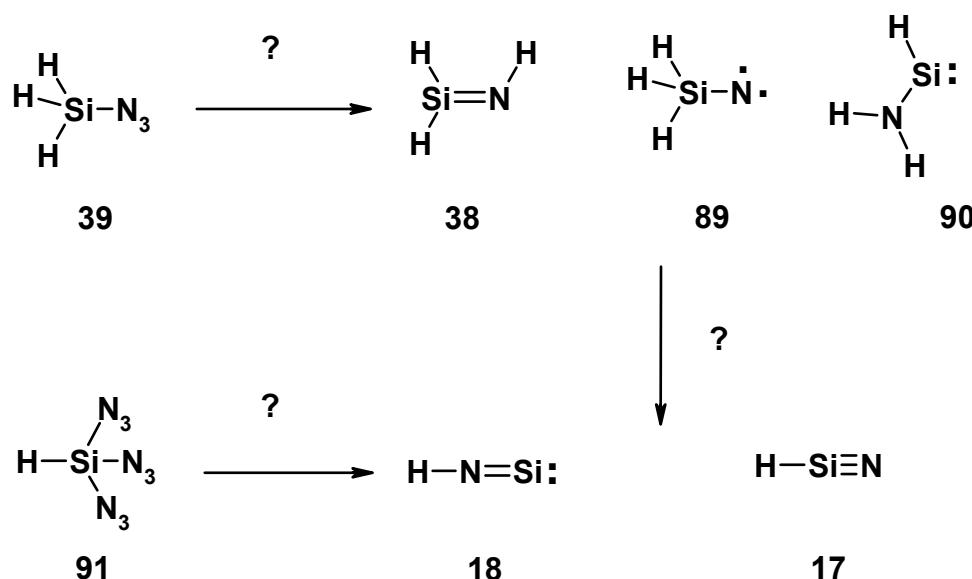
Entwicklung einer Synthesemethode für hochempfindliche Azidosilane, zugeschnitten auf die Anforderungen der Matrixisolationsspektroskopie

Die Photolyse der hochempfindlichen Azidosilane

3.1 Die Photolyse von Mono- und Triazidosilanen

3.1.1 Einstieg in die H₃NSi- und die HNSi-Energiehyperfläche

Wie die Bildung^[54] von **18** aus **39** nahe legt, werden bei den Photolysen von Monoazidosilanen die um ein H₂-Molekül ärmeren Energiehyperflächen durchlaufen. Es war notwendig, die Photochemie von Azidosilan **39** erneut zu untersuchen, um Aufschluß über den Mechanismus der Wasserstoff-Abstraktion zu erhalten. Die wichtigsten Fragen sind: Sind die Spaltprodukte der Primärphotolyse, die Isomeren der H₃NSi-Energiehyperfläche **38**, **89** und **90** nachweisbar? Aus welchem Isomeren erfolgt die Wasserstoffabspaltung, aus Silanimin **38**, Silylnitren **89** oder Aminosilylen **90**? Läßt sich HSi≡N **17** photochemisch aus HN=Si: **18** erzeugen?

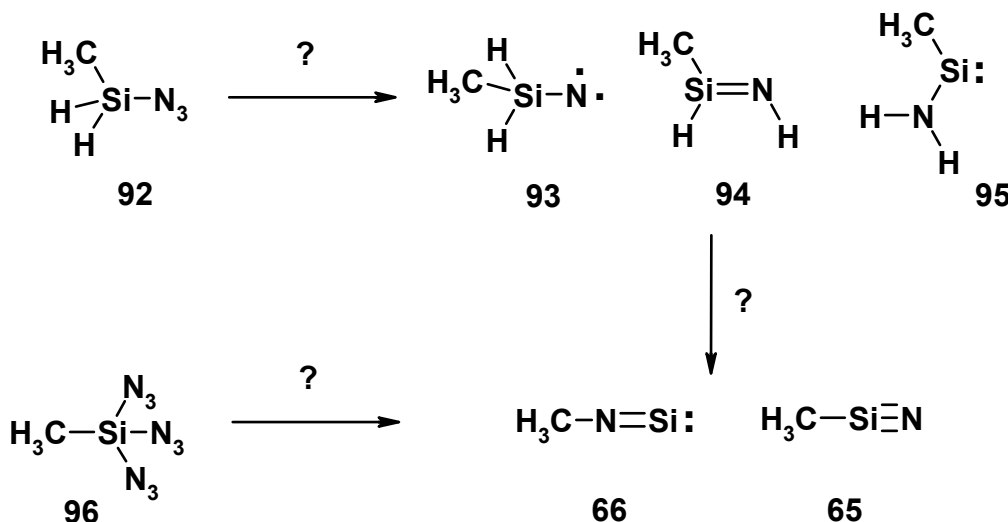


Ogilvie und *Cradock*^[54] geben in ihrer Originalarbeit immerhin an, daß neben dem HNSi **18** noch weitere Spezies vorlagen, deren IR-Banden keine weitere Beachtung geschenkt wurde.

Durch Belichtung des Triazidosilan **91** ist ein direkter Zugang zu HNSi Hyperfläche möglich. Silanisonitril **17** ist auch in diesem Kontext ein weiteres lohnendes Ziel. Die geringe Aktivierungsbarriere^[36e] für die thermische Isomerisierung zum Silanisonitril **18** ist kein Argument gegen eine photochemische Erzeugung in einer Inertgas-Matrix. In der Photochemie sind allein die Stabilität und Reaktivität der verschiedenen angeregten Singulett- und Triplett-Zustände entscheidend dafür, in welchem Reaktionskanal die Photolyse endet.

3.1.2 Einstieg in die CH_5NSi - und die CH_3NSi -Energiehyperfläche

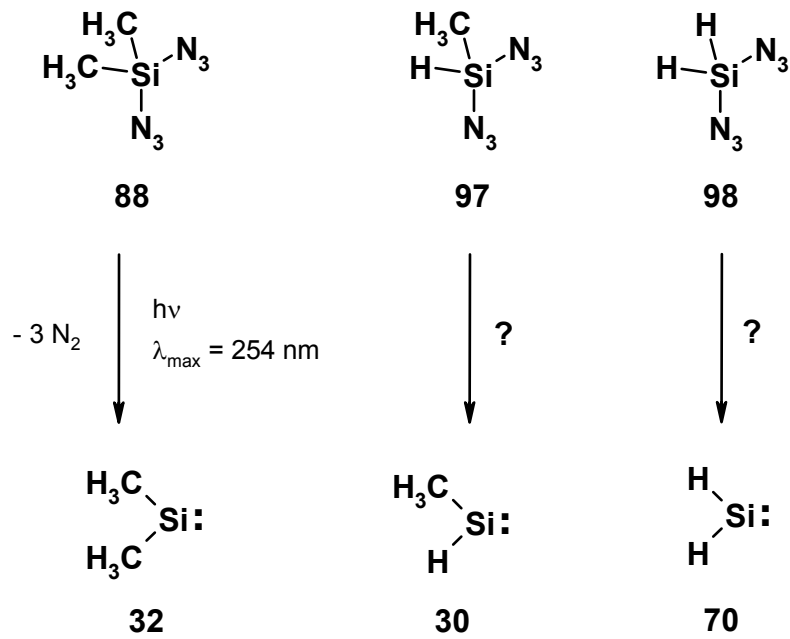
Über beide Hyperflächen gab es nur spärliche theoretische Aussagen und keine experimentellen Befunde. Im Zusammenhang mit den zuvor genannten Hyperflächen interessierten die veränderten Stabilitäten und Reaktivitäten, die durch die Einführung einer Methylgruppe hervorgerufen werden. Dementsprechend sollten die Azidosilane **92** und **96** untersucht werden. Besonders vielversprechend war die Photolyse des Triazidosilans **96**. Ist die Bildung von Methylsilannitril **65** direkt zu beobachten?



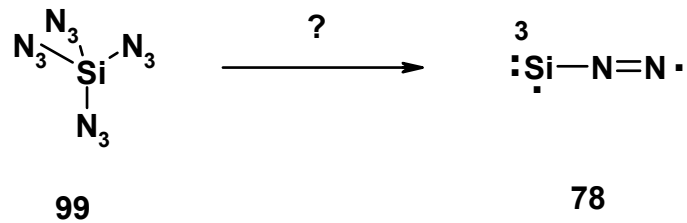
Neben den photochemischen Studien an **92** und **96** sollten auch ab initio-Rechnungen an den CH_5NSi - und CH_3NSi -Energiehyperflächen durchgeführt werden.

3.2 Die Photolyse von Diazidosilanen und Tetraazidosilan

Die Diazidosilane sind als Silylenquelle^[81] nutzbar. Bisher wurden noch zu wenige Diazidosilane untersucht, um generelle Aussagen über ihr photochemisches Verhalten zu machen. Die Photochemie Wasserstoff-substituierter Diazidosilane war bisher noch gar nicht untersucht. Deswegen sollte das photochemische Verhalten von dem Methyl Diazidosilan **97** und dem Diazidosilan **98** untersucht werden. Von der Kohlenstoff-Chemie ist bekannt, daß H-Atome leicht einen [1,2]-H-Shift bei kationotropen Umlagerungen ausführen. Ist dieses Reaktionsprinzip auch noch bei Silicium-Verbindungen erfüllt, oder spalten die Diazide **97** und **98** analog dem Dimethyldiazidosilan **88** unter Bildung der Silylene **70** und **30**?



Bisher konnte SiNN **78** durch Aufdampfen von elementarem Si auf eine N₂-Matrix oder eine N₂-dotierte Ar-Matrix^[79a] erzeugt werden. Die Richtigkeit der Strukturzuordnung wurde lange Zeit angezweifelt. Die Belichtung von Tetraazidosilan **99** bot einen attraktiven Zugang zur N₂Si-Energiehyperfläche und zur Klärung, ob die Strukturaussage eindeutig ist.

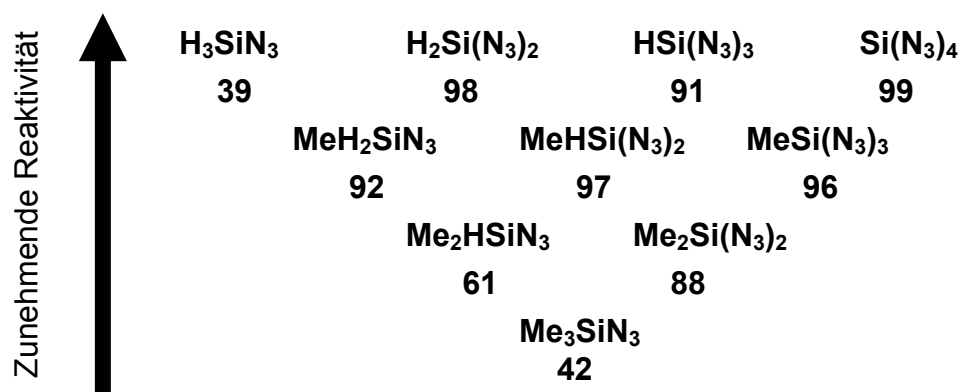


B ALLGEMEINER TEIL

I Die Synthese hochempfindlicher Azidosilane

1 Hochempfindliche Azidosilane

Als hochempfindliche Azidosilane^[82] wird die Gruppe der Silane bezeichnet, deren Azidstickstoffgehalt weit über 15% der Molekülmasse ausmacht. Solche Silane sind in der Regel unsubstituiert, d. h. sie tragen nur Wasserstoffatome oder höchstens einen anderen Substituenten. Deswegen sind sie erwartungsgemäß extrem hydrolyseempfindlich, neigen zur Disproportionierung und erfordern bei Herstellung und Handhabung besondere Schutzmaßnahmen. Betrachtet man die einfachsten Vertreter der Methylgruppen- oder Wasserstoffatome-tragenden Azidosilane, so gibt es folgende Kandidaten:



Unter den ausschließlich methylsubstituierten Azidosilanen konnten die Azidosilane **42**, **88** und **96** über verschiedene Synthese-Methoden^[82, 83] hergestellt werden. Sobald eine Methylgruppe gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht wird, ist eine Synthese nach den üblichen Zugängen kaum mehr möglich, wie der einzige überlieferte gescheiterte Versuch^[83] zur Synthese von Methylazidosilan **97** zeigt. Erst **1998** gelang *Sander* und *Kuhn*^[65] die Darstellung von Dimethylazidosilan **61**. Bei den rein H-substituierten Azidosilanen funktioniert die Synthese nach herkömmlichen Verfahren erst recht nicht, wie die erfolglosen Versuche von *Reichle*^[57] zur Darstellung von Triazidosilan **91** belegen. Bereits **1964** konnten *Ebsworth* und *Mays*^[84] Monoazidosilan H_3SiN_3 **39** jedoch auf anderem Wege synthetisieren. Ansonsten ist nur noch Tetraazidosilan $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ **99**, von *Wiberg*^[85] bereits **1954** hergestellt, beschrieben. Aufgrund seiner extremen Instabilität^[86,87] wurde es aber nicht weiter untersucht, lediglich das ²⁹Si-NMR-Spektrum wurde durch *Herges et al.*^[87] aufgenommen.

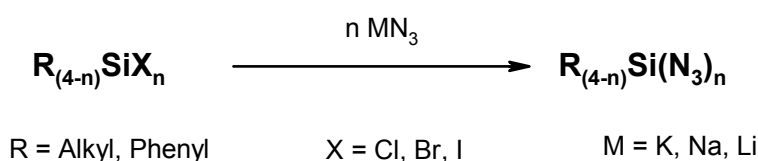
Dennoch sollte es möglich sein, derartige Azidosilane zu synthetisieren. Welcher Weg dabei zu beschreiten ist, läßt sich aus den Mängeln gängiger Synthese-Methoden ableiten.

1.1 Methoden zur Darstellung von Azidosilanen, eine kritische Durchsicht

Die Zugangsmöglichkeiten zu Azidosilanen lassen sich grob in die folgenden Gruppen unterteilen:

1. Synthesen aus Halogensilanen und anorganischen Aziden^[57,82,85,86,87-91]
2. Synthesen aus Aminosilanen^[82,84,93-95]
3. Austausch-Reaktionen^[82,96,97]
4. Thermolysen^[56,82]

1.1.1 Synthesen aus Halogensilanen und anorganischen Aziden

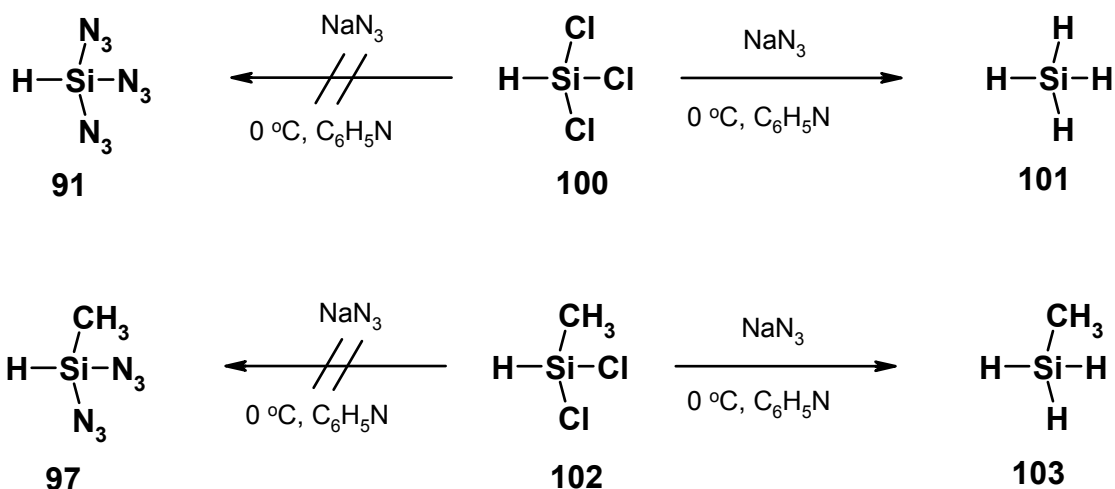


Weil eine Darstellung von Azidosilanen unter Verwendung wäßriger Azid-Salzlösungen unmöglich ist^[82], bleiben nur zwei Auswege. Entweder arbeitet man in organischen Lösungsmitteln oder die Synthesen werden in Azid-Salzschmelzen durchgeführt.

Beim Arbeiten in Azid-Salzschmelzen^[88] werden 200 - 250 °C heiße NaN₃-haltige Gemische aus 46 mol% KCl und 54 mol% ZnCl₂ verwendet und Halogensilan-Dämpfe darübergeleitet. Diese Prozedur überstehen Wasserstoff-, Alkoxy- oder Dialkylamino-Substituenten nicht.

Bei der Umsetzung von Halogensilanen in aprotischen unpolaren Lösungsmitteln (THF, Ether) steht man vor dem Problem der Unlöslichkeit der anorganischen Azide. Durch den Zusatz von AlCl₃ oder LiAlH₄ kann dieser Nachteil behoben werden. Die aktive Spezies ist dann nicht mehr das anorganische Azid. Als Azidüberträger fungieren die durch Primär-Reaktion gebildeten Aluminiumazidchloride Al(N₃)_{3-x}Cl_x.^[82,89a] Auf diese Weise konnte **1954** Tetraazidosilan **99**^[85] erstmals synthetisiert werden. Von Nachteil bei dieser Variante sind das Arbeiten im Siedebereich des Lösungsmittels und die unvollständige Übertragung mehrerer Azid-Gruppen.

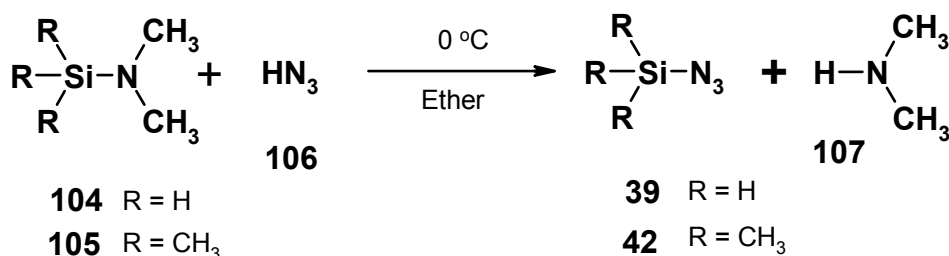
Eine Alternative ist deshalb die Verwendung aprotischer stark polarer Lösungsmittel (Acetonitril, Pyridin, Lutidin, DMF, HMPA, oder HMPA-Ersatzstoffe).^[57,82,83,86,89b] Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur und ist geeignet für Alkoxy- und Dialkylamino-Gruppen tragende Halogensilane.^[89b] Vinylhaltige Halogensilane lassen sich nur unter Zerstörung der Vinyleinheit^[83] umsetzen. Wasserstoff-tragende Azidosilane permutieren schon bei Temperaturen um 0 °C zu den entsprechenden Silanen. So werden ausgehend von Trichlorsilan **100**^[57] und dem Methylchlorosilan **102**^[83] die Silane **101** bzw. **103** anstatt Triazidosilan **91** und Methylazidosilan **97** gebildet.



Wie einer Publikation von *Sukata*^[90] zu entnehmen ist, liegt die Ursache der Permutation in der erhöhten Nucleophilie des Azid-Anions in den stärker polaren Lösungsmitteln, die ausreicht, die Wasserstoffatome zu attackieren. Die Hydrid-Anionen sind so reaktiv, daß sie die Halogen- oder Azidosilane sofort zu den entsprechenden Silanen reduzieren. Die Autoren schlagen deshalb vor, die Aktivität der anorganischen Azide durch Aufziehen auf Polymere (XAD) mit großer Oberfläche zu erhöhen. Auf diese Weise gelang erstmals die direkte Synthese von Diphenylazidosilan **55**. Mit 40 - 60 °C sind die Reaktionstemperaturen für die Synthese hochempfindlicher Azidosilane allerdings immer noch zu hoch.

Die Verwendung von Kronenethern / KN_3 ^[91] hat sich bei der Synthese sterisch hoch belasteter Azidosilane wie dem Tri-*tert*-butylazidosilan^[91b] bewährt. Allerdings sind drastische Reaktionsbedingungen erforderlich. Zur Darstellung hochempfindlicher Azidosilane ist dieses Reagenz gerade wegen der extrem erhöhten Nucleophilie des Azidanions ungeeignet.

1.1.2 Aus Aminosilanen mit Stickstoffwasserstoffsäure und Acylaziden

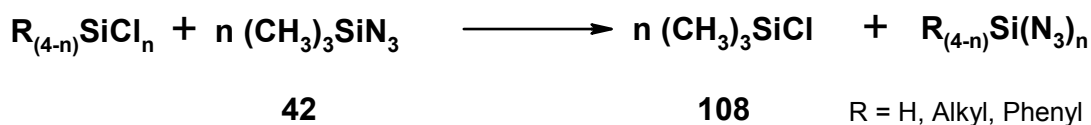


Die Si-N-Bindung ist gegenüber Säuren^[82,92] sehr labil. Dieses Manko kann man für die Synthese von Azidosilanen ausnutzen, indem Dialkylaminosilane wie **104**^[84], **105**^[93b,93c] oder Silazane mit etherischen Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 **106** zur Umsetzung gebracht werden. So gelang die erste Synthese von Azidosilan **39**, allerdings in mäßigen Ausbeuten (25%).^[84] Die Methode erscheint ideal für die Synthese unsubstituierter Azidosilane, wäre da nicht der Nachteil des Arbeitens mit HN_3 **106**. HN_3 -Lösungen besitzen

zwar eine geringere Neigung zu explodieren^[82,94] als die Reinsubstanz, sind aber immer noch hoch giftig.^[94] Für die Untersuchung des Photolyseverhaltens unter den Bedingungen der Matrixisolation müssen die Azidosilane durch Umkondensieren gereinigt werden. Die Siedepunkte der leicht flüchtigen Azidosilane wie H₃SiN₃ **39** liegen sehr dicht bei dem von HN₃ **106**. Die mäßigen Ausbeuten für **39** deuten an, daß zur Disproportionierung neigende Azidosilane nur schwerlich isoliert werden können.

Eine andere Möglichkeit ist die Umsetzung von Aminosilanen mit Acylaziden unter AlCl₃-Katalyse.^[82,95] Die Reaktion erfolgt innerhalb 1 h bei Raumtemperatur. Sie ist gut geeignet zur Synthese Alkoxy- oder Wasserstoff-tragender Azidosilane. Ohne AlCl₃-Zusatz erfolgt die Reaktion im Bereich des Zersetzungspunktes der Acylazide. Statt der gewünschten Azidosilane werden dann N-silylierte Harnstoffe^[95a] gebildet. Auch durch Umsetzung von Tosylazid^[95b] mit metallorganischen Derivaten von Disilazanen werden Azidosilane bei tiefen Temperaturen gebildet. Von großem Nachteil ist bei der letztgenannten Methode die geringe Variabilität des Silyl-Restes.

1.1.3 Austausch-Reaktionen



Das Gebiet der Austausch-Reaktionen ist gut untersucht.^[82,96] Üblicherweise wird Trimethylazidosilan **42** mit einem höher siedenden Halogensilan umgesetzt. Bei der Gleichgewichtsreaktion entsteht Trimethylchlorsilan **108**, das wegen seines niedrigen Siedepunktes von 56 °C durch Abdestillieren aus dem Reaktionssystem leicht entfernt werden kann. Auf diese Weise lassen sich fast quantitative Umsetzungen erzielen. Die Reaktion erfolgt mit und ohne AlCl₃-Katalyse.^[82,96a] Arylsubstituierte H-Azidosilane wie Diphenylazidosilan Ph₂SiHN₃ **55**^[96b] und Methylphenylazidosilan MePhSiHN₃^[96c] konnten auf diesem Weg hergestellt werden.

Zu der Gruppe der Austausch-Reaktionen zählen auch die Scrambling-Reaktionen.^[82,95b,97] Setzt man ein Diazidosilan R₂Si(N₃)₂ mit einem Silan R₂SiX₂ um, so bildet sich das gemischte Silan R₂Si(N₃)X. Die Reaktion ist auf X = Cl, Br, OR, NR₂, SR beschränkt. Die quantitative Isolierung der gemischten Verbindung gelingt für X = NR₂.

1.1.4 Thermolysen

Eher von historischem Interesse als von präparativer Bedeutung ist die Synthese von Azidosilanen durch Thermolyse-Reaktionen.^[82] Durch Pyrolyse eines Tetrazol-Derivates gelang *Birkhofer*^[56] 1962 die "Entdeckung" der Organoazidosilane, die seit der Synthese von Tetraazidosilan **99**^[85] 1954 in Vergessenheit geraten waren.

1.2 Anforderungen an ein Azidübertragungsreagenz zur Synthese hochempfindlicher Azidosilane

Eine Methode zur Darstellung hochempfindlicher Azidosilane muß nach Gleichung 2 die folgenden Kriterien erfüllen:

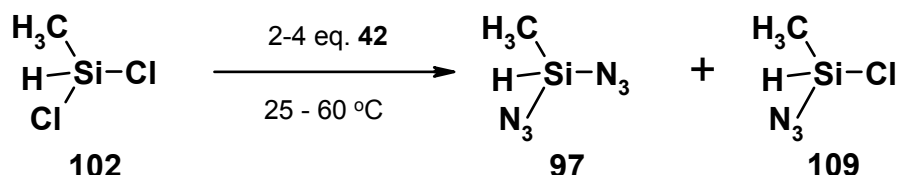


1. Die Übertragungsreaktion muß quantitativ sein
2. Das Azidübertragungsreagenz RN_3 soll nicht nucleophil sein
3. Das bei der Reaktion anfallende RX darf nicht nucleophil sein
4. Die Azidübertragung muß möglichst schnell erfolgen
5. Die Reaktion muß noch bei tiefen Temperaturen (mit ausreichender Geschwindigkeit) ablaufen
6. Die Siedepunktdifferenz zwischen dem Azidosilan $\text{R}'_3\text{SiN}_3$ und RN_3 bzw. RX muß so groß sein, daß ein Abtrennen des Azidosilans durch Destillation oder Umkondensation oder ein direktes Aufdampfen des Azidosilanes ohne vorherige Abtrennung möglich ist
7. Das Azidübertragungsreagenz soll eine große Stabilität aufweisen

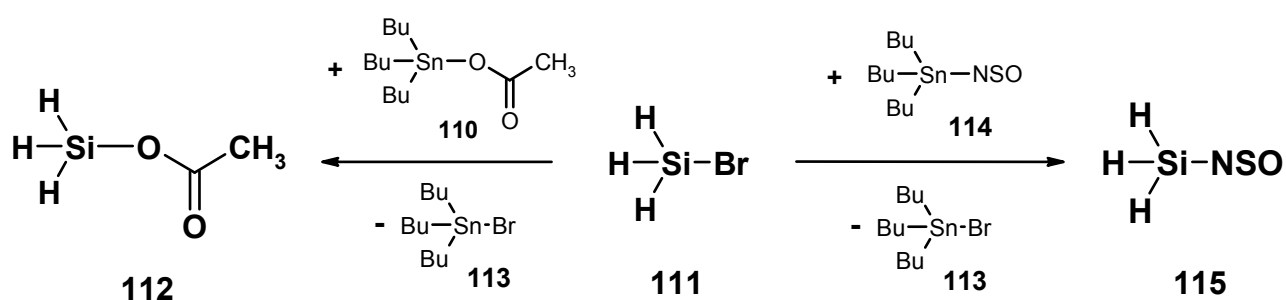
Eine Synthesemethode, die diese Anforderungen erfüllt, gewährleistet, daß auch zur Permutation neigende Azidosilane erzeugt werden können. Ein schöner Nebeneffekt wäre dabei, wenn das Azidübertragungsreagenz einfach zugänglich und in seiner Herstellung billig ist. Beim Abwägen aller Vor- und Nachteile der oben genannten Azidosilan-Synthesemethoden schneiden die Austauschmethoden mit Trimethylsilylazid **42** neben der Acylazid-Methode am günstigsten ab. Bei der erstgenannten Methode ist aber noch zu testen, inwieweit Wasserstoff-tragende Alkylazidosilane wie $\text{MeSiH}(\text{N}_3)_2$ **97** vom Trimethylchlorsilan **108** und dem Trimethylazidosilan **42** abgetrennt werden können. Sonst muß für Trimethylazidosilan **42** ein geeigneteres Azidübertragungsreagenz gefunden werden, das die oben angeführten Kriterien besser erfüllt.

1.3 Die Synthese hochempfindlicher Azdosilane aus Halogensilanen und Tri-*n*-butylstannylazid

Eine selbst durchgeführte Test-Reaktion zwischen Trimethylazidosilan **42** und Methylchlorosilan **102** war nicht erfolgreich. Auch mit größeren Überschüssen an **42** wurde ein 1:2:1-Gemisch aus Edukt **102**, Chlorazidosilan **109** und dem Methylazidosilan **97** erhalten, das sich nicht weiter auftrennen ließ.



Also half jetzt nur die Suche nach einem effizienteren Azidübertragungsreagenz. Wenn das Reaktionspotential der Silicium-Reagenzien ausgeschöpft ist, bieten sich die höheren Homologen der 14. Gruppe an. Trialkylzinn-Verbindungen besitzen ein hohes Synthesepotential. Wegen der verminderten Toxizität werden die Tri-*n*-butylstannyl- den Trimethylstannyl-Verbindungen vorgezogen. Dieser Vorteil muß in der Regel mit einem Nachteil erkauft werden. Die bei der Reaktion gebildeten Tri-*n*-butylstannyl-Verbindungen lassen sich meistens nur mit zeitaufwendigen Reinigungsprozessen von den gewünschten Produkten abtrennen. Erfreulicherweise fanden sich bereits mehrere Beispiele für Austauschreaktionen zwischen Tri-*n*-butylstannyl-Verbindungen und Halogensilanen in der Literatur. So glückten der Arbeitsgruppe um *Ebsworth* und *Cradock*^[98,99,100] u. a. folgende Reaktionen:



Ausgehend von **111** und den Zinnverbindungen **110** und **114** lassen sich die Produkte **112** und **115** (ein Pseudohalogenid!) quantitativ herstellen und vom Stannylbromid **113** durch Umkondensation leicht rein abtrennen.

1.3.1 Mit welchen Silyl-Verbindungen ist die Austauschreaktion exotherm?

Semi-empirische Rechenmethoden (MNDO) sind nach *Stewart*^[101] gut geeignet, um Bildungswärmen chemischer Systeme vorherzusagen. Mit Hilfe der Ergebnisse eigener MNDO-Rechnungen für verschiedene substituierte Silicium- und Zinnverbindungen sowie thermochemischer Daten^[102-105] für trimethylsubstituierte Silicium-, Germanium- und Zinn-Verbindungen lassen sich die Reaktionsenthalpien ΔH_r in Gas- und kondensierter Phase für die verschiedensten Substituenten abschätzen (s. Tabellen 4, 5 und 6). Im Hinblick auf die Wasserstoff-substituierten Azidosilane ist insbesondere Tabelle 5 mit den Berechnungen für die Stammverbindungen von Interesse.

Tabelle 4: Semi-empirisch berechnete Standardbildungsenthalpien ΔH_f (Gasphase; in kcal mol⁻¹, 25 °C) für substituierte Verbindungen Me₃MX.

X	Si	Sn
	ΔH_f	ΔH_f
F	-138.03	-54.43
Cl	-87.39	-44.11
Br	-62.34	-24.95
I	-34.47	-8.64
CN	-34.81	14.29
NCO	-86.71	-20.88
NSO	-26.40	37.92
NCS	-36.85	26.75
OMe	-120.10	-44.07
OH	-121.88	-48.29
SMe	-57.39	-19.39
N(Me) ₂	-63.35	2.80
N ₃	7.31	67.97
OOCH	-	-82.62

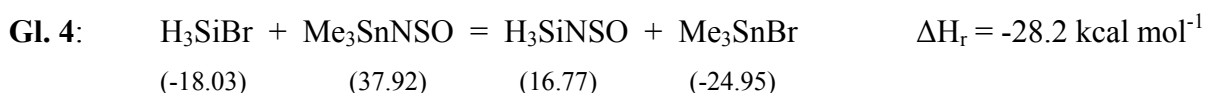
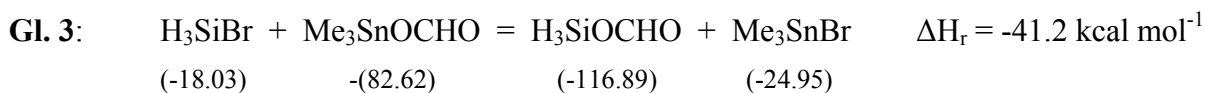
Tabelle 5: Semi-empirisch berechnete Standardbildungsenthalpien ΔH_f (Gasphase; in kcal mol⁻¹, 25 °C) für substituierte Siliciumverbindungen H_(4-n)SiX_n.

X	Si		
	ΔH_f	ΔH_f	ΔH_f
	n=1	n=2	n=3
F	-98.43		
Cl	-43.93	-83.46	-117.86
Br	-18.03		
I	11.18		
NSO	16.77		
OOCH	-116.89		
N ₃	51.10	100.10	150.70

Tabelle 6: Experimentelle Bildungsenthalpien (in kcal mol⁻¹) von trimethylsubstituierten Si-, Ge- und Sn-Verbindungen Me₃MX aus Hydrolysewärmern.^[102-105]

X	Si		Ge		Sn	
	ΔH_f Kond	ΔH_f Gas	ΔH_f Kond	ΔH_f Gas	ΔH_f Kond	ΔH_f Gas
Cl	-91.8 ± 1.0	-84.6 ± 0.5	-71.6 ± 2.0	-63.6 ± 3.0	-58.4 ± 1.0	-46.4 ± 2.0
Br	-77.9 ± 1.0	-70.1 ± 1.0	-62.1 ± 2.0	-53.1 ± 3.0	-48.8 ± 1.0	-34.8 ± 1.0
OH	-130.3 ± 1.0	-119.4 ± 1.0	-	-	-90.8 ± 1.0	-75.8 ± 2.0
OE _t	-126.4 ± 1.0	-118.4 ± 1.0	-95.8 ± 2.0	-87.8 ± 3.0	-73.1 ± 1.0	-63.1 ± 2.0
SBu	-91.0 ± 1.0	-81.3 ± 1.0	-64.7 ± 2.0	-54.7 ± 3.0	-47.1 ± 1.0	-37.1 ± 2.0
N ₃	9.0 ± 1.0	16.7 ± 2.0	28.0 ± 1.0	37.0 ± 2.0	45.4 ± 1.0	60.4 ± 2.0
NMe ₂	-66.6 ± 1.0	-59.0 ± 1.0	-37.1 ± 2.0	-29.1 ± 3.0	-13.3 ± 1.0	-4.3 ± 2.0

Aus den tabellierten Werten lassen sich die Reaktionsenthalpien ΔH_r für Reaktionen zwischen Silicium- und Zinnverbindungen berechnen. Gemäß Gleichungen 3 und 4 wurden die Reaktionsenthalpien zwischen Bromsilan **111** und Trimethylzinnformiat bzw. Trimethylzinn-sulfinylimin in Anlehnung an die experimentell beschriebenen Reaktionen (s. Seite 33) zum Beleg der Anwendbarkeit der MNDO-Methode für dieses Problem berechnet.



Nach Gleichung 5 wurden die Reaktionsenthalpien für folgende Reaktionen zwischen verschiedenen trimethylsubstituierten Silyl-Verbindungen und Trimethylazidogerman (Tabelle 7) sowie Silylverbindungen und Trimethylazidostannan (Tabelle 8) aus den Hydrolysewärmern (Tabelle 6) und den Ergebnissen der semi-empirischen Kalkulationen (Tabelle 4) berechnet:



Tabelle 7: Berechnete Reaktionsenthalpien ΔH_r (in kcal mol⁻¹, 25 °C) für den Austausch zwischen Trimethylazidogerman und den Siliciumverbindungen nach Gl. 5.

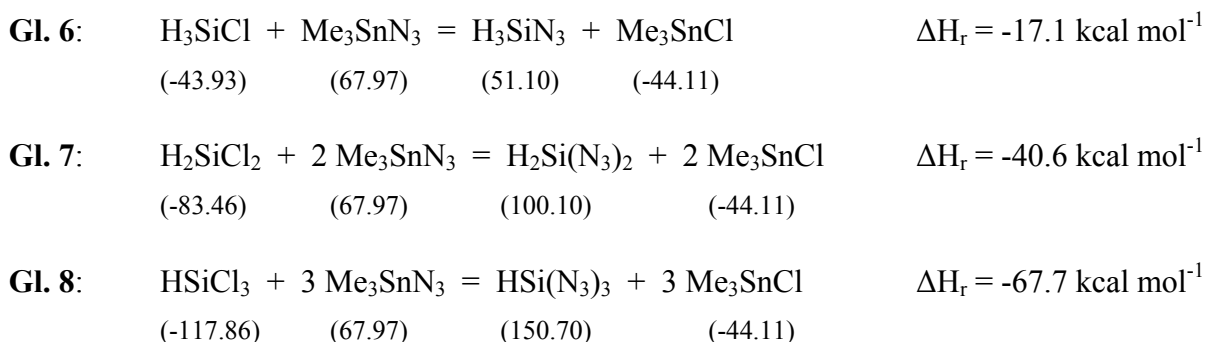
X	ΔH_r Kond.	ΔH_r Gas
Cl	1.2	0.7
Br	-3.2	-3.3
I	-	-
OEt	11.6	10.3
SBu	7.3	6.3
NMe ₂	10.5	1.9

Tabelle 8: Berechnete Reaktionsenthalpien ΔH_r (in kcal mol⁻¹, 25 °C) für den Austausch zwischen Trimethylazidostannan und den Siliciumverbindungen nach Gl. 5.

X	ΔH_r Kond.	ΔH_r Gas	ΔH_r Gas(ber.)
F	-	-	22.9
Cl	-3.0	-5.5	-17.4
Br	-7.3	-8.4	-23.3
I	-	-11.9	-34.8
OH	3.1	-0.1	12.9
OEt	16.9	11.6	15.4 ¹⁾
SBu	7.5	0.5	-22.7 ²⁾
NMe ₂	16.9	11.0	5.5
CN	-	-	-11.6

¹⁾ OMe bei semi-empirischen Rechnungen zugrunde gelegt.²⁾ SMe bei semi-empirischen Rechnungen zugrunde gelegt.

Die Reaktionsenthalpie für den mehrfachen Austausch eines Halogen-Atoms gegen eine Azid-Gruppe läßt sich mit Hilfe der Ergebnisse der semi-empirischen Berechnungen (Tabelle 5) vorhersagen:



1.3.1.1 Diskussion der berechneten Reaktionsenthalpien

Wie die Ergebnisse aus Tabelle 7 und 8 zeigen, sollte die Darstellung von Azidosilanen aus Azidostannanen besonders gut mit Halogensilanen (außer Fluor) und innerhalb der Pseudohalogenide nur mit Cyanosilanen ablaufen. Die Reaktionswärme sollte beim Übergang von Chloriden über Bromide zu den Iodiden ansteigen. Auch beim Austausch mehrerer Halogenatome (s. Gl. 6, 7 und 8) gegen eine Azid-Gruppe sollte eine Zunahme der Reaktionswärme zu beobachten sein (H_3SiN_3 **39**: $\Delta H_r \text{ Gas} = -17.1 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ **98**: $\Delta H_r \text{ Gas} = -40.6 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\text{HSi}(\text{N}_3)_3$ **91**: $\Delta H_r \text{ Gas} = -67,7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Eine Alternative zu den Zinn-Verbindungen wäre die Umsetzung von Bromsilanen mit Azidogermanen. Gegen ihren Einsatz spricht allein der Kostenfaktor. Zinn-Verbindungen sind etwa 20mal billiger.

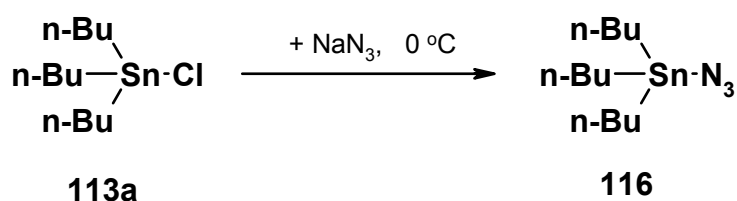
In der Gasphase verlaufen die Austauschreaktionen besonders exotherm. Verursacht wird dieses Phänomen durch die Unterschiede in der Verdampfungsenthalpie von Zinn- und Germaniumverbindungen versus Siliciumverbindungen. Mit Ausnahme der Hydroxysilane sind die Verdampfungsenthalpien der Siliciumverbindungen etwa gleich groß. Im Falle der Zinn- und Germaniumverbindungen ist die Verdampfungsenthalpie für die Hydroxy- und Azido-Derivate besonders groß. Die hohe Verdampfungsenthalpie ist korreliert mit den strukturellen Eigenschaften. Die Siliciumverbindungen sind mit Ausnahme der Hydroxysilane monomer, dagegen weisen die Zinn- und Germaniumverbindungen polymere Strukturen auf. Dies läßt sich mit Hilfe des HSAB-Prinzips (Hard and Soft Acids and Bases) von **Pearson**^[106] verstehen. Trialkylzinn- und Germanium-Kationen sind Säuren im Übergangsbereich hart-weich, Trialkylsilyl-Kationen werden den harten Säuren zugerechnet. Unter den Anionen sind die Iodide und Cyanide weiche Anionen, alle anderen Halogenid-Anionen und Pseudohalogenid-Anionen sind harte Basen (F,OH,OMe,Cl) bzw. im Übergangsbereich hart-weich liegend (Br, N₃). Entsprechend sind die aus der Kombinationen Hard-Soft aufgebauten Monomere gegenüber den Soft-Soft oder Hard-Hard-Monomeren wegen der verringerten

induzierten Dipol- oder Coulomb-Attraktion destabilisiert. In kondensierter Phase geben die Hard-Soft-Kombinationen Assoziante, falls die Coulomb-Attraktion nicht überwiegt.

1.3.2 Experimentelle Ergebnisse

Um zu überprüfen, ob Azidostannane wirklich geeignete Azidübertragungsreagenzien sind, wurde ihr Reaktionsverhalten gegenüber Halogensilanen, Pseudo-halogensilanen, und Hydrohalogensilanen untersucht.

Als geeignetes Testreagenz bot sich das Tri-*n*-butylazidostannan **116** an. Dafür sind verschiedene Darstellungsmethoden^[107-109] beschrieben. Die beste ist die Umsetzung von



Chlorstannan **113a** mit konzentrierter wäßriger NaN_3 -Lösung nach *Kriechelsdorf* und *Leppert*^[107]. Isolation des gebildeten **116** erfolgt durch Ausschütteln mit kaltem Dichlormethan. Nach Abziehen des Lösungsmittels läßt sich das Azidostannan **116** durch Vakuum-Destillation (125 °C / 0.2 Torr) reinigen. Die Ausbeute war hoch (90%) und entsprach den Literaturangaben. Technisches Chlorstannan **113a** kann ohne vorherige Reinigung eingesetzt werden. *Kriechelsdorf* und *Leppert*^[107] haben das nach dieser Methode hergestellte **116** zur Darstellung von Acylaziden genutzt. Als Abfallprodukt dieser Umsetzung entsteht **113a**, das nach destillativer Reinigung der Azidstannan-Synthese wieder zugeführt werden kann. Diese Verfahrensweise verbilligt das beschriebene Verfahren nochmals. Dieser Vorteil sollte bei der Azidosilan-Synthese auch nutzbar sein.

Tri-*n*-butylazidostannan **116** besitzt neben der Tatsache, daß es im Gegensatz zum alternativ einsetzbaren Trimethylazidostannan (bildet Komplexe mit Trimethylhydroxystannan Me_3SnOH ^[107b]) aus wäßriger Lösung rein darstellbar ist, den Vorteil der wesentlich geringeren Toxizität (insbesondere auch im Hinblick auf die Fragen der Entsorgung). Außerdem sind die physikalisch chemischen Eckdaten^[110] im Hinblick auf die Synthese hochempfindlicher Azidosilane günstiger. **116** ist flüssig (geschätzter Schmelzpunkt bei -30 °C). Der Zersetzungspunkt ist nicht beschrieben. Triphenylstannylazid^[110c] zersetzt sich erst bei Temperaturen $T > 300$ °C. Trimethylazidostannan ist kristallin. Die Substanz schmilzt erst im Bereich von 112 °C. Auch die trimethylsubstituierten Zinnhalogenide sind durchweg kristallin.

Günstig für eine Reaktionsführung bei den benötigten tiefen Temperaturen sind der niedrige Schmelzpunkt, der hohe Siedepunkt (geringer Dampfdruck) und die hohe thermische Stabilität von **116**. Auch die Reaktionsprodukte der Austauschreaktionen, die Halogenstannane **113** (Bromid) und **113a** (Chlorid) weisen ähnliche oder sogar noch günstigerer

physikalische Eigenschaften als **116** auf. Eine Austausch-Reaktion läßt sich mit *n*-Butylstannylverbindungen auch schon bei $T < -25\text{ °C}$ durchführen. In den Tabellen 9 und 10 sind die Ergebnisse der Austausch-Reaktionen zwischen verschiedenen Silicium-Verbindungen und Tri-*n*-butyl-azidostannan **116** zusammengefaßt.

Tabelle 9: Austauschreaktionen zwischen Tri-*n*-butylzinnazid **116** und monofunktionalisierten Siliciumverbindungen.

Monofunktionalisierte Silane RR'₂SiX						
Edukt	R	R'	X	Umsetzung ¹⁾	Abtrennung ²⁾ , (isolierte) Produkte	Ausbeute ³⁾
108	Me	Me	Cl	quantitativ	0°C - 25 °C, 42	90%
108a	Me	Me	Br	quantitativ	0°C - 25 °C, 42	90%
108b	Me	Me	I	quantitativ	0°C - 25 °C, 42	90%
117	Me	Me	CN	quantitativ	0°C - 25 °C, 42	90%
118	Me	Me	SMe	0%	-, 42	-
119	Me	Me	OMe	0%	-, 42	-
120	Me	Me	NCO	0%	-, 42	-
105	Me	Me	N(Me)₂	5%	-, 42	-
121	Me	H	Br	quantitativ	-25°C - 0 °C, 92	80%
122	H	Me	Cl	quantitativ	-25°C - 0 °C, 61	70%
111	H	H	Br	quantitativ	-25°C - 0 °C, 39	70%
111a	H	H	I	quantitativ	-25°C - 0 °C, 39	85%

¹⁾ Laut ¹H-NMR- und IR-Spektrum

²⁾ Umkondensation bei 10⁻³ Torr

³⁾ Bei den Aziden **39**, **91**, **92**, **96**, **97** und **98** volumetrisch ($\rho = 1.0\text{ g cm}^{-1}$)

Tabelle 10: Austauschreaktionen zwischen Tri-*n*-butylzinnazid **116** und Di-, Tri- und Tetrahalogensilanen.

Dihalogensilane RR'SiX₂						
Edukt	R	R'	X	Umsetzung ¹⁾	Trennung ²⁾ , (isolierte) Produkte	Ausbeute ³⁾
123	Me	Me	Cl	quantitativ	0 °C - 25 °C, 88	90%
102	Me	H	Cl	quantitativ	-25 °C - 25 °C, 97	60%
102a	Me	H	Br	quantitativ	-25 °C - 25 °C, 97	60%
124	H	H	Cl	quantitativ	-45 °C, 98	70%
124a	H	H	Br	quantitativ	-45 °C, 98	75%
124b	H	H	I	quantitativ	-45 °C, 98	65%
Trihalogensilane RSiX₃						
Edukt	R	X	Umsetzung ¹⁾	Trennung ²⁾ , (isolierte) Produkte	Ausbeute ³⁾	
125	Me	Cl	quantitativ	0 °C - 25 °C, 96	70%	
100a	H	Br	quantitativ	-, 91	-	
Tetrahalogensilane SiX₄						
Edukt	X	Umsetzung ¹⁾	Trennung ²⁾ , (isolierte) Produkte	Ausbeute ³⁾		
126	Br	quantitativ	-, 99	-		
126a	I	quantitativ	-, 99	-		

¹⁾ Laut ¹H-NMR- und IR-Spektrum

²⁾ Umkondensation bei 10⁻³ Torr, bei **124a-b** 10⁻⁶ Torr

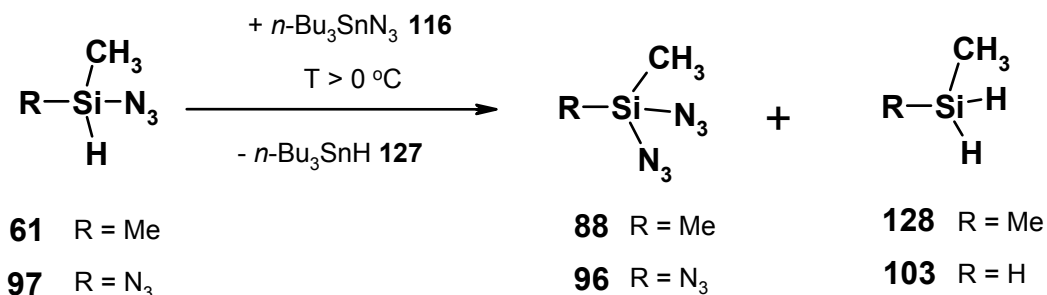
³⁾ bei den Aziden **39**, **91**, **92**, **96**, **97** und **98** volumetrisch (ρ = 1.0 g cm⁻¹)

1.3.2.1 Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Synthese von Azidosilanen gelingt mit Alkylhalogensilanen und Alkylcyanosilanen quantitativ. Auch bei -25 °C ist die Umsetzung quantitativ. Der Austausch ist nicht auf eine Azid-Gruppe beschränkt. Bei dem Wechsel des Halogen-Substituenten wurde in der Reihenfolge Cl < Br < I eine steigende Reaktionsbereitschaft festgestellt.

Für eine anschließende Isolierung der Azidosilane bietet sich die Verwendung der entsprechenden Brom- oder Iodsilane an. Durch Umkondensation lassen sich die gebildeten Azidosilane von dem Iodstannan bzw. Bromstannan leicht abtrennen, mit Ausnahme der Fälle Tri- **91** und Tetraazidosilan **99**. Die isolierten Azidosilane sind längere Zeit bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (langsame Zersetzung) oder in flüssigem Stickstoff unzersetzt lagerbar.

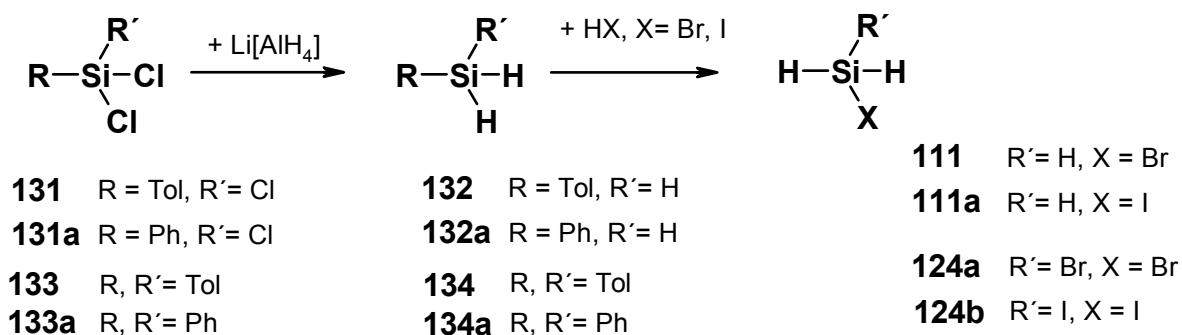
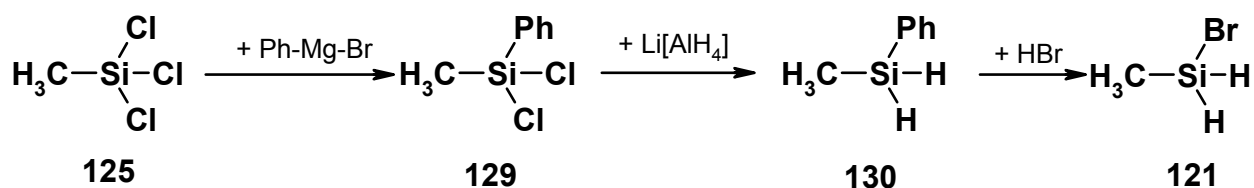
Bei Temperaturen $T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnen die methylsubstituierten Azidosilane **61** und **97** schon im Reaktionsgemisch zu permutieren. Neben etwas Zinnhydrid **127** entstehen als Hauptprodukte die Azide **88** bzw. **96** sowie die Silane **103** und **128**. Im Fall der Azidosilane



91, **92** und **98** beginnt die Permutation schon unter den Synthesebedingungen bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Massenspektroskopisch konnten die verschiedenen Zerfallsprodukte von **98**, nämlich neben **99** auch **91**, **39** und Silan **101**, nachgewiesen werden.

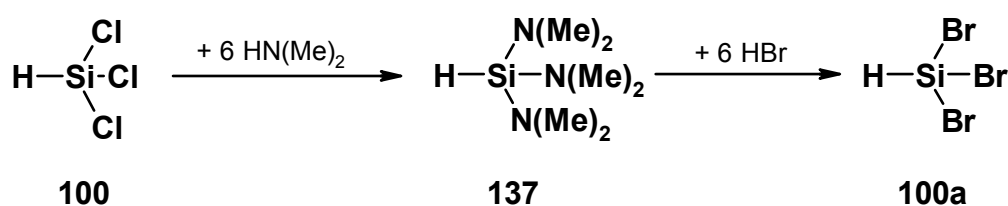
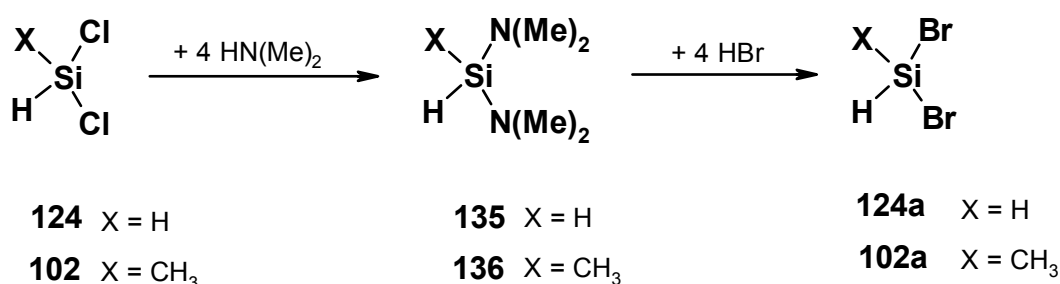
1.3.2.2 Synthesen der Ausgangsmaterialien^[111]

Brom- und Iodsilane lassen sich über zwei Haupttrouten herstellen. Die Halogensilane **111**, **121** und **124** konnten durch Abspaltung von Toluol oder Benzol mit HBr bzw. HI bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus den entsprechenden Phenyl- bzw. *p*-Tolyl-substituierten Silanen^[111-113] dargestellt werden.

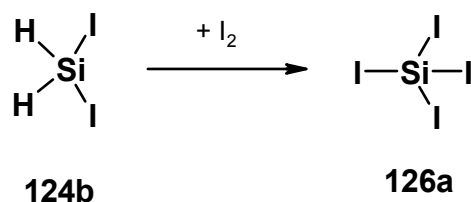


Durch anschließendes Umkondensieren konnten die Halogensilane rein isoliert werden. Die Verwendung von Toluylverbindungen hat den Vorteil, daß gebildetes Toluol wegen seiner günstigen physikalischen Eigenschaften, tiefer Schmelzpunkt und hoher Siedepunkt, einfacher von den Halogensilanen, insbesondere von den leicht flüchtigen Verbindungen **124a** (Sdp.: 66 °C), **111** (Sdp.: 2 °C) und **111a** (Sdp.: 45 °C) abgetrennt werden kann.

Bei der Umsetzung der entsprechenden Aminoderivate mit HBr in der Gasphase^[114-116] bzw. bei -110 °C bis -78 °C konnten die Bromverbindungen **124a**, **102a** und **100a** in guten Ausbeuten nach sich anschließender Umkondensation rein erhalten werden. Diese Methode ist nur bedingt für die Synthese von Iodsilanen^[111b-d] geeignet.



Iodsilane lassen sich aber leicht durch Oxidation^[117] mit elementarem Iod gewinnen. Auf diesem Weg konnte Tetraiodsilan **126a** ausgehend von Diiodsilan **124b** synthetisiert werden.



2 Die Matrix-Isolation hochempfindlicher Azidosilane

Nach der Lösung des Synthese-Problems war die nächste Aufgabe herauszufinden, wie die Azidosilane auf das gekühlte Fenster aufgedampft werden können. Die Standard-Methode, zuvor eine Gas-Mischung aus Substanz und einem Inertgas herzustellen, scheiterte generell an der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der Azidosilane. Sie reagieren sofort unter Bildung von Siloxanen und Stickstoffwasserstoffsäure. In einer Gas-Mischung Azidosilan / Inertgas 1 : 1000 waren in der Regel 95 % des Azidosilans hydrolysiert. Durch die Anwendung der neuen Darstellungsmethode erweitern sich die Möglichkeiten, solche derart hochempfindliche Azidosilane, aber auch andere Azido-Verbindungen, einer matrix-isolations-spektroskopischen Untersuchung zugänglich zu machen. Zwei alternative Vorgehensweisen können dabei beschrrieben werden:

Methode 1

Das Azidosilan wird nicht aus dem Reaktionsgemisch durch Umkondensation abgetrennt. Das Azidosilan wird daraus direkt zusammen mit Inertgas aufgedampft.

Vorteil: Überschüssiges Tri-*n*-butylazidostannan **116** sowie die bei der Darstellung gebildeten Tri-*n*-butylhalogenstannane besitzen günstige physikalische Eigenschaften (sehr tiefe Schmelzpunkte, sehr niedrige Dampfdrücke von $p < 10^{-5}$ Torr bei 0 °C). Die Azidosilane liegen als verdünnte Lösungen ($T > -60$ °C) oder aber als kompakte kristalline Masse ($T < -60$ °C) vor. Damit verringert sich die Gefahr einer Detonation, verursacht durch Kristallreibung. Diese Methode ist besonders geeignet für Triazidosilane mit höheren Schmelzpunkten oder für Tetraazidosilan **99**.

Nachteil: Diese Methode ist ungeeignet für Azidosilane mit einem Siedepunkt ≥ 200 °C. Bedingt durch die Dampfdruckerniedrigung des leichtflüchtigeren Azidosilans in der Reaktionsmischphase müssen Aufdampftemperaturen > -10 °C gewählt werden, unter denen die Halogenstannane mit aufgedampft werden. Monoazidosilane wie H_3SiN_3 **39** und $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{N}_3$ **92**, aber auch Diazidosilane wie $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ **98** oder $\text{CH}_3\text{SiH}(\text{N}_3)_2$ **97** disproportionieren langsam auch bei Temperaturen unter -78 °C. Da sich die resultierenden Silane im Reaktionsgemisch lösen und beim Abkühlen zum Teil in der kristallinen Masse eingeschlossen werden, ist ein vollständiges Entfernen der leichtflüchtigen Disproportionierungs-Produkte nicht möglich. Aufgrund ihrer im Vergleich mit den entsprechenden Azidosilanen wesentlich niedrigeren Siedepunkte werden sie unter den Aufdampfbedingungen unausweichlich mit aufgedampft. Dasselbe gilt auch für die Hydrolyseprodukte (Di- oder Polysiloxane) und die Stickstoffwasserstoffsäure **106**.

Method 2

Das Azidosilan wird durch Umkondensieren gereinigt und in speziellen Aufdampfgefäßen als Reinsubstanz benutzt.

Vorteil: Disproportionierungs- und Hydrolyseprodukte können durch Umkondensation im Vakuum leicht abgetrennt werden. Störende Stannan-IR-Signale entfallen. Tiefere Aufdampftemperaturen können gewählt werden, da die Dampfdrücke nicht mehr durch die Stannan-Lösung erniedrigt werden. Besonders geeignet für niedrig-siedende Azidosilane.

Nachteil: Alle Nachteile, die aus dem Arbeiten mit hochempfindlichen, zur Detonation neigenden Substanzen resultieren. Gefahr besteht bei jedem Ausfrier-Auftau-Zyklus. Besondere Gefahren gehen von Undichtigkeiten der Vorratsgefäße aus. Dann werden die Azidosilane durch Wasserspuren sofort hydrolysiert. Dabei werden erhebliche Mengen der giftigen und wesentlich schocksensibleren Stickstoffwasserstoffsäure gebildet. Arbeiten ist daher nur mit kleinstmengen möglich. Vorbehandeln der Aufdampfgefäße mit Alkali, wie von **Bock**^[70a] beschrieben, verhindert zwar die Bildung der HN_3 **106**, aber die Azidosilane zersetzen sich in Gegenwart von Spuren von Alkali vollständig.

2.1 Zum Gefahrenpotential der hochempfindlichen Azidosilane

Über das latente Gefahrenpotential dieser hochempfindlichen Azidosilane muß sich jeder Chemiker, der diese Substanzen auf dem in dieser Arbeit aufgezeigten Weg oder über andere beschriebene Methoden herstellt bzw. herstellen will, voll im Klaren sein. Verschiedene Hinweise über die Gefährlichkeit von Azidosilanen und Stickstoffwasserstoffsäure **106** finden sich in der einschlägigen chemischen Literatur.^[86,94,118,119]

Die Hauptgefahren gehen von Verunreinigungen in den Edukten, den Eigenschaften der Azidosilane und von der Nichteinhaltung gleicher Reaktionsbedingungen aus. Neben Säurespuren (Bildung von HN_3 **106**) sind Verunreinigungen durch unbekannte Halogensilane besonders gefährlich. Bei der Handhabung von Methyltriazidosilan **96** kam es in zwei Fällen, nachdem die Substanz nach Methode 2 hergestellt worden war, ohne ersichtlichen Grund zu heftigen Detonationen, wobei die Vorratsgefäße zu Staub zerblasen und im gesamten Matrix-Labor verteilt wurden. Die Detonationen ereigneten sich jeweils beim Auftauen der Proben nach Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff oder mit Aceton/Trockeneis. Vergleich der IR-Spektren mit Spektren von Proben älterer Herkunft oder nach Methode 2 generierten Spektren ergab, daß in den Azidcontainern, die detoniert waren, ein bisher nicht identifiziertes Azidosilan enthalten war, mit anscheinend besonders kritischen tribomechanischen Eigenschaften.

Die Eigenschaft der Wasserstoff-tragenden Azidosilane, im Gemisch aus Tri-*n*-butylzinnazid **116** und Tri-*n*-butylzinnbromid **113** oder Tri-*n*-butylzinnchlorid **113a** selbst bei tiefen Temperaturen (-25 °C) zu disproportionieren, kann Detonationen auslösen. Beim Versuch, Diazidosilan **98** durch Umkondensation bei -25 °C / 10⁻³ Torr zu reinigen, wurde in einem Fall ein Teil der Vakuumapparatur mit dem Auffanggefäß zerstört. Eine nachfolgende MS-Analyse der flüchtigen Verbindungen im Reaktionsgemisch ergab, daß neben dem Hauptprodukt **98**, auch Monoazidosilan **39**, Triazidosilan **91** und Tetraazidosilan **99** vorlagen, wobei die beiden letztgenannten Azidosilane vermutlich die Detonation ausgelöst haben.

Bei Umsetzungen nach Methode 1 ist es in keinem Fall zu einer Detonation oder Verpuffung gekommen. Dies mag lediglich als Indiz dafür gelten, daß diese Methode sicherer ist. Mit Ausnahme von Triazidosilan **96** ist es bei keiner anderen Probe von rein isoliertem Azidosilan, selbst nach längerer Lagerzeit, zu einer Verpuffung oder Detonation gekommen.

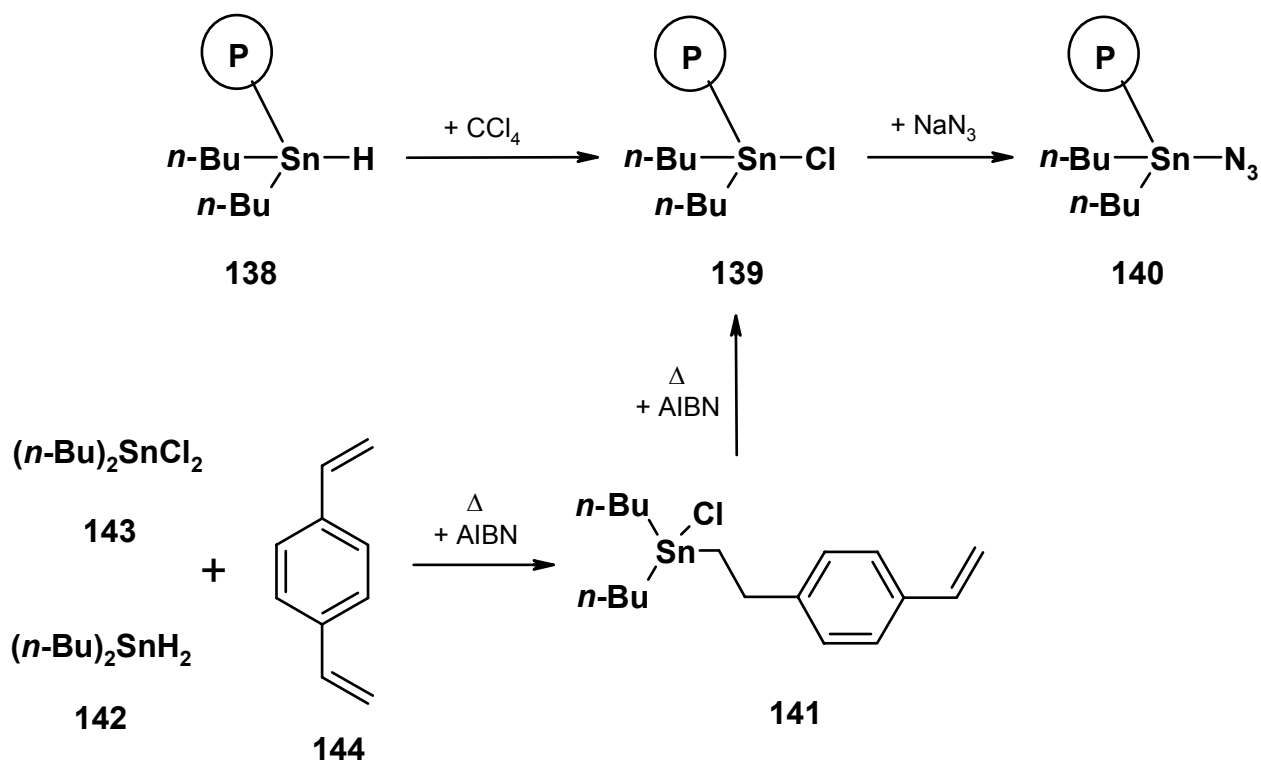
2.1.1 Maßnahmen zum Arbeitsschutz

Generell gilt in bezug auf die Reaktions- bzw. Umgebungsbedingungen: Bei den Versuchsapparaturen dürfen keine scharfkantigen Schliffverbindungen verwendet werden. Die Apparaturen müssen geerdet sein. Alle eingesetzten Edukte sind frisch umzukondensieren bzw. sehr sorgfältig zu entgasen. Versuche sind beim Feststellen von Leckagen unbedingt abubrechen. Vorratscontainer sind mit Splitterschutzlackierungen zu versehen. Zu persönlichen Schutzmaßnahmen zählen insbesondere Schutzhelm, Weste und Kettenhandschuhe über der normalen Laborkleidung.

3 Versuche zur Darstellung von polymer-gebundenem Azidostannan

Die gesamten Gefahrenquellen ließen sich beseitigen, wenn es gelingt, die Azidosilane in situ aus den entsprechenden Halogensilanen zu erzeugen. *Junker*^[120] versuchte mit wenig Erfolg, Diazidosilan **98** durch Reaktion von Dihalogensilan/Argon-Gasmischungen mit auf Polystyrol (XAD) aufgezogenem Natriumazid zu erzeugen und direkt auf einen gekühlten Matrixträger niederzuschlagen.

Großer Beliebtheit erfreuen sich zur Zeit Reaktionen mit polymer-gebundenen Reagenzien.^[121] In der Literatur sind inzwischen viele Methoden zur Herstellung polymer-gebundener Zinn-Reagenzien^[122] beschrieben. Während diese Arbeit entstand, hatten *Neumann et al.*^[123] zusammen mit der Firma Merck das Zinnhydrid **138** auf Polyvinylstyrol-Basis auf den Markt gebracht. Dieses Reagenz sollte sich einfach in das Azidostannan **140** umwandeln lassen.



Das polymer-gebundene Chlorstannan **139** kann man sowohl durch Halogenierung von polymer-gebundenem Zinnhydrid **138** als auch durch Polymerisation (Erwärmen in Gegenwart von Azoisobuttersäurenitril)^[123] des aus Dibutylzinnhydrid **142**, Dibutylzinn-dichlorid **143** und Divinylbenzol **144** hergestellten Monomeren **141** gewinnen. Die Azidübertragung mit Natriumazid scheiterte jedoch an der mangelnden Benetzbarkeit von **139**.

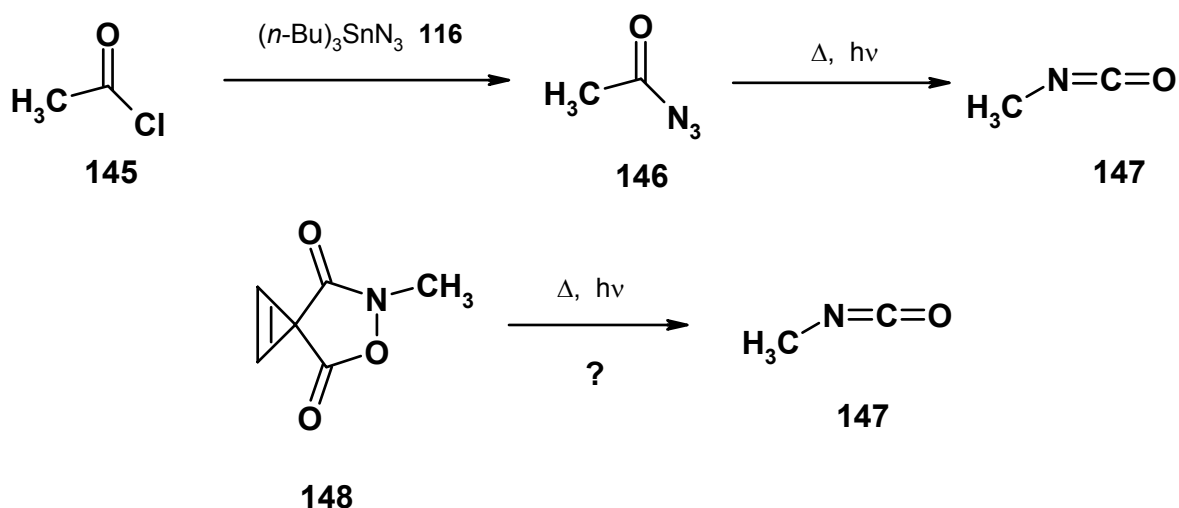
4 Fazit

Abschließend läßt sich feststellen: Tri-*n*-butylzinnazid **116** erfüllt den in Kapitel 1.2 aufgestellten Anforderungskatalog an ein Azidübertragungsreagenz zur Synthese hochempfindlicher Azidosilane weitgehend.

Die Übertragungsreaktion ist für Halogen- und Cyanosilane quantitativ. Sie erfolgt selbst bei -25 bis -30 °C schnell. **116** ist wenig nucleophil. Unter den tiefen Reaktionstemperaturen verläuft die Disproportionierungsreaktion der Azidosilane nur langsam. Die Halogenstannane sind nicht nucleophil. Die Synthese kann sehr gut mit der Matrixisolationstechnik kombiniert werden. Zwei Methoden zur Matrixdeposition konnten entwickelt werden. Nach Methode 1 konnten alle in den folgenden Kapiteln beschriebenen Azidosilane aufgedampft werden. Für das Tetraazidosilan **99** und das Methyltriazidosilan **96** ist dies die Methode der Wahl. Methode 2 bietet sich für die Azidosilane **39**, **92**, **97** und **98** an. Nur unter diesen Bedingungen lassen sich die IR-Banden der Disproportionierungs- und Hydrolyseprodukte weitgehend vermeiden. Das Tri-*n*-butylzinnazid **116** zeichnet sich durch eine hohe Stabilität und mäßige Toxizität aus.

4.1 Ausblick

Unter Anwendung von Methode 1 wird es in Zukunft auch möglich sein, besonders empfindliche Acylazide der Untersuchung unter den Bedingungen der Matrixisolation zugänglich zu machen. Am Beispiel des Acetylazids **146** läßt sich demonstrieren, wie auf einfachstem Wege kleinste Mengen an hochgiftigem Methylisocyanat **147** hergestellt werden können. In Zusammenarbeit mit *M. Naumann*^[124] galt es zum Beispiel zu klären ob **147** ein Spaltprodukt der Photolyse oder Pyrolyse von Oxazolidindion **148** ist. In der Literatur fehlten Angaben über das IR-Spektrum von matrixisoliertem **147**. Durch 4-stündiges Rühren bei Raumtemperatur erhält man aus **116** und Acetylchlorid **145** ein Reaktionsgemisch, das direkt zum Aufdampfen von Acetylazid **146** genutzt werden kann. Die Photolyse von Acetylazid (s. Abb. 1) ergab ein sauberes Spektrum von **147**, mit dessen Hilfe die Banden aus den Spektren der Spaltung von Oxazolidindion **148** zugeordnet werden konnten.



Auch *M. Heider*^[125] nutzte die Zinnazid-Methode zur Darstellung von für seine Arbeit wichtigen Bis(säureaziden).

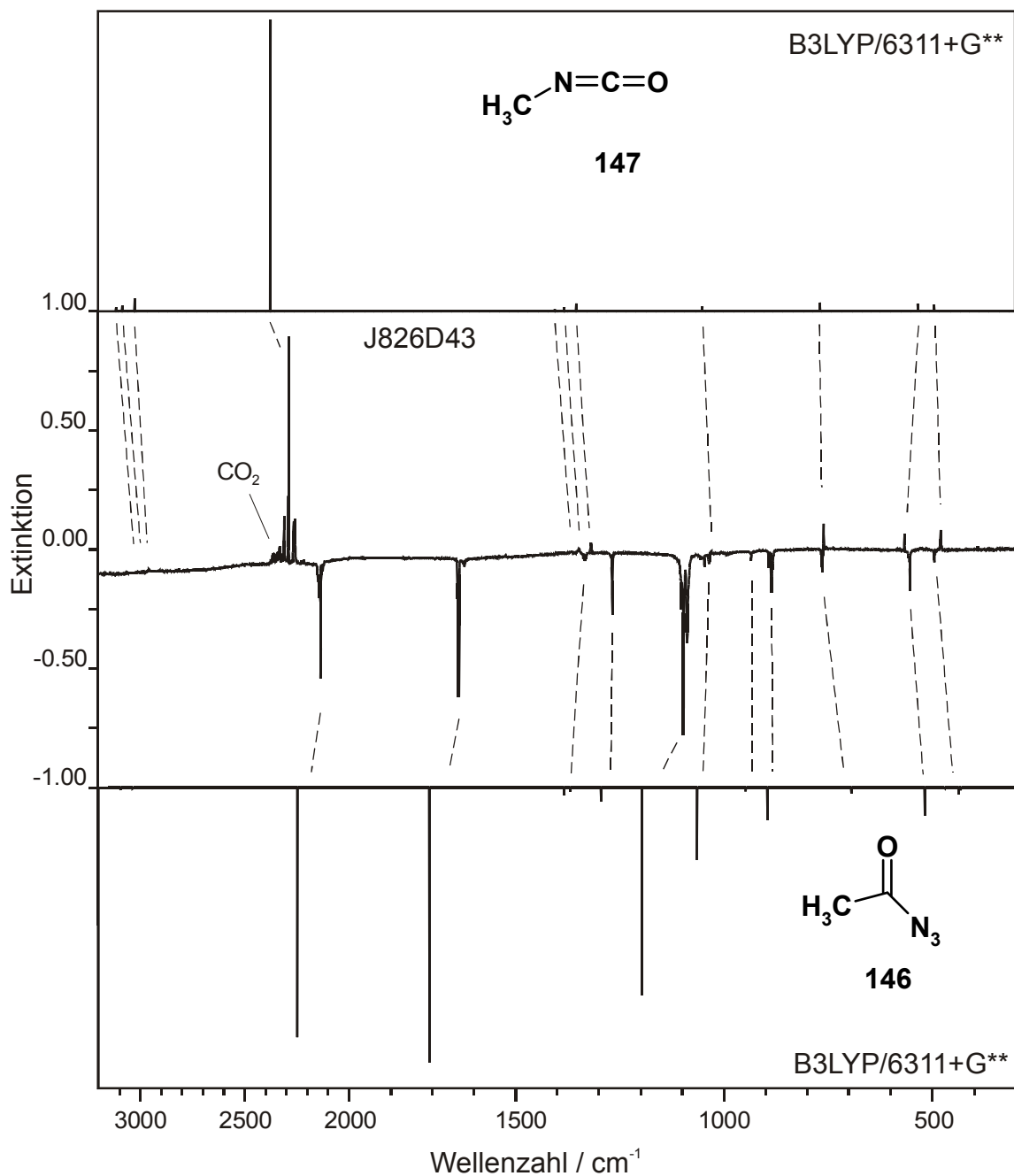


Abbildung 1: Vergleich des experimentellen IR-Differenzspektrums (Ar, 10 K) nach Bestrahlung von Acylazid **146** mit der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm (mittleres Spektrum) mit den berechneten Spektren (B3LYP/6-311+G(d,p)) von Acylazid **146** (unteres Spektrum) und Methylisocyanat **147** (oberes Spektrum).

II Die Photolyse der hochempfindlichen Azidosilane

1 Motivation

Weil es ihn gibt!

Edward Leigh Mallory's Antwort auf die Frage eines Journalisten, aus welchem Grund er den Mt. Everest ersteigen wolle.

Nicht das Erreichen, das Überwinden der Energiebarrieren eröffnet den Einstieg in die Hochtäler der reaktiven Silicium-Stickstoff-Verbindungen. Mit der erfolgreichen Synthese der Azide war die erste Barriere überwunden. Azidosilane besitzen ausreichend Überschußenergie. Durch zusätzliches Hineinpumpen von Energie in Form von Licht sollte es möglich sein, auch die höchsten Aktivierungsbarrieren zu überwinden. Vielleicht wäre es aber nie zu den in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Experimenten gekommen, wenn die theoretischen Vorhersagen über die geringe thermodynamische und kinetische Stabilität von HSiN **17** schon zu Beginn dieser Arbeit bekannt gewesen wären.

2 Die Photolyse von Mono- und Triazidosilanen

2.1 Einstieg in die H₃NSi- und die HNSi-Energiehyperfläche

2.1.1 Theoretische Überlegungen

Inzwischen gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen quantenmechanischer Berechnungen^[36a,38b,67,68,126-150] über die beiden in der Überschrift genannten Energiehyperflächen, sicherlich zum Teil auch durch unsere Publikationen^[139] motiviert. Waren es bis **1994** überwiegend Rechnungen unter Anwendung der Hartree-Fock^[127-130]-Methode und der Moeller-Plesset^[36a,38b,67,131-140]-Störungstheorie, wurden später Multi-Configuration-Self-Consistent-Field-(MCSCF)^[36a,144]-, Configuration-Interaction-(CI)^[36a,68,141-143,146]-, Coupled-Cluster^[36a,145,146]- und seit **1998** vermehrt Density-Functional-Theory-(DFT)^[135,147-149]-Methoden eingesetzt. Elektronische Übergänge wurden auch mit dem CINDO-Verfahren^[150] behandelt. Andere statistische Verfahren^[151] scheiterten. Die meisten Publikationen beschäftigen sich entweder nur mit den H₃NSi-Isomeren oder nur mit der HNSi-HSiN-Isomerisierung. In einigen dieser Berechnungen^[36a,136,148] wurde auch der energetische Zusammenhang zwischen der H₃NSi- und der HNSi-Energiehyperfläche untersucht. Diese Arbeiten sind im Hinblick auf die Ziele der hier vorliegenden Arbeit ganz besonders wichtig. Dabei wurde bisher ein Aspekt von den meisten Theoretikern nicht berücksichtigt. Aus dem über eine Atom-Molekülreaktion^[152] zwischen atomarem Silicium und Ammoniak NH₃ hergestellten Komplex Si·NH₃ **149** kann Aminosilylen **90** photochemisch erzeugt werden.

Eine theoretische Behandlung dieser Atom-Molekül-Reaktion fehlte bislang, dagegen ist die verwandte Reaktion $\text{Si}^+ + \text{NH}_3$ ist mehrfach quantenmechanisch^[67,153-157] berechnet worden.

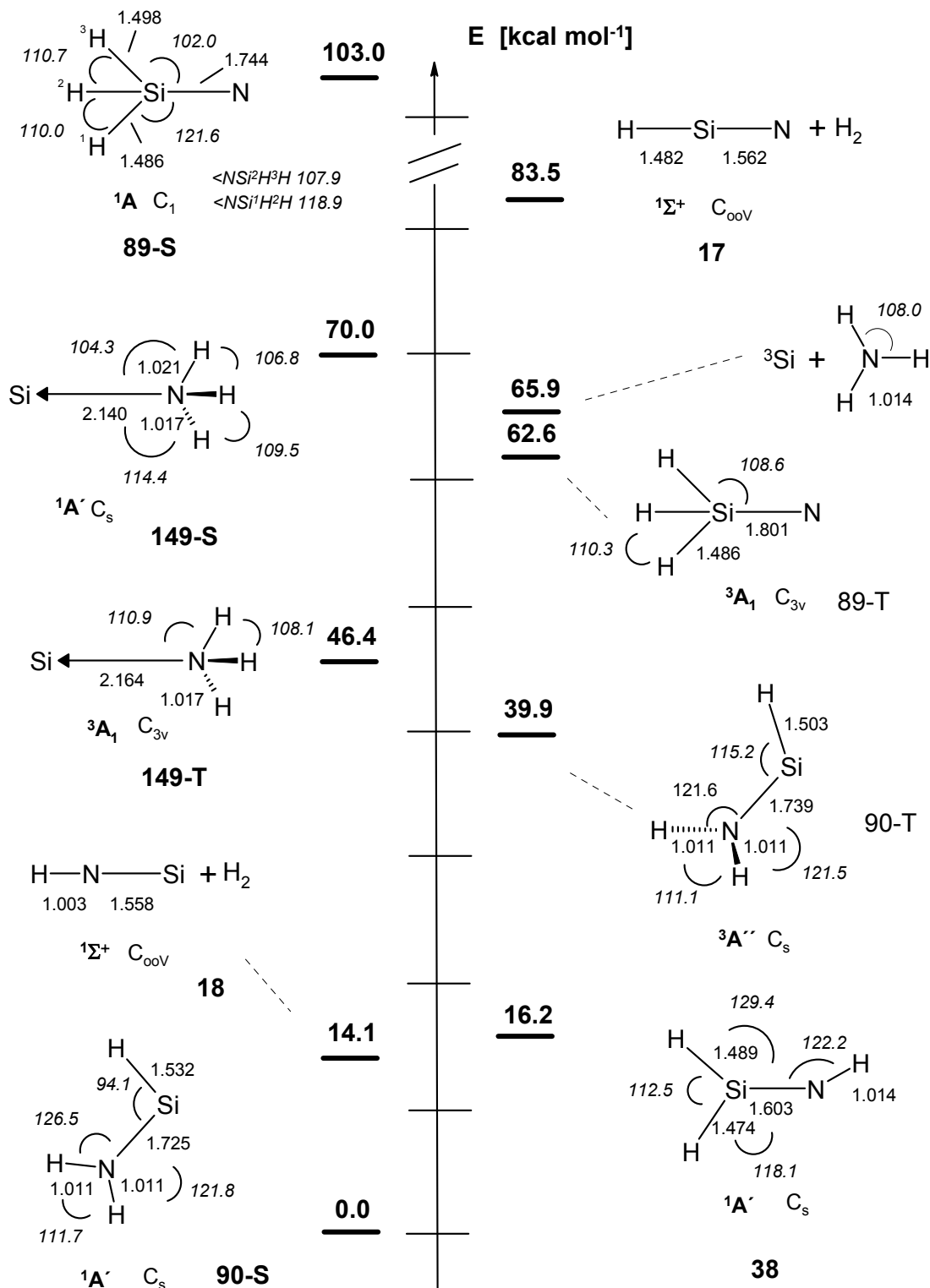


Abbildung 2: Geometrien (Bindungslängen in Å, Winkel (kursiv) in Grad) und relative Energien (kcal mol^{-1} ; inklusive Nullpunktsenergien) verschiedener Isomerer der $\text{H}_3\text{NSi-}$ Energiehyperfläche (B3LYP/6-311+g(d,p)).

Bezieht man die aktuellsten experimentellen und theoretischen Ergebnisse von **G. Maier** und **H. P. Reisenauer**^[152] über die Umsetzung von atomarem Silicium und NH₃ in die Überlegungen mit ein, ergibt sich für die H₃NSi-Energiehyperfläche ein erweitertes Bild. In Abbildung 2 sind die relativen Energien und Geometrien illustriert:

Die Berechnungen wurden mit dem Gaussian-Programmpaket^[158], unter Verwendung des B3LYP-DFT-Funktional^[159], Basissatz 6-311+g(d,p)^[160] durchgeführt. Die UV-Spektren wurden mit CIS- bzw. TD-Rechnungen^[161] simuliert (TD steht für time dependent, das Verfahren basiert auf der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung). Die berechneten IR- und UV-Spektren der nicht in diesem Kapitel besprochenen Isomeren sind im Anhang, Tabelle 1 aufgelistet.

Aminosilylen **90** ist das globale Minimum der H₃NSi-Energiehyperfläche im Einklang mit den Ergebnissen der anderen DFT-, CASSCF- und Coupled-Cluster-Berechnungen. Lediglich in der Publikation von **Driess** und **Janoschek**^[137] ist Triplett-Silylnitren **89-T** auf der Grundlage von MP2/DZP-Rechnungen das stabilste H₃NSi-Isomere. **90** besitzt im Grundzustand ¹A' eine planare Geometrie (C_s-Symmetrie). Die Si-N-Bindung ist mit 1.725 Å ein wenig kürzer als in Aminosilanen (1.74 Å in H₃SiNH₂^[162]), aber deutlich länger als in Silanimin **38** (1.603 Å).

Silanimin **38** liegt um 16.2 kcal mol⁻¹ energetisch höher als **90**. Es ist planar (s. auch Einleitung, Kap. 2.3.1.). Das Molekül besitzt im Grundzustand ¹A' ebenfalls C_s-Symmetrie. Die Bindungslänge der Doppelbindung mit 1.603 Å liegt im Einklang mit den Ergebnissen für andere Silanimine (für Dimethylsilanimin **62** wurde eine Si=N-Bindungslänge von 1.61 Å^[65] berechnet). In einer der ersten Rechnungen (RHF-Niveau!) wurde noch eine C_{2v}-Symmetrie^[38] vorhergesagt. Für die Rotation um die Doppelbindung wurde eine Energiebarriere von 37.9 kcal mol⁻¹^[132] berechnet. Die Inversion am Stickstoff soll mit 5.6 kcal mol⁻¹^[132] sehr viel leichter erfolgen.

Erwartungsgemäß ist der Triplett-Zustand (³A₁, Symmetrie C_{3v}) der energetisch günstigste für das Silylnitren **89**. **89-T** liegt um 46.4 kcal mol⁻¹ energetisch über **38**. Diese Energiedifferenz entspricht den Ergebnissen von Sander^[65] für das Dimethylsilylnitren (B3LYP-631G**), ist aber vergleichsweise sehr viel größer als die Ergebnisse aus MP- oder CASSCF-Rechnungen^[131,138] (8.0 kcal mol⁻¹. Älteren SCF-Rechnungen zufolge liegt der Singulettzustand in einem flachen Potentialminimum und hat eine stark von einer C_{3v}-Symmetrie abweichende Struktur (C_s^[127,138] bzw. C₁^[127]). Dies mag damit zusammen hängen, daß die Aktivierungsbarriere trotz der großen Strukturänderung sehr gering ist. Mit Hilfe von SCF-Kalkulationen wurde eine Aktivierungsbarriere von 0.4 kcal mol⁻¹^[134] bzw. 5.7 kcal mol⁻¹^[127] ermittelt. In der Arbeit von **Nuygen et al.**^[131] wurde keine konkrete Aktivierungsbarriere angegeben. Mit B3LYP/6-311G(d,p) wurde in der hier vorliegenden Arbeit für den Singulettzustand **89-S** sowohl mit „open shell“- als auch „closed shell“-Rechnungen ein Übergangszustand mit C₁-Struktur gefunden, der um 40.4 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als der Triplettzustand **89-T**. Dabei liegt sehr wahrscheinlich ein

rechnerisches Artefakt vor, denn SCF-Rechnungen sind sicherlich nicht geeignet, den Singulettzustand in geeigneter Weise zu beschreiben. Darauf verweist schon **Gordon**^[138], der bei seinen Versuchen, die Silylnitrene zu berechnen, feststellte, daß die Wellenfunktion aus der RHF-Rechnung nicht mehr „stabil“ ist, wenn man damit eine UHF-Kalkulation startet. Die Überprüfung der Wellenfunktion sowohl aus der „closed shell“- als auch aus der „open shell“-Rechnung (Methoden/Basissatz-Kombination B3LYP/6-311g(d,p)) ergab ebenfalls, daß über beide Rechnungen keine „stabile“ Wellenfunktionen für **89-S** erhalten werden. Deshalb liefern auch die angewendeten „closed shell“- und „open shell“-Rechnungen für den Singulettzustand **89-S** keine regulären Ergebnisse. Sinnvoller ist es, dieses System **89-S/89-T** und den Übergangszustand zum Silanimin der Empfehlung **Gordons**^[138] folgend, mit Hilfe aufwendiger MCSCF-Rechnungen zu behandeln.

An dieser Stelle möchte ich mich für die Diskussion des Silylnitren-Problem bei Herrn **Dr. H. P. Reisenauer** bedanken. Es ist vielleicht möglich, dieses Single-Configuration-Problem mit Hilfe eines sehr zeitaufwendigen Rechenverfahrens^[163] zu lösen. Für die Information über den Lösungsansatz und weitere Literatur über die Verwendung von DFT-Methoden bedanke ich mich bei Herrn **Prof. Dr. W. Schoeller**, Universität Bielefeld.

Erstaunlich stabil ist der Komplex zwischen atomarem Silicium und Ammoniak ${}^3\text{Si}\cdot\text{NH}_3$ **149**. Der Triplettzustand **149-T** ist energetisch sehr viel günstiger als der Singulettzustand **149-S**, wie auch für andere Komplexe^[79d,164] des atomaren Siliciums berechnet wurde.

Unter den beiden Isomeren der HNSi-Energiehyperfläche ist Silanisonitril HNSi **18** am energieärmsten. Im Einklang mit den Rechnungen von **Jurcic**^[147,148] liegt die Energiedifferenz bei $69.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Je nach Basissatz und Rechenmethode wurden Energieunterschiede (siehe Tabelle 11) zu Silannitril HSiN **17** zwischen 50 und $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ kalkuliert.

Am verlässlichsten scheinen die Ergebnisse aus MSCF-, Coupled-Cluster- und DFT-Berechnungen zu sein. An dieser Stelle lohnt sich ein Vergleich mit HCN und HNC, den Pendants aus der Kohlenstoffchemie. Die Blausäure HCN ist um $16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[38] stabiler als die Isoblausäure HNC und die Aktivierungsbarriere für die Isomerisierung HNC in HCN liegt bei 45 kcal mol^{-1} . Beide Ergebnisse stehen im krassen Gegensatz zu den analogen Siliciumverbindungen. Warum gerade die Siliciumverbindungen mit der formal höheren Bindungsordnung so deutlich weniger stabil sind, soll in den folgenden Abschnitten ein wenig beleuchtet werden.

Tabelle 11: Berechnete Geometrien und Energiedifferenzen für HSiN **17** und HNSi **18** (rel. Energien $\Delta E(E_{\text{HSiN}} - E_{\text{HNSi}})$ in kcal mol⁻¹, Bindungslängen in Å).

HNSi 18		HSiN 17		ΔE	$E_{A(17 \rightarrow 18)}$	Methode ^{a)}	Basis ^{b)}	Lit.
r(NH)	r(SiN)	r(SiH)	r(SiN)					
0.985	1.525	1.459	1.526	89.0	-	SCF	Ext. GTO	[128]
0.995	1.524	1.461	1.535	96.0	4.0	SCF	DZ GTO	[141]
0.995	1.535	1.461	1.593	68.0	13.0	MRDCI	DZ GTO	[141]
1.008	1.570	1.492	1.632	52.2	32.9	MP2	6-31G*	[144]
0.9879	1.5275	1.4598	1.5262	54.1	-	BAC-MP4	6-31G*	[136]
1.002	1.571	1.479	1.633	65.0	7.8	G1/MP2	6-311G**	[67]
1.006	1.567	1.479	1.590	66.7	-	CCSD(T)	6-311++G**	[36a]
1.000	1.550	1.480	1.561	68.7	8.6	B3LYP	6311G**	[148]
0.997	1.550	1.482	1.569	69.3	5.7	QCISD	6311+G(2df,2p)	[149]
0.989	1.565	1.469	1.598	59.8	19.0	CASSCF	631G*	[144]
1.00948	1.56534	-	-	-	-	DEMON	c)	[135]
0.99924	1.55095	1.4848	1.5829	-	-	CCSD(T)	CEPA-1 ^{d)}	[68,146]

a) SCF = self-consistent field molecular orbital calculation, CI = configuration interaction, MRD = multi reference double excitation, MP = Møller-Plesset -Störungstheorie, MP2 = MP-Störungstheorie zweiter Ordnung, MP4 = MP-Störungstheorie vierter Ordnung, G1 = Gaussian-1-Theorie; Methode zur Bestimmung der Gesamtenergie eines Moleküls, BAC = bond additivity corrections zum Ausgleich Basissatz bedingter Effekte, DEMON = Dichte Funktional Programm, B3LYP = Lee, Yang und Parr Dichte Functional Becke Hybrid Methode, CASSCF = complete activ space self consistent field Multikonfigurationsmethode

b) GTO = Gaussian-type orbitale ext. = extended in diesem Fall [N/Si/H]:[5s3p1d/7s4p1d/3s1p], DZ = double-zeta hier Basis durch Polarisations (H,Si)- und Bindungsfunktionen erweitert, 6-311G**,6-31G*,3-21G* = split-valence Basissätze mit (*) d-Funktionen am Si bzw. (**) d-Funktionen am Si und P-Funktionen am H, CEPA-1 = coupled electron-pair approximation.

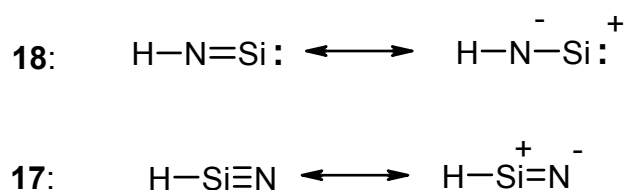
c) Nur HNSi **18** gerechnet, generell kontrahierte GTO's [653/543/43], MORBID-Berechnung der anharmonischen Schwingungspotentialfunktion.

d) Zuerst wurde HNSi **18**^[68] und später HSiN **17**^[146] gerechnet, teilkontrahierte GTO's [9731/8421/42], Berechnung der anharmonischen Schwingungspotentialfunktion.

Parisel et al.^[36a] haben die Grundzustände von **18** und **17** genauer untersucht. Im linearen $^1\Sigma^+$ -Grundzustand mit $C_{\infty v}$ -Symmetrie weist **18** die elektronische Konfiguration $(1s_{\text{Si}})^2 (1s_{\text{N}})^2 (2s_{\text{Si}})^2 (2p_{\text{Si}})^6 (\sigma_{\text{NH}})^2 (\sigma_{\text{SiN}})^2 (\pi_{\text{SiN}})^2 (sp_{\text{Si}})^2 (2p_{\text{N}})^2 (3p_{\text{Si}})^0$ auf. Diese Darstellung der Lewis-Struktur impliziert, daß im Molekül eine Si=N-Doppelbindung vorliegt. Der Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse zufolge ist die Elektronendichte in dem 2π -Orbital zum

Stickstoff-Atom verschoben. Man kann demnach nicht mehr von einer Doppelbindung zwischen Silicium und Stickstoff sprechen. Nach Ansicht der Autoren lassen sich die Bindungsverhältnisse in **18** eher durch die in Schema 9 dargestellten Resonanzhybriden beschreiben. Die aus den exp. Kraftkonstanten f_{NH} und f_{SiN} abgeschätzte Bindungsordnung der SiN-Bindung von $2.7^{[54b]}$ steht mit diesen Betrachtungen nicht mehr im Einklang.

Im HNSi **18** weist das Silicium einen silylenartigen Charakter auf, denn das 3p-Orbital ist leer. Im Gegensatz zu HNC wird für **18** im UV-Spektrum ein ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang mit einer relativ langwelligen Absorptionsbande bei ungefähr $\lambda = 240$ nm (TD-Methode) vorhergesagt.



Schema 9: Die Bindungsverhältnisse in **18** und **17**

Im unbekanntem HSiN **17** dagegen ergibt die MO-Analyse^[36a] des berechneten linearen Grundzustands $^1\Sigma^+$ mit ebenfalls $C_{\infty v}$ -Symmetrie folgendes Bild: $(1s_{\text{Si}})^2 (1s_{\text{N}})^2 (2s_{\text{Si}})^2 (2p_{\text{Si}})^6 (\sigma_{\text{SiH}})^2 (\sigma_{\text{SiN}})^2 (\pi_{\text{SiN}})^2 (\pi_{\text{SiN}})^2 (sp_{\text{N}})^2$. Zumindest formal sollte HSiN **17** einen echten Dreifachbindungscharakter aufweisen. Den ersten Hinweis, daß dieser Schluß nicht unbedingt richtig ist, liefert die Analyse der CASSCF-Wellenfunktion. Laut Aussage der Autoren beträgt der Beitrag der Wellenfunktion für die oben beschriebene elektronische Konfiguration im Grundzustand nur 86%. Die anderen Beiträge stammen von angeregten Zuständen. Den zweiten Hinweis liefert die NBO-Analyse. Die π -Bindungen in **17** sind polarisiert, im Unterschied zu HNSi **18** jedoch weniger stark. Die Bindungsverhältnisse in HSiN **17** lassen sich genauer durch die in Schema 9 dargestellten Resonanzhybride zum Ausdruck bringen (siehe auch Kap. 2.1.6).

Zum Abschluß der Betrachtungen über die Strukturen von HNSi **18** und HSiN **17** ist ein Paradoxon hervorzuheben: Die berechneten Bindungslängen der SiN-Bindungen stehen im krassen Gegensatz zu den Aussagen über die Lewis-Strukturen. Obwohl in HNSi **18** keine echte π -Bindung vorliegen soll und der Bindungsgrad der SiN-Bindung in **17** zwischen Doppel- und Dreifachbindung liegen soll, wird die SiN-Bindung in **18** außer bei Hartree-Fock- und Møller-Plesset-Rechnungen immer etwa um 0.02 \AA kürzer (siehe Tabelle 11) berechnet.

Die Zusammenhänge der beiden Energiehyperflächen seien in Abbildung 3 illustriert. Triplett-Silylnitren **89-T** lagert mit einer Aktivierungsenergie von $34.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ in **90-T** um. **89-T** sollte auf thermischem Wege z. B. durch Pyrolyse oder Mikrowellenentladung aus Azidosilan **39** zugänglich sein. *Ferrante et al.*^[165] haben durch eine Mikrowellenentladung von Trimethylazidosilan **42** das Trimethylsilylnitren im Triplett-

Grundzustand durch Matrixisolation nachgewiesen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Pyrolyse-Versuche ($T = 1000^\circ\text{C}$) von **39** ergaben keine Hinweise auf die Bildung von **89-T**. Nach dem Prinzip der Spinnerhaltung entsteht aus Azidosilan **39** immer zuerst **89-S**, das unter photochemischer Anregung^[65,131] sofort in Silanimin **38** umlagert. Ein Intersystem-Crossing von **89-S** zu **89-T** findet nicht statt, die Lebensdauer von **89-S** ist viel zu

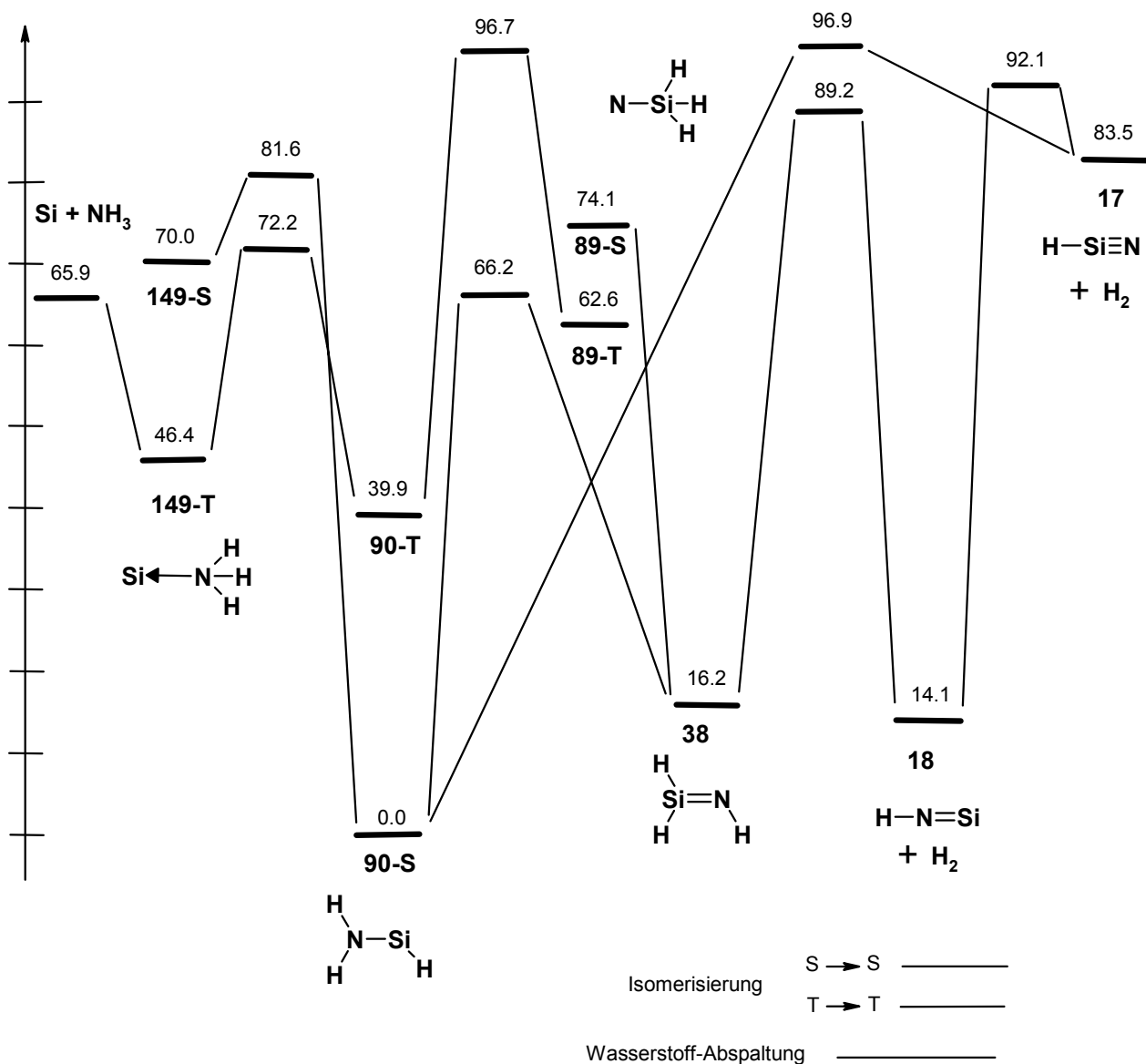


Abbildung 3: Reaktionswege auf den HNSi- und H₃NSi-Energiehyperflächen. Die Energien der Grund- und angeregten Zustände und die Aktivierungsbarrieren der Umlagerung der Si-Ammoniak-Addukte **149** in Aminosilylen **90** wurden mit B3LYP/6-311+G(d,p) berechnet. Die Aktivierungsenergien der anderen Umlagerungen und Wasserstoffabsplattungen entstammen den Berechnungen (B3LYP/6-311G(d,p)) von *Jurcic*.^[148]

kurz. Umlagerung von **38** via 1,2-H-Verschiebung ergibt Aminosilylen **90** ($E_A = 50.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[148]). Für die Bildung von **90** durch Umlagerung des Ammoniak-Komplexes **149-T** werden nur $25.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ aus **149-S**) benötigt. Wasserstoffabspaltung per α -Eliminierung aus **38** führt zur Bildung von Silanisonitril **18**. Mit $E_A = 73.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[148] ist die zu überwindende Energiebarriere deutlich kleiner als bei der entsprechenden α -Eliminierung ($E_A = 96.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[148]) von H_2 am Stickstoff-Atom von Aminosilylen **90**, die zur direkten Bildung von HSiN **17** führen würde. Bei der Isomerisierung ($E_A = 77.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[148]) von **18** nach **17** wird ein gewinkelter Übergangszustand durchlaufen. Alle angeregten Zustände von **17** und die meisten angeregten Zustände von **18** sind ebenfalls gewinkelt^[38b,67,140] berechnet. Für die Rückisomerisierung von **17** nach **18** wird eine Aktivierungsbarriere (siehe Tabelle 11) von $E_A = 8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($5 - 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ nach Tabelle 11, Ausnahme, die nach der Moeller-Plesset-Methode berechneten Aktivierungsenergien ($E_A > 30 \text{ kcal mol}^{-1}$) sind deutlich größer; auf dieses Phänomen wird in Abschnitt 2.1.6 eingegangen) berechnet. Auf der Grundlage dieser Rechnungen ist es gar nicht mehr sicher, ob HSiN **17** überhaupt durch Matrixisolation nachweisbar sein könnte.

2.1.2 Frühere Belichtungsexperimente mit Azidosilan **39**

Wie in der Einleitung, Kap. 2.4.2.1 bereits kurz erwähnt, wurde **39** bereits **1964** von *Ogilvie* und *Cradock*^[54] untersucht. Nach Breitbandbestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe konnten sie die IR-Absorptionen von Silanisonitril **18** beobachten. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die Ergebnisse der ab initio Berechnungen unverständlich, weil kein Produkt der H_3NSi -Energiehyperfläche beobachtet wurde, wie z. B. Silanimin **38**, sondern ein Produkt der um H_2 -ärmeren HNSi -Energiehyperfläche. Allgemein verlaufen derartige Photoreaktionen in mehreren Schritten (Mehrstufenmehrphotonenprozess). Die Möglichkeit existiert natürlich, derartige Reaktionen über einen einstufigen Zwei- oder Mehrphotonenprozesse zu initiieren. Ein zweites Photon müßte z. B. in ein angeregtes Silylnitren **89** so schnell eingespeist werden, daß das Molekül keine Zeit hat, vorher zu relaxieren oder sich umzulagern. Dafür sind spezielle Lichtquellen mit einer hohen Energiedichte und einer auf den Anregungsvorgang genau abgestimmten Wellenlänge, beispielsweise Laser, erforderlich. Die damals verwendete konventionelle Lichtquelle erfüllt diese beiden Kriterien nicht. Leider fehlen in der Arbeit von *Ogilvie* und *Cradock*^[54] Hinweise auf die Dauer der Belichtungsexperimente.

Die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen legen die Vermutung nahe, daß die stabilsten Isomere der H_3NSi -Energiehyperfläche, zum Beispiel Silanimin **38**, vor allem aber Aminosilylen **90** durch selektive Belichtung von Azidosilan **39** erzeugt werden können. Die Bildung von HNSi **18** aus **38** ist schwach exotherm ($\Delta H_r = -2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, -2.6 ^[136], -1.8 ^[148]), ausgehend von **90** sogar endotherm ($\Delta H_r = 14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, 12.1 ^[136]). In beiden Fällen müssen relativ hohe Aktivierungsbarrieren überwunden werden. Nach den

Überlegungen im vorangegangenen Abschnitt (s. Seite 56) es ist eher unwahrscheinlich, Silylnitren **89-S** (oder **89-T**) auf photochemischem Wege nachweisen zu können. Schon *Sander* und *Kuhn*^[65] gelang es bei der Belichtung von Dimethylazidosilan **61** nicht, Dimethylsilylnitren nachzuweisen.

Silablausäure **17** kann nur auf photochemischem Wege aus Silanisonitril **18** hergestellt werden. Silablausäure **17** ist sehr endotherm und für die Reaktion **18** → **17** ist eine sehr hohe Aktivierungsenergie zu überwinden. Viel kritischer ist jedoch die sehr niedrige Aktivierungsbarriere für die Rückisomerisierung von **17** in **18**. Als wir mit den Versuchen zur Belichtung von Azidosilan **39** begannen, war nur das die kinetische Stabilität von **17** überschätzende Ergebnis auf MP2-Niveau von 32.9 kcal mol⁻¹ für die Aktivierungsbarriere der Rückisomerisierung **17** → **18** bekannt. Daraus konnte man den Mut schöpfen, nach der Existenz von Silablausäure **17** zu fänden.

2.1.3 Photolyse von Mononazidosilan **39** mit $\lambda = 254$ nm

Das Azidosilan **39** wurde bei -115 °C zusammen mit einem großen Überschuss Argon auf ein CsI Fenster bei 10 K aufgedampft. Außer den IR-Banden des Azidosilans **39** (Tabelle 11) wiesen die Spektren geringe Mengen an den photostabilen Hydrolyseprodukten Disiloxan und Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ **106** auf. Wurde nach Methode 1 aufgedampft, konnten auch die IR-Banden von HN₃-Dimeren beobachtet werden.

Die beobachteten Lagen der meisten Fundamentalen von **39** stimmen mit den Ergebnissen von *Ebsworth* und *Mays*^[84] überein. Wie der Vergleich der Matrix-IR-Spektren (siehe Abb. 4) des Azidosilans **39** mit dem seines [D₃]-Isotopomeren zeigt, werden die Si-H-Streckschwingungen nicht von denen der Azid-Gruppe überlagert. *Ebsworth* und *Mays*^[84] konnten diese Streckschwingungen und einige andere Knickschwingungen nicht eindeutig differenzieren (siehe Tabelle 12). Die Si-H-Streckschwingungen absorbieren alle im Bereich zwischen 2200 und 2250 cm⁻¹. Genau dieser Signalbereich ist im Spektrum von [D₃]-**39** leer. Statt dessen findet man jetzt ein Bündel von Absorptionen zwischen 1600 und 1650 cm⁻¹ für die Si-D-Streckschwingungen. Im Spektrum von **39** ist im Bereich der asymmetrischen NNN-Streckschwingung ein Signal mit relativ breitem Bandenfuß zu beobachten, das aller Wahrscheinlichkeit nach aus der besagten Streckschwingung und Kombinationsbanden der SiH- und N₃-Knickschwingungen gebildet wird, denn im Spektrum von [D₃]-**39** findet sich nur *ein* starker Peak.

In Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen^[166] entsteht aus monomerer Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ **106** (IR-Banden: 3336, 3316, 2286, 2135, 1263 und 1146 cm⁻¹) bei Belichtung mit $\lambda = 254$ nm (Hg-Niederdruck-Lampe) unter Stickstoff-Abspaltung Triplet-Nitren ³NH **150-T**, mit einer schwachen IR-Absorption bei 3133 cm⁻¹ und einer scharfen intensiven UV-Absorption bei $\lambda = 336$ nm, die sich bei der Interpretation der UV-Spektren als recht störend erwies.

Tabelle 12: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_1 -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{kor.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-39}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-39})$] IR-Spektrum von Azidosilan **39** im Vergleich mit den experimentellen (Wellenzahlen [cm^{-1}]) IR-Daten^[84].

Schwingungstyp			B3LYP/6-311+G(d,p)		diese Arbeit	Lit. [84]
Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{kor.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$ ¹⁾	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
ν_1	A	ν_{asSiHstr}	2293.2 (16.8)	2241.3	2241.3 (m)	2170(vs)
		D_3	1652.9 (61.9)	1615.5	1633.8 (m)	1608(ms)
ν_2	A	$\nu_{\text{sN}_3\text{str}}$	2278.9 (762.4)	2162.1	2162.1 (vs)	2170(vs)
		D_3	2276.8 (795.8)	2160.1	2165.3 (vs)	2172(vs)
ν_3	A	ν_{SiHstr}	2236.1 (131.1)	2217.3	2217.3 (s)	2170(vs)
		D_3	1616.7 (81.4)	1603.1	1619.6 (s)	1582(vs)
ν_4	A	$\nu_{\text{SiH}_{\text{str}}}$	2229.1 (3.1)	2215.0	2215.0 (w)	2170(vs)
		D_3	1591.4 (56.6)	1581.3	1591.3 (m)	1582(vs)
ν_5	A	$\nu_{\text{asN}_3\text{str}}$	1402.8 (202.1)	1335.5	1335.5 (s)	1324(s)
		D_3	1401.9 (218.1)	1334.6	1337.2 (s)	1325(vs)
ν_6	A	δ_{SiH}	968.4 (189.5)	951.5	951.5 (s)	945(vs)
		D_3	693.2 (50.0)	681.1	709.9 (s)	730(vs)
ν_7	A	δ_{SiH}	953.8 (256.9)	946.1	946.1 (vs)	945(vs)
		D_3	724.0 (275.0)	718.2	726.2 (vs)	730(vs)
ν_8	A	δ_{SiH}	950.8 (68.2)	941.4	941.4 (s)	945(vs)
		D_3	686.1 (42.1)	679.3	695.4 (m)	730(vs)
ν_9	A	$\delta_{\text{SiH}_3\text{rock}}$	718.8 (65.7)	732.0	732.0 (m)	690(s)
		D_3	528.9 (25.1)	538.6	524.2 (m)	522(m)
ν_{10}	A	δ_{SiH_3}	681.9 (54.7)	699.2	699.2 (m)	-
		D_3	508.1 (17.5)	521.0	514.4 (s)	-
ν_{11}	A	$\delta_{\text{N}_3\text{bend}}$	676.1 (69.5)	675.2	675.2 (m)	681(s)
		D_3	667.6 (14.9)	666.7	685.5 (m)	687(s)
ν_{12}	A	$\delta_{\text{N}_3\text{oop}}$	578.1 (5.0)	571.0	571.0 (w)	-
		D_3	585.1 (21.7)	577.9	575.0 (w)	-
ν_{13}	A	ν_{SiNstr}	560.3 (18.1)	569.6	569.6 (s)	578(s)
		D_3	557.4 (20.1)	566.7	565.8 (m)	568(s)

IR-Banden außerhalb des Meßbereichs: ν_{14} : 151.9 (0.7); [D_3]: 144.4 (0.5); ν_{15} : 67.0 (0.5), [D_3]: 54.1 (0.5)

¹⁾ Außerdem wurden zusätzliche IR-Banden {Die experimentellen Werte von **Ebsworth** und **Mays**^[84]} beobachtet. **39**: 3480w ($\nu_1+\nu_5$) {3440m^[84]}, 2840w ($\nu_1+\nu_{11}$) {2840w^[84]}, 2670w ($2\nu_5$) {2620mw^[84]}, 2169.5s, 2150.3s, 1410w {1410mw^[84]}, 1375w ($2\nu_{11}$) {1370mw^[84]}, 1356.1m, 1324.8m, 949.9m, 946.2m, 688.7m,

682.1m cm^{-1} . **[D₃]-39**: 3490w ($\nu_1+\nu_5$) {3460m^[84]}, 2960w, 2940w, 2910w, 2880w($\nu_1+\nu_{11}$) {2850w^[84]}, 2660w ($2\nu_5$) {2630^[84]}, 2161.5, 1450w, 1410w {1410mw^[84]}, 1370w ($2\nu_{11}$) {1370^[84]}, 1325.9m, 535.7m cm^{-1} .

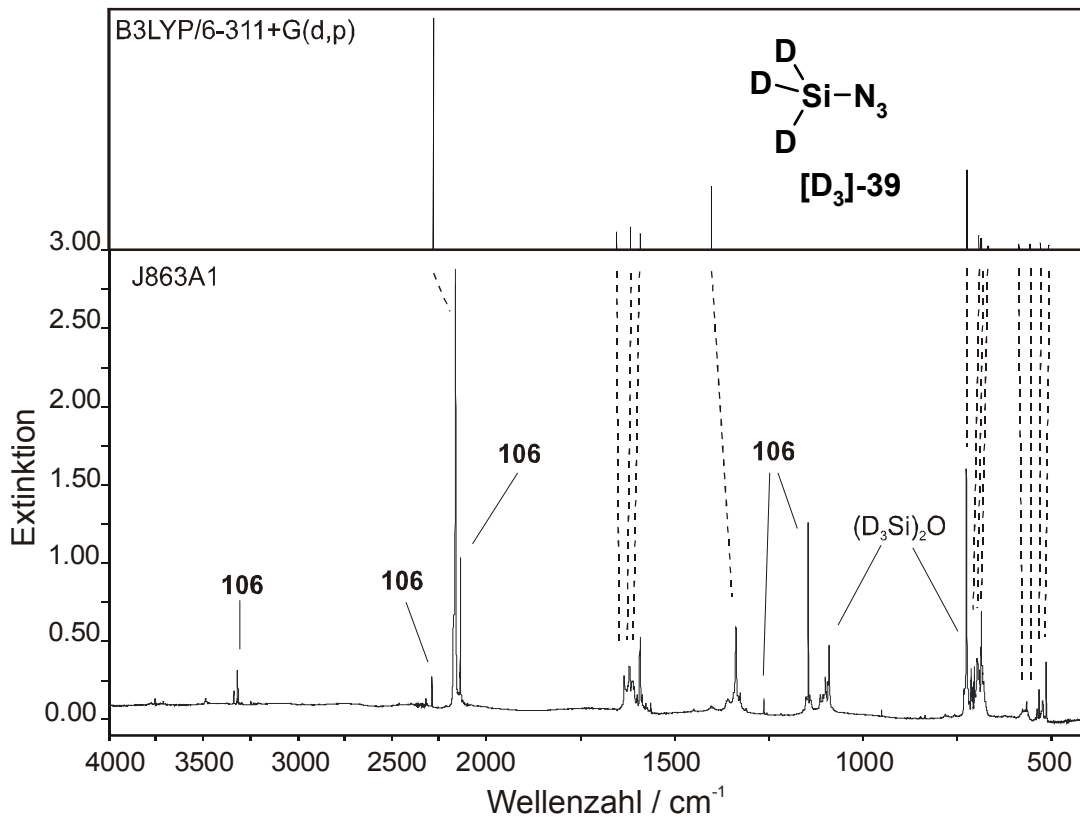
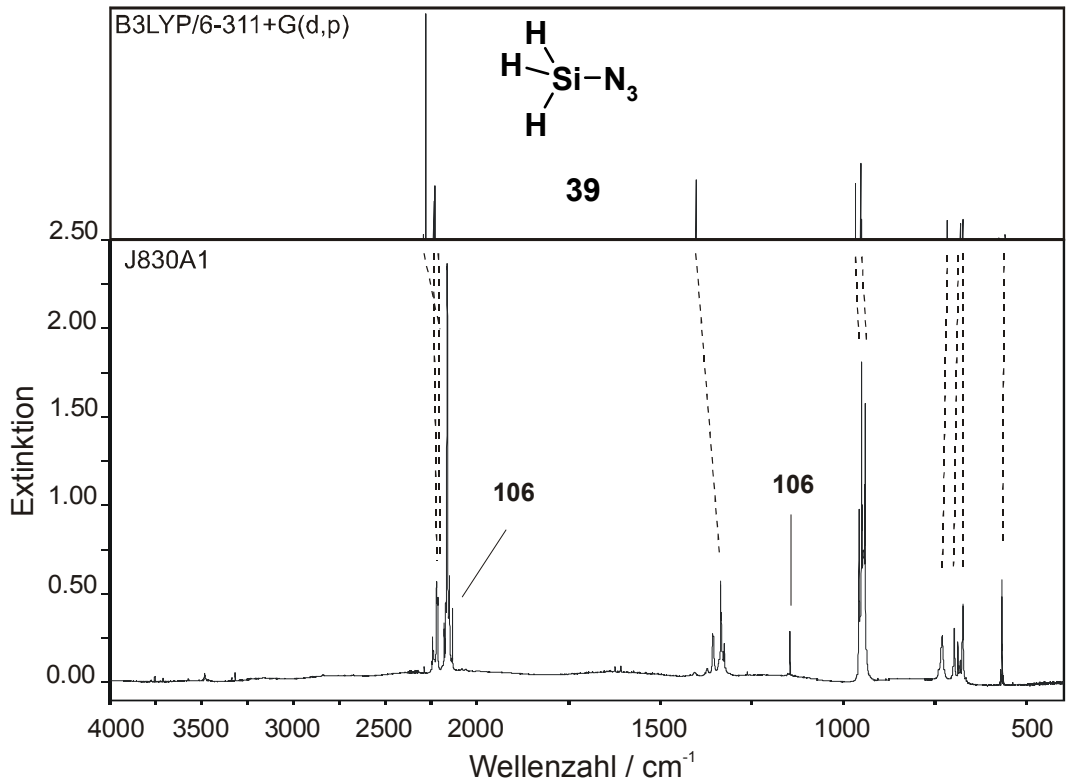
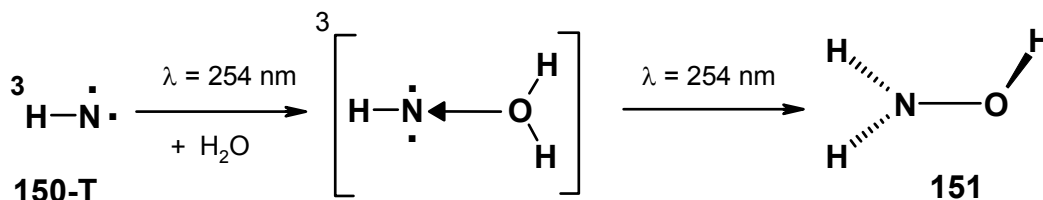


Abbildung 4: Experimentelle (Ar, 10 K) IR-Spektren von Azidosilan **39** (oben) und **[D₃]-39** (unten).

Beim Bestrahlen mit $\lambda = 313$ nm (HG-Höchstdruck-Lampe/Monochromator) reagiert ^3NH **150-T** unter Einfangen des Stickstoffes und teilweiser Rückbildung von HN_3 **106**. Selbst bei 10-14 K ist das Nitren nicht im Matrix-Käfig fixiert. Trifft **150-T** auf ein H_2O -Molekül in seiner Matrix-Umgebung, so insertiert es in die H-O-Bindung unter Bildung von Hydroxylamin **151**.



Die gleichen intensiven IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 1133$ und 419 cm^{-1} wurden schon **1965** von *Pimentel*^[166] und *Milligan* und *Jacox*^[167] bei ihren Untersuchungen an **106** beobachtet. Während *Pimentel*^[166] schon damals vermutete, daß es sich bei der beobachteten Spezies um NH_2OH **151** handeln könnte, wurden die Signale von *Milligan* und *Jacox*^[167] irrtümlicherweise dem Nitren- H_2O -Komplex zugeschrieben. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Zuordnung ist die Tatsache, daß die gleichen IR-Signale auch in den Spektren von belichtetem **[D₃]-39** auftraten. Weitere IR-Daten des (nur unvollständig beschriebenen) Spektrums von in der Gasphase und Matrix isoliertem NH_2OH **151** sind der Tabelle 2 im Anhang zu entnehmen.

Wurde matrixisoliertes Azidosilan **39** mit einer Hg-Niederdrucklampe unter Verwendung eines Vycor-Filters mit $\lambda = 254$ nm bestrahlt, so zersetzte es sich langsam. Wie erhofft bildeten sich nur geringe Mengen an HNSi **18**, erkennbar im IR-Spektrum an den Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 3586 / 3581 \text{ cm}^{-1}$, $1203 / 1201 \text{ cm}^{-1}$ und 522 cm^{-1} ($2676 / 2672 \text{ cm}^{-1}$, $1171 / 1167 \text{ cm}^{-1}$ und 401 cm^{-1} für **[D]-18**). Als Hauptprodukt der Photolyse mit $\lambda = 254$ nm traten starke Absorptionen einer neuen Verbindung auf, der wir - vor allem aufgrund der Bandenverschiebungen des $[\text{D}_3]$ -Isotopomeren, welches aus perdeutertem Azidosilan **[D₃]-39** hergestellt wurde - die Struktur des bisher unbekanntes Aminosilylens **90** zuordnen können (s. Abb.5). So finden sich unterhalb von 2000 cm^{-1} mehrere intensive Signale für die SiH-Valenzschwingung ($\tilde{\nu} = 1975 \text{ cm}^{-1}$ verschoben nach 1432 cm^{-1} bei **[D₃]-90**). Interessant ist die „Hahnenkamm“-artige Aufspaltung der SiH-Valenzschwingung und der SiD-Valenzschwingung in **[D₃]-90**. Zu dem Strukturelement $-\text{NH}_2$ gehören die zwei NH-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3495$ und 3409 cm^{-1} , die δ_{NH} -Scherenschwingung bei $\tilde{\nu} = 1583 \text{ cm}^{-1}$ und die intensive NH-Knickschwingung ($\tilde{\nu} = 570 \text{ cm}^{-1}$). Alle Banden zeigen die erwarteten starken Deuterium-Verschiebungen (exp. Bandenlagen $\tilde{\nu} = 2611, 2501, 1179$ und 446 cm^{-1} für **[D₃]-90**).

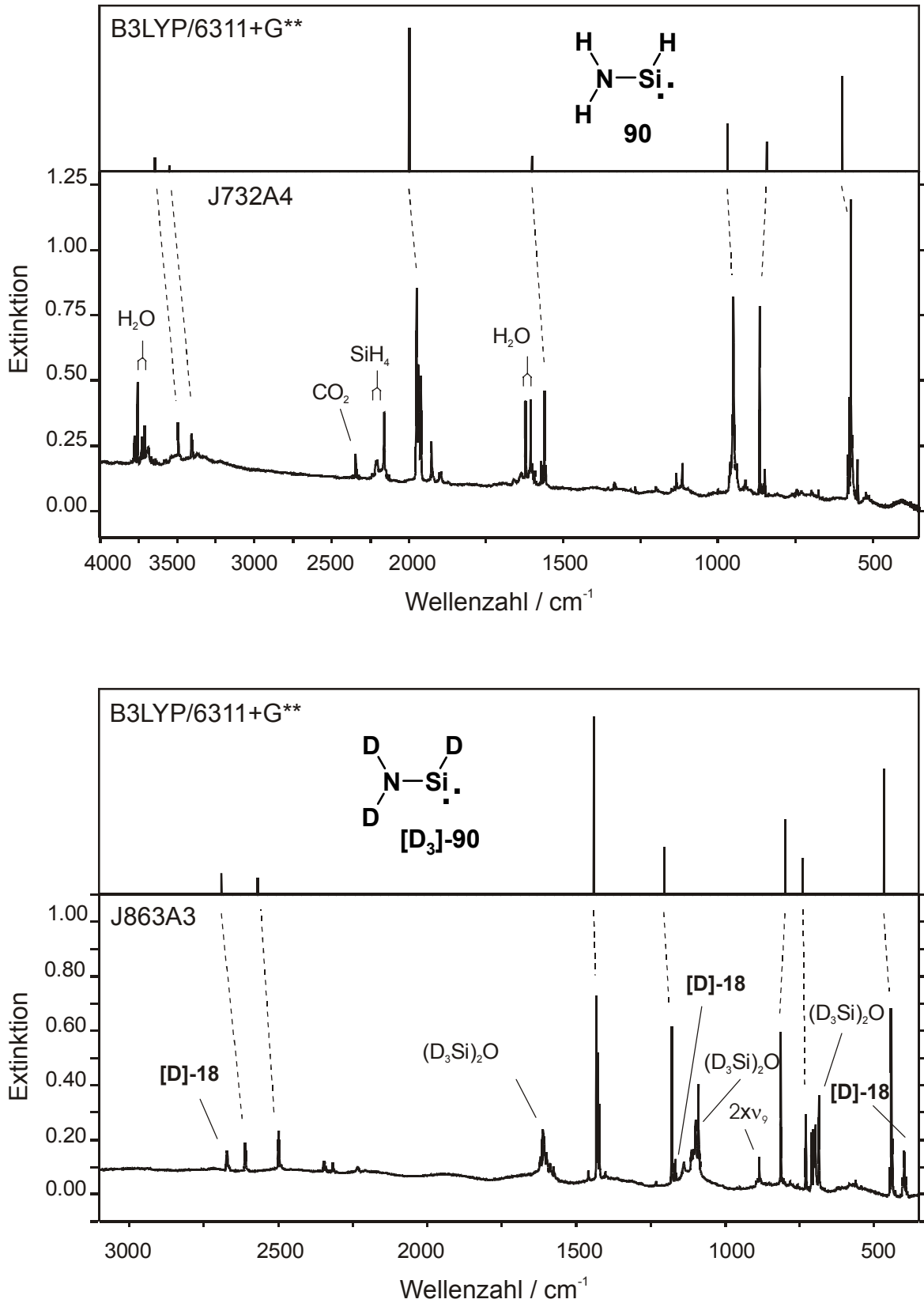


Abbildung 5: Experimentelle (Ar, 10 K) IR-Spektren von Aminosilylen **90** (oben) und **[D₃]-90**, (unten).

Tabelle 13: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{kor.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-90}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-90})$] IR-Spektrum von Aminosilylen **90**. Zum Vergleich mit dem experimentellen (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}]) IR-Daten und Verschiebungen ($\square \tilde{\nu}_{\text{exp.}}$ in Wellenzahlen [cm^{-1}]) aus Cokondensationsversuchen.^[152]

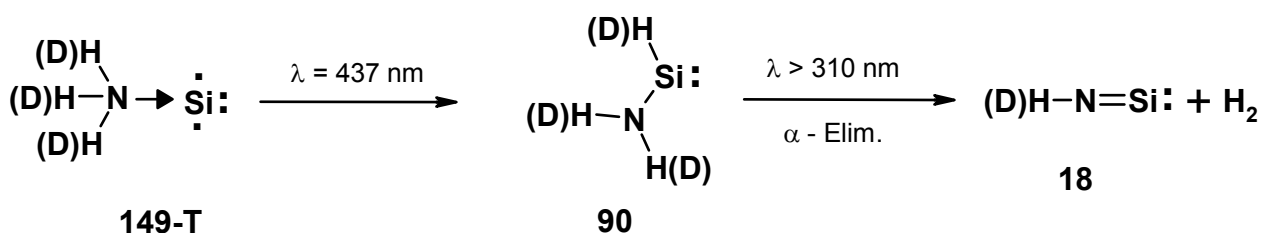
Schwingungstyp			aus H_3SiN_3 39			Si + NH_3 ^[152]	
Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{kor.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}^1)$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\square \tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
ν_1	A'	$\nu_{\text{as}}\text{NHstr}$	3645.2 (37.3)	3495.0	3495.0 (0.18)	3482.1	-12.9
		D ₃	2691.0 (23.5)	2580.1	2611.2 (0.21)	2599.9	-11.3
ν_2	A'	$\nu_s\text{NHstr}$	3552.6 (16.2)	3408.7	3408.7 (0.12)	3394.1	-11.7
		D ₃	2568.0 (19.0)	2464.0	2501.1 (0.26)	2491.3	-9.8
ν_3	A'	νSiHstr	2001.6 (373.5)	1975.8	1975.8 (1.00)	1927.0	-48.8
		D ₃	1440.6 (197.2)	1422.0	1432.4 (1.00)	1400.6	-31.8
ν_4	A'	$\delta\text{NH}_2\text{scissor}$	1603.1 (40.3)	1582.6	1582.6 (0.17)	1557.8	-4.8
		D ₃	1204.0 (52.9)	1188.6	1179.4 (0.40)	1176.4	-3.0
2x ν_9	2x δNHbend		1202.4 -	-	1134.7	-	-
		D ₃	894.4 -	-	897.5 (0.17)	-	-
ν_5	A'	δSiH	970.3 (123.8)	950.6	950.6 (0.22)	938.5	-12.1
		D ₃	739.8 (40.6)	724.9	729.5 (0.26)	721.0	-8.5
ν_6	A'	νSiNstr	843.8 (77.4)	866.4	866.4 (0.31)	853.9	-12.5
		²⁹ Si	838.8 (77.2)	861.3	861.1 -	-	-
		³⁰ Si	834.1 (77.0)	856.4	856.3 -	-	-
		¹⁵ N	828.3 (75.0)	850.5	- -	-	-
		D ₃	798.6 (83.2)	814.1	814.1 (0.46)	803.9	-10.2
		D ₃ , ²⁹ Si	793.2 (82.3)	808.6	808.9 -	-	-
		D ₃ , ³⁰ Si	788.2 (81.6)	803.5	804.2 -	-	-
D ₃ , ¹⁵ N	789.6 (86.3)	804.9	- -	-	-		
ν_7	A''	$\delta\text{NH}_2\text{twist}$	740.0 (0.8)	-	- -	-	-
		D ₃	527.7 (0.001)	-	- -	-	-
ν_8	A'	$\delta\text{NH}_2\text{wag}$	703.9 (2.3)	-	- -	-	-
		D ₃	506.1 (1.2)	-	- -	-	-
ν_9	A''	δNHbend	601.2 (249.3)	570.4	570.4 (0.80)	562.9	-7.5
		D ₃	447.2 (138.9)	424.3	445.6 (0.74)	438.3	-7.3

¹⁾ Die IR-Banden von **90** sind stark aufgesplittet (Matrixeffekte). Neben den aufgelisteten Banden wurden zusätzlich beobachtet: **90**: 3492.1, 3489.2, 3476.2, 3411.1, 3405.3, 3402.4, 3395.2, 1969.5, 1962.8, 1927.1,

1920.8, 1901.0, 1896.2, 1565.5, 1559.7, 1557.3, 851.9, 849.0, 579.5, 575.7, 566.5, 562.6, 556.4, 551.1, 548.2; [**D₃**]-**90**: 2607.4, 2602.5, 2600.1, 2499.4, 2496.9, 2492.1, 1428.1, 1422.3, 1395.9, 1180.9, 1175.3, 1169.2, 1167.7, 1164.3, 802.8 cm⁻¹.

Die IR-Spektren von Aminosilylen **90** und Aminosilylen [**D₃**]-**90** lassen sich sehr gut mit den berechneten Spektren vergleichen. Nicht nur die beobachteten Bandenlagen, auch die relativen Intensitäten der IR-Signale korrelieren sehr gut mit den gerechneten Spektren. Dies läßt sich am Beispiel der beiden folgenden, noch nicht diskutierten Banden zeigen. Besonders auffällig im IR-Spektrum von **90** ist die starke IR-Bandenverschiebung ($\tilde{\nu} = 951 \text{ cm}^{-1}$ verschoben nach 730 cm^{-1} bei [**D₃**]-**90**) für die SiH-Knickschwingung bei Deuterium-Substitution, die dazu führt, daß sie die Plätze mit der wesentlich weniger stark verschobenen Bande mit den auffälligen Isotopen-Peaks ($\tilde{\nu} = 866 \text{ cm}^{-1}$ verschoben nach 814 cm^{-1} bei [**D₃**]-**90**) tauscht. Sowohl Peak-Lage als auch die veränderten Intensitäten werden von den ab initio-Rechnungen (siehe Tabelle 13, Abb. 5) gut wiedergegeben. Bei der Bande bei $\tilde{\nu} = 866 \text{ cm}^{-1}$ mit dem auffällig kleinen [D]-Shift zu $\tilde{\nu} = 814 \text{ cm}^{-1}$ handelt es sich wegen der Signale für die [¹⁵N]-, [²⁹Si]- und [³⁰Si]-Isotopomeren um die SiN-Streckschwingung. In Einklang mit den ab initio-Berechnungen (Korrelation der berechneten und experimentell ermittelten Spektren) besitzt die SiN-Bindung im Aminosilylen **90** einen Einfachbindungscharakter.

An dieser Stelle lohnt sich der Vergleich der bei der Photolyse von Azid **39** erhaltenen IR-Daten von **90** mit den bei der Reaktion von atomarem Silicium in Gegenwart von NH₃^[152] experimentell beobachteten IR-Spektren von Aminosilylen **90**. Wenden wir uns zunächst den Spektren von Aminosilylen **90** (Tabelle 13, vorletzte Spalte) und HNSi **18** (Tabelle 15, vorletzte Spalte) aus den Cokondensationsversuchen von *G. Maier* und *H. P. Reisenauer*^[152] zu. Bei der Cokondensation (S. Schema 10) von Silicium-Atomen und Ammoniak entstand zunächst ein Komplex **149-T**. Im Einklang mit den theoretischen Überlegungen aus Kap. 2.1.2 und den berechneten IR-Spektren besitzt dieser Komplex einen Triplett-Grundzustand. Langwelliges Bestrahlen mit $\lambda = 437 \text{ nm}$ läßt die Signale von **149-T** komplett verschwinden und neue IR-Signale entstehen, die man dem Aminosilylen **90** zuordnen kann. Durch Belichtung der Matrix mit $\lambda > 300 \text{ nm}$ wurde **90** in Silanisonitril **18** umgewandelt.



Schema 10: Die Belichtung des Silicium-Ammoniak-Komplexes **149-T**.^[152]

Sehr auffällig ist die starke Bandenverschiebung aller beobachteten IR-Absorptionen in beiden Spezies zu niedrigeren Wellenzahlen (letzte Spalte in Tabelle 13). Dieses Phänomen ist bei vielen anderen untersuchten Systemen (siehe den Vergleich der IR-Absorptionen von CH_3SiH **30** und H_2SiCO **217**; Kap. 3.4.4 und 3.5.1) auch aufgetreten, ohne daß es dafür derzeit eine plausible Erklärung gibt. Ein wichtiger Punkt ist sicherlich die sich jeweils stark unterscheidende Matrixumgebung bei den verschiedenen Versuchsdurchführungen. Es könnte sich um Rotationsschwingungsbanden einer Rotation der SiH-Bindung um die Si-N-Bindungsachse im Matrix-Käfig handeln. In einer reinen Stickstoff-Matrix findet man bei der Photolyse von Silylazid **39** nur eine breite Absorption für die SiH-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1950 \text{ cm}^{-1}$. Ähnliches wird auch bei dem Wasser-Molekül beobachtet. Aufgrund der Rotation werden in einer Argon-Matrix mindestens 3 Banden sowohl für die OH-Streckschwingung und die OH-Knickschwingung gefunden. In einer Stickstoffmatrix hingegen ist jeweils nur eine Absorption zu beobachten, weil die Rotation von H_2O in N_2 als Matrixmaterial unterbunden ist. Allerdings sind bisher keine Beispiele einer Rotation für derart große Moleküle wie Aminosilylen **90** bekannt. Eine andere Erklärung könnte das Vorhandensein verschiedener Zusammensetzungen des das Aminosilylen **90** umgebenden Matrixkäfigs sein. Bei der Photolyse entsteht Stickstoff, der unterschiedlich weit aus dem Käfig geschleudert werden kann. Aminosilylen **90** liegt möglicherweise in zwei bevorzugten Matrix-Umgebungen vor. Beim Tempern nahm nämlich die IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1927 \text{ cm}^{-1}$ stärker zu, während die Signalintensitäten der anderen SiH-Streckschwingungsbanden um $\tilde{\nu} \approx 1975 \text{ cm}^{-1}$ abnahmen.

Das durch Cokondensation^[152] und anschließende Belichtung hergestellte **90** absorbiert im Si-H-Valenzschwingungsbereich an der gleichen Stelle, nämlich bei $\tilde{\nu} = 1927 \text{ cm}^{-1}$. Weitere zusätzlich beobachtete IR-Absorptionen (Aufspaltung der Banden und Matrixeffekte; s. Tabelle 13) in den Spektren von Aminosilylen **90** und $[\text{D}_3]\text{-90}$ aus den hier beschriebenen Azidosilan-Belichtungen stimmen recht gut mit den anderen IR-Banden von **90** sowie $[\text{D}_3]\text{-90}$ aus den Cokondensationsversuchen^[152] überein.

Bei den Cokondensationsversuchen^[152] wird im Normalfall immer mit einem großen Überschuß an Reaktionspartner, in diesem Fall also Ammoniak, gearbeitet. Als ein Indiz mag gelten, daß neben Aminosilylen **90** auch IR-Absorptionen für einen Komplex zwischen Aminosilylen **90** und Ammoniak beobachtet wurden. Ammoniak besitzt die Möglichkeit, Wasserstoffbrücken-Bindungen auszubilden. Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß in den Cokondensationsversuchen ein durch Wasserstoffbrücken zu benachbartem Ammoniak stabilisiertes Aminosilylen **90** beobachtet wurde, auf den dann der beobachtete IR-Banden-Shift zurückzuführen wäre.

Entgegen der theoretischen Vorhersagen traten bei der Photolyse mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ keine Banden von Silanimin **38**, dem nach der Theorie zuerst zu erwartenden Photolyseprodukt, auf. Haben die Theoretiker versagt? Aufklärung liefert das UV-Spektrum von Aminosilylen **90** (s. Abb. 6).

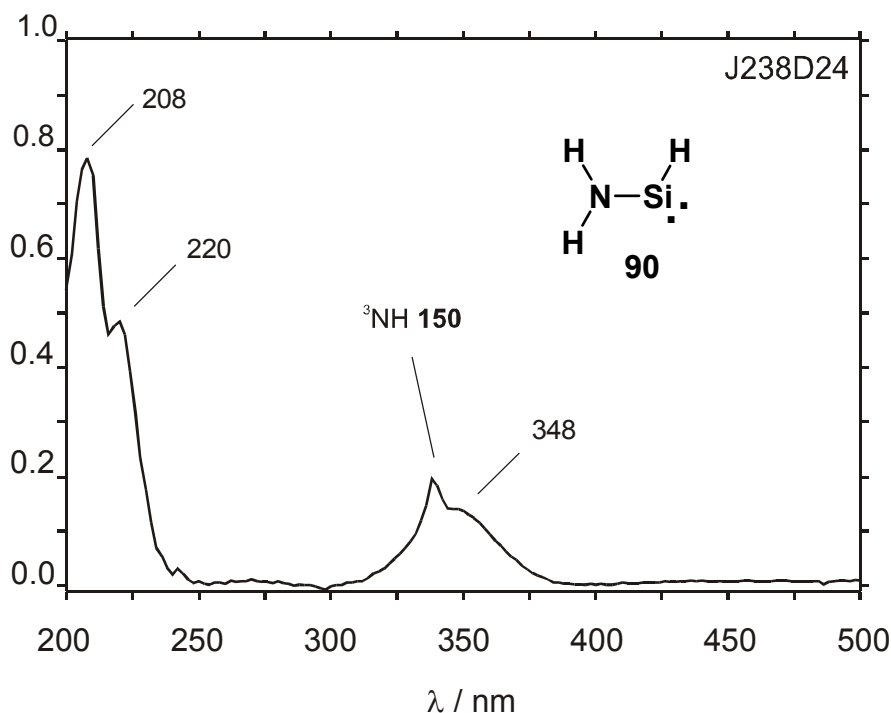


Abbildung 6: Experimentelles (Ar, 10 K) UV-Spektrum von Aminosilylen **90**.

Im UV-Spektrum, das beim Bestrahlen von **39** erhalten wurde, trat im Verlauf der Belichtung mit $\lambda = 254$ nm - neben dem scharfen Peak des $^3\text{NH } 150$ (Produkt des Zerfalls von HN_3 **106**) bei $\lambda = 336$ nm - eine breite UV-Bande mit einem Maximum bei $\lambda = 348$ nm und weiteren Maxima bei $\lambda = 220$ und 208 nm auf.

Der Elektronenübergang mit der geringsten Anregungsenergie in Silylenen ist der Übergang eines der nichtbindenden Elektronen aus dem n- in das leere 3p-Orbital (n \rightarrow p-Übergang). Im Vergleich zu **90** besitzt Silylen **70** in der Gasphase^[168] ein UV-Maximum bei $\lambda = 480$ -650 nm. Einer anderen Publikation von *Apeloig*^[169] ist zu entnehmen, daß die Lage der UV-Maxima der Silylene durch den Einfluß der Substituenten zum Teil recht drastisch verschoben wird. Die gleichen Substituenten-Effekte, die die Singulett-Triplett-Lücke in Silylenen verändern, kann man im einfachsten Modell zur Erklärung der beobachteten enormen Verschiebungen des vertikalen Übergangs von Silylenen heranziehen. Entsprechend wird die Anregungsenergie durch n-Donatoren im Vergleich zum unsubstituierten Silylen **70** erhöht (s. Einleitung, Kap. 2.3.2, Schema 3). Deshalb erwartet man durch einen n-Donator einen starken hypsochromen Shift. σ -Donatoren (elektropositive Substituenten) heben das HOMO an und π -Akzeptoren senken das LUMO stark ab (s. Einleitung, Kap. 2.3.2). In beiden Fällen verringert sich die Anregungsenergie (bathochromer Shift). Einige Beispiele sind in Tabelle 14 angegeben.

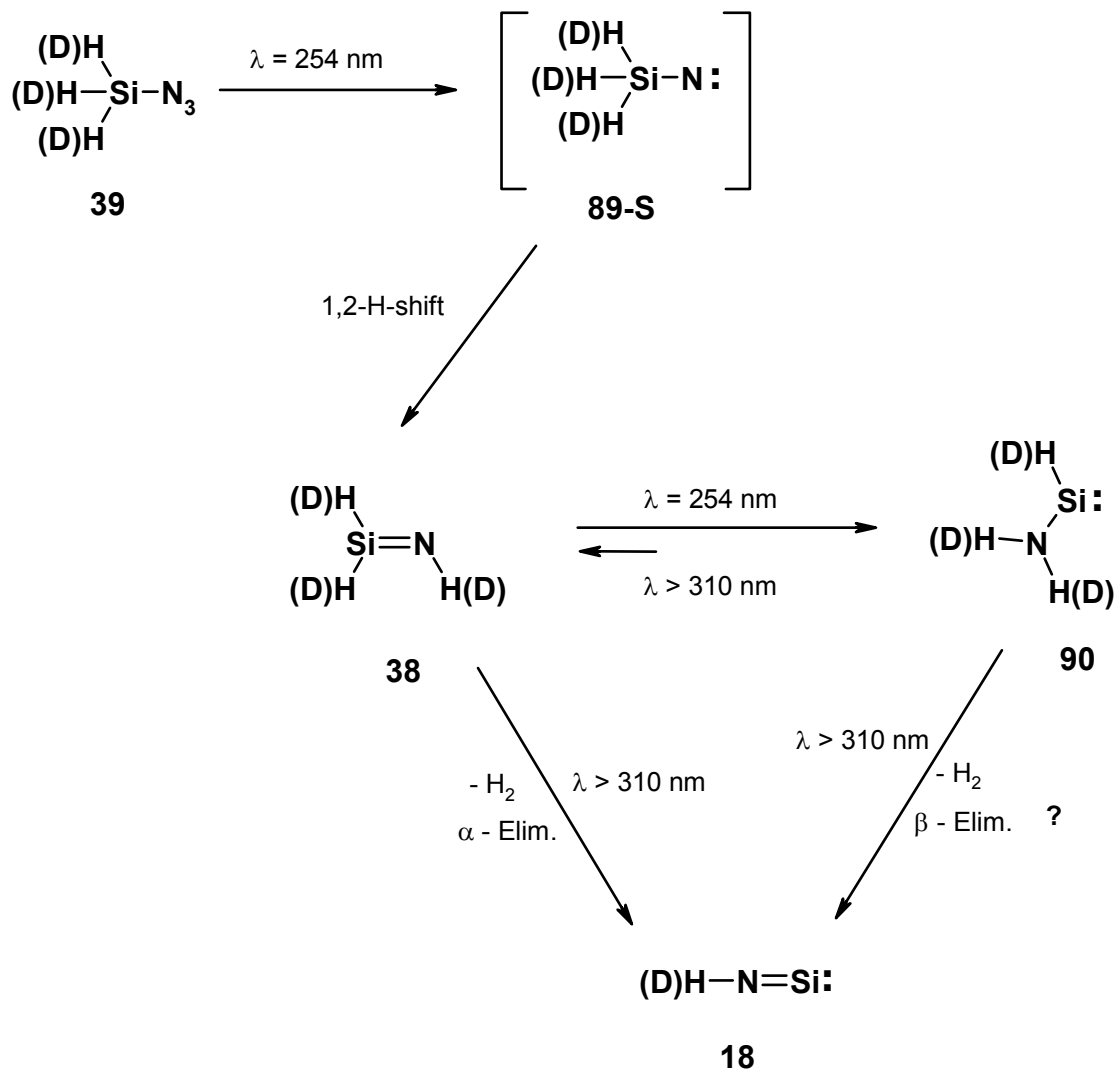
Tabelle 14: Vergleich der experimentellen $n(\text{Si}) \rightarrow 3p(\text{Si})$ Anregungsenergien (Spalte 5) für monosubstituierte Silylene mit den Ergebnissen früherer ab initio-Rechnungen (Spalte 3)^[169] und TD-Rechnungen (TD//B3LYP/6-311+G(d,p) diese Arbeit, Spalte 4).

SiHR R	$\Delta E(\text{H-L})$ kcal/mol	$\lambda_{\text{ber.}}$ ^[169] nm	$\lambda_{\text{ber.}}$ nm	λ_{max} (exp.) nm	Lit.
H	53.6	495	522	500-600	[168]
CH ₃	56.1	471	510	480	[50]
SiH ₃	36.6	743	662	675	[164]
NH ₂	87.8	287	346	348	
OH	74.9	343	382	390	[164]
F	72.6	355	420	415-430	[168]

Im Einklang mit den Berechnungen von *Apeloig* und *Karni*^[169] zur Verschiebung der UV-Banden substituierter Silylene wird das UV Maximum von **90** um 147 nm (*Apeloig*:^[169] berechnet 208 nm) gegenüber dem von SiH₂ **70** verschoben. Dabei ist der von *Apeloig* und *Karni*^[169] angegebenen Wert von $\lambda = 495$ nm als korrekt angenommen. Das UV-Spektrum von matrixisoliertem **70** wurde bisher nicht vermessen. Das Gasphasen-UV-Spektrum von **70** weist diverse Maxima von $\lambda = 650$ nm (0,0 Übergang) bis $\lambda = 480$ nm auf. In einer früheren Publikation unserer Arbeitsgruppe^[76] konnte gezeigt werden, daß zwischen den nach der MNDO-Methode berechneten HOMO/LUMO-Differenzen und den experimentellen Anregungsenergien eine lineare Korrelation besteht, die eine verlässliche Voraussage des $n \rightarrow p$ -Übergangs ermöglicht. Aus der für **90** berechneten HOMO/LUMO-Differenz ($8.68 \text{ eV} = 70013 \text{ cm}^{-1}$) ergibt sich hiernach ein Erwartungswert von $\lambda_{\text{max}} = 345$ nm, passend zum gemessenen Wert von $\lambda_{\text{max}} = 348$ nm. Ebenfalls sehr gut korrelieren die über TD-Rechnungen (TD = time dependent) gewonnenen Anregungsenergien ($\lambda_{\text{ber.}} = 346$ nm für **90**) mit den gemessenen Werten (s. Tabelle 14). Die Lagen der UV-Maxima für Silylsilylen H₃Si-SiH und *s,cis*- und *s,trans*-Hydroxysilylen HSi-OH **81** konnten erst kürzlich in Cokondensationsversuchen^[164] zwischen atomarem Silicium und Silan **101** bzw. Wasser ermittelt werden.

Im Bereich um 250 nm besitzt das Aminosilylen **90** eine große Absorptionslücke. In eben dieser UV-Region wird der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von Silanimin **38** (ber. 238 nm^[137], 232 nm [TD-Rechnung]) ähnlich der Lage der UV-Maxima von Silenen (um $\lambda = 250$ nm^[50]) erwartet. Stimmt diese Annahme, so wird bei dem Zerfall von Azidosilan **39** via Singulett-Nitren **89-S** (im Einklang mit den theoretischen Vorhersagen nicht beobachtet) *zuerst* Silanimin **38** gebildet. Unter Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm wird **38** jedoch photochemisch angeregt und lagert unter 1,2-Wanderung eines Wasserstoff-Atoms sofort in Aminosilylen **90** um. Weil diese Sekundärphotolyse-Reaktion mit einer viel höheren Quantenausbeute verläuft, ist vom Silanimin **38** IR-spektroskopisch nichts nachzuweisen. Bei der Belichtung von Azidosilan **39**

($\lambda_{\max} = 212 \text{ nm}$) mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ wird nur in den Bereich der Endabsorption eingestrahlt. Dieser mechanistische Zusammenhang ist in Schema 11 nochmals zusammengefaßt:



Schema 11: Photolyse von H₃SiN₃ **39** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$.

2.1.4 Photolyse von Aminosilylen **90** mit $\lambda \geq 310 \text{ nm}$

Bleibt die Bildung der Spuren von HNSi **18** zu klären. Das UV-Emissionsspektrum der verwendeten Quecksilber-ND-Lampe enthält kleine Anteile längerer Wellenlängen wie $\lambda = 313 \text{ nm}$ und 366 nm . In diesem Bereich absorbiert das Aminosilylen **90** ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, $\lambda_{\max} = 348 \text{ nm}$). Dementsprechend wurde als nächstes **90** einer Belichtung mit $\lambda \geq 310 \text{ nm}$ unterzogen. In der Tat war das Endprodukt der sehr langsam ablaufenden Photolyse Silanisonitril **18** (siehe Abbildungen 7 und 8).

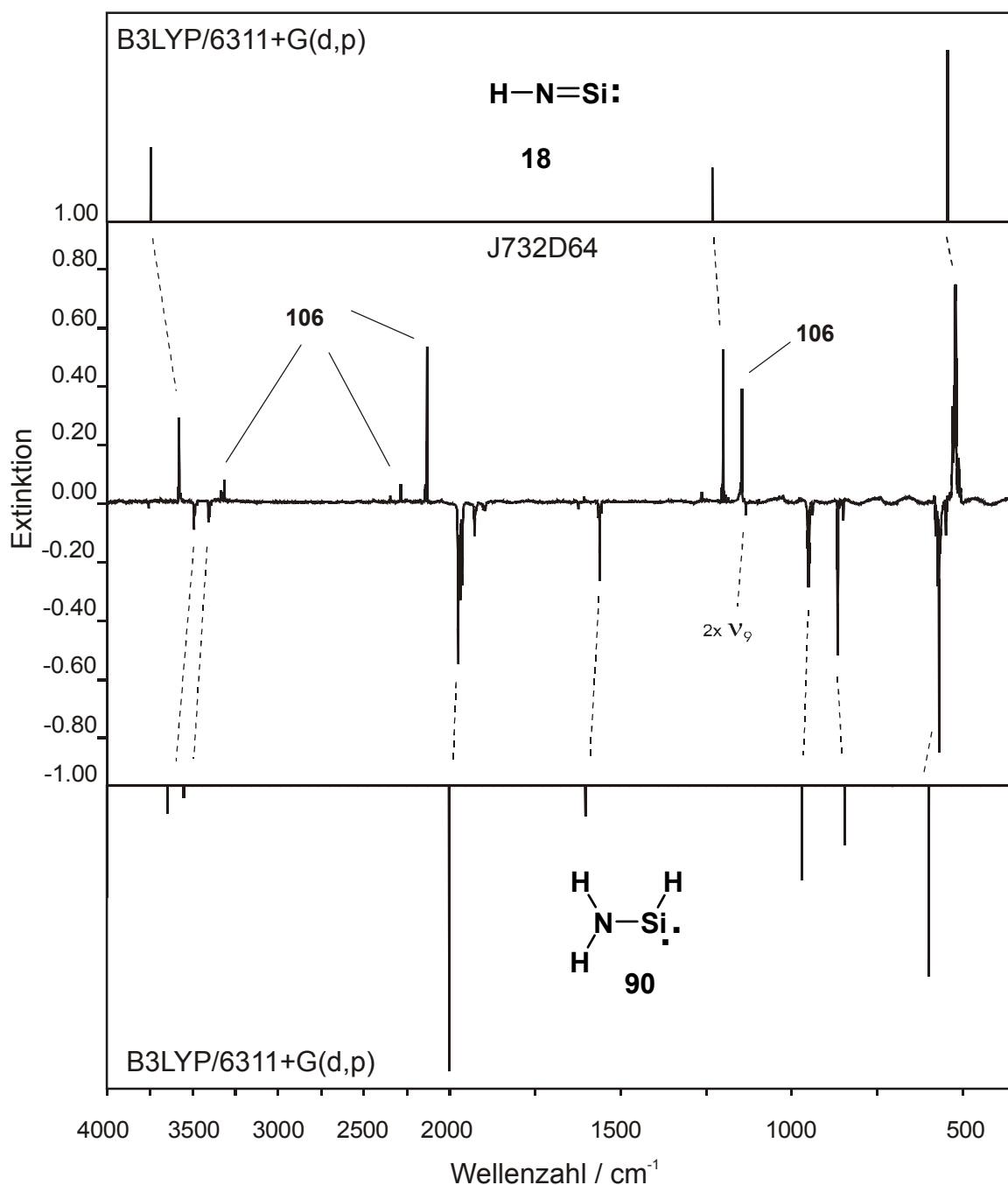


Abbildung 7: Vergleich des experimentellen IR-Differenzspektrums (Ar, 10 K) nach Bestrahlung von Aminosilylen **90** mit der Wellenlänge $\lambda \geq 310$ nm (mittleres Spektrum) mit den berechneten Spektren (B3LYP/6-311+G(d,p)) von Aminosilylen **90** (unteres Spektrum) und Silanisonitril **18**· H_2 (oberes Spektrum). Bezüglich der IR-Banden siehe Tabellen 13 und 15. Beim Belichten mit $\lambda \geq 310$ nm reagiert ein Teil des ^3NH **150-T** unter Einfangen von Stickstoff zu HN_3 **106** zurück. Dieses Photoverhalten wurde schon früher^[166,167] beobachtet.

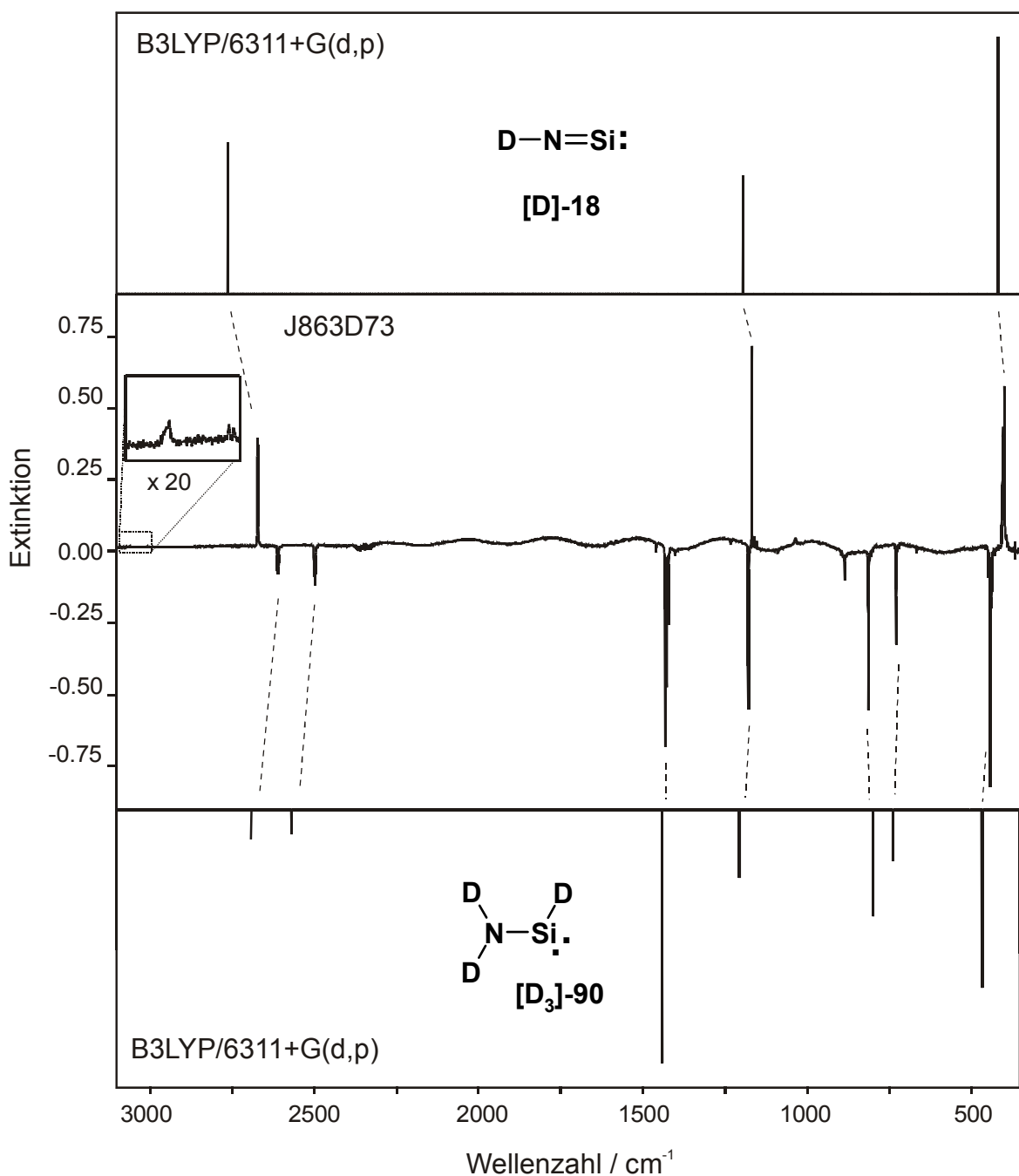


Abbildung 8: Vergleich des experimentellen IR-Differenzspektrums (Ar, 10 K) nach Bestrahlung von Aminosilylen [D₃]-90 mit der Wellenlänge $\lambda \geq 310$ nm (mittleres Spektrum) mit den berechneten Spektren (B3LYP/6-311+G(d,p)) von Aminosilylen [D₃]-90 (unteres Spektrum) und Silanisonitril [D]-18 (oberes Spektrum). Im vergrößerten Spektrenausschnitt zwischen $\tilde{\nu} = 3050$ und 2950 cm⁻¹ ist die DD-Streckschwingung 3010 cm⁻¹ von [D]-18·D₂ dargestellt. Bezüglich der IR-Banden siehe Tabellen 13 und 15.

Tabelle 15: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), $C_{\infty v}$ -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{kor.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-18}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-18})$] IR-Spektrum von Silanisonitril **18** und **18·H₂**. Zum Vergleich sind die experimentell beobachteten IR-Absorptionen aus Cokondensationsversuchen^[152] (vorletzte Spalte) und der Publikation von *Ogilvie* und *Cradock*^[54a] (letzte Spalte) gegenübergestellt.

Schwingungstyp			B3LYP/6-311+G(d,p)	HNSi·H ₂ 18·H₂	HNSi 18	Lit. [152]	Lit. [54a]
Sym.	mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{kor.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}^{1)}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}^{1)}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
	vHHstr		- -	-	4178.0 -	-	-
		D	- -	-	3010.0 -	-	-
			- -	-	3005.0 -	-	-
ν_1	Σ	vNHstr	3741.8 (94.6)	3585.6	3580.8 (0.25)	3585.6	3570.6 3583
		D	2760.6 (76.6)	2645.4	2671.7 (0.36)	2675.5	- 2669
ν_2	Π	δ_s NHbend	544.9 (217.4)	523.1	522.6 (1.00)	523.1	514.9 523
							510.0
		D	417.4 (130.4)	400.7	400.7 (1.00)	2491.3	- 395
ν_3	Σ	vSiNstr	1230.1 (69.0)	1202.9	1201.0 (0.12)	1202.9	1196.7 1198
		²⁹ Si	1222.7 (68.1)	1195.7	1193.8 (1.00)	1195.7	- -
		³⁰ Si	1215.7 (67.4)	1188.8	1187.0 -	1188.9	- -
		¹⁵ N	1205.5 (66.5)	1179.0	1177.3 -	1179.1	- -
		D	1193.1 (60.2)	1166.7	1167.4 (0.20)	1169.5	- 1166
		D, ²⁹ Si	1185.7 (59.5)	1159.5	1160.3 -	1162.5	- -
		D, ³⁰ Si	1178.7 (58.8)	1152.6	1153.9 -	1155.7	- -
		D, ¹⁵ N	1172.4 (58.7)	1146.5	1147.0 -	-	- -

1) Die IR-Banden von **18** sind stark aufgesplittet. Neben den aufgelisteten Banden wurden zusätzlich beobachtet: **18**: 3578.9, 3573.6, 3567.8, 1197.6, 531.3, 527.0, 518.3, 513.0, 506.2; [**D**]-**18**: 2667.2, 2663.2, 1164.3 cm^{-1} .

Das Spektrum (s. Abb. 7 und 8) wies gegenüber den IR-Daten von *Ogilvie* und *Cradock*^[54] eine Besonderheit auf. Die NH- ($\tilde{\nu} = 3586 / 3581 \text{ cm}^{-1}$) und die SiN-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 1203 / 1201 \text{ cm}^{-1}$) waren verdoppelt. Der gleiche Effekt war im Falle der deuterierten Spezies [**D**]-**18** zu erkennen (ND: $\tilde{\nu} = 2676 / 2672 \text{ cm}^{-1}$ sowie SiN: $\tilde{\nu} = 1170 / 1167 \text{ cm}^{-1}$). Die relativen Intensitäten der Banden bei höheren Wellenzahlen lagen jeweils bei 10%.

Überraschend war der Befund, wenn man mit $\lambda = 254$ nm in die Absorption von Silanisonitril **18** einstrahlte. Es bildeten sich die IR-Signale von Aminosilylen **90** (bis zu 90%) zurück. Dieses "Photogleichgewicht" ließ sich beliebig oft neu einstellen. Wurde die Matrix auf der Silanisonitril-Stufe getempert, bildete sich das Aminosilylen **90** bei Bestrahlung nicht mehr zurück. Bemerkenswert dabei ist: Bei der Rückbelichtung von Silanisonitril **18** zu Aminosilylen **90** blieben die Banden bei $\tilde{\nu} = 3586$ cm⁻¹ und 1203 cm⁻¹ bestehen. Beim Erwärmen der Matrix verschwanden die Banden bei $\tilde{\nu} = 3581$ cm⁻¹ und 1201 cm⁻¹ vollständig und die Intensität der Banden bei $\tilde{\nu} = 3586$ cm⁻¹ und 1203 cm⁻¹ nahm stark zu. Dieser Befund gab Anlaß zu der Vermutung, daß die Banden bei höheren Wellenzahlen dem freien Silanisonitril **18** zuzuordnen sind, die photochemisch aktiven Banden bei niedrigeren Wellenzahlen aber zu einem Wasserstoff-Silanisonitril-Komplex **18**·H₂ gehören. Weil die Identifizierung des H₂-Komplexes im direkten Zusammenhang mit der Suche nach dem Silannitril **17** steht, wird die ausführliche Diskussion für das nachfolgende Kapitel 2.1.6 zurückgestellt. Bei dem Tempervorgang wurde immer ein Druckanstieg beobachtet. Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß bei Bestrahlung aus Aminosilylen **90** unter Wasserstoff-Abstraktion Silanisonitril **18** entsteht. Der Wasserstoff verbleibt jedoch im Matrix-Käfig und wird bei der Photolyse mit 254 nm-Licht wieder eingefangen und das Aminosilylen **90** zurückgebildet. Im UV-Spektrum von HNSi **18** (s. Abb. 9) findet sich eine schwache Absorption mit einer mit dem Anregungslicht gut harmonisierenden Lage von $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm, vermutlich der n→π*-Übergang (Anregung des einsamen Elektronenpaares am Silicium), die in Gegenwart von Wasserstoff für die Photoreversion verantwortlich ist.

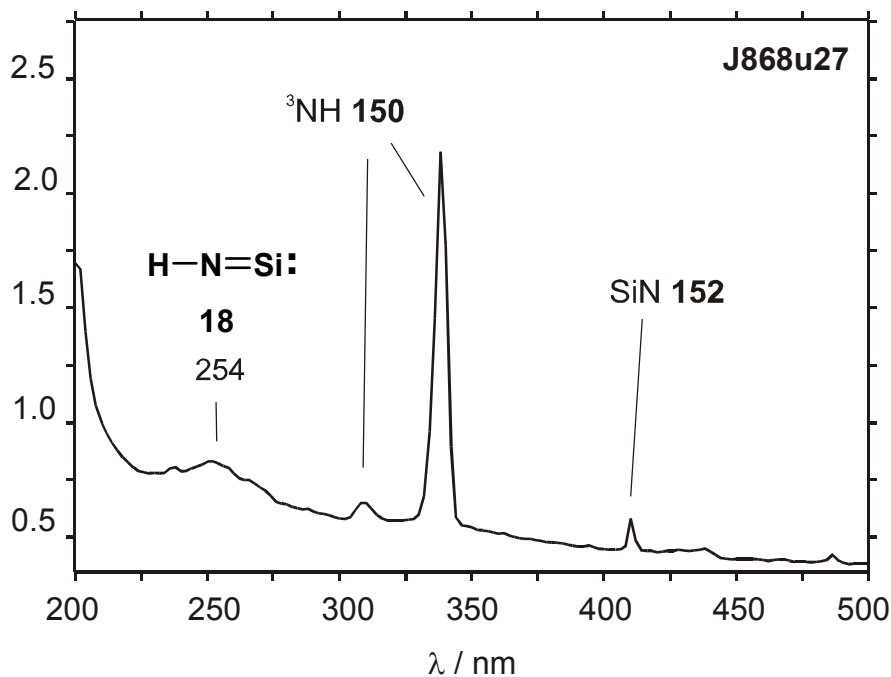
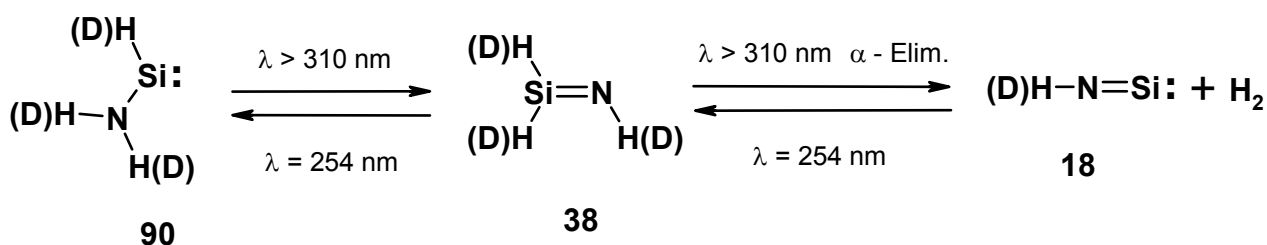


Abbildung 9: Experimentell (Ar, 10 K) beobachtetes UV-Spektrum von HNSi **18**.

Durch das Erwärmen der Matrix verläßt der Wasserstoff den Käfig, diffundiert an die Matrix-Oberfläche und geht dort aufgrund seines hohen Dampfdrucks sofort in die Gasphase über. Alle Versuche, den Wasserstoff gegen Deuterium zu ersetzen, mißlingen. Dazu war eine Ar/D₂-Mischung im Verhältnis 100:1 zusammen mit Azidosilan **39** aufgedampft worden. Nach Durchführung des analogen Photolyse-Zyklus $\lambda = 254/\geq 310/254$ nm konnten aber nicht einmal geringste Spuren an teildeutertem Aminosilylen **90** nachgewiesen werden. Als mögliche Ursachen des Scheitern kann vermutet werden, daß die Kühl-Leistung des Kryostaten bei 10 K zu schwach ist, um D₂ zusammen mit dem Argon ausfrieren zu können. Falls es doch gelungen wäre, ist nicht sichergestellt, daß Azidosilan **39** und D₂ im gleichen Matrix-Käfig vorliegen. Schließlich könnte noch der kinetische Isotopeneffekt, d.h. der wesentlich schnellere Einbau von H₂ gegenüber D₂, den Nachweis eines teildeutertem Aminosilylens **90** verhindert haben.

Nach den theoretischen Vorhersagen ist es nicht wahrscheinlich, daß Aminosilylen **90** wirklich photochemisch direkt via 1,2-H₂-Abspaltung in Silanisonitril **18** übergeht. Viel wahrscheinlicher ist, daß Aminosilylen **90** zuerst photochemisch zu Silanimin **38** isomerisiert und dann über die energetisch viel günstigere H₂- α -Eliminierung HNSi **18** gebildet wird. Auch die Rückreaktion **18** \rightarrow **90** durch Belichtung mit $\lambda = 254$ nm verläuft über das Silanimin **38**, das - wie in der Photolyse ausgehend von **39** - schnell zu Aminosilylen **90** umgewandelt wird und daher spektroskopisch nicht zu beobachten ist. Dieser Sachverhalt ist in Schema 12 illustriert.



Schema 12: Das „Photogleichgewicht“ zwischen Aminosilylen **90** und Silanisonitril **18**.

In der Tat findet sich im UV-Spektrum der Photolyse von Aminosilylen **90** mit $\lambda \geq 310$ nm ein starker Hinweis für das Auftreten von Silanimin **38** als Zwischenprodukt. Bei der Belichtung tritt zwischenzeitlich eine Schulter mit einem Absorptionsmaximum bei ungefähr $\lambda_{\text{max}} = 240$ nm auf. Dieses UV-Signal korreliert gut mit dem berechneten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von Silanimin **38** bei $\lambda_{\text{max}} = 232$ nm (TD) bzw. 238 nm^[137]. Im IR-Spektrum treten zur gleichen Zeit sehr intensitätsarme Signale auf, die bei längerer Photolyse-Dauer wie das UV-Signal zugunsten von **18** verschwinden. Wurde die Bestrahlung an [D₃]-**90** vorgenommen, konnten auch die aufgrund des Isotopeneffekts verschobenen IR-Absorptionen für die deuterierte Spezies [D₃]-**38** beobachtet werden. Im gleichzeitig aufgenommenen UV-Spektrum wurde das gleiche Photoverhalten wie bei der Belichtung von nicht deuteriertem

Aminosilylen **90** registriert. Diese Ergebnisse stimmten hoffnungsvoll, aber, die aufgenommenen UV-Banden waren zu wenig ausgeprägt und noch konnten nicht alle erwarteten Grundschnwingungen im IR-Spektrum beobachtet werden. Weitere, eindeutigere Versuche waren erforderlich, um die getroffene Zuordnung der beobachteten IR- und UV-Banden abzusichern.

2.1.5 Photolyse von Azidosilan **39** und Aminosilylen **90** mit $\lambda = 222$ nm

Um bessere Spektren von Silanimin **38** und seinem [D₃]-Isotopomeren zu erhalten, galt es, eine Wellenlänge für die Photolyse zu finden, bei der die Quantenausbeute für die Bildungsreaktion von Silanimin höher ist als die Quantenausbeute für seine Zerfallsreaktionen. Seit einigen Jahren können wir einen Edelgas/Halogen-Excimer-Laser für Belichtungen nutzen. Das UV-Maximum von Azidosilan **39** liegt bei $\lambda_{\max} = 212$ nm. Statt mit $\lambda = 254$ nm im Bereich der Endabsorption zu belichten, bot sich mit der KrF₂-Wellenlänge bei $\lambda = 222$ nm die Möglichkeit, nahe am UV-Maximum des Edukts einzustrahlen. Das Ergebnis der UV-spektroskopischen Studie ist in Abb. 10 dargestellt (**38**: $\lambda_{\max} = 240$ nm).

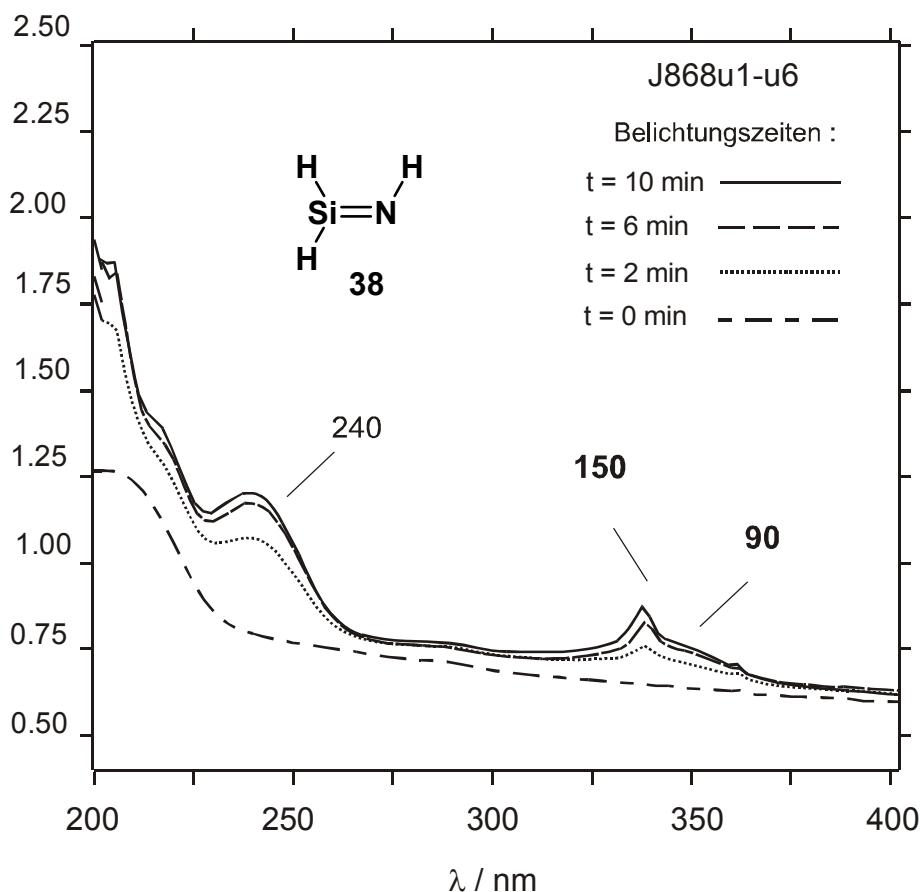


Abbildung 10: Experimentelles (Ar, 10 K) UV-Spektrum von Silanimin **38** nach Bestrahlung von Azidosilan **39** mit einem Excimer-Laser ($\lambda = 222$ nm). Die schwach ausgeprägten UV-Banden im Bereich $\lambda > 300$ nm stammen von geringen Mengen an gebildetem ³NH **150** und Aminosilylen **90**.

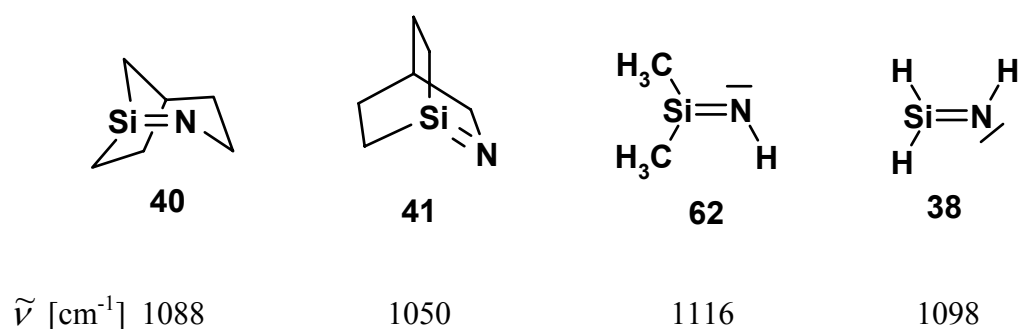
Tabelle 16: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{kor.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-38}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-38})$] IR-Spektrum von Silanimin **38**.

Schwingung							
Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$		$\tilde{\nu}_{\text{kor.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
ν_1	A'	$\nu_s\text{NHstr}$		3587.2 (8.2)	3415.9	3415.9	(0.10)
			D ₃	2627.7 (20.6)	2502.2	2528.5	(0.43)
ν_2	A'	$\nu_s\text{SiHstr}$		2289.8 (73.4)	2253.0	2253.0	(0.48)
			D ₃	1651.7 (54.6)	1625.2	1638.8	(0.52)
$2\nu_4$		$2x \nu\text{SiNstr}$		2223.4 -	-	2189.4	(0.39)
			D ₃	2165.4 -	-	-	-
ν_3	A'	$\nu_{\text{as}}\text{SiHstr}$		2196.6 (116.3)	2174.9	2174.9	(0.50)
			D ₃	1580.5 (66.1)	1564.9	1585.0	(0.82)
ν_4	A'	νSiNstr		1121.7 (50.0)	1097.3	1097.3	(0.42)
			²⁹ Si	1115.0 (48.8)	1090.7	-	-
			³⁰ Si	1108.7 (47.7)	1084.6	-	-
			¹⁵ N	1102.3 (52.0)	1078.3	-	-
			D ₃	1082.7 (45.0)	1059.1	1063.7	(0.33)
			D ₃ , ²⁹ Si	1076.5 (44.5)	1053.1	-	-
			D ₃ , ³⁰ Si	1070.8 (44.0)	1047.5	-	-
ν_5	A'	$\delta\text{SiH}_2\text{scissor}$		999.8 (55.6)	979.2	979.2	(0.63)
			D ₃	719.5 (29.5)	704.7	707.6	(0.37)
ν_6	A''	$\delta\text{HSiNH}_{\text{oop}}$		767.4 (43.5)	-	-	-
			D ₃	593.2 (66.8)	-	592.6	(0.95)
ν_7	A'	$\delta\text{H}_2\text{SiNH}_{\text{ip}}$		742.8 (97.3)	741.5	741.5	(0.96)
			D ₃	560.2 (33.2)	559.2	-	-
ν_8	A''	$\delta\text{H}_2\text{SiN}_{\text{oop}}$		603.3 (63.0)	604.1	604.1	(0.61)
			D ₃	466.0 (42.5)	466.6	461.6	(0.59)
ν_9	A'	$\delta\text{NH}_{\text{ip}}$		568.1 (77.9)	585.3	585.3	(1.00)
			D ₃	409.7 (40.3)	422.1	424.0	(1.00)

Schon 5-minütige Laserbestrahlung mit 222 nm reichte aus, um die Signale (UV und IR) von Silanimin **38** stärker hervortreten zu lassen. Vom Aminosilylen **90** konnten nur Spuren ausgemacht werden. Im Laufe der Photolyse durchliefen die Signale von **38** ein Maximum, während die Signale von Silanisonitril **18**, dem Photoendprodukt nach Einstrahlen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 222$ nm, langsam zunahm. Zum gleichen Resultat gelangt man für das deuterierte Derivat [**D**₃]-**39**.

Die für **38** gemessenen IR-Bandenlagen lassen sich gut mit den berechneten IR-Banden vergleichen (Tab. 16; siehe auch Abbildungen 11 und 12).

Sehr aufschlußreich ist der Vergleich der von uns experimentell gefundenen Si=N-Streckschwingungsdaten mit den exp. Werten für verschiedene überbrückte Silanimine von *Michl* und *Radziszewski* und *Hess*^[62] und dem Dimethylsilanimin **62** von *Sander* und *Kuhn*^[65].



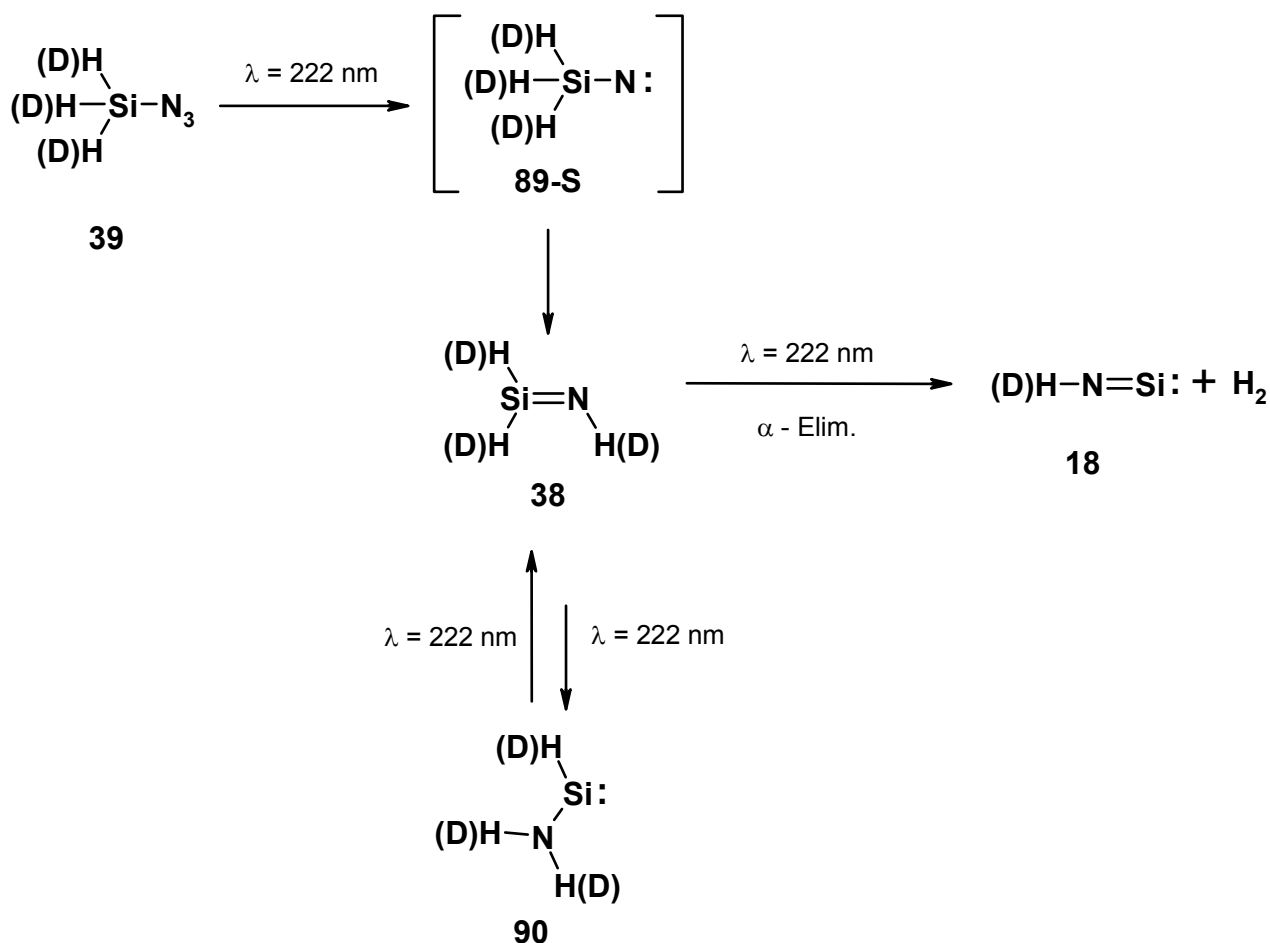
Schema 13: Vergleich experimentell beobachteter Frequenzen von Si=N-Streckschwingungen.

Die zu kleinen Wellenzahlen verschobenen Werte von **40** und **41** sind in der starken Verdrillung der Doppelbindung begründet. Die beobachteten Werte von **62** und **38** um 1100 cm⁻¹ liegen im Einklang mit den Erwartungswerten^[65] für gering gekoppelte unverdrillte Si=N-Doppelbindungen.

Die beobachteten Mengen an Aminosilylen **90** waren bei der 222 nm-Photolyse konstant klein. Dieser Befund läßt sich wiederum recht einfach anhand seines UV-Spektrums (siehe Abb.6) erklären. Neben dem UV-Maximum bei $\lambda_{\max} = 348$ nm besitzt **90** auch noch wesentlich stärkere Absorptionen bei $\lambda_{\max} = 220$ nm und $\lambda_{\max} = 208$ nm. Mit $\lambda = 222$ nm wird also ganz dicht am zweiten UV-Maximum eingestrahlt. In einer hohen Quantenausbeute wird Aminosilylen **90** in Silanimin **38** umgewandelt. Für **38** existieren nach den experimentellen Ergebnissen zwei Reaktionswege:

1. Rückisomerisierung zu Aminosilylen **90**, mit einer viel geringeren Quantenausbeute als im umgekehrten Fall (Ausbildung eines Photogleichgewichts).
2. α -Abspaltung von H₂ zum Silanisonitril **18**, eine schwach exotherme Reaktion mit geringerer Aktivierungsbarriere.

Für die 222 nm-Laserphotolysen können wir also den folgenden Mechanismus zugrunde legen:



Schema 14: Mechanismus der 222 nm-Photolysen von Azidosilan **39**.

Anschließend wurde Silanisonitril **18** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ in Aminosilylen **90** zurückverwandelt, um eine möglichst hohe Konzentration an **90** zu erhalten. Schon nach wenigen Minuten Belichtungszeit hatten die IR-Banden von **90** stark abgenommen, die IR-Signale von Silanimin **38** waren deutlich zu erkennen, während die IR-Absorptionen von **18** noch sehr klein waren. Wiederum durchliefen die IR-Signale von **38** ein Maximum. Im Verlauf der Photolyse nahmen die IR-Banden von **18** erst langsam, dann immer stärker zu. In diesen Spektren waren fast alle Grundschwingungen relativ deutlich sichtbar (siehe Abbildungen 11 und 12).

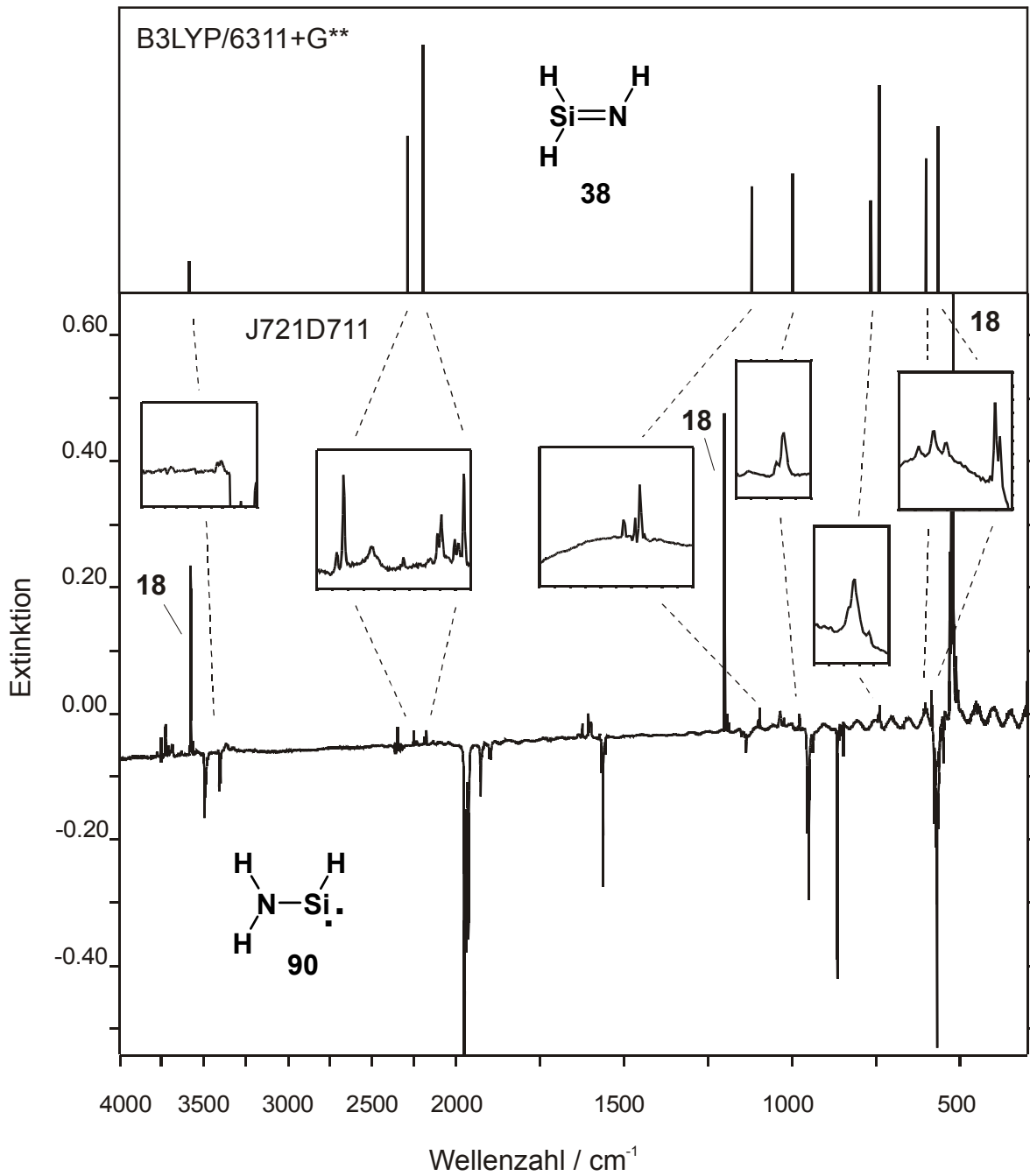


Abbildung 11: Vergleich des experimentellen IR-Differenzspektrums (Ar, 10 K) nach Bestrahlung von Aminosilylen **90** mit der Wellenlänge $\lambda = 222$ nm (mittleres Spektrum) mit dem berechneten Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von Silanimin **38** (oberes Spektrum). Die negativen Absorptionen von **90** nehmen bei der Photolyse ab. Die Signale des Zwischenproduktes Silanimin **38**, das im Verlauf der Bestrahlung zwischenzeitlich zunimmt, sind stark vergrößert (10x). Bezüglich der IR-Banden siehe Tabellen 13, 15 und 16.

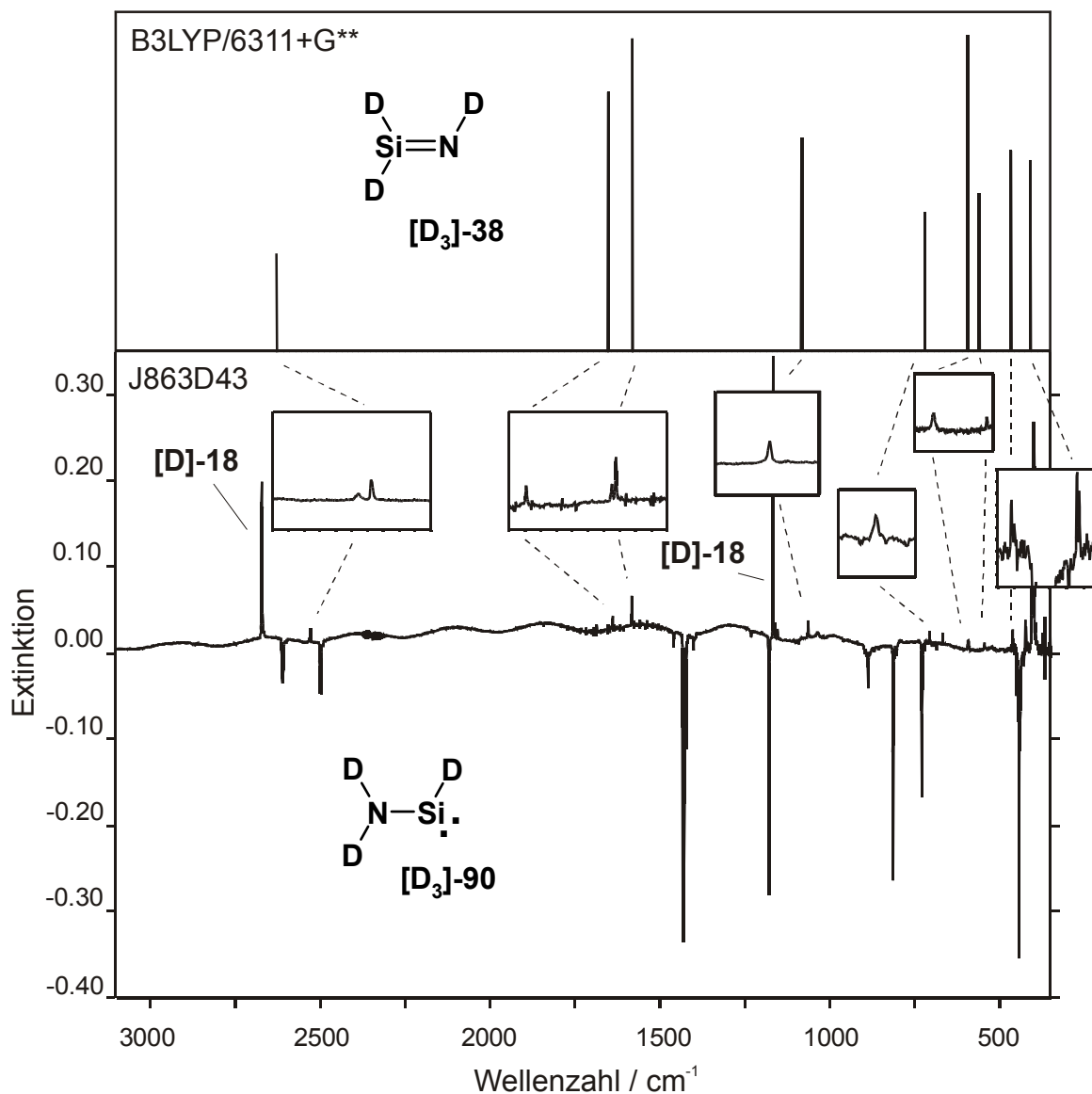


Abbildung 12: Vergleich des experimentellen IR-Differenzspektrums (Ar, 10 K) nach Bestrahlung von Aminosilylen **[D₃]-90** mit der Wellenlänge $\lambda = 222$ nm (mittleres Spektrum) mit dem berechneten Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von Silanimin **[D₃]-38** (oberes Spektrum). Die negativen Absorptionen von **[D₃]-90** nehmen im Verlauf der Photolyse ab. Die Signale des Zwischenproduktes Silanimin **[D₃]-38**, das im Verlauf der Bestrahlung zwischenzeitlich zunimmt, sind stark vergrößert (10x). Bezüglich der IR-Banden siehe Tabellen 13, 15 und 16.

Im UV-Spektrum der 222 nm-Laserphotolyse waren ein scharfer UV-Peak bei $\lambda = 410$ nm und eine schwache Absorption bei $\lambda = 395$ nm zu beobachten, die bei zunehmender Photolyse-Dauer langsam stärker wurden (siehe Abb. 13). Diese beiden Absorptionen werden von dem SiN-Radikal **152**^[66] hervorgerufen. Die Bildung von SiN **152** kann durch die Dissoziation der NH-Bindung aus Silanisonitril entstehen. Viel wahrscheinlicher ist jedoch die Entstehung durch Dissoziation der Si-H-Bindung im Silannitril **17** ($E_{\text{Diss.}} = 74.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) gegenüber 129.2 kcal/mol für **18**^[136]). War dies also ein Hinweis, daß es durchaus möglich ist, auf photochemischem Wege Silannitril **17** zu erzeugen? Diese Fragestellung sollte durch die Photolyse von Azidosilan **39** mit besonders kurzwelligem Licht ($\lambda = 185$ nm; HG-ND-Lampe / Kantenfilter, bzw. $\lambda = 193$ nm; ArF-Excimer-Laser) geklärt werden.

2.1.6 Photolyse von Azidosilan **39** mit $\lambda = 185$ oder 193 nm

Schon nach kurzer Photolysezeit ($t = 5$ min mit $\lambda = 193$ nm entsprechen etwa 30 min bis 1 h bei $\lambda = 185$ nm) traten zuerst geringe Mengen an Silanimin **38**, Aminosilylen **90** und Silanisonitril **18** auf. Zwischenzeitlich bildeten sich größere Mengen an **18**. Bei längeren Belichtungsdauern verschwanden alle drei Belichtungsprodukte. Im IR-Spektrum waren zwei neue IR-Absorptionen zu erkennen. Je nach gewählter Spektrometer-Auflösung veränderte sich die Bandenstruktur. Bei grober Auflösung (Standardauflösung $R = 1 \text{ cm}^{-1}$) wurden je ein intensitätsschwaches breites Signal im Si-H-Absorptionsbereich bei $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ sowie im SiN-Streckschwingungsbereich bei $\tilde{\nu} = 1161 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Unter feinerer Auflösung ($R = 0.5 \text{ cm}^{-1}$) spaltete jedes Signal in jeweils intensitätsarme Doppelbanden bei $\tilde{\nu} = 2152.2$ und 2148.8 cm^{-1} sowie $\tilde{\nu} = 1162.2$ und $1161. \text{cm}^{-1}$ auf. Bei Belichtung des Isotopomeren [**D**₃]-**39** wurden die immer noch intensitätsarmen Doppelbanden auf $\tilde{\nu} = 1580$ und 1578 cm^{-1} sowie $\tilde{\nu} = 1145.4$ und 1144.1 cm^{-1} verschoben. Längere Photolysen mit den kurzen Wellenlängen (185 / 193 nm) von **39** und [**D**₃]-**39** führten zum völligen Verschwinden der neuen Banden. Gleichzeitig wurde in beiden Fällen im UV-Spektrum ein starkes Anwachsen der Intensität der UV-Banden bei $\lambda = 410$ und $\lambda = 395$ nm beobachtet. Als Endprodukt der Photolyse mit $\lambda = 185$ oder 193 nm entstand wiederum das SiN-Radikal **152**, dessen IR-Absorption mit $\tilde{\nu} = 1144.0 \text{ cm}^{-1}$ erstmals vermessen werden konnte (aus UV-Daten: $\tilde{\nu} = 1153 \text{ cm}^{-1}$ ^[170]; diese Bande ist aus methodischen Gründen durch astronomische Messungen von der Erde aus nicht beobachtbar).

Dieses photochemische Verhalten bestätigte die Vermutung: Bei kurzweiliger Bestrahlung von **39** entsteht auf dem Weg der Bildung von **152** ein neues Zwischenprodukt, dessen IR-Banden im typischen Absorptionsbereich für SiH-Streckschwingungen zwischen $\tilde{\nu} = 2300$ und 2100 cm^{-1} sowie im Bereich für SiN-Streckschwingungen ($\tilde{\nu} = 1000$ - 1500 cm^{-1}) liegen. In der Tat könnte es sich bei dabei um das bisher unbekannte HSiN **17** handeln. Weitere Befunde unterstützten diese These:

1. In einem Kontrollversuch wurde Azidosilan **39** vollständig hydrolysiert. Das resultierende Gemisch aus Stickstoffwasserstoffsäure **106** und Disiloxan wurde mit $\lambda = 193$ nm bestrahlt. Die dem HSiN **17** zugeordneten Signale wurden nicht beobachtet. Somit war auszuschließen, daß Verunreinigungen für die intensitätsarmen Banden verantwortlich waren.

2. Sehr aufschlußreich war das Verhalten der neuen Spezies gegenüber der Belichtung mit längerwelligem UV-Licht. Bei Belichtung mit $\lambda = 254$ nm bildete sich bei kurzen Belichtungszeiten viel HNSi **18**. Längeres Belichten initiierte die Umwandlung in Aminosilylen **90**. Belichtungen der neuen Spezies mit noch längeren Wellenlängen (mit den entsprechenden Kantenfiltern ≥ 310 nm, ≥ 360 nm, ≥ 410 nm oder monochromatisch mit 313 nm, 366 nm, 410 nm) oder mit $\lambda = 222$ nm führten ausnahmslos zur Bildung von Silanisonitril **18**.

3. Als weiterer Befund der kurzwelligen Photolyse stand fest, daß Wasserstoff freigesetzt wird. War der Pumpenstand während des langwelligen Belichtens abgekoppelt, taute die Matrix innerhalb kürzester Zeit auf. Tempern der Matrix führt, wie beschrieben, schon nach wenigen Graden Temperaturanstieg zur Erhöhung des Innendruckes, was für die Freisetzung eines sehr leichtflüchtigen Gases spricht. Unter den Versuchsbedingungen bei 10 - 14 K kann Wasserstoff nicht mehr kondensiert werden.

4. Die Belichtung von reinem HNSi **18** und von reinem Aminosilylen **90** mit $\lambda = 185/193$ nm lieferte die gleichen Ergebnisse wie die analoge Belichtung von Azidosilan **39**. Beim Bestrahlen von Aminosilylen **90** traten zunächst Spuren von **38** und größere Mengen an HNSi **18** auf, die aber bei weiterer Belichtung schnell abnahmen.

5. Die Isotopomeren **[D₃]-39**, **[D₃]-90** und **[D]-18** zeigten das gleiche photochemische Verhalten bei Belichtung mit $\lambda = 185/193$ nm und nachfolgender längerwelliger Belichtung. In den IR-Spektren von **[D]-18** traten die schon beschriebenen verschobenen Doppelbanden für die Streckschwingungen auf.

6. Bei der Belichtung von HNSi **18** und seinem Isotopomeren **[D]-18** war es möglich, ein UV-Spektrum von dem vermeintlichen Silannitril **17** bzw. **[D]-17** zu erhalten. Im Einklang mit den theoretischen Aussagen über das UV-Spektrum von Silannitril **17**^[141], besitzt die neue Substanz eine Vielzahl von UV-Übergängen niedriger Anregungsenergien ($\lambda_{\text{max}} = 238, 258, 266, 350$ nm; siehe Abb. 13).

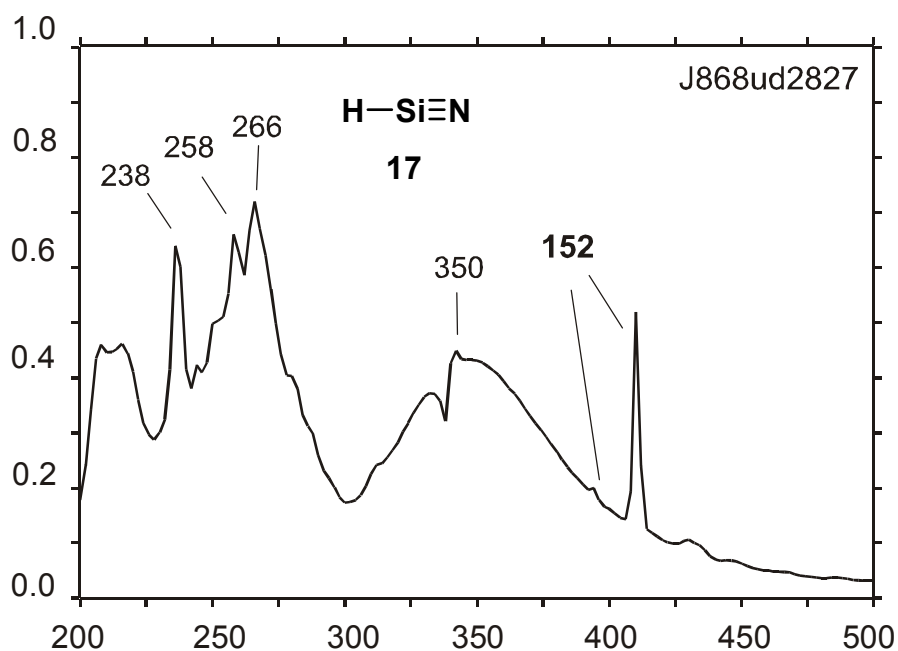


Abbildung 13: Das UV-Spektrum von Silannitril **17**, nach Belichtung von HNSi **18** mit $\lambda = 193$ nm.

Den Durchbruch brachten schließlich die kombinierten Temper-Photolyse-Experimente. Wie in Kap. 2.1.4 angedeutet, handelt es sich bei den beobachteten Doppelbanden von HNSi **18** und **[D]-18** nicht um die durch Matrix-Effekte aufgesplittete Bande einer Spezies, sondern um zwei verschiedene Verbindungen, das freie Silanisonitril **18** (Banden bei höheren Wellenzahlen) oder **[D]-18** und den Wasserstoff-Komplex **18·H₂** (Banden bei niedrigeren Wellenzahlen) oder den Deuterium-Komplex **[D]-18·D₂**. Nimmt man ein IR-Spektrum auch oberhalb des "Routine"-Bereichs $\tilde{\nu} > 4000$ cm⁻¹ auf, findet sich eine IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 4178$ cm⁻¹ (**[D]-18·D₂**: $\tilde{\nu} = 3010$ und 3005 cm⁻¹). Durch die Nachbarschaft mit **18** bzw. **[D]-18** wird die H-H- bzw. D-D-Bindung polarisiert und damit IR-aktiv. Gleichzeitig werden die Banden des Substratmoleküls durch die Komplexbildung ein wenig nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Daß die beobachtete Lage für eine Wasserstoff-Absorption paßt, darauf weisen auch die in einer Neon-Matrix gemessenen Spektren von H₂⁺HF ($\tilde{\nu} = 4155$ cm⁻¹) und D₂⁺DF ($\tilde{\nu} = 2988$ cm⁻¹)^[171a,171b] hin. H₂, in Argon bei 10 K matrixisoliert, zeigt IR-Absorptionen^[171c] (anisotrope Matrixkäfige) bei $\tilde{\nu} = 4246$ und 4137 cm⁻¹ (D₂: $\tilde{\nu} = 3063$ cm⁻¹), die mit den von uns beobachteten Signalen nicht identisch sind.

Wiederholtes Tempern auf 30 K führte zum Verschwinden der H₂- bzw. der D₂-Absorption und der Streckschwingungsbanden bei niedrigeren Wellenzahlen. Gleichzeitig nahmen die Banden für das freie Silanisonitril **18** zu. Mit dem Verlust des Wasserstoffes geht gleichzeitig die Möglichkeit verloren, Aminosilylen **90** zurückzubilden.

Gibt es noch weitere Argumente, die eine Zuordnung der Spezies mit den zu höheren Wellenzahlen verschobenen IR-Signalen zu dem freien Silanisonitril **18** rechtfertigen? Neben

dem Cokondensationsexperimenten von *G. Maier* und *H. P. Reisenauer*^[152] wurde **18** von *Ogilvie* und *Cradock*^[54] bei der Belichtung von **39** beobachtet. In der Tabelle 15 sind die Bandenlagen einander gegenübergestellt. In der Gasphase wurde das IR-Emissionsspektrum der NH-Streckschwingung von **18** erstmals durch *Guelachvili et al.*^[69] aufgenommen. Nach ihren Messungen absorbiert die NH-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 3588 \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man die die Lage der gemessenen NH-Banden, ist festzustellen, daß der Wert von 3586 cm^{-1} , den wir dem freien HNSi **18** aufgrund der Temperergebnisse zugeordnet haben, dem von *Guelachvili et al.* gemessenen Wert von 3588 cm^{-1} sehr nahe kommt. Die Werte für die IR-Absorptionen von **18** aus den Versuchen von *Ogilvie* und *Cradock*^[54] liegen auffälligerweise jeweils genau zwischen den beobachteten Werten für freies HNSi **18** und das mit einem Wasserstoffmolekül komplexierte HNSi·H₂ **18**·H₂. Dies ist aber auch nicht weiter verwunderlich, denn zum einen wurden die Spektren von *Ogilvie* und *Cradock* mit einer geringeren Auflösung gemessen und zum anderen wurden sehr wahrscheinlich keine Temperversuche durchgeführt. Die IR-Banden von HNSi **18** aus den Cokondensationsversuchen dagegen sind stark verschoben. Womöglich liegt, wie schon bei dem Vergleich der Aminosilylen-Spektren angesprochen, in diesen Versuchen eine Störung in der näheren Matrixumgebung (durch Ammoniak-Moleküle?) vor. Dafür spricht auch die Aufspaltung der NH-Knickschwingung von **18**, die eigentlich entartet (${}^1\Sigma^+$, C_{∞v}) ist, in zwei scharfe Signale.

Das gleiche Phänomen der Assoziat-Bildung mit Wasserstoff konnte auch bei dem Silannitril **17** beobachtet werden. Belichtete man ungetempertes **18**·H₂ kurzweilig, bildeten sich die Doppelbanden von **17**·H₂ (wie oben geschildert) aus. Da beide Peak-Flächen etwa gleich groß sind, läßt dies den Schluß zu, daß ein 1:1 Gemisch aus freiem Silannitril **17** und dem Komplex **17**·H₂ vorliegt. Ist es zulässig, in Analogie zu dem beobachteten Temperverhalten von **18**, die Banden bei höheren Wellenzahlen ($\tilde{\nu} = 2152.5/1162.1 \text{ cm}^{-1}$) dem freiem HSiN **17** und die verbleibenden Banden bei niedrigeren Wellenzahlen ($\tilde{\nu} = 4164/2148.8/1161 \text{ cm}^{-1}$) dem **17**·H₂ zuzuordnen? Der Temper-Versuch zeigte, daß die Zuordnung richtig war. Die Intensität der IR-Absorptionen von freiem Silannitril **17** nahm auf Kosten der IR-Signale von **17**·H₂ auf etwa das Doppelte zu. Die Absorption der H-H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 4164 \text{ cm}^{-1}$ verschwand völlig. Wiederum ging nach dem Tempern die Möglichkeit verloren, **17** bis zum Aminosilylen **90** (Photolyse mit $\lambda = 254 \text{ nm}$) zurückzubelichten. Die Photoreaktion blieb bei dem freien **18** stehen. Aus dem freien **18** entstand bei Belichtung mit 193 nm erneut freies **17**, das bei längerer Belichtung in das SiN-Radikal **151** und ein Wasserstoff-Atom zerfiel.

Kombination von Tempern und Belichten führte bei den deuterierten Isotopomeren zu den analogen Beobachtungen und gleichen Schlußfolgerungen (s. Abb.14). Die D₂-Absorption im [**D**]-**18**·D₂ wird bei $\tilde{\nu} = 3005/3010 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Bei der Photolyse mit 193 bzw. 185 nm entsteht [**D**]-**17**·D₂ mit einer polarisierten D₂-Bande bei $\tilde{\nu} = 2994 \text{ cm}^{-1}$, die ebenfalls nach dem Tempern verschwunden ist.

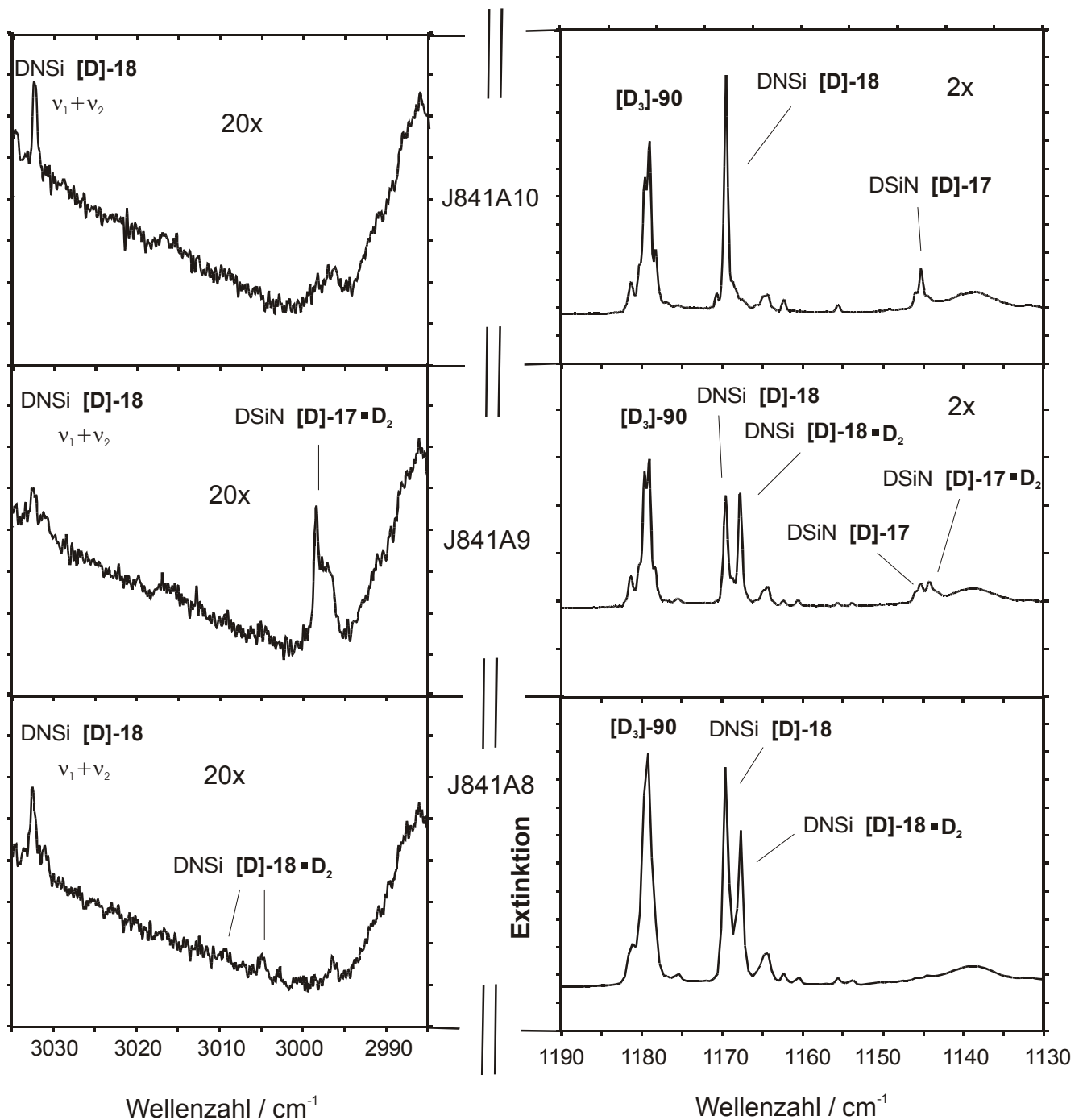


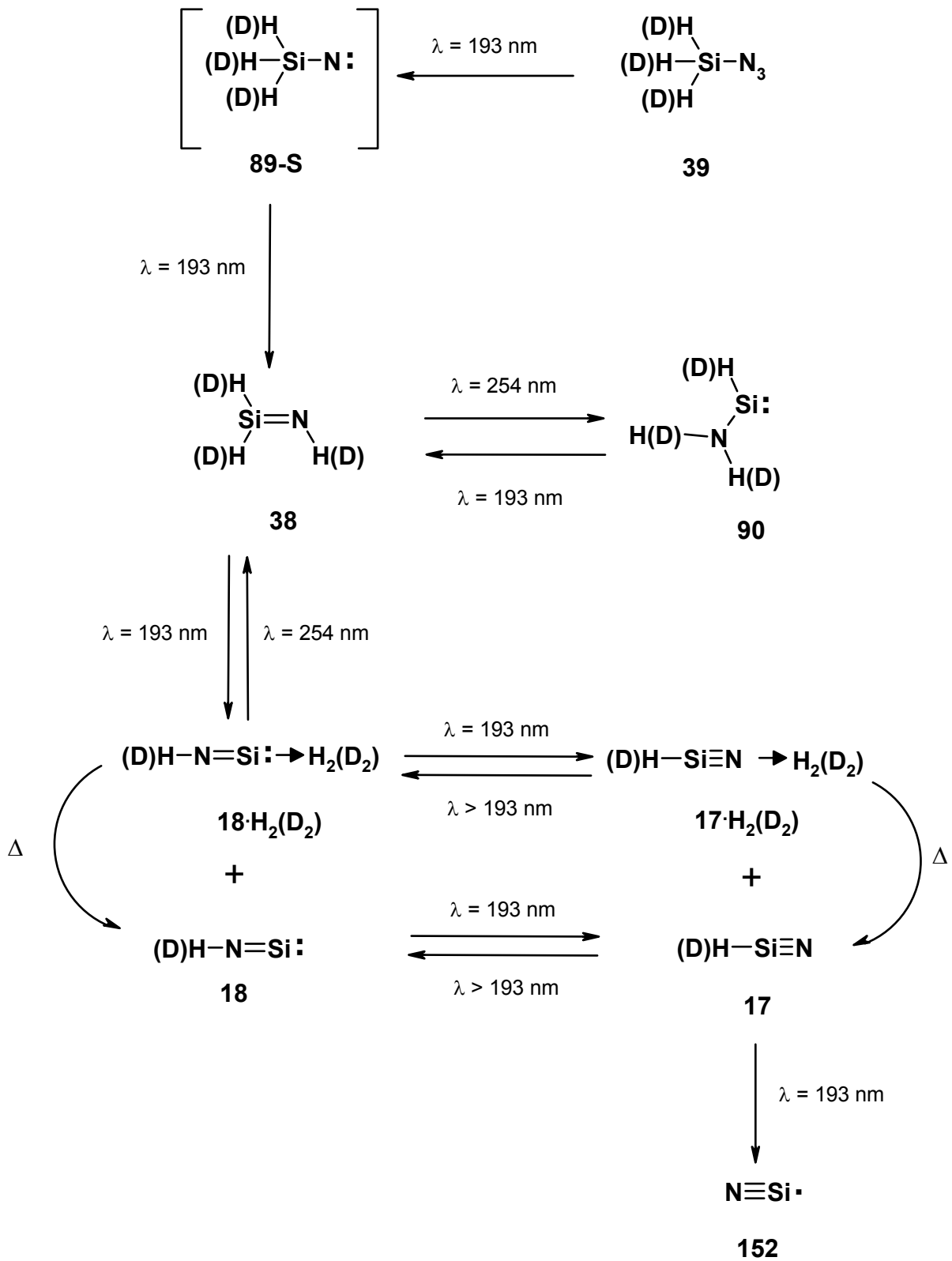
Abbildung 14: Ausschnitte aus den IR-Spektren während der Photolyse von perdeuteriertem Aminosilylen [D₃]-90 und deuteriertem Silanisonitril [D]-18 mit $\lambda = 193$ nm. Die linke Spalte zeigt die Veränderungen im Bereich der D-D-Streckschwingungen. Die rechte Spalte zeigt die IR-Absorptionen der NH₂-Knickschwingung von [D₃]-90 und der SiN-Streckschwingungen von Silanisonitril 18. Untere Reihe: Spektrum vor der Bestrahlung. Man erkennt rechts deutlich die Doppelbande von DNSi [D]-18 und dem Wasserstoff-Assoziat [D]-18·D₂. Links ist die intensitätsarme D-D-Streckschwingung von [D]-18·D₂ zu erkennen. Mitte: Nach Bestrahlen mit $\lambda = 193$ nm. Die

Doppelbande von DSiN **[D]-17** und dem Wasserstoff-Assoziat **[D]-17·D₂** sind entstanden. Links ist die viel intensivere D-D-Streckschwingung von **[D]-17·D₂** zu erkennen. Oben: Nach dem Tempern der Matrix auf 35 K. Die IR-Signale der Wasserstoffassoziate (jeweils rechtes Signal der Doppelbanden, links die DD-Absorption) sind verschwunden. Die IR-Signale von **[D]-18** und **[D]-17** haben an Intensität stark zugenommen.

Tabelle 17: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm⁻¹], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_{∞v}-Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol⁻¹] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{kor.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-17}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-17})$] IR-Spektrum von Silannitril **17** und dem Komplex **17·H₂**.

Schwingungstyp			HSiN·H ₂ 17·H₂		HSiN 17	
Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{kor.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
	v _s HHstr		-	-	4164.0 (w)	-
		D ₃	-	-	2994.0 (w)	-
v ₁	Σ	vSiHstr	2223.0 (14.8)	2152.2	2149.0 (w)	2152.2 (w)
		D	1622.9 (6.4)	1571.2	1578.2 (w)	1580.5 (w)
v ₂	Π	δSiHbend	264.3 (4.1)	-	-	-
		D	201.3 (0.04)	-	-	-
v ₃	Σ	vSiNstr	1235.6 (0.9)	1162.2	1161.0 (w)	1162.2 (w)
		²⁹ Si	1229.1 (0.9)	1156.1	-	1156.1
		³⁰ Si	1223.0 (0.8)	1150.3	-	1150.4
		¹⁵ N	1207.7 (0.8)	1136.0	-	-
		D	1211.1 (1.7)	1139.2	1144.2 (w)	1145.4 (w)
		D, ²⁹ Si	1206.3 (1.6)	1134.6	-	1140.5
		D, ³⁰ Si	1201.7 (1.5)	1130.3	-	1135.8
		D, ¹⁵ N	1184.5 (1.5)	1114.1	-	-

Dieses recht komplexe Reaktionsgeschehen, das bei der Photolyse mit $\lambda = 193$ nm zu beobachten war, ist noch einmal im nachfolgenden Schema 15 zusammengefaßt.



Schema 15: Photolyse von **39** mit 193 nm.

Trotz dieser eindeutigen Belege für das photochemische und thermische Verhalten der Photolyseprodukte aus Azid **39** gab es ein schwerwiegendes Argument, das die Zuordnung der beobachteten IR-Absorptionen zu HSiN **17** immer wieder in Frage stellte. Selbst Anfang **1994**, im Jahr unserer Publikation über die Silablausäure **17**, gab es noch immer keine ab initio-Rechnungen, die das beobachtete IR-Spektrum, insbesondere die niedrige Lage der formalen Si≡N-Dreifachbindung (s. Abb. 15) korrekt wiedergaben. An dieser Stelle ist auf ein weiteres generelles Versagen der Moeller-Plesset-Methode für Silicium-Stickstoff-Verbindungen hinzuweisen (Gilt nicht für Silicium-Wasserstoff- oder Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen. Erste Erwähnung bei *Apeloig*^[145]). Die Frequenzen der Silicium-Stickstoff-Streckschwingungen werden um 100-200 cm⁻¹ zu tief gerechnet. Wie sehr die rechnerischen Ergebnisse schwanken, mag die nachfolgende Tabelle 18 veranschaulichen.

Tabelle 18: Vergleich der IR-Banden von HSiN **17** und HNSi **18** (Wellenzahlen [cm⁻¹]) mit den Ergebnissen aus ab initio-Rechnungen

Methode / Basis	HSiN 17			HNSi 18			Lit.
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3	
RHF/6-31g*	2230	208	1258	3612	585	1246	[36a]
MP2/DZP	2262	467	1004	-	-	-	[139c]
MP4/6-311+G**	2080	543	754	3636	431	1101	[36a]
QCISD/6-311+G(2d,p)	2246	182	1184	3767	472	1217	[149]
CASSCF/6-311++G**	2251	196	1122	3600	530	1183	[36a]
B3LYP/6-311+G(2d,p)	2125	215	1184	3591	467	1178	[149]
CCSD(T)/6-311++G**	2169	58	1110	3622	442	1156	[36a]
CCSD(T)/99cGTO's	2126	166	1129	-	-	-	[146]
exp.	2152	-	1162	3585	523	1202	

Lediglich über MSCF-Rechnungen und die Berechnung der anharmonischen Schwingungspotentiale auf der Grundlage von CCSD(T)-Rechnungen können die beobachteten Spektren relativ genau simuliert werden.

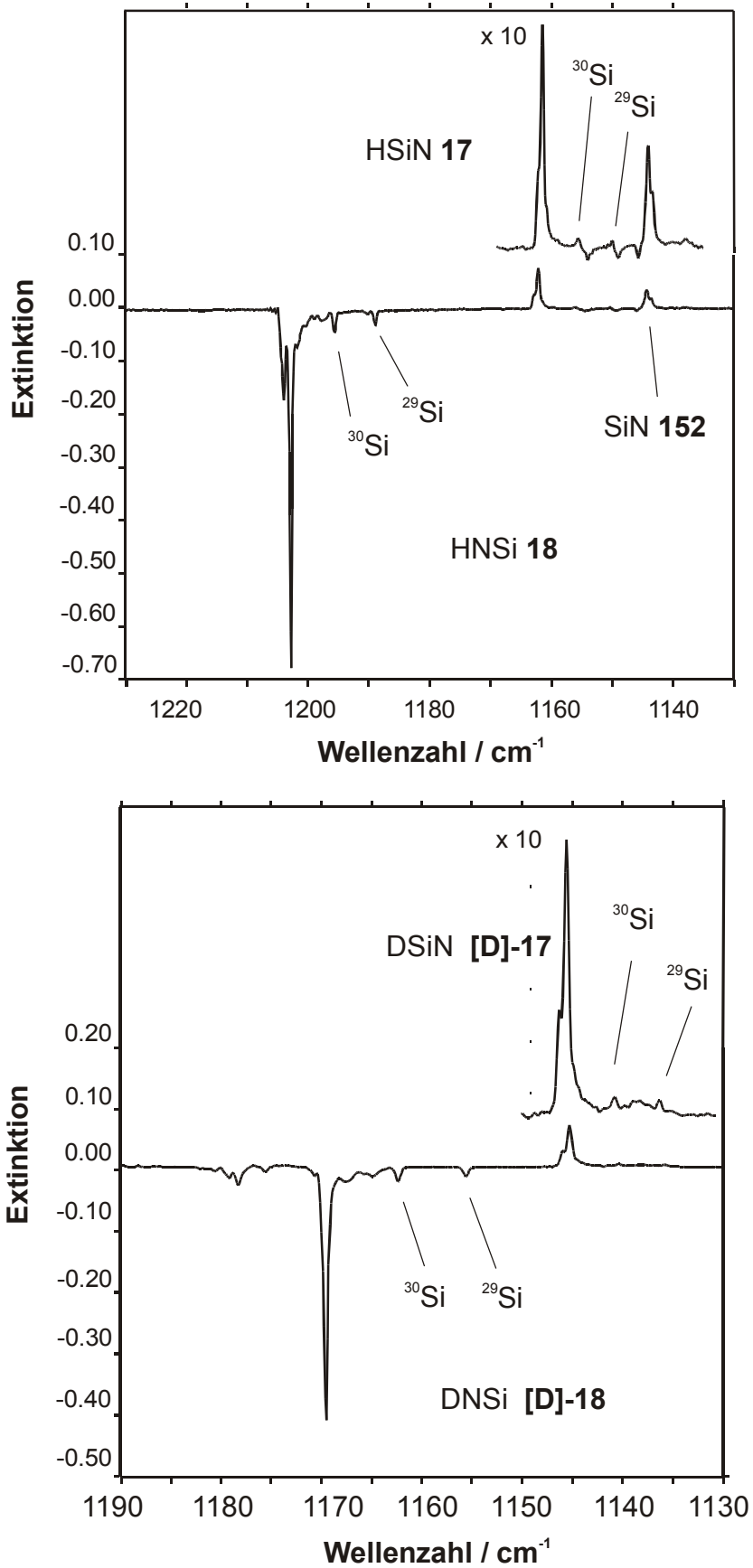


Abbildung 15: Differenzspektren der Photolyse von Silanisonitril **18** (oberes Abb., J830D98) und DNSi [D]-**18** (untere Abb., J841D1211) mit $\lambda = 193$ nm. Abgebildet sind

die Ausschnitte mit den Absorptionsbereichen der SiN-Streckschwingungen. Die negativen IR-Banden von **18** bzw. **[D]-18** nehmen während des Bestrahleens ab. Die intensitätsschwachen positiven IR-Signale des isomeren Silannitrils HSiN **17** (oben) bzw. DSiN **[D]-17** gewinnen an Intensität. Deutlich zu erkennen sind die IR-Absorptionen der [²⁹Si]- und [³⁰Si]-Isotopomeren.

Im Spektrum von HSiN **17** konnte die Knickschwingung nicht beobachtet werden. Auf der Basis der eigenen „unbrauchbaren“ MP2-Rechnungen war die Knickschwingung bei etwa $\tilde{\nu} = 350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ vermutet worden. Die in Tabelle 18 dargestellten Rechnungen geben einen deutlichen Hinweis, daß im IR-Bereich $\tilde{\nu} < 300\text{ cm}^{-1}$ nach der letzten noch offenen IR-Schwingung von **17** gesucht werden muß. Diese IR-Absorption liegt aber außerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Frequenz-Bereiches.

Weil ausreichend viele Isotopomeren-Peaks vermessen wurden, können die IR-Banden von **17** und **18** trotzdem für eine Berechnung der Kraftkonstanten genutzt werden, um die Bindungsgrad der formalen Si≡N-Dreifachbindung abzuschätzen. *Ogilvie* und *Newlands*^[54b] hatten die Bindungsordnung für HNSi **18** auf der Grundlage einer vereinfachten Kraftkonstantenberechnung (zwei Streckschwingungen und eine Knickschwingung) bestimmt, ohne die Kraftkonstante für die Kopplung der Schwingungen zu berücksichtigen.

Die Kraftkonstanten wurden mit Hilfe eines Normalkoordinaten-Analyseprogramms (QCPM-Programm Nr. 067) optimiert. Folgenden Kraftkonstanten wurden von uns für HNSi **18** und HSiN **17** erhalten (s. Tabelle 19).

Tabelle 19: Gegenüberstellung der berechneten Kraftkonstanten [N cm^{-1}] für HSiN **17** und HNSi **18**.

	HSiN 17	HNSi 18	HNSi 18 ^[54b]
	Anpassung	Anpassung	ohne $f_{\text{NH/SiN}}$
f_{SiH}	2.57	f_{NH} 6.85	7.73
f_{SiN}	7.80	f_{SiN} 8.99	8.31
$f_{\text{SiH/SiN}}$	-0.46	$f_{\text{NH/SiN}}$ -0.11	-
f_{δ}	-	f_{δ} 0.14	0.14

Aus diesen Werten wurde der Bindungsgrad nach der Methode von Siebert^[172a] abgeschätzt:

Nach Siebert wird der Bindungsgrad einer X-Y-Bindung als Quotient der rücktreibenden Kraft $K_{XY,N}$ der N -fachen Bindung und der rücktreibenden Kraft $K_{XY,1}$ der idealen Einfachbindung definiert. Dieses Kräfteverhältnis kann auch durch die jeweiligen Kraftkonstanten f_{XY} und die Gleichgewichtsabstände r_{XY} beschrieben werden, so daß für den Bindungsgrad N gilt:

$$N = \frac{K_{XY,N}}{K_{XY,1}} = \frac{f_{XY,N} \cdot r_{XY,N}}{f_{XY,1} \cdot r_{XY,1}} \quad \text{mit} \quad r_{XY,1} = r_{X,1} + r_{Y,1} = 0.06 \cdot (n_X^3/z_X + n_Y^3/z_Y) \text{ nm}$$

Der Gleichgewichtsabstand $r_{XY,1}$ der idealen Einfachbindung kann näherungsweise nach der oben angegebenen Formel berechnet werden. Dabei sind $r_{X,1}$ und $r_{Y,1}$ die kovalenten Radien nach Pauling^[172b], z_X und z_Y die Kernladungszahlen und n_X bzw. n_Y die Hauptquantenzahlen der Valenzelektronen der Atome X und Y.

Sind die Gleichgewichtsabstände, wie in diesem Fall, nicht bekannt, erhält man aus dem empirischen Zusammenhang zwischen f und r folgende Näherungsgleichung, nach welcher der Bindungsgrad für HSiN **17** und HNSi **18** berechnet wurde:

$$N = 0.57 \frac{f_{XY,N}}{f_{XY,1}} + 0.43 \sqrt{\frac{f_{XY,N}}{f_{XY,1}}} \quad \text{mit} \quad f_{XY,1} = 7.20 \frac{z_X \cdot z_X}{n_X^3 \cdot n_Y^3}$$

Der Bindungsgrad beträgt nach dieser Rechnung für HSiN **17**: 2.0 und für HNSi **18**: 2.3. **Ogilvie** und **Newlands**^[54b] hatten einen Bindungsgrad von 2.7 für **18** kalkuliert. Wie nicht anders zu erwarten, darf man im HSiN **17** von einem Doppelbindungscharakter der SiN-Bindung ausgehen. Die Abschätzung des Bindungsgrades nach Siebert^[172a] ist gerade noch erlaubt, weil die SiN- π -Bindungen, wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, nur wenig polarisiert sind. Nach den dort angestellten Überlegungen macht eine Berechnung des Bindungsgrades für HNSi **18** keinen Sinn mehr. Der starken Polarisation der SiN- π -Bindung und der damit einhergehenden, die Bindung dominierenden Coulomb-Attraktion wird bei der Methode nach Siebert keine Rechnung getragen. Die Anwendung der Normalkoordinatenanalyse und die Abschätzung einer Bindungsordnung mögen für Kohlenstoffverbindungen zutreffende Ergebnisse zu Tage fördern. HSiN **17** und mehr noch HNSi **18** sind gute Beispiele dafür, daß diese Methoden für Verbindungen mit einem derart komplexen Aufbau der Elektronenhülle keine verlässlichen Aussagen mehr erwarten lassen. Diese Grenzfälle können mit ab initio-Methoden wesentlich besser angenähert werden.

2.1.7 Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse und Ausblick

Durch selektives Bestrahlen von Azidosilan **39** konnten mit Ausnahme des Silylnitrens **89** alle anderen Isomere, nämlich Aminosilylen **90** und Silanimin **38**, erstmals in

einer Matrix beobachtet werden. Die beobachteten IR- und UV-Spektren von **90** und **38** stimmen gut mit den Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen überein. Silanimin **38** stellt gleichzeitig die Verbindung, das „missing link“, zur H₂-ärmeren HNSi-Energiehyperfläche dar. Das beobachtete Photoverhalten von Silanimin **38** steht im Einklang mit ab initio-Rechnungen, die für die Bildung von HNSi **18** aus **38** einen exothermen Reaktionsverlauf vorhersagen.

Der aus der Spaltungsreaktion hervorgegangene Wasserstoff konnte in diesem Fall sogar direkt nachgewiesen werden. Die Wasserstoffkomplexe **17**·H₂ und **18**·H₂ weisen im Spektrum jeweils eine Absorptionsbande für die Streckschwingung der Wasserstoffatome auf. Isotopensubstitutionsversuche ausgehend von [**D**₃]-**39** belegen die Richtigkeit der Zuordnung.

Ganz erstaunlich ist der Nachweis von HSiN **17**. Nach Berechnungen von *Apeloig*^[144] besitzt im Grundkörper im Vergleich mit substituierten Silannitrilen eine geringe Aktivierungsbarriere bezüglich der Isomerisierung in Silanisonitril **18**. Es ist insofern ein außergewöhnliches Molekül, als es augenscheinlich ähnlich wie **18** nur schwerlich mit MO-Modellen und quantenmechanischen Methoden zufriedenstellend beschrieben werden kann. Dafür sprechen die dargestellten Schwierigkeiten bei der Berechnung des IR-Spektrums. Die gefundene Bandenlage bei $\tilde{\nu} = 1162 \text{ cm}^{-1}$ liegt deutlich verschoben zum experimentellen Wert für HNSi **18** ($\tilde{\nu} = 1202 \text{ cm}^{-1}$). Die für **17** berechnete Bindungsordnung von 2.0 steht, anders als bei **18**, noch einigermaßen im Einklang mit dem MO-Modell.

Das in diesen Versuchen gewonnene Datenmaterial ist durchaus geeignet, als brauchbare Grundlage für weitere Gasphasenuntersuchungen sowohl für HNSi **18** als auch für HSiN **17** zu dienen. So haben schon *Guelachvili et al.*^[69b] den hier beobachteten Wert von $\tilde{\nu} = 523 \text{ cm}^{-1}$ für die NH-Knickschwingung erfolgreich zur näherungsweise Berechnung der Erwartungswerte für Kombinationsschwingungsbanden von **18** nutzen können. Vielleicht gelingt ihnen auch der Nachweis von HSiN **17** auf der Grundlage der in dieser Arbeit gemessenen Spektren. *Parisel et al.*^[36a] haben berechnet, daß gerade HSiN **17** wegen seines hohen Dipolmomentes von 4.46 D im Gegensatz zu HNSi (maximal 0.7 D, je nach Rechnung deutlich weniger) ein idealer Kandidat für den Nachweis in den interstellaren Partikelwolken mit der heute gängigen Radioteleskopentechnik im Millimeter-Wellenlängenbereich ist.

Was bleibt zu tun? Die dritte Grundschiwingung des HSiN **17** liegt offensichtlich außerhalb des Meßbereiches bisheriger Untersuchungen. Zur endgültigen Absicherung des Nachweises von HSiN **17** sollte eine Messung des IR-Spektrum im Bereich $\tilde{\nu} < 300 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt werden. Die gemischten Isotopomere [**D**]-**39** und [**D**₂]-**39** wurden noch nicht untersucht. Aus der Untersuchung der Photochemie der Isotopomere von [**D**]- bzw. [**D**₂]-**38** sowie [**D**]- bzw. [**D**₂]-**90** können die bisherigen Erkenntnisse und Vorstellungen über den Mechanismus der Wasserstoffabsplattung ergänzt werden.

2.1.8 Versuche zur Matrix-Isolation von Triazidosilan 91

Die Belichtung von Triazidosilan **91** sollte HSiN **17** oder HNSi **18** (je nach Wahl der Wellenlänge) direkt liefern können. Voraussetzung war, Triazidosilan **91** möglichst unzersetzt unter den Bedingungen der Matrixisolation aufdampfen zu können.

Das Ergebnis zunächst durchgeführter massenspektrometrischer Untersuchungen des Reaktionsgemisches aus Tribromsilan **100a** und Tri-*n*-butylzinnazid **116** gab allerdings gleich von Anfang an Anlaß zur Befürchtung, daß das gesetzte Ziel, reines Triazidosilan **91** aufzudampfen, nicht zu erreichen sein würde. Im Massenspektrum waren neben dem Molionenpeak von **91** auch die Molionenpeaks von Tetraazidosilan **99** und Silan **101** sichtbar. Damit schied ein Versuch, Triazidosilan rein zu isolieren, wegen der Gefahrenpotentiale, die von dem zwangsläufig ebenfalls isolierten Tetraazidosilan **99** ausgehen würden, von vorneherein aus.

Unbefriedigend verliefen auch die darauf folgenden Versuche, **91** direkt aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von Tribromsilan **100a** und Tri-*n*-butylzinnazid **116** auf ein 10 K kaltes IR-Fenster aufzudampfen. Bei sehr tiefen Temperaturen ($T < -60$ °C) wurden zunächst nur HN₃ **106** und Silan **101** aus dem Reaktionsgemisch aufgedampft. Das Silan rührte von der Zersetzung von **91** her und war im Reaktionsgemisch eingeschlossen. Nach dem Aufdampfen aus dem Reaktionsgemisch ab Temperaturen $T > -20$ °C konnten im IR-Spektrum Signale von Azidosilanen beobachtet werden, ohne daß eine genaue Zuordnung getroffen werden konnte.

Die sich anschließende Bestrahlung der matrixisolierten Azidosilane mit $\lambda = 254$ nm ließ lediglich Spuren an den für HNSi **18** typischen IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 3586, 1202$ und 525 cm⁻¹ entstehen. Die stärksten neuen IR-Absorptionen waren zwischen $\tilde{\nu} = 1750 - 1730$ cm⁻¹ zu beobachten, dem für ³SiNN **78-T** typischen Absorptionsbereich.^[79a,b] ³SiNN **78-T** war eindeutig ein Belichtungsprodukt von Tetraazidosilan **99**. Trotz weiterer Versuche gelang es nicht, die Menge an aufgedampftem Triazidosilan entscheidend zu erhöhen.

Bei einer Aufdampftemperatur von -20 °C, die mit den Reaktionstemperaturen der Darstellung identisch ist, gewinnt die Disproportionierung von Triazidosilan **91** zu Tetraazidosilan **99** und Silan **101** die Oberhand. Die entwickelte Methode erreicht bei derart empfindlichen Azidosilanen erstmals ihre Anwendungsgrenze. Die beobachtete Bildung von ³SiNN **78-T** war hingegen ein sehr positives Indiz, daß mit der Photolyse von **99** ein Einstieg in die N₂Si-Energiehyperfläche möglich sein würde (s. Kap. 3).

2.2 Einstieg in die CH₅NSi-Energiehyperfläche

Welche Effekte die Einführung eines Alkyl-Substituenten bewirkt, sollte anhand der Photolyse von Methylazidosilan **92** untersucht werden. Über die CH₅NSi-Energiehyperfläche lagen nur ganz spärliche Informationen vor. Zwei Arbeiten existieren zum 1-Aminosilan **153**. Die erste stammt von *Korkin*^[173] und die zweite von *Wiberg* et al.^[174]. Die Ergebnisse der ersten Arbeit sind mit dem überholten Gaussian 80 Paket auf HF-Level gerechnet. Die zweite Arbeit beschäftigt sich mit der Rotationsbarriere von **153** (auf MP2 und G2-Niveau). Leider fehlen alle Angaben zu den geometrischen Parametern und zum Ergebnis der Frequenzrechnung.

Lediglich in der Arbeit über die Pyrolyse^[134,175] von Azidosilanen wurden einige CH₅NSi-Isomere in die Diskussion der Spaltungsreaktion von Trimethylazidosilan **42** einbezogen. Die Belichtungen von Azidosilan **92** und seinem [D₂]-Isotopomeren [D₂]-**92** begleitend wurden möglichst viele Isomere der CH₅NSi-Energiehyperfläche unter Verwendung des Gaussian 94/98-Programmpakets^[158] berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind im nächsten Abschnitt dargestellt.

2.2.1 Theoretische Überlegungen

Die Energien, Geometrien und IR-Spektren der CH₅NSi-Isomere wurden auf B3LYP/6-311+G(d,p), die stabilsten Isomeren zusätzlich auch auf dem MP2/6-31G(d,p)- und CCD/6-31G(d,p)-Level berechnet (zu weiteren Einzelheiten siehe Anhang E). Die gefundenen Strukturen lassen sich drei Gruppen, den Verbindungen mit Silicium- (15 Isomere, Abb. 16 und 17), reaktivem Kohlenstoff- (8 Isomere, Abb. 18) und Stickstoff-Zentrum (2 Isomere, Abb. 18) zuordnen. Einige der Verbindungen werden in den nächsten Abschnitten etwas näher betrachtet.

2.2.1.1 Verbindungen mit reaktivem Silicium-Zentrum

Unter der Vielzahl der berechneten Isomeren ist das Methylaminosilandiyl (Methylaminosilylen) CH₃SiNH₂ **95** das globale Minimum auf der CH₅NSi-Energiehyperfläche. Wie aus den nachstehend aufgeführten Strukturbildern einiger wichtiger Vertreter hervorgeht (s. Abb. 17) besitzt **95** eine etwas von der C_s-Symmetrie abweichende C₁-Geometrie. Die Si-N-Bindung ist mit einer Länge von 1.726 Å mit der im Aminosilylen **90** (r_{SiN} = 1.725 Å) vergleichbar. Die Verzerrung der Geometrie ermöglicht eine zusätzliche stabilisierende Hyperkonjugation zwischen dem leeren p-Orbital am Siliciumatom und der synperiplanar angeordneten C-H-Bindung (r_{C-H} = 1.098 Å, <HCSi: 108°). Dieser Stabilisierungseffekt sollte sich auch auf das elektronische Anregungsspektrum auswirken. Im

Vergleich mit dem Aminosilylen **90** (Abb. 2) ist der Singulett-Triplett-Gap um 2.7 kcal mol⁻¹ größer und der (n→π*)-Übergang hypsochrom um 15 nm auf λ_{max} = 328 nm verschoben.

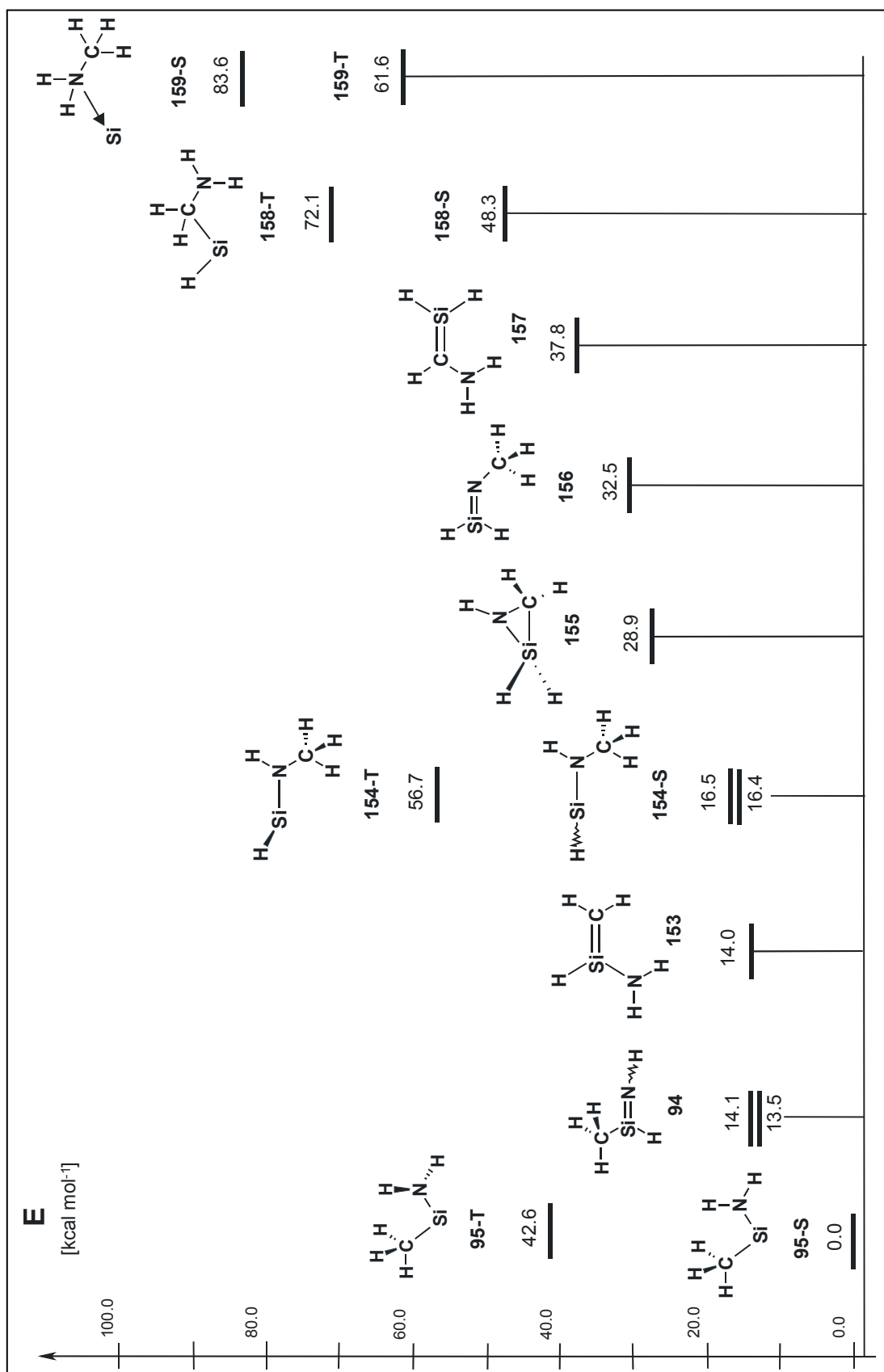


Abbildung 16: Isomere der CH₅NSi-Energiehyperfläche mit reaktivem Silicium-Zentrum (B3LYP/6-311+G(d,p) inklusive Nullpunktsschwingungsenergie).

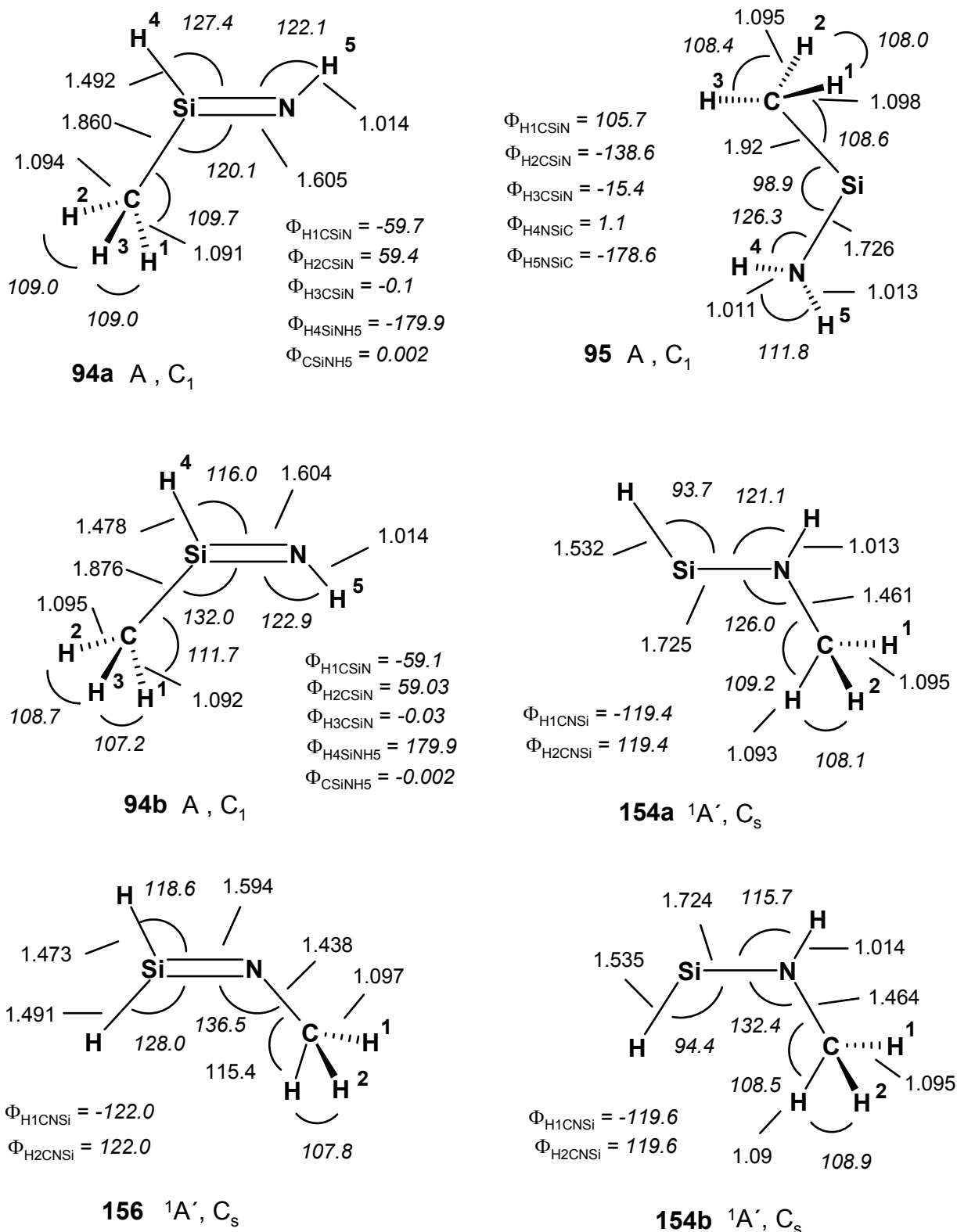


Abbildung 17: Geometrien (Bindungslängen in Å, Winkel (kursiv) in Grad) der stabilsten Isomeren der CH_5NSi -Energiehyperfläche.

Das N-Methyl-substituierte Aminosilylen soll in zwei energetisch sich kaum unterscheidenden Konformationen vorliegen. Das *s,trans*-Konformere **154a** ist gegenüber

dem *s,cis*-Konformeren **154b** um lediglich 0.1 kcal stabiler. Beide Konformere sind dem Aminosilylen **90** sowohl in den strukturellen als auch in den elektronischen Eigenschaften sehr ähnlich.

Im Unterschied zur H₃NSi-Energiehyperfläche sind die methylsubstituierten Silanimine **94a** (ΔE_{rel} : 13.5 kcal mol⁻¹) und **94b** (ΔE_{rel} : 14.1 kcal mol⁻¹) sogar um rund 2 kcal stabiler als die N-methylsubstituierten Aminosilylene **154a** (ΔE_{rel} : 16.4 kcal mol⁻¹) und **154b** (ΔE_{rel} : 16.5 kcal mol⁻¹). Eine strukturelle Besonderheit ist näher zu beleuchten: Vergleicht man die Geometrien von *E*-Silanimin **94a** und *Z*-Silanimin **94b** fällt der unterschiedliche SiH-Bindungsabstand auf. Mit 1.492 Å in **94a** ($\angle \text{HSiNH} = 0^\circ$) ist er deutlich länger als in **94b** ($\angle \text{HSiNH} = 180^\circ$) mit 1.478 Å. Dieser „*cis*“-Effekt ist aber keineswegs auf die Methylsubstitution zurückzuführen. Im unsubstituierten Silanimin **38** und im N-methylierten Silanimin **156** beobachten wir dieses Phänomen ebenfalls. Andere Beispiele sind *s,cis*- und *s,trans*-Hydroxysilylen **81**, *s,cis*- und *s,trans*-Methoxysilylen **84** sowie die N-methylsubstituierten Aminosilylene **154a** und **154b**. Immer ist die zum benachbarten Wasserstoffatom *cis*-ständige SiH-Bindung verlängert und der $\angle \text{HSiX}$ -Winkel stark aufgeweitet. Dieser Effekt sollte die beiden Konformere spektroskopisch leicht unterscheidbar machen. Im IR-Spektrum absorbiert die *cis*-ständige SiH-Bindung in **38**, **81**^[164] und **84**^[79k] jeweils rund 100 Wellenzahlen tiefer als im jeweiligen *trans*-Konformeren. Entsprechendes sagt die ab initio-Rechnung auch für die methylierten Silanimine (**94a**: 2183 cm⁻¹, **94b**: 2271 cm⁻¹) voraus. Der Ersatz eines Wasserstoff-Atoms gegen eine Methylgruppe am Silicium wirkt auf Silanimine stabilisierend. Wird der Wasserstoff am Stickstoff gegen eine Methylgruppe ersetzt, wird das Molekül destabilisiert. Mit $\Delta E_{\text{rel}} = 32.5$ kcal mol⁻¹ gegenüber **95** ist N-Methylsilanimin **156** das energiereichste Silanimin.

Das völlig planare Silen **153** (C_s) ist mit $\Delta E_{\text{rel}} = 14.0$ kcal mol⁻¹ genauso energiereich wie die Silanimine **94a+b**. Auch diese Verbindung ist daher als Belichtungsprodukt von Methylazidosilan **92** ins Kalkül zu ziehen. Der Dreiring **155**, dessen gerechnete Struktur den Ergebnissen älteren MP2-Rechenergebnissen^[134] entspricht, 2-Aminosilen **157**, Silylen **158** und der Komplex **159** zwischen atomarem Silicium und Methylamin liegen energetisch relativ hoch und können vermutlich nur auf Umwegen ausgehend von **92** gebildet werden.

2.2.1.2 Verbindungen mit reaktivem Kohlenstoff-Zentrum

Keine der Kohlenstoffverbindungen **160** bis **163** repräsentiert das globale Minimum der CH₅NSi-Energiehyperfläche. Immerhin ist das N-silylierte Methanimin **160** ($\Delta E_{\text{rel}} = 11.7$ kcal mol⁻¹) die zweitstabilste Verbindung. Generell sind die N-silylierten stabiler als die C-silylierten Isomeren. Erwartungsgemäß sind die Carbene **162** und **163** gegenüber den Iminen **160** und **161** deutlich destabilisiert.

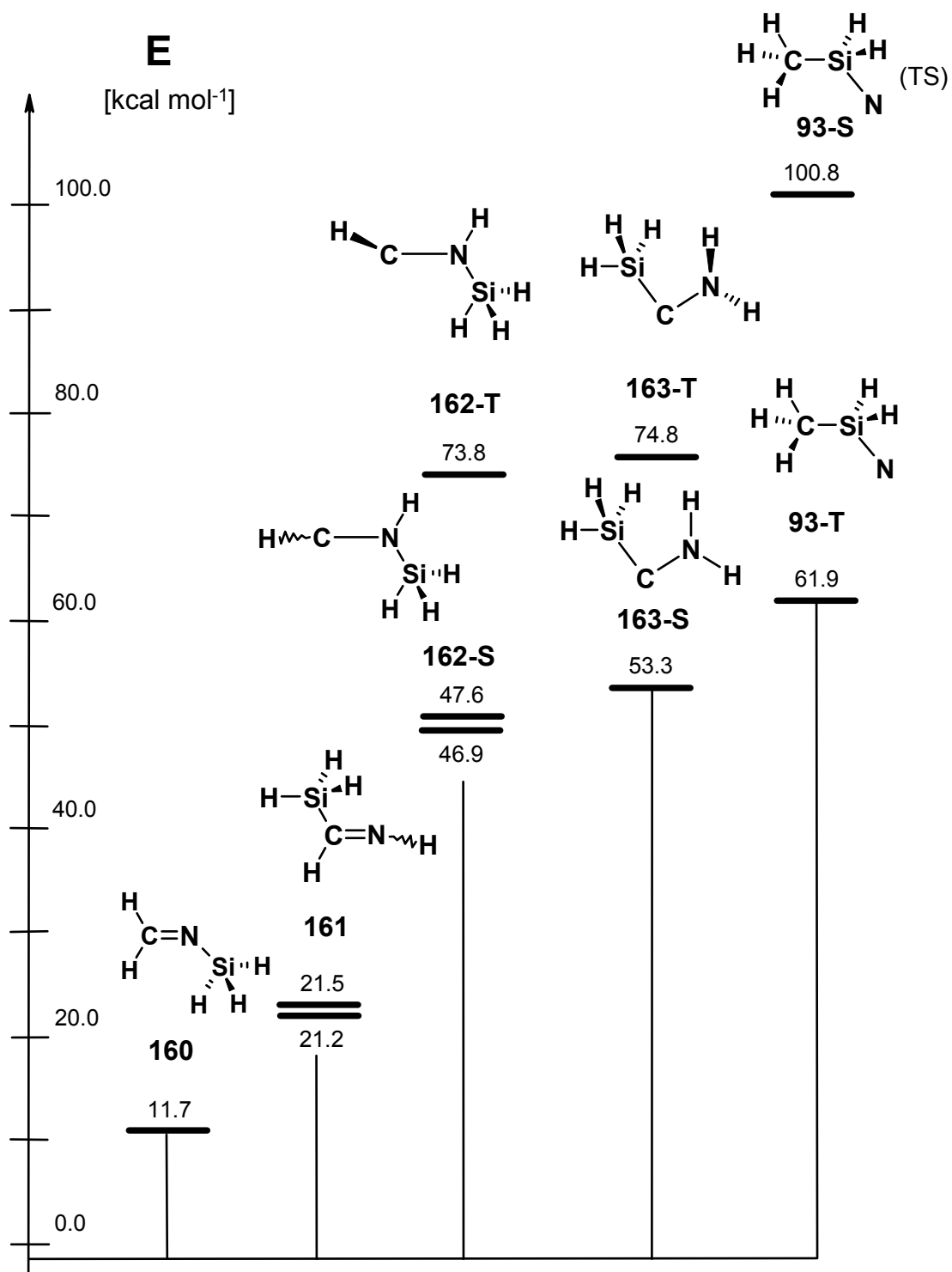


Abbildung 18: Isomere der CH₅NSi-Energiehyperfläche mit reaktiven Kohlenstoff- oder Stickstoff-Zentren (B3LYP/6-311+G(d,p) inklusive Nullpunktsschwingungsenergie).

2.2.1.3 Verbindungen mit reaktivem Stickstoff-Zentrum

Wie in die Photochemie des Monoazidosilans **39** startet die Photochemie von **92** mit der Entstehung des Singulett-Methylsilylnitrens **93-S**. Im Vergleich zur Triplett-Verbindung **93-T** ($\Delta E_{\text{rel}} = 61.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist **93-S** um $38.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher. Die gefundene Struktur ist kein Minimum. **93-S** verkörpert den Übergangszustand zwischen den Silaniminen **94** und **156**. Die Berechnung der Energie und Struktur von **93-S** auf der Grundlage einer Single-Configuration-Rechnung unterliegt der gleichen Problematik (siehe Kapitel 2.1.1, Seite 51) wie im Fall des unsubstituierten Silylnitrens **89-S**.

2.2.1.4 Gegenseitige Umwandlungen der CH₅NSi-Isomeren

Um mehr Informationen über die energetischen Zusammenhänge zwischen den stabilsten Isomeren zu erhalten, wurden die wichtigsten thermischen Aktivierungsbarrieren berechnet. Weitere Informationen zu den berechneten Übergangszuständen sind im Anhang D dokumentiert. Ausgehend vom primär gebildeten Singulett-Methylsilylnitren **92-S** sind zwei Reaktionswege (Abb. 19 und 20) in Betracht zu ziehen.

Weg A: Die statistisch begünstigte Reaktion ist die Bildung von *E*-1-Methylsilanimin **94a** unter [1,2]-Wasserstoffverschiebung. Durch Rotation der N-H-Bindung unter Aufbrechen der Si=N-Bindung oder - energetisch viel günstiger - durch Inversion am Stickstoff-Atom (**TS(94a→94b)**, $E_A = 4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) kann die *E*-Verbindung **94a** in *Z*-1-Methylsilanimin **94b** isomerisieren. *E*-1-Methylsilanimin **94a** könnte auch via [1,2]-Wasserstoff-Abspaltung zu den um zwei Wasserstoff-Atome ärmeren Isomeren der CH₃NSi-Hyperfläche abreagieren, jedoch ist diese Reaktion wegen der Bildung des sehr energiereichen CH₃SiN **65** sehr unwahrscheinlich. Ein alternativer Reaktionskanal wäre die Umlagerung zum *s,trans*-N-Methylaminosilylen **154a** über eine [1,2]-Methylverschiebung. Die Überwindung der thermischen Aktivierungsbarriere **TS(94a→154a)** erfordert schon $65.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Über das *Z*-1-Methylsilanimin **94b** wird ein ganz anderer, viel günstigerer Reaktionsweg eröffnet. Ein [1,2]-H-Shift unter Überwindung der geringeren Aktivierungsbarriere **TS(94b→95)** von 49 kcal mol^{-1} führt zur Bildung von Methylaminosilylen **95**, dem stabilsten Isomeren der CH₅NSi-Energiehyperfläche. Die Bildung des isomeren *s,trans*-N-Methylaminosilylens **154a** aus **94b** unter [1,2]-Methyl-Verschiebung ist dagegen nach dem Prinzip der „least motion“ auszuschließen, da neben der Methylgruppe auch im gleichen Zug ein Wasserstoff-Atom zu bewegen wäre. Das Methylaminosilylen **95** besitzt außer der Reversion seiner Bildungsreaktion (**TS(94b→95)**, $E_A = 63 \text{ kcal mol}^{-1}$) nur noch die Möglichkeit der Isomerisierung zum 1-Aminosilen **153** über eine [1,2]-Wasserstoffverschiebung. Mit einer thermischen Aktivierungsbarriere **TS(95→153)** von $48.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist diese Umlagerung der Rückreaktion gegenüber deutlich begünstigt.

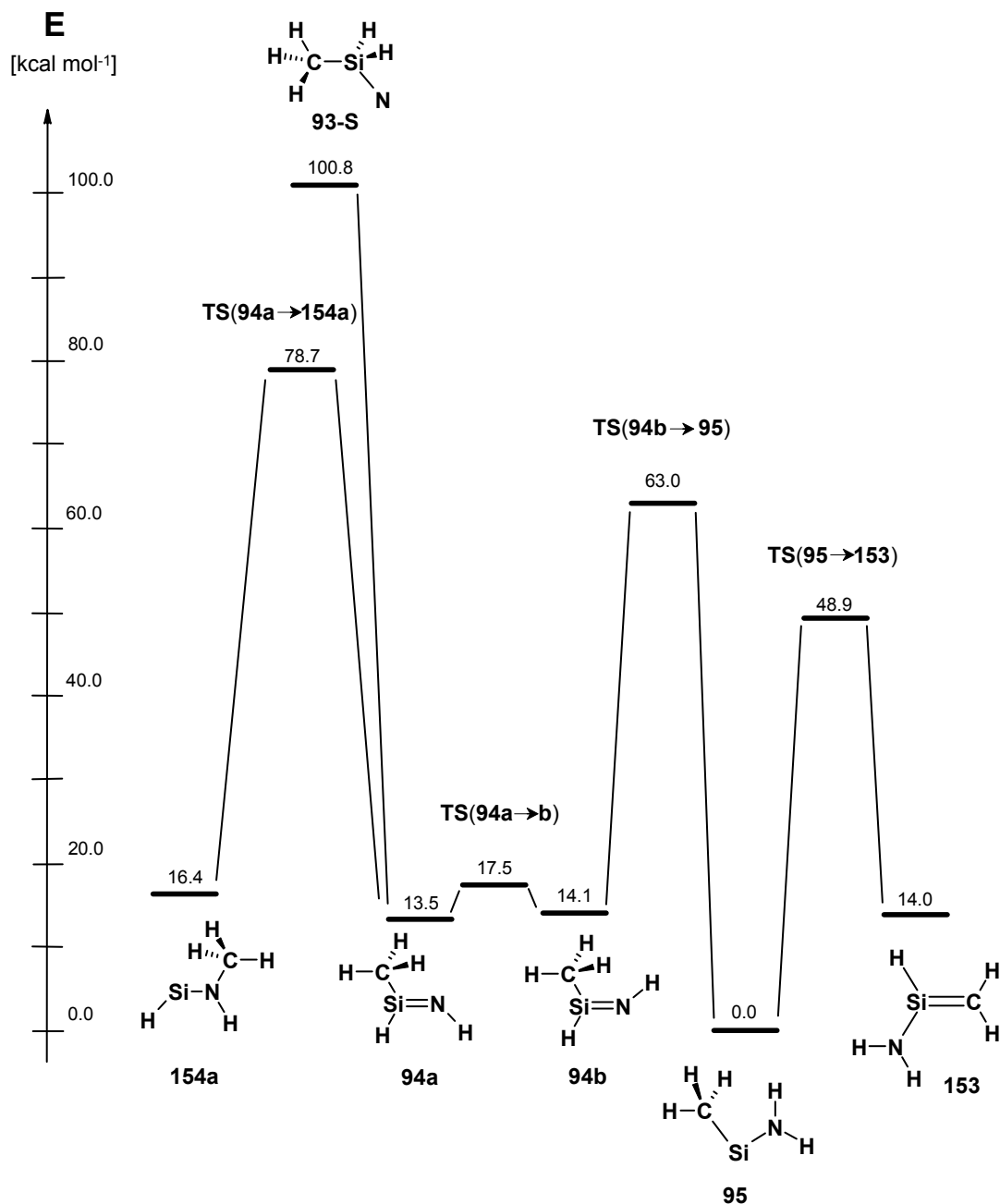


Abbildung 19: Reaktionskanal A (B3LYP/6-311+G(d,p) inklusive Nullpunktschwingungsenergie).

Weg B: Aus dem angeregten Methylsilylnitren **93-S** wird über einen [1,2]-CH₃-Shift das N-Methylsilanimin (2-Methylsilanimin) **156** gebildet. Ein weitere Quelle der Bildung von **156** ist die Isomerisierung aus dem *s,trans*-N-Methyl-aminosilylen **154a** (Weg A). Silanimin **156** eröffnet eine ganze Palette interessanter Reaktionskanäle: Über eine [1,3]-Wasserstoff-Verschiebung (TS(**156**→**160**), $E_A = 40.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) kann die nach dem Aminosilylen **95** stabilste Verbindung, das N-silylierte Methanimin **160** gebildet werden. Alternativ dazu wäre die Umlagerung unter [1,2]-H-Shift zum *s,cis*-N-Methylaminosilylen **154b**. Mit $47.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist allerdings eine deutlich höhere Barriere (TS(**156**→**154b**)) zu überwinden. Mit der Bildung der *s,cis*-Verbindung **154b** ist die Bildung von *s,trans*-N-Methylaminosilylen **154a**

zu erwarten, denn die thermische Aktivierungsbarriere **TS(154a→b)** beträgt nur 26 kcal mol⁻¹. Aus der *s,trans*-Verbindung **154a** kann schließlich die Bildung des einzigen cyclischen Isomeren **155** durch Insertion des silylenischen Zentrums in die CH-Bindung der Methylgruppe erfolgen. Die dazu benötigte Aktivierungsenergie **TS(154a→155)** liegt bei 32.8 kcal mol⁻¹. Das Imin **156** nimmt wie das Silanimin **38** auf der H₃NSi-Energiehyperfläche eine Schlüsselposition ein. **156** ist das Portal zur CH₃NSi-Energiehyperfläche. Die [1,1]-Wasserstoffabspaltung (s. Kap. 2.1.1, S.55) im unsubstituierten Silanimin **38** ist exotherm. Die Bildung von Methylsilanonitril **66** aus N-Methylsilanimin **156** wird analog mit 6 kcal mol⁻¹ exotherm berechnet.

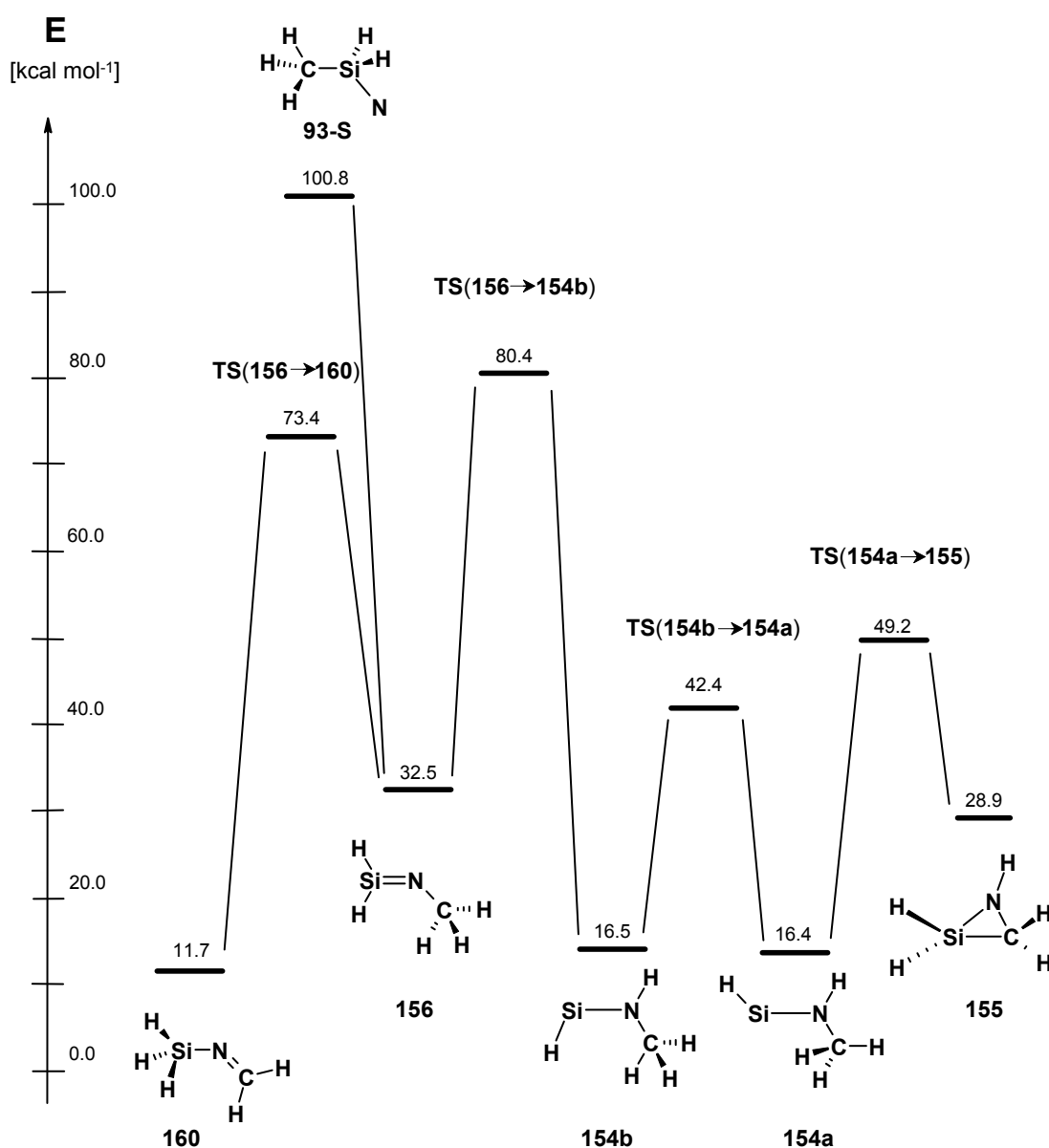
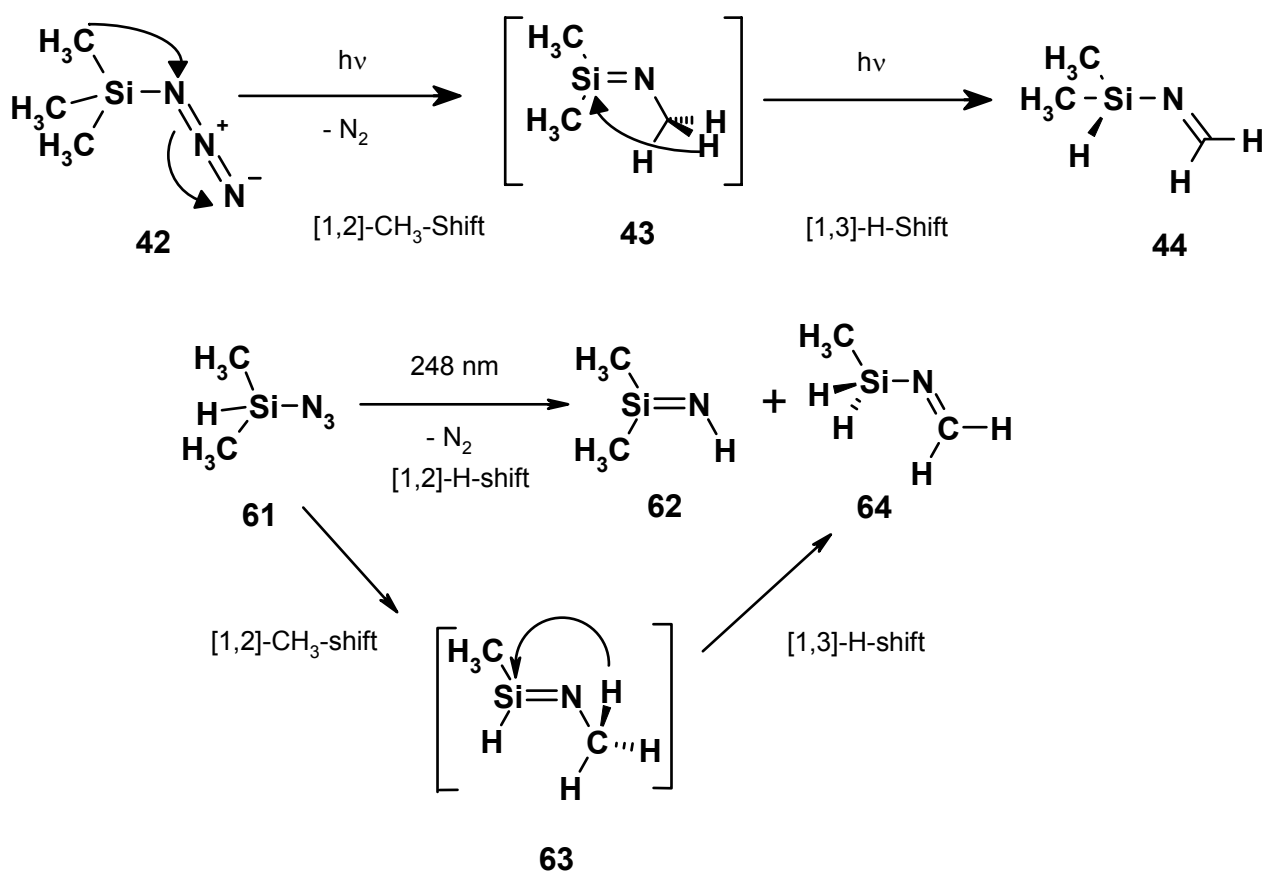


Abbildung 20: Reaktionskanal B (B3LYP/6-311+G(d,p) inklusive Nullpunktsschwingungsenergie).

2.2.1.5 Fazit der ab initio Berechnungen

Berücksichtigt man, daß [1,2]-Wasserstoff-Verschiebungen weitaus schneller als [1,2]-Methyl-Verschiebungen ablaufen, ist der Weg A unter Bildung von Methylaminosilylen **95** zu favorisieren. Wird man beide 1-Methylsilanimine **94** nebeneinander beobachten können? Sollte das Methylaminosilylen **95** nachgewiesen werden können, wird es interessant sein, welche der beiden Konkurrenzreaktionen die Photochemie von Methylaminosilylen **95** dominiert. Im Fall von Aminosilylen **90** konnte die Isomerisierung zum Silanimin beobachtet werden. Das Methylaminosilylen **95** eröffnet über eine 1,2-Wasserstoffverschiebung vom Kohlenstoff zum Silicium einen alternativen Reaktionskanal zum 1-Aminosilen **153**.

Wird der Weg B in untergeordnetem Maße besprochen, so sollten das N-Silylmethanimin **160** und vielleicht auch Isomere der CH_3NSi -Energiehyperfläche beobachtet werden können. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen^[63,65] sind N-methylsubstituierte Silanimine photolabil. Sie konnten daher noch nicht direkt beobachtet werden. Wie die schon beschriebenen Versuche zum Nachweis von N-Methyl-methylsilanimin **63** und Trimethylsilanimin **43** ausgehend von den Aziden **61** und **42** gezeigt haben, dominiert die Umlagerung zu den isomeren N-Silyl-substituierten Methaniminen **44** und **64**. Die Beobachtung von N-Methylsilanimin **156** ist aus diesem Grund, und weil auch die Spaltungsreaktion von **156** unter Bildung von CH_3NSi **66** und H_2 exotherm ist, eher unwahrscheinlich.



2.2.2 Belichtung von Methylazidosilan **92** bzw. [D₂]-**92** mit 254 nm

Methylazidosilan **92** und Methyldeuteroazidosilan [D₂]-**92** konnten nach Methode 2 (Kapitel 1, S. 41) bei 10 K matrixisoliert werden. Bei fast allen Versuchen enthielten die Spektren geringe Mengen an den Hydrolyseprodukten Stickstoffwasserstoffsäure **106** und 1,2-Dimethyldisiloxan. Wurde nach Methode 1 (Kap.1, S. 40) aufgedampft, enthielten die Matrizes zusätzlich unterschiedlich große Anteile an dem Zersetzungsprodukt Methylsilan **103**. Die Methylgruppe erkennt man an der für methylsubstituierte Siliciumverbindungen charakteristischen Absorption der δ₃Me-Deformationsschwingung bei $\tilde{\nu} = 1259 \text{ cm}^{-1}$. Alle IR-Banden von **92** und [D₂]-**92** sind in Tabelle 20 aufgelistet. Die IR-Spektren von **92** und [D₂]-**92** sind in Form negativer Absorptionsbanden in den Abbildungen 21 und 22 wiedergegeben.

Kurzes Bestrahlen von **92** mit 254 nm (Hg-ND-Lampe / Vycor) führte zum Auftreten neuer, wenig intensiver IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 3411, 2118, 1251, 1113 \text{ cm}^{-1}$ (s. auch Tabelle 21). Im Vergleich mit den Beobachtungen der Belichtungsexperimente von Azidosilan **39** könnten diese Signale von einem Silanimin hervorgerufen werden. Drei stabile Silanimine, N-Methylsilanimin **156**, *E*-Methylsilanimin **94a** sowie *Z*-Methylsilanimin **94b**, kommen nach dem Ergebnis der ab initio-Berechnungen dafür in Frage. Zur Klärung, welches Imin bei der Bestrahlung von **92** gebildet wird, wurden Isotopenmarkierungsexperimente durchgeführt.

Mit Methyldeuteroazidosilan [D₂]-**92** als Edukt wurden die IR-Absorptionen dieses ersten Photoproduktes nur zum Teil verschoben. Die Absorption bei $\tilde{\nu} = 1250.6 \text{ cm}^{-1}$ ([D₂]-**92**: $\tilde{\nu} = 1250.7 \text{ cm}^{-1}$) wurde nicht verschoben, was für die CH₃-Knickschwingung einer an einem Silicium-Atom gebundenen Methyl-Gruppe typisch ist. Für die Absorption bei $\tilde{\nu} = 1113 \text{ cm}^{-1}$, die der Si=N-Streckschwingung zuzuordnen ist, ([D₂]-**92**: $\tilde{\nu} = 1088 \text{ cm}^{-1}$) fand sich ein Shift von $\Delta\tilde{\nu} = 25 \text{ cm}^{-1}$, in der gleichen Größenordnung, wie er bei dem unsubstituierten Silanimin **38** beobachtet werden konnte (**38**: $\Delta\tilde{\nu} = 32 \text{ cm}^{-1}$). Die beiden anderen Banden, die NH-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 3411 \text{ cm}^{-1}$ ([D₂]-**92**: $\tilde{\nu} = 2529 \text{ cm}^{-1}$) und die SiH-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2118 \text{ cm}^{-1}$ ([D₂]-**92**: $\tilde{\nu} = 1538 \text{ cm}^{-1}$), sind stark verschoben, wie es auch schon bei den entsprechenden Vibrationen von **38** zu beobachten war.

Die beobachteten Absorptionen können dem *E*-Methylsilanimin **94a** zugeordnet werden. N-Methylsilanimin **156** scheidet aus, weil zwei SiH-Vibrationen ($\tilde{\nu} = 2295$ und 2183 cm^{-1}) beobachtet werden müssten und die Si=N-Streckschwingung bei zu niedrigen Wellenzahlen gefunden wird. Für eine gekoppelte SiNC-Streckschwingung ist eine höhere Lage anzunehmen. Der Erwartungswert für die νSi=N-Streckschwingung von **156** liegt bei $\tilde{\nu} = 1335 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 20: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{korr.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N-92}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N-92})$] IR-Spektrum von Methylazidosilan **92**.

Schwingungstyp			B3LYP/6-311+G(d,p)			
Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{korr.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
v ₁	A	v _s CHstr		3112.4 (4.8)	-	- -
			D ₂	3112.4 (4.6)	-	- -
v ₂	A	v _{as} CHstr		3105.3 (7.1)	-	- -
			D ₂	3105.2 (6.9)	-	- -
v ₃	A	v _{as} CHstr		3032.6 (2.8)	-	- -
			D ₂	3032.6 (2.8)	-	- -
v ₄	A	v _{as} N ₃ str		2276.6 (809.0)	2150.8	2150.8 (s)
			D ₂	2273.8 (867.0)	2148.2	2154.0 (vs)
v ₅	A	v _s SiHstr		2218.9 (152.1)	2162.1	2162.1 (s)
			D ₂	1604.4 (92.4)	1563.3	1589.6 (m)
v ₆	A	v _{as} SiHstr		2216.1 (145.0)	2143.3	2143.3 (m)
			D ₂	1587.5 (65.2)	1535.3	1570.4 (m)
v ₇	A	δ _{as} CH ₃ def		1461.9 (4.5)	-	- -
			D ₂	1461.6 (6.1)	-	- -
v ₈	A	δ _{as} CH ₂ def		1457.4 (5.4)	-	- -
			D ₂	1457.2 (6.4)	-	- -
v ₉	A	v _s N ₃ str		1402.1 (222.5)	1320.2	1320.2 (s)
			D ₂	1401.8 (234.1)	1319.9	1315.4 (vs)
v ₁₀	A	δ _s CH ₂ scissor		1305.8 (30.2)	1259.5	1259.5 (m)
			D ₂	1305.3 (26.1)	1259.0	1258.4 (m)
v ₁₁	A	δ _s SiH ₂ scissor		977.6 (116.0)	957.0	957.0 (m)
			D ₂	753.2 (142.0)	737.3	724.2 (m)
v ₁₂	A	δ _{as} (ρSiH ₂ +rCH ₂)		921.7 (396.4)	908.4	908.4 (vs)
			D ₂	838.1 (132.1)	826.0	814.4 (s)
v ₁₃	A	δ _{as} (κSiH ₂ +ωCH ₂)		892.4 (40.7)	863.8	863.8 (m)
			D ₂	849.2 (34.4)	822.0	685.5 (m)
v ₁₄	A	δ _s (ρSiH ₂ +rCH ₂)		779.5 (93.8)	756.6	756.6 (w)
			D ₂	599.5 (106.7)	581.9	575.0 (w)
v ₁₅	A	δ _{ip} rocking		718.7 (21.7)	729.9	729.9 (s)
			D ₂	699.9 (82.7)	671.8	565.8 (m)
v ₁₆	A	δ _{as} (τSiH ₂ +tCH ₂)		696.5 (35.5)	714.0	714.0 -
			D ₂	513.1 (10.6)	526.0	- -
v ₁₇	A	δ _{ip} rocking		658.2 (36.3)	-	- -
			D ₂	668.0 (9.2)	-	- -
v ₁₈	A	δ _{oop} rocking		580.6 (6.3)	565.4	565.4 (s)
			D ₂	587.4 (16.7)	572.0	565.8 (m)
v ₁₉	A	δ _{ip} rocking		553.2 (25.1)	561.5	561.5 (s)
			D ₂	548.9 (7.2)	557.1	565.8 (m)
v ₂₀	A	ω _s (κSiH ₂ +ωCH ₂)		502.4 (14.5)	509.2	509.2 (s)
			D ₂	403.7 (11.1)	389.4	- -

Weitere Grundswingungen (außerhalb des Meßbereichs): v₂₁: 236.4 (3.6), [D₂] 233.5 (2.9); v₂₂: 152.7 (0.1), [D₂] 151.9 (0.1); v₂₃: 118.9 (0.1), [D₂] 116.8 (0.2); v₂₄: 36.3 (0.6); [D₂] 35.6 (0.5) cm^{-1} .

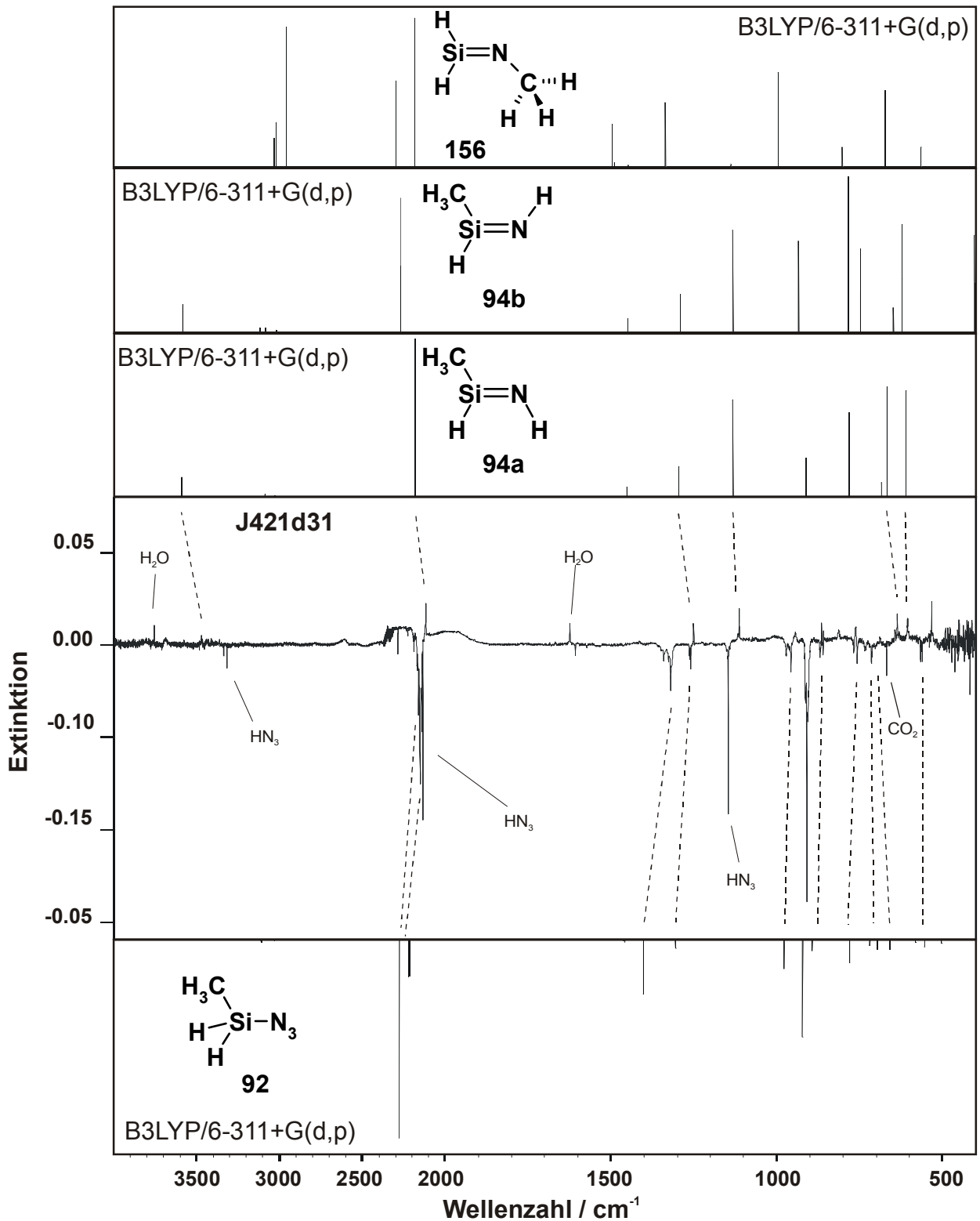


Abbildung 21: Differenzspektrum der Belichtung von Methylazidosilan **92** mit $\lambda = 254$ nm. Mittleres Spektrum: Negative IR-Banden von **92** nehmen beim Bestrahlen ab. Positive Banden von **94a** nehmen unter Bestrahlung zu. Unteres Spektrum: Berechnetes Spektrum von **92**. Obere Spektren (in Reihenfolge von oben nach unten): Berechnetes Spektrum von **156**, berechnetes Spektrum von **94b**, berechnetes Spektrum von **94a** (alle auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau).

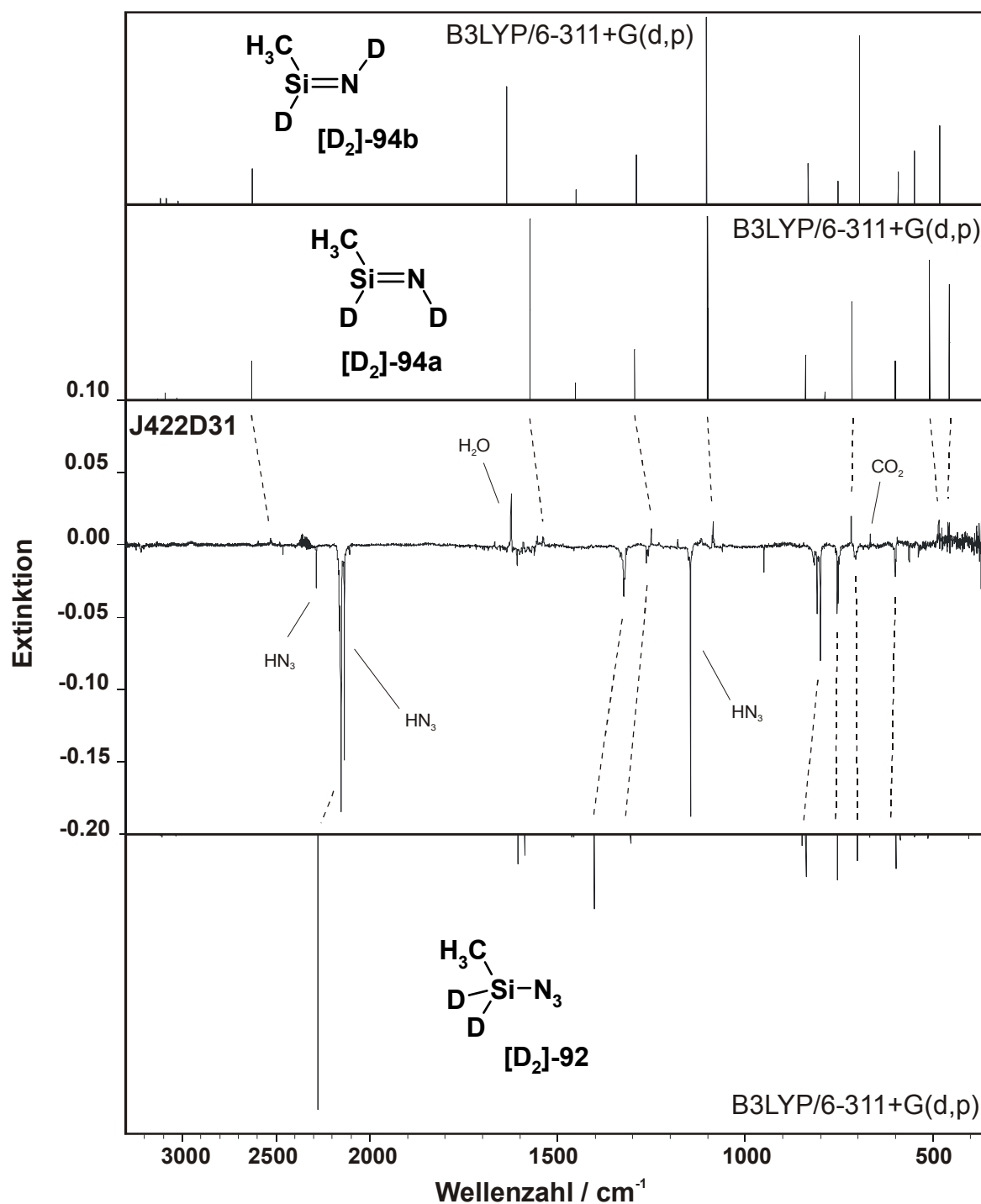


Abbildung 22: Differenzspektrum der Belichtung von Methylazidosilan [D₂]-92 mit $\lambda = 254$ nm. Mittleres Spektrum: Negative IR-Banden von [D₂]-92 nehmen beim Bestrahlen ab. Positive Banden von 94a nehmen unter Bestrahlung zu. Unteres Spektrum: Berechnetes Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von [D₂]-92. Obere Spektren (in Reihenfolge von oben nach unten): Berechnetes Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von [D₂]-94b, berechnetes Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von [D₂]-94a.

Tabelle 21: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_1 -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{kor.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N-94a}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N-94a})$] IR-Spektrum von *E*-1-Methylsilanimin **94a** im Vergleich mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p), C_1 -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von *Z*-1-Methylsilanimin **94b** (letzte Spalte).

Schwingung					94a			94b		
Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$		$\tilde{\nu}_{\text{kor.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$		$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$		
ν_1	A	$\nu_s\text{NHstr}$		3589.6	(19.8)	3410.8	3410.8	(vw)	3585.7	(18.8)
			D ₂	2627.7	(20.6)	2496.8	2528.8	(vw)	2626.7	(18.0)
ν_2	A	$\nu_{\text{as}}\text{CHstr}$		3127.1	(0.8)	-	-	-	3118.0	(3.3)
			D ₂	3127.1	(0.8)	-	-	-	3118.0	(3.2)
ν_3	A	$\nu_s\text{CHstr}$		3090.7	(3.7)	-	-	-	3085.2	(3.3)
			D ₂	3090.7	(3.7)	-	-	-	3085.2	(3.3)
ν_4	A	$\nu_s\text{CHstr}$		3028.0	(1.4)	-	-	-	3021.1	(5.5)
			D ₂	3028.0	(1.4)	-	-	-	3021.1	(1.7)
ν_5	A	$\nu_s\text{SiHstr}$		2182.6	(157.2)	2117.5	2117.5	(m)	2271.3	(91.8)
			D ₂	1573.6	(95.6)	1526.7	1538.4	(w)	1636.1	(59.8)
ν_6	A	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$		1452.7	(9.0)	-	-	-	1450.7	(7.2)
			D ₂	1452.6	(66.1)	-	-	-	1450.5	(7.6)
ν_7	A	$\delta_s\text{CH}_2$		1452.6	(9.5)	-	-	-	1450.4	(9.8)
			D ₂	1452.3	(9.6)	-	-	-	1450.1	(10.0)
ν_8	A	$\delta_s\text{CH}_3$		1295.3	(30.3)	1250.6	1250.6	(m)	1290.1	(26.3)
			D ₂	1294.5	(26.6)	1249.8	1250.7	(m)	1289.7	(25.1)
ν_9	A	$\nu_s\text{SiNstr}$		1132.6	(96.3)	1112.7	1112.7	(s)	1132.6	(70.1)
			D ₂	1100.3	(97.2)	1081.0	1085.3	(s)	1104.3	(94.6)
ν_{10}	A	$\delta(\text{SiH+rCH}_2)$		911.9	(38.7)	867.4	867.4	(m)	933.7	(62.3)
			D ₂	840.5	(24.1)	799.5	-	-	833.4	(20.6)
ν_{11}	A	$\omega(\text{CH}_2+\text{NH})$		811.6	(0.3)	-	-	-	765.0	(0.03)
			D ₂	788.8	(4.4)	-	-	-	753.2	(11.9)
ν_{12}	A	$\delta_{\text{as}}\text{rocking}$		781.9	(84.5)	741.5	741.5	(m)	784.1	(106.1)
			D ₂	599.6	(20.8)	568.6	-	-	592.6	(16.7)
ν_{13}	A	$\delta\text{H}_2\text{SiNoop}$		683.3	(14.1)	-	-	-	648.1	(17.3)
			D ₂	716.1	(52.2)	-	707.6	(s)	696.9	(85.3)
ν_{14}	A	ωSiHNH		668.8	(109.5)	636.2	636.2	(m)	749.1	(56.8)
			D ₂	509.2	(73.5)	484.4	485.0	(m)	550.3	(27.1)
ν_{15}	A	$\delta_s\text{rocking}$		609.7	(105.6)	603.2	603.2	(m)	622.6	(73.7)
			D ₂	457.5	(60.8)	452.6	459.8	(m)	482.4	(39.9)

Grundschiwingungen von **94a** auBerhalb des MeBbereiches: ν_{16} : 447.2 (0.3), 353.0 (0.2) [D_2], ν_{17} : 265.0 (17.8), 252.5 (16.0) [D_2], ν_{18} : 97.2 (1.0), 96.0 (0.6) [D_2] cm^{-1} .

Ber. Isotopenaufspaltung fUr ν_9 : [^{29}Si]: 1125.1 (94.4), [^{30}Si]: 1118.1 (92.7), [^{15}N]: 1114.3 (96.8), [D_2 , ^{29}Si]: 1092.4; (95.4), [D_2 , ^{30}Si]: 1086.0 (93.7), [D_2 , ^{15}N]: 1081.7 (96.5) cm^{-1} .

Die tiefe Lage der SiH-Streckschwingung („cis“-Effekt, s. Kap. 2.2.1) entspricht dem Erwartungswert für das *E*-1-Methylsilanimin **94a** ($\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$: 2183 cm^{-1}) und nicht dem von *Z*-1-Methylsilanimin **94b**, dessen SiH-Streckschwingung bei deutlich höheren Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$: 2271 cm^{-1}) absorbieren soll. Im Einklang mit dieser Zuordnung ist auch die Beobachtung beim unsubstituierten Silanimin **38**. Auch hier liegt die SiH-Streckschwingung der *trans*-ständigen Si-H-Bindung ($\tilde{\nu}$ = 2253 cm^{-1}) bei höheren Wellenzahlen als die der *cis*-ständigen Si-H-Bindung ($\tilde{\nu}$ = 2175 cm^{-1}). Die Richtigkeit der getroffenen Strukturzuordnung zeigt der Vergleich mit den berechneten Spektren von **94a**, **94b** und **156** (siehe Tab. 21, Abb. 21 und 22).

Die sorgfältige Analyse der IR-Spektren aus der Photolyse von Methylazidosilan **92** und **[D₂]-92** liefert ein weiteres interessantes Ergebnis. Bei der Bestrahlung von Methyldeuteroazidosilan **[D₂]-92** sind die ND- (s. Abb. 23) und die Si=N-Streckschwingungen (s. Abb. 24) verdoppelt. Die zweite ND-Absorption bei $\tilde{\nu}$ = 2526 cm^{-1} und die Si=N-Bande bei $\tilde{\nu}$ = 1089 cm^{-1} nehmen bei der Bestrahlung langsamer zu und langsamer ab als die IR-Absorptionen von **[D₂]-94a** ($\tilde{\nu}$ = 2529 und 1085 cm^{-1}). Das Vorliegen eines Matrix-Effektes ist damit auszuschließen. Die unterschiedliche Kinetik und die Übereinstimmung der beobachteten Bandenlagen mit den Erwartungswerten aus den ab initio-Rechnungen (s. Tabelle 22) sind gute Argumente dafür, das *Z*-1-Methylsilanimin **94b** als zusätzliche Spezies intermediär gebildet wird.

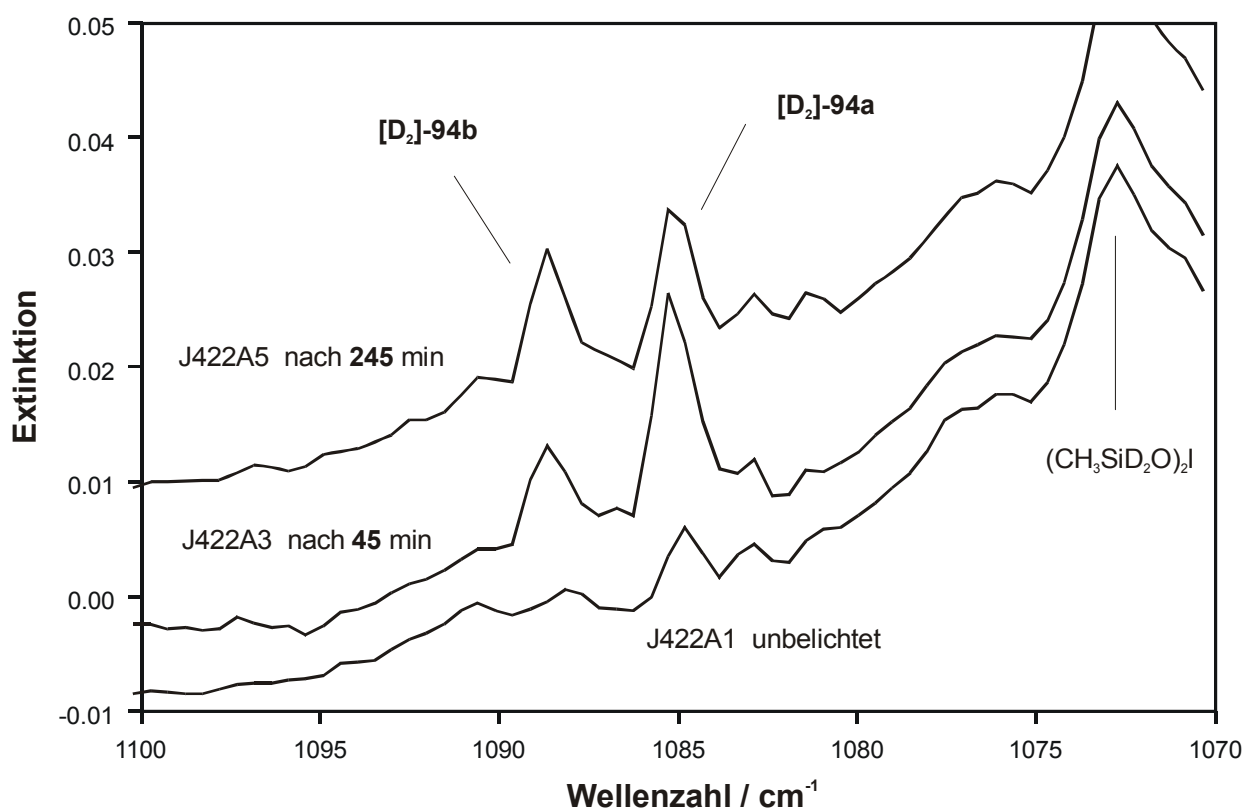


Abbildung 23: Die Veränderungen der SiN-Streckschwingungen von **[D₂]-94a** und **[D₂]-94b** in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer mit λ = 254 nm.

Tabelle 22: Gegenüberstellung der Si=N- und ND-Streckschwingungen von *E*-1-Methylsilanimin [**D**₂]-**94a** und *Z*-1-Methylsilanimin [**D**₂]-**94b** in Theorie und Experiment

Isomere	$\nu_{\text{Si=N}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{N-D}}$ [cm ⁻¹]
[D₂]-94a		
B3LYP/6-311G+(d,p)	1100	2628
Experiment	1085	2529
[D₂]-94b		
B3LYP/6-311+G(d,p)	1104	2627
Experiment	1089	2526

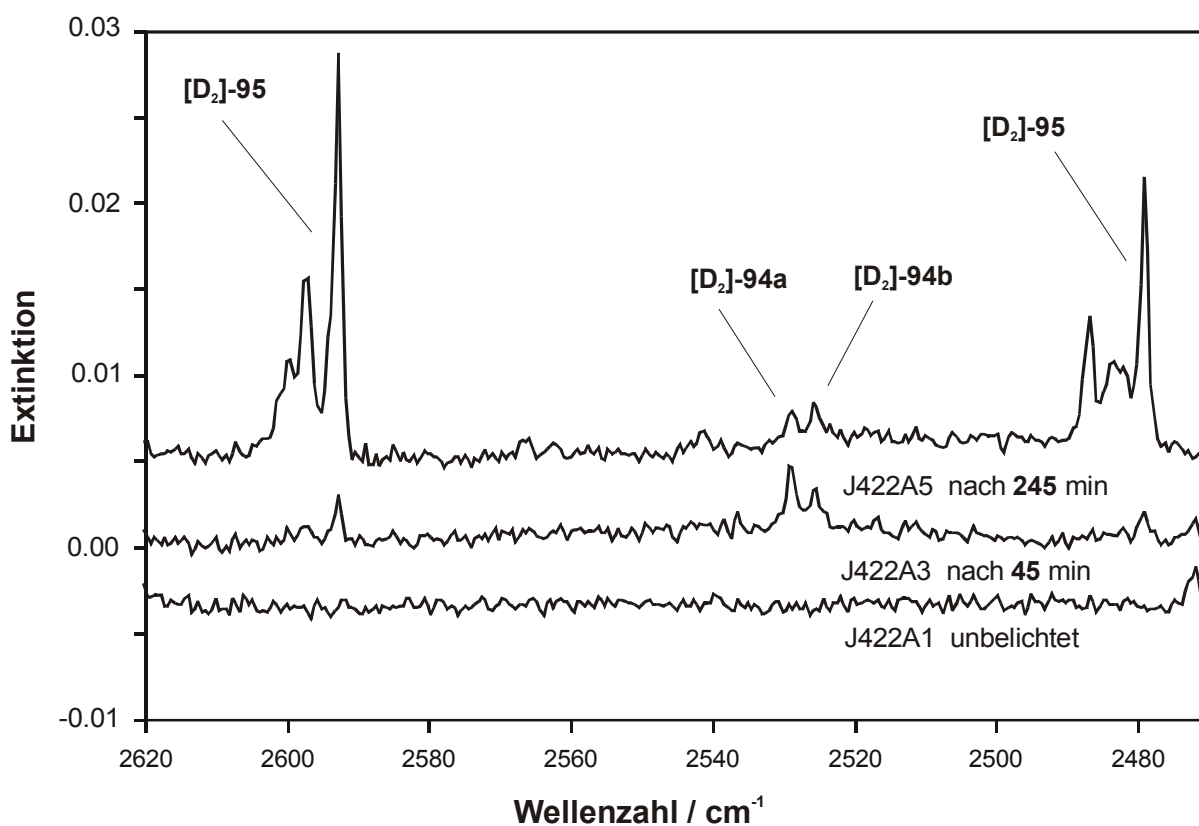
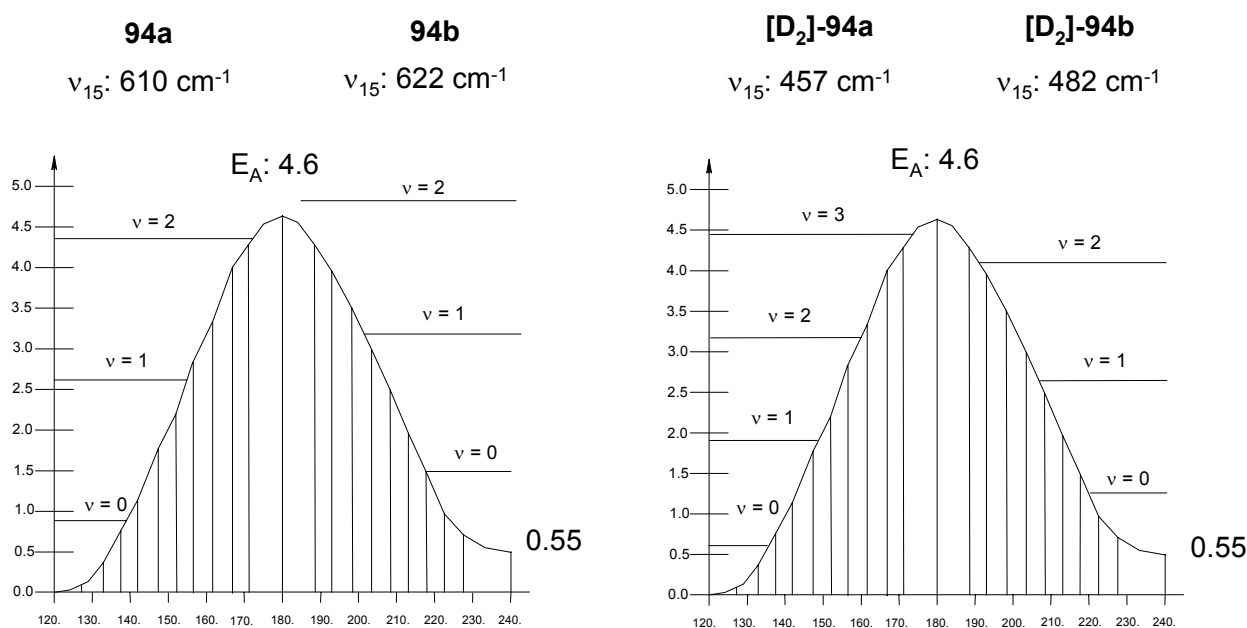
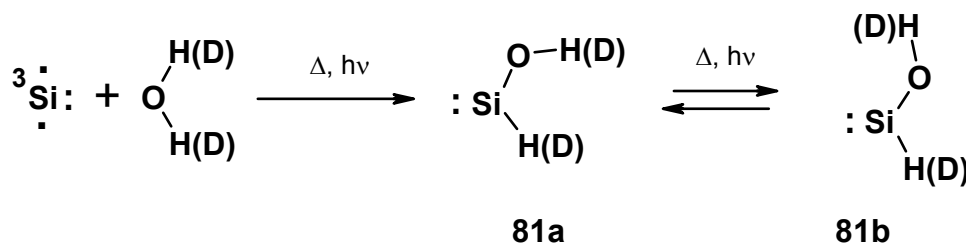


Abbildung 24: Ausschnitt aus dem Matrix-IR-Spektrum von Methyldeuteroazidosilan [**D**₂]-**92** während der Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm. Die beiden an Intensität stark anwachsenden Signale ($\nu_{\text{as}}\text{ND}_2$ und $\nu_{\text{s}}\text{ND}_2$) um 2600 und 2480 cm⁻¹ werden von dem Photoendprodukt Methylaminosilylen **95** hervorgerufen. Man beachte die Veränderungen der ND-Streckschwingungen von [**D**₂]-**94a** und [**D**₂]-**94b**.



Schema 17: Einfluß der Deuterierung auf die Inversionsschwingung von *E*-1-Methylsilanimin **94a** und *Z*-1-Methylsilanimin **94b**.

Es ist schon bemerkenswert, daß bei der Photolyse mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ nur *E*-1-Methylsilanimin **94a** und nicht *Z*-1-Methylsilanimin **94b** aber beide deuterierten Spezies **[D₂]-94a** und **[D₂]-94b** beobachtet werden. Die in Schema 17 dargestellte Potentialkurve für die Stickstoffinversion zwischen **94a** und **94b** ist sehr flach und die Energiebarriere relativ klein. Der Einfluß der Deuterierung ist offensichtlich: Bei beiden Isomeren nimmt die Anzahl der Schwingungszustände zu, ohne daß eine Inversion eintritt. Im Fall von *Z*-1-Methylsilanimin **94b** leitet schon der zweite angeregte Schwingungszustand die Inversion in **94a** ein. Liegt in unserem Fall vielleicht ein quantenmechanischer Tunneleffekt^[176] vor? Mit diesem Effekt^[176] wurde nämlich lange Zeit das Fehlen von *s,trans*-Hydroxysilylen **81b** bei der Reaktion zwischen atomarem Silicium und einem Wasser-Molekül begründet. Die Bildung von *s,cis*-**81a** und *s,trans*-Hydroxysilylen **81b** aus atomarem Silicium und Wasser zeigt einen starken



kinetischen Isotopeneffekt. Mit H₂O wurde in den ersten Studien^[79f] ausschließlich die Bildung der *s,cis*-Verbindung **81a** beobachtet, während mit D₂O unter photochemischer Anregung ein Photogleichgewicht beider Konformeren (wie bei **[D₂]-94a** und **[D₂]-94b**) erzeugt wurde. Man nimmt an, daß Silicium-Atome mit dem Wassermolekül zuerst zum *s,cis*-Hydroxysilylen **81a** abreagieren, welches anschließend zum *s,trans*-Konformeren isomerisiert. In neueren Untersuchungen^[164,177] der Reaktion zwischen Si und H₂O konnte

auch *s,trans*-Hydroxysilylen **81b** nachgewiesen werden. Die Isomerisierung von **81a** in **81b** verläuft unter den Bedingungen der Matrixisolation sehr langsam und deshalb wurde **81b** in den ersten Matrixisolutions-Versuchen nicht beobachtet. Die Energiebarriere für die Inversion (s. Schema 17) von *E*-1-Methylsilanimin **94a** in *Z*-1-Methylsilanimin **94b** ist dagegen nur etwa halb so groß im Vergleich zu der Energie, die für die Umwandlung von *s,cis*- **81a** in *s,trans*-Hydroxysilylen **81b** (rund 10 kcal mol⁻¹^[177]) aufgewendet werden muß. Deshalb könnte der Tunneleffekt schon eine Rolle spielen.

Es gibt aber ein naheliegendes photochemisches Argument für die scheinbare Abwesenheit von **94b**. Die Einführung einer Methylgruppe wirkt sich nämlich nicht nur auf das IR-Spektrum aus. In UV-spektroskopischen Studien (siehe Abb. 24, mittleres Spektrum) der Belichtung von Methylazidosilan **92** konnte die UV-Absorption für den ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang von *E*-1-Methylsilanimin **94a** bei $\lambda_{\max} = 230$ nm ($\lambda_{\max} = 228$ nm (TD)) gemessen werden. Laut TD-Rechnung liegt der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang von **94b** bei $\lambda_{\max} = 233$ nm, also im gleichen Absorptionsbereich wie beim unsubstituierten Silanimin **38** ($\lambda_{\max} = 232$ nm (TD) bzw. 238 nm^[137], exp.: $\lambda_{\max} = 240$ nm). Die *trans*-angeordnete Methyl-Gruppe verursacht eine hypsochrome Verschiebung des UV-Maximums von **94a** um $\Delta\lambda = 10$ nm ($\Delta\lambda_{\text{TD}} = 5$ nm). Diese „kleine“ Verschiebung des UV-Maximums hat weitreichende Auswirkungen:

Beim Bestrahlen mit $\lambda = 254$ nm liegt das Photogleichgewicht zwischen **94a** und **94b** deshalb weitgehend auf der Seite von *E*-1-Methylsilanimin **94a**.

Die stationäre Konzentration an *Z*-1-Methylsilanimin **94b** ist sehr gering, weil es unter Belichtung mit $\lambda = 254$ nm (analog zur Umwandlung von Silanimin **38** in Aminosilylen **90**) schneller als **94a** in einer photolytischen Sekundärreaktion in Methylaminosilylen **95** umgewandelt wird.

Im Gegensatz zum Silanimin **38**, das bei Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm wegen der sehr viel schneller ablaufenden Isomerisierung zum Aminosilylen **90** praktisch unsichtbar ist, können *E*-1-Methylsilanimin **94a** und sogar deuteriertes *Z*-1-Methylsilanimin **94b** während der Photolyse direkt beobachtet werden.

Dennoch ist **94a** und damit verbunden auch das im Photogleichgewicht vorliegende Isomere **94b** gegenüber Belichtung mit $\lambda = 254$ nm photolabil. Länger anhaltendes Bestrahlen läßt die schwache UV-Absorption und die beschriebenen IR-Banden von **94a** komplett verschwinden und neue, zum Teil sehr intensive IR-Absorptionen (siehe Kap. 2.2.3, Abb. 27 und 28) entstehen. Mit diesen neuen IR-Signalen korrespondiert eine besonders auffällige breite UV-Bande bei $\lambda_{\max} = 330$ nm. Das UV-Spektrum (Abb. 25, mittlere Kurve bzw. Abb. 26 untere Kurve) erinnert stark an das UV-Spektrum von Aminosilylen **90**. Unschwer ist zu erkennen, daß es sich bei dieser Substanz nur um das Methylaminosilylen **95** handeln kann. Einige der in Tab. 23 aufgelisteten Banden sollen zum Beweis der korrekten Strukturzuordnung näher beleuchtet werden. Es werden zwei NH-Vibrationen bei $\tilde{\nu} = 3471$ und 3376 cm⁻¹ beobachtet. Beide Banden sind (vgl. IR-Absorptionen von Aminosilylen **90**)

im **[D₂]-95** auf $\tilde{\nu} = 2594$ und 2479 cm^{-1} verschoben. Eine für methylsubstituierte Silylene typische, breite Absorption für die CH₃-Deformationsschwingung bei $\tilde{\nu} = 1225 \text{ cm}^{-1}$ (z. B. Me₂Si **32**: $\tilde{\nu} = 1220 \text{ cm}^{-1}$ ^[51,80a]) tritt auf. Gegen das Auftreten der isomeren N-Methylaminosilylene **154a** und **154b** spricht das vollständige Fehlen einer SiH-Streckschwingung im typischen Silylen-Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 2050$ bis 1800 cm^{-1} .

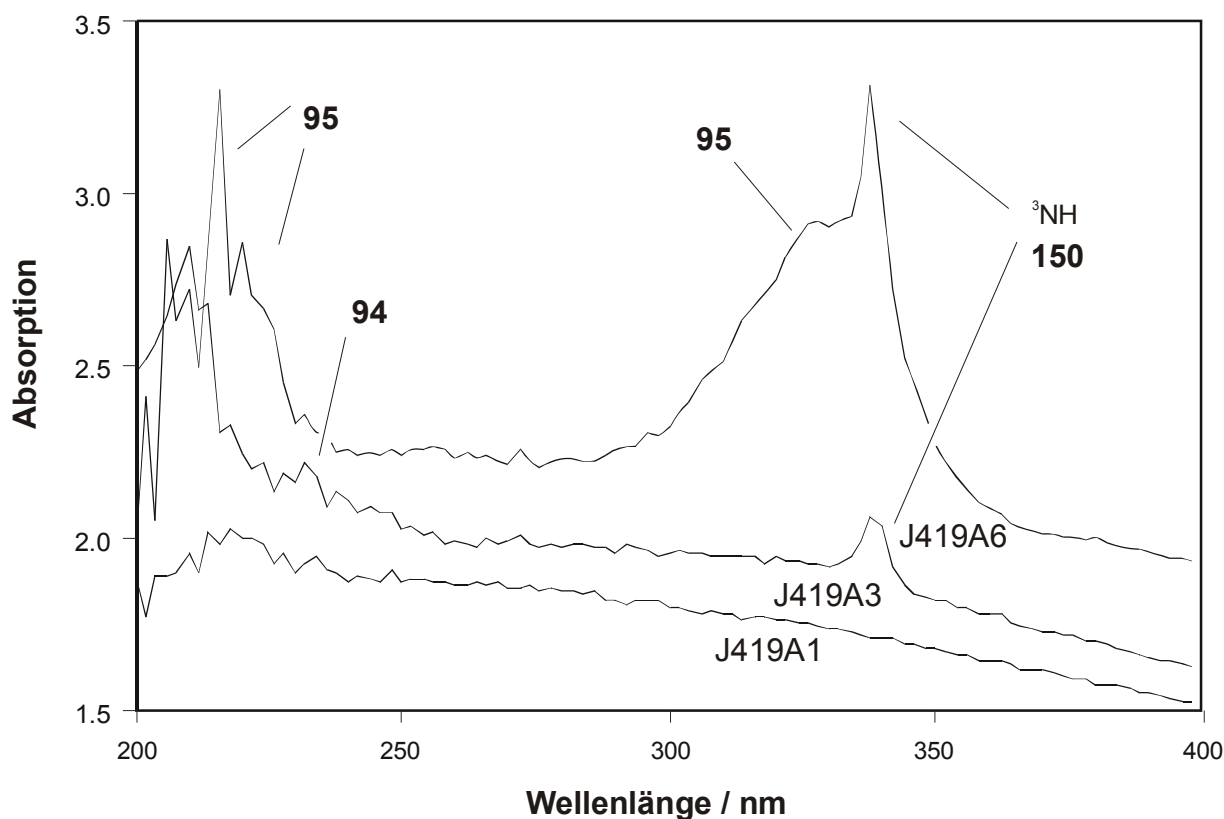


Abbildung 25: UV-Spektren der Belichtung von Methylazidosilan **92** mit $\Delta = 254 \text{ nm}$.
 Untere Kurve: **92** vor der Bestrahlung. Mittlere Kurve: nach 60minütigem Bestrahlen. Obere Kurve: Nach 6.5 Stunden Belichtungszeit.

Methylaminosilylen **95** weist im UV-Spektrum ein breites UV-Maximum (s. Abb. 25 und 26) bei $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ auf, im Einklang mit dem Ergebnis der TD-Rechnung (328 nm). Die hypsochrome Verschiebung ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$) gegenüber dem unsubstituierten Aminosilylen **90** ($\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}$) entspricht dem Einfluß der Methyl-Gruppe. Auch *Apeloig* und *Karni*^[169] berechneten einen Methyl-Shift von $\Delta\lambda = 15 \text{ nm}$.

Tabelle 23: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm⁻¹], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C₁-Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol⁻¹] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{korr.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N-95}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N-95})$] IR-Spektrum von Methylaminosilylen **95**.

		Schwingung							
	Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{korr.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$			
v ₁	A	v _{as} NHstr		3637.5	(31.9)	3471.3	3471.3	(m)	
			D ₂	2683.2	(19.0)	2560.6	2593.5	(m)	
v ₂	A	v _s NHstr		3529.6	(3.3)	3376.2	3376.2	(vw)	
			D ₂	2552.9	(9.7)	2441.9	2479.1	(m)	
v ₃	A	v _s CHstr		3079.2	(20.0)	-	-	-	
			D ₂	3079.1	(20.2)	-	-	-	
v ₄	A	v _{as} CHstr		3057.0	(14.8)	-	-	-	
			D ₂	3057.0	(14.8)	-	-	-	
v ₅	A	v _{as} CHstr		2992.8	(13.1)	-	-	-	
			D ₂	2992.9	(13.2)	-	-	-	
v ₆	A	δ _s NH ₂ scissor		1595.6	(56.7)	1532.8	1553.9	(vw)	
			D ₂	1198.3	(67.0)	1167.0	1180.9	(s)	
v ₇	A	δ _{as} CH ₃		1458.0	(10.0)	-	-	-	
			D ₂	1458.1	(12.1)	-	-	-	
v ₈	A	δ _{as} CH ₃		1439.6	(15.4)	-	-	-	
			D ₂	1439.7	14.5)	-	-	-	
v ₉	A	δ _s CH ₃		1275.3	(31.0)	1225.1	1225.1	(m)	
			D ₂	1276.0	(28.5)	1225.8	1229.4	(m)	
v ₁₀	A	δ _s (rCH ₂ +ρNH ₂)		879.3	(90.2)	863.5	863.5	(s)	
			D ₂	826.4	(63.7)	811.6	835.0	(m)	
v ₁₁	A	δ _{as} (rCH ₂ +ρNH ₂)		820.0	(67.1)	811.5	811.5	(m)	
			D ₂	763.4	(50.5)	755.5	759.6	(m)	
v ₁₂	A	δ _{oop} (δCH ₃ +τNH ₂)		732.5	(1.5)	-	-	-	
			D ₂	630.8	(31.8)	-	628.2	(w)	
v ₁₃	A	δ _s (ωCH ₃ +τNH ₂)		715.3	(2.2)	-	-	-	
			D ₂	696.0	(5.4)	-	-	-	
v ₁₄	A	δ(vSiC+τNH ₂)		620.2	(32.1)	630.3	630.3	(w)	
			D ₂	589.4	(5.7)	599.0	-	-	
v ₁₅	A	κ(ω _{oop} NH ₂)		570.1	(194.8)	531.4	531.4	(vs)	
			D ₂	443.5	(110.7)	413.4	413.2	(vs)	
v ₁₆	A	δ _{as} (ωCH ₃ +τNH ₂)		502.7	(18.0)	490.3	490.3	(m)	
			D ₂	380.3	(7.1)	370.9	-	-	

Grundsicherungen von **95** außerhalb des Meßbereiches: v₁₇: 286.9 (3.1), 265.3 (2.3) [D₂], v₁₈: 41.4 (0.7), 41.3 (0.6) [D₂] cm⁻¹. Zusätzlich beobachtete IR-Absorptionen (Matrixeffekte): 2599.7, 2597.3, 2592.9, 2486.9, 2483.4 und 2479.1 cm⁻¹.

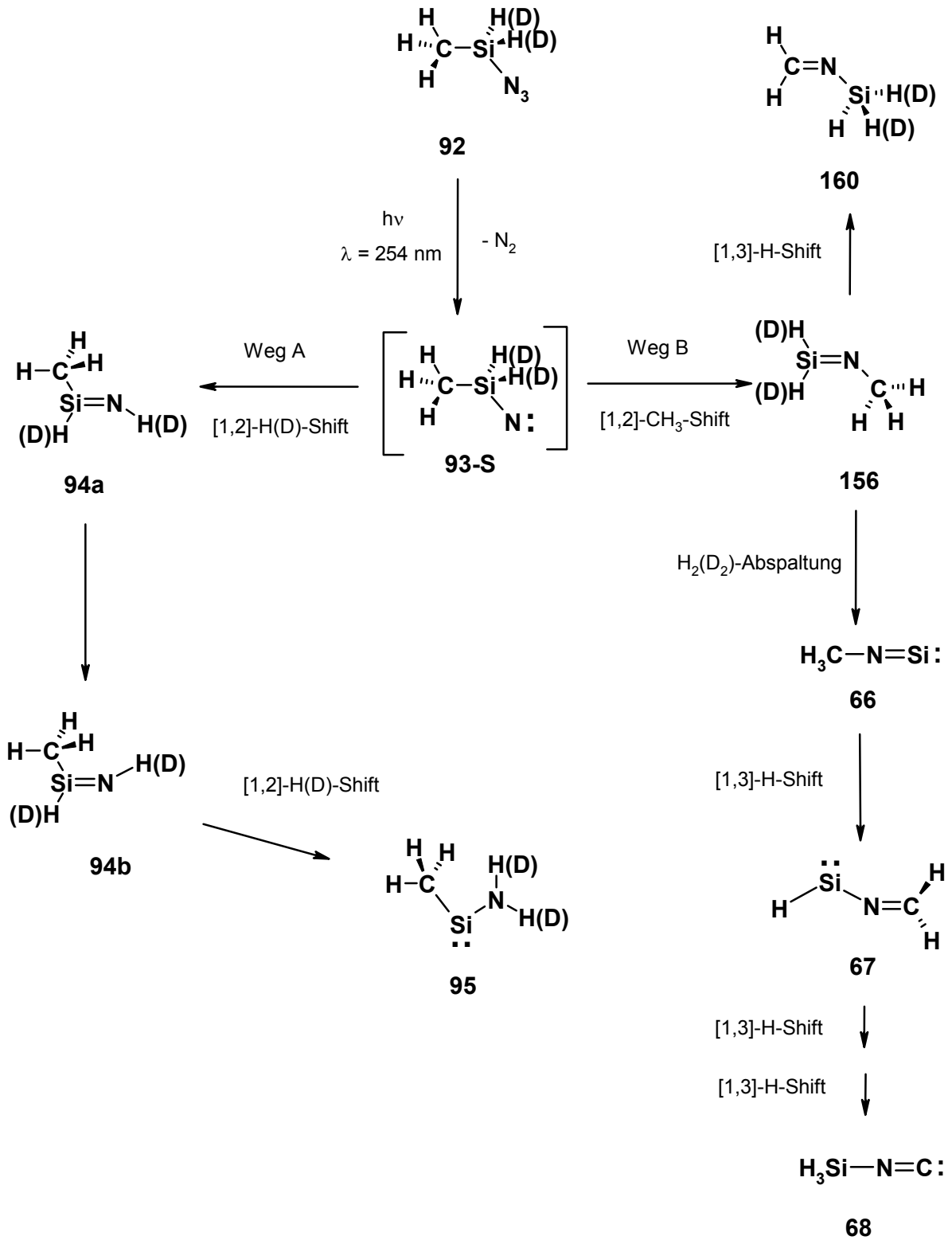
Die IR-Spektren von **95** und [D₂]-**95** sind im nachfolgenden Kapitel 2.2.3 abgebildet.

Bisher wurden nur Verbindungen beobachtet und diskutiert, die dem **Reaktionsweg A** entsprechen. Gibt es auch spektroskopische Hinweise, daß der alternative **Reaktionsweg B** durchlaufen worden ist?

Diese Frage läßt sich eindeutig mit ja beantworten. Allerdings ist die Signalintensität der gefundenen IR-Absorptionen sehr gering, so daß die beobachteten Spezies nur anhand ihrer stärksten charakteristischen IR-Absorptionen identifiziert werden können. Zum Beispiel traten bei der Belichtung mit $\lambda = 254$ nm geringe Spuren an N-Silylmethanimin **160** auf. Mit $\lambda > 320$ nm, oder nachdem alles Azid **92** photochemisch umgesetzt worden war, nahmen die IR-Absorptionen nicht mehr weiter zu. Eine intensive charakteristische IR-Absorption von **160**, die keine Verschiebung aufwies, wenn von **[D₂]-92** ausgegangen wurde, ist die C=N-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1667$ cm⁻¹. Die Lage der experimentell gefundenen IR-Bande steht im Einklang mit der berechneten Frequenz (B3LYP/6-311+G(d,p)) von $\tilde{\nu} = 1735$ cm⁻¹. Das N-Methylsilylmethanimin **64** aus den Matrixphotolysen^[65] von Dimethylazidosilan **61** absorbiert in der gleichen Region bei $\tilde{\nu} = 1671$ cm⁻¹.

Bleibt die Frage: Gibt es Hinweise, daß Isomere der um zwei Wasserstoff-Atome ärmeren CH₃NSi-Energiehyperfläche gebildet wurden? Wenn lediglich geringe Konzentrationen an N-Methylsilylimin **160** beobachtet werden, muß die Konzentration von dem intermediär gebildeten N-Methylsilanimin **156** sehr gering gewesen sein. Würde der Reaktionskanal der Wasserstoff-Abspaltung aus **156** eingeschlagen, könnten ebenfalls nur geringe Mengen an CH₃NSi-Isomeren gebildet werden. Ein intensitätsarmes Signal bei $\tilde{\nu} = 2098$ cm⁻¹ zeigte keine Deuterium-Verschiebung. Diese Bandenlage ist typisch für Isonitrile R-NC. Eine Si-Verbindung, die einen Isonitril-Substituenten enthält, ist mit der Summenformel CH₅NSi nicht mehr im Einklang. Diese Absorptionsbande wäre mit der Struktur der unbekanntenen Verbindung H₃SiNC **68** vereinbar (H₃SiNC **68** wurde neuerdings auch bei der Laserphotolyse von Dimethylsilanimin **63** / N-Dimethylsilylmethanimin **64** durch *Sander* und *Kuhn*^[65] beobachtet. Siehe auch Kapitel 2.4), dem zweitstabilsten Isomeren der CH₃NSi-Energiehyperfläche (Abb. 33). Die beobachtete IR-Bande ist allerdings so intensitätsarm, daß weiterführende Versuche mit anderen Vorläufern erforderlich sind, um die Richtigkeit der Zuordnung der beobachteten Bande sicherzustellen.

Das relativ komplexe Reaktionsgeschehen bei der Belichtung mit $\lambda = 254$ nm ist auf der nächsten Seite zusammengefaßt (s.Schema 18).



Schema 18: Die Belichtung von Methylazidosilan **92** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$.

2.2.3 Belichtung von Methylaminosilylen **95** mit $\lambda > 320$ nm

Die richtige Zuordnung der IR- und UV-Banden zu Verbindung **95** wird durch das photochemische Verhalten von **95** bestätigt. Bei langwelligem Bestrahlen ($\lambda > 320$ nm) der **95** oder **[D₂]-95** enthaltenden Matrix beobachtet man im UV-Spektrum das fast vollständige Verschwinden der breiten, langwelligigen UV-Absorptionen des Silylens. Synchron mit ihrem Verschwinden ist die Zunahme eine Gruppe neuer UV-Banden (s. Abb. 26) im Bereich um $\lambda = 260$ nm zu beobachten, dem charakteristischen Absorptionsbereich von Silenen. Die gleichzeitig aufgenommenen IR-Spektren präsentieren ein analoges Bild (s. Abb. 27 und 28). Die Absorptionen von **95** nehmen stark ab; neue starke IR-Signale treten auf. Im Gegensatz zum Verhalten von unsubstituiertem Aminosilylen **90** bei Belichtung mit langwelligem UV-Licht (siehe Kap.2.1.4) wurden bei Bestrahlung von **95** mit $\lambda > 320$ nm nur geringe Mengen an den 1-Methylsilaniminen **94a** und **94b** gebildet. Neue intensive IR-Signale im N-H-, Si-H und Si=C-Streckschwingungsbereich sind entstanden. Die Reaktion ist reversibel. Belichtung mit 254 nm und kürzeren Wellenlängen ($\lambda = 193$ nm) führt zum Silylen **95** zurück.

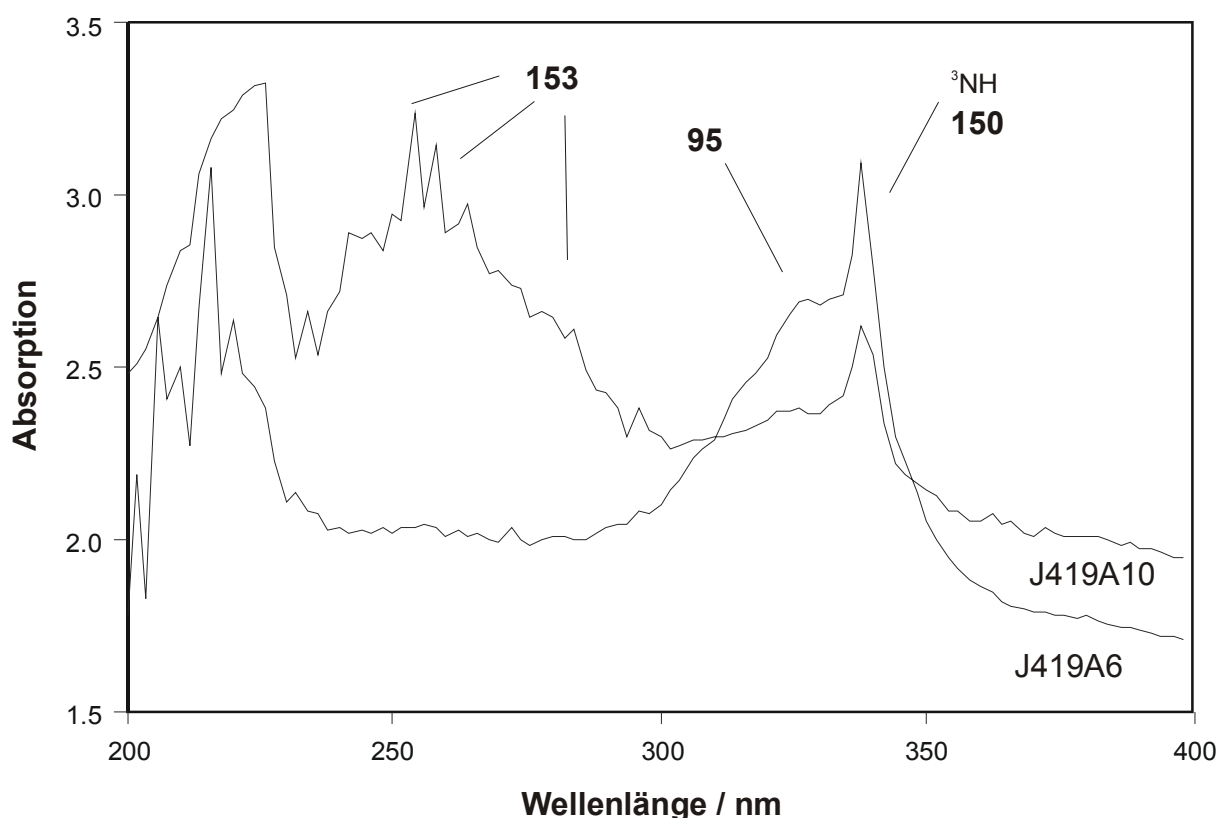


Abbildung 26: UV-Spektren der Belichtung von Methylaminosilylen **95** mit $\lambda > 320$ nm. Untere Kurve: Spektrum von **95** nach Langzeitbestrahlung von **92** mit $\lambda = 254$ nm. Obere Kurve: Nach 10stündigem Bestrahlen mit $\lambda > 320$ nm.

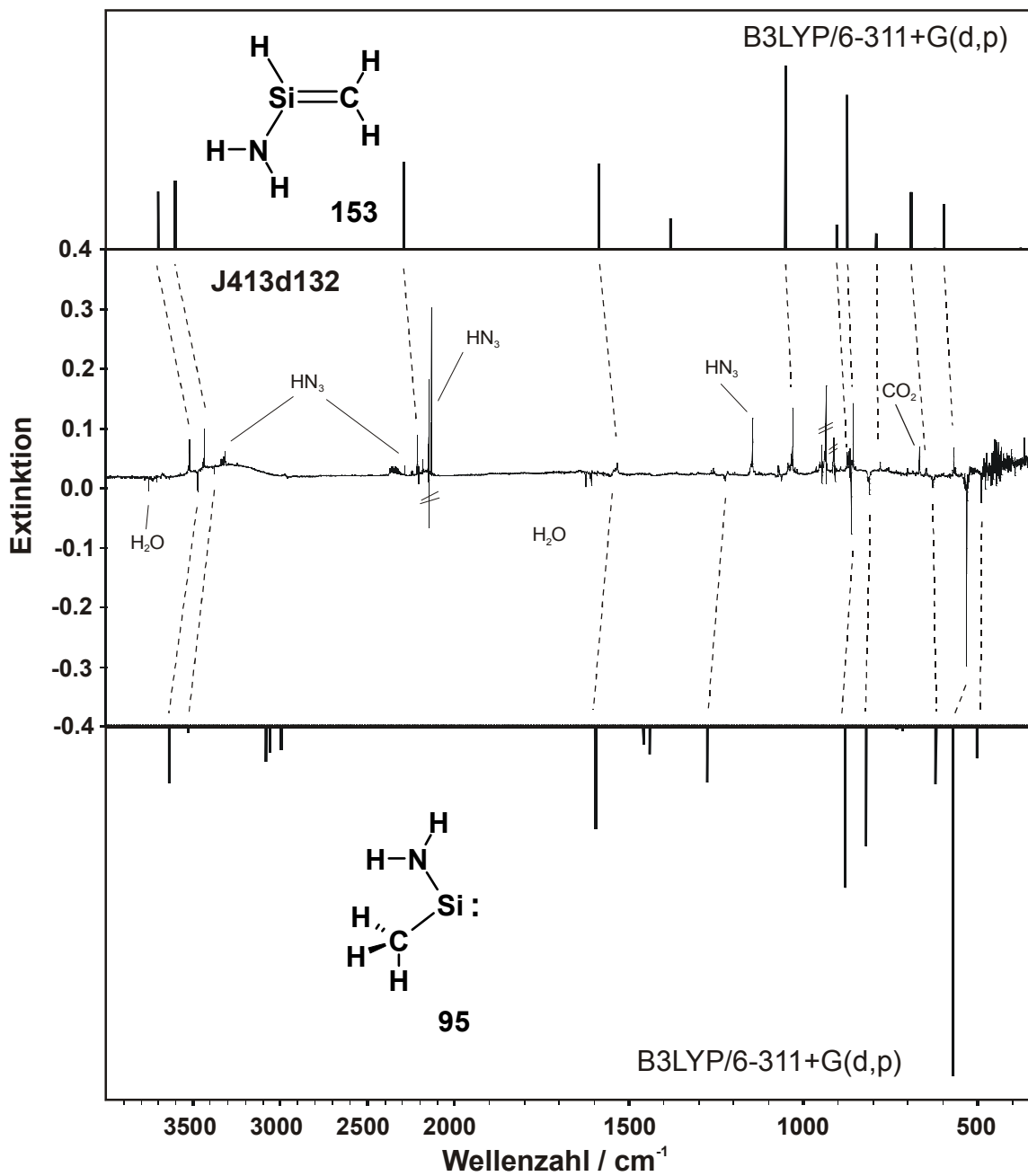


Abbildung 27: Differenzspektrum der Photolyse (HG-Höchstdrucklampe) von Methylaminosilylen **95** mit $\lambda > 320$ nm im Vergleich mit den berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektren von **95** und **153**. Mittleres Spektrum: Die negativen IR-Absorptionen von **95** nehmen während des Bestrahls ab. Die positiven Banden von **153** nehmen unter Bestrahlung zu. Oberes Spektrum: Kalkuliertes Strichspektrum von 1-Aminosilylen **153**. Unteres Spektrum: Kalkuliertes Strichspektrum von Methylaminosilylen **95**.

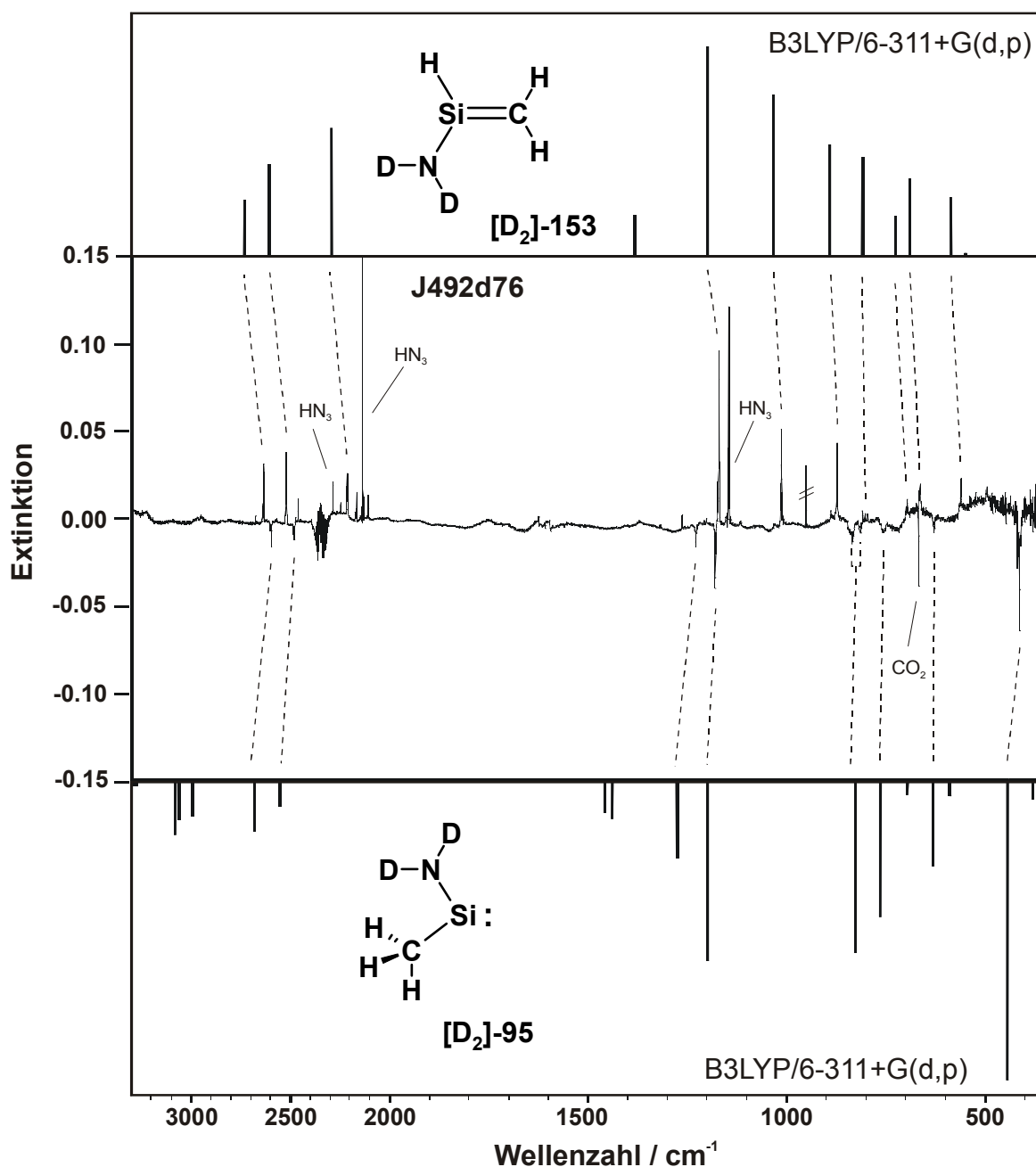


Abbildung 28: Differenzspektrum der Photolyse (HG-Höchstdrucklampe) von Methylaminosilylen $[\text{D}_2]\text{-95}$ mit $\lambda > 320$ nm im Vergleich mit den berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektren von $[\text{D}_2]\text{-95}$ und $[\text{D}_2]\text{-153}$. Mittleres Spektrum: Die negativen IR-Absorptionen von $[\text{D}_2]\text{-95}$ nehmen während des Bestrahls ab. Die positiven Banden von $[\text{D}_2]\text{-153}$ nehmen unter Bestrahlung zu. Oberes Spektrum: Kalkuliertes Strichspektrum von 1-Aminosilylen $[\text{D}_2]\text{-153}$. Unteres Spektrum: Kalkuliertes Strichspektrum von Methylaminosilylen $[\text{D}_2]\text{-95}$.

Tabelle 24: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{korr.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N-153}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N-153})$] IR-Spektrum von 1-Aminosilen **153**.

	Sym.	Schwingung Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{korr.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
ν_1	A'	$\nu_s\text{NHstr}$		3698.8 (48.4)	3522.4	3522.4	m
			D ₂	2731.0 (32.2)	2600.8	2632.5	m
ν_2	A'	$\nu_{\text{as}}\text{NHstr}$		3603.0 (57.2)	3436.1	3436.1	m
			D ₂	2604.8 (52.4)	2484.1	2519.6	m
ν_3	A'	$\nu_s\text{CHstr}$		3233.6 (0.3)	-	-	-
			D ₂	3233.6 (0.3)	-	-	-
ν_4	A'	$\nu_{\text{as}}\text{CHstr}$		3145.7 (0.2)	-	-	-
			D ₂	3145.7 (0.2)	-	-	-
ν_5	A'	$\nu_s\text{SiHstr}$		2292.3 (72.9)	2214.4	2214.4	m
			D ₂	2292.2 (73.2)	2214.3	2215.0	m
ν_6	A'	$\delta_s\text{NH}_2\text{scissor}$		1586.2 (71.4)	1534.5	1534.5	w
			D ₂	1198.2 (119.8)	1159.1	1170.1	s
ν_7	A'	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_2\text{scissor}$		1381.8 (25.4)	-	-	-
			D ₂	1381.7 (23.3)	-	-	-
ν_8	A'	$\nu_s\text{Si=C}$		1051.6 (154.2)	1031.8	1031.8	s
			D ₂	1032.9 (92.2)	1013.5	1013.4	s
ν_9	A'	$\delta\text{rocking I}$		904.7 (20.7)	908.4	908.4	m
			D ₂	891.1 (63.8)	894.7	873.6	s
ν_{10}	A'	$\delta\text{rocking II}$		874.9 (129.3)	872.5	872.5	s
			D ₂	809.0 (56.8)	806.8	796.5	w
ν_{11}	A'	$\delta\text{rocking III}$		791.8 (13.2)	780.1	780.1	w
			D ₂	725.9 (23.1)	715.2	696.3	w
ν_{12}	A''	ωHSiCH		690.8 (47.7)	674.3	674.3	w
			D ₂	689.0 (44.2)	672.5	664.5	m
ν_{13}	A'	$\delta\text{rocking IV}$		622.5 (1.3)	-	-	-
			D ₂	548.4 (1.8)	-	-	-
ν_{14}	A''	$\omega_{\text{trans}}\text{HSiCH}$		596.9 (37.9)	566.2	566.2	m
			D ₂	585.8 (33.7)	555.7	560.2	m
ν_{15}	A'	$\omega_{\text{cis}}\text{HSiCH}$		376.8 (1.3)	-	-	-
			D ₂	365.9 (12.2)	-	-	-

Grundschiwingungen von **153** auBerhalb des MeBbereiches: $\nu_{16}(\text{A})$: 304.7 (169.2), 242.1 (103.9) [D_2], $\nu_{17}(\text{A}')$: 248.7 (5.4), 232.3 (5.0) [D_2], $\nu_{18}(\text{A}'')$: 211.8 (53.5), 157.9 (24.8) [D_2] cm^{-1} .

Für die Si=C-Doppelbindung wurden folgende Isotopenaufspaltung gefunden: ν_8 : [^{29}Si]: 1143.7 (151.0), exp.: 1026.0, [^{30}Si]: 1036.2 (148.1), exp.: 1017.8, [^{13}C]: 1040.5 (165.6), [^{15}N]: 1049.1 (149.8), [D_2 , ^{29}Si]: 1025.8; (92.3), exp.: 1006.7, [D_2 , ^{30}Si]: 1019.0 (92.1), exp.: 1002.3, [D_2 , ^{13}C]: 1019.9 (103.1), [D_2 , ^{15}N]: 1032.6 (92.9) cm^{-1} .

Weitere zusätzliche IR-Signale (Matrixeffekte) für **153** wurden beobachtet: ν_1 : 3524.1 [D_2]: 2638.8, 2637.8; ν_2 : 3438.5 [D_2]: 2524.9, 2521.5 cm^{-1} .

Einige der in Tabelle 24 aufgelisteten, bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge > 320 nm entstandenen IR-Banden sind ein eindeutiges Indiz dafür, daß diesen neuen Absorptionen nur die Struktur des 1-Aminosilens **153** zugeordnet werden kann. Zwei NH-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3522$ und 3436 cm^{-1} (hoher s-Charakter, veränderte Hybridisierung, [D_2]-**153** $\tilde{\nu} = 2633$ und 2520 cm^{-1}) wurden beobachtet. Entscheidender ist aber das Auftreten einer Si-H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2214$ cm^{-1} ([D_2]-**153**: $\tilde{\nu} = 2215$ cm^{-1}), die praktisch *nicht verschoben* war, wenn das [D_2]-Methylaminosilylen [D_2]-**95** belichtet wurde. Diese Tatsache läßt sich nur mit einer photochemischen Silylen / Silen-Isomerisierung in Einklang bringen. Außerdem wurde noch die Si=C-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1032$ cm^{-1} ([D_2]-**153**: $\tilde{\nu} = 1013$ cm^{-1} ; $\Delta\tilde{\nu} = 19$ cm^{-1}) beobachtet. Daß die Zuordnung der Bande richtig ist, beweist das beobachtete Isotopen-Muster (siehe Tabelle 24; zur Isotopenaufspaltung der Si=C-Doppelbindung für **153** und [D_2]-**153** s. auch Abb. 29 und 30). Die Lage der Si=C-Streckschwingung ist eine der bisher höchsten beobachteten Frequenzen eines matrixisolierten Silens. *Apeloig*^[178] hat festgestellt, daß die Si=C-Bindungslänge von monosubstituierten Silenen $RHSi=CH_2$ von der Elektronegativität der Substituenten beeinflusst wird. Stark elektronegative Substituenten (n-Donatoren) verkürzen den Si=C-Bindungsabstand, während σ -Donatoren wie SiH_3 -Gruppen die Si=C-Bindung verlängern. Im IR-Spektrum sollte diese Bindungsverkürzung mit einer Verschiebung der Si=C-Schwingung zu höheren Wellenzahlen einhergehen. Einen weitaus stärkeren Einfluß auf die Lage der IR-Bande der Si=C-Streckschwingung monosubstituierter Silene hat aber die Kopplung mit der σ -Bindung des Substituenten. Dieser Sachverhalt ist nochmals in Tabelle 25 veranschaulicht.

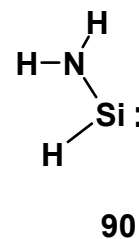
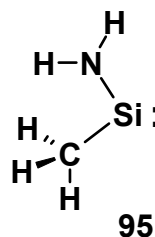
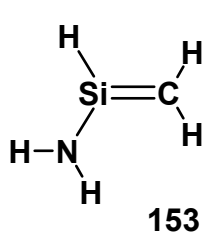
Tabelle 25: Vergleich von Bindungsparametern, berechneten und experimentell beobachteten Si=C-Streckschwingungen einiger monosubstituierter Silene gegenüber dem Grundkörper Silen **27** und 1-Aminosilen **153**.

R	r_{Si-R} / Å ber.	$r_{Si=C}$ / Å ber.	$\nu_{Si=C}$ / cm^{-1} ber.	$\nu_{Si=C}$ / cm^{-1} exp.	Lit.
H	27 1.476	1.708	995	978	[50]
Cl	28 2.057	1.698	1009	982	[50]
Me	29 1.873	1.708	1014	980	[50]
OMe	1.658	1.694	1024	1002	[76]
OD	1.653	1.694	1064	1042/1035	[164]
NH ₂	153 1.708	1.701	1052	1032	

Die NH₂-Gruppe besitzt eine im Vergleich mit dem Cl-Substituenten geringere Elektronegativität, ist aber der bessere n-Donor. Dementsprechend länger ist die Si=C-Bindung. Die im Vergleich mit der Lage der Si=C-Streckschwingung von 1-Chlorsilen **28** bei $\tilde{\nu} = 982 \text{ cm}^{-1}$ deutlich zu höheren Wellenzahlen verschobene Lage der Si=C-Streckschwingung von Aminosilen **153** bei $\tilde{\nu} = 1032 \text{ cm}^{-1}$ ist deshalb auf die Kopplung der Si-N- und der Si=C-Bindung zurückzuführen.

Für eine Kopplung sprechen drei Indizien:

1. Die Deuterium-Verschiebung um $\Delta\tilde{\nu} = 19 \text{ cm}^{-1}$, hervorgerufen durch die ND₂-Gruppe.
2. Die erstaunlich hohe Lage der NH- und der ND-Streckschwingungen im Vergleich mit den IR-Bandenlagen der Silylene **95** und **90**. Wegen der Wechselwirkung mit dem Silen- π -System ist der Stickstoff sp²-hybridisiert. Entsprechend höher ist der s-Charakter der NH-Bindung. Damit wächst die Kraftkonstante.



$$\tilde{\nu}_{\text{NH}}: \quad 3522, 3436 \text{ cm}^{-1} \quad 3471, 3376 \text{ cm}^{-1} \quad 3495, 3409 \text{ cm}^{-1}$$

3. Das Ergebnis der ab initio-Rechnung. Danach sind die SiN- und die SiC-Bindung gleich lang (1.708 bzw. 1.701 Å). Nach der *Apeloig*'schen Argumentation sollte die Si=C-Streckschwingung von **153** eigentlich bei kleineren Wellenzahlen liegen!

Im von *Maier, Schöttler, Reisenauer* und *Wessolek-Kraus*^[76] vermessenen Methoxysilen wurde eine Absorption bei $\tilde{\nu} = 1002 \text{ cm}^{-1}$ der Si=C-Streckschwingung (s. Tab. 25) zugeordnet. Im Kontext der anderen Silene und dem 1-Aminosilen **153** ist eigentlich ein dem Deuterohydroxysilen vergleichbarer Wert für die Si=C-Streckschwingung zu erwarten, wenn man die Bindungslängen der Si-O- und der Si=C-Bindungen vergleicht. Die Schwingungen der beiden Bindungen sind in 1-Methoxysilen wegen der viel größeren Trägheitsmomentes der Methoxy-Gruppe nicht gekoppelt.

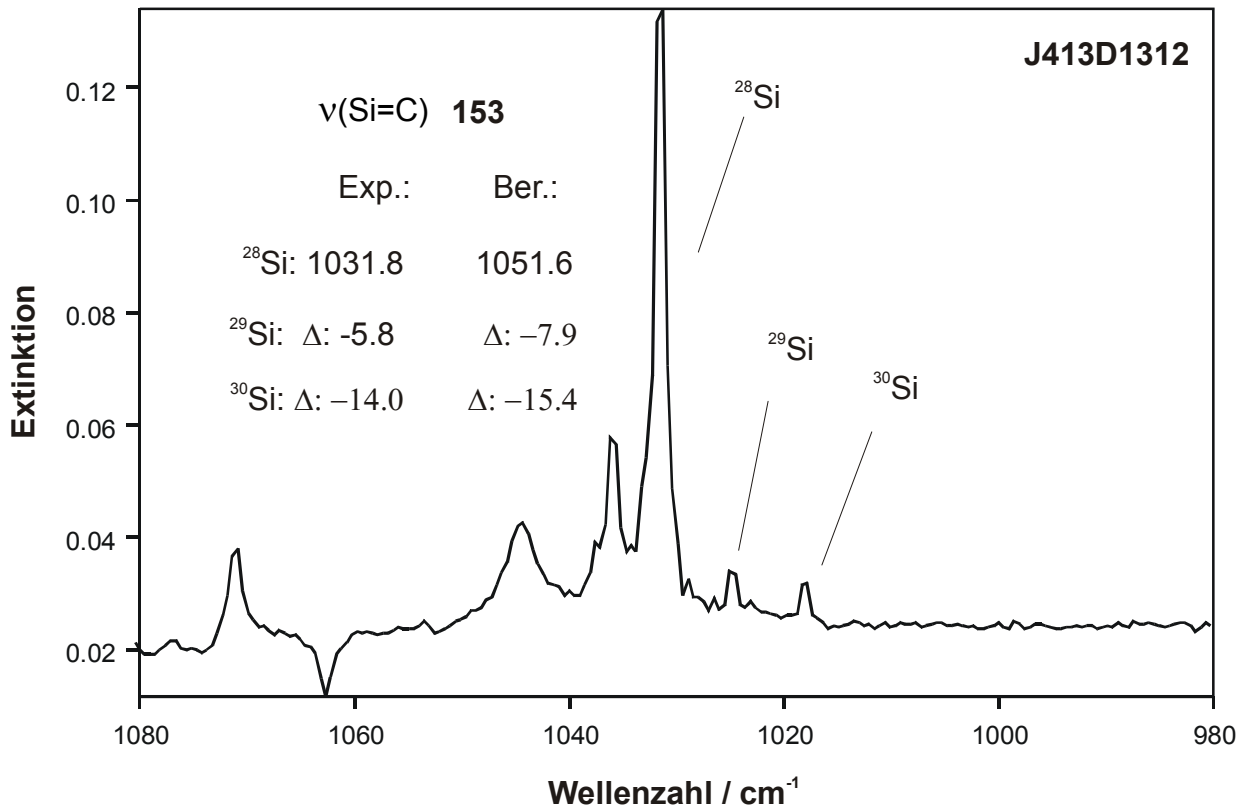


Abbildung 29: Isotopensplitting der Si=C-Streckschwingungsbande von 1-Aminosilen **153**.

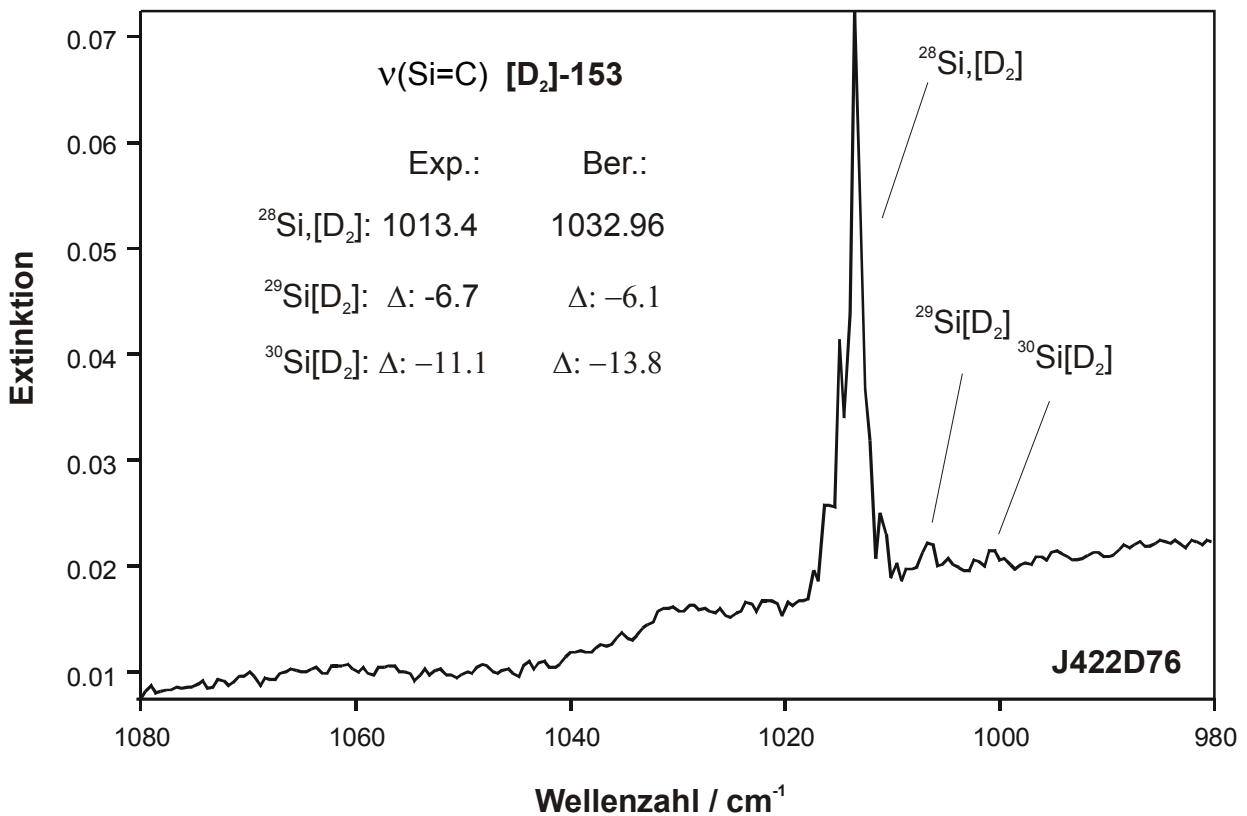
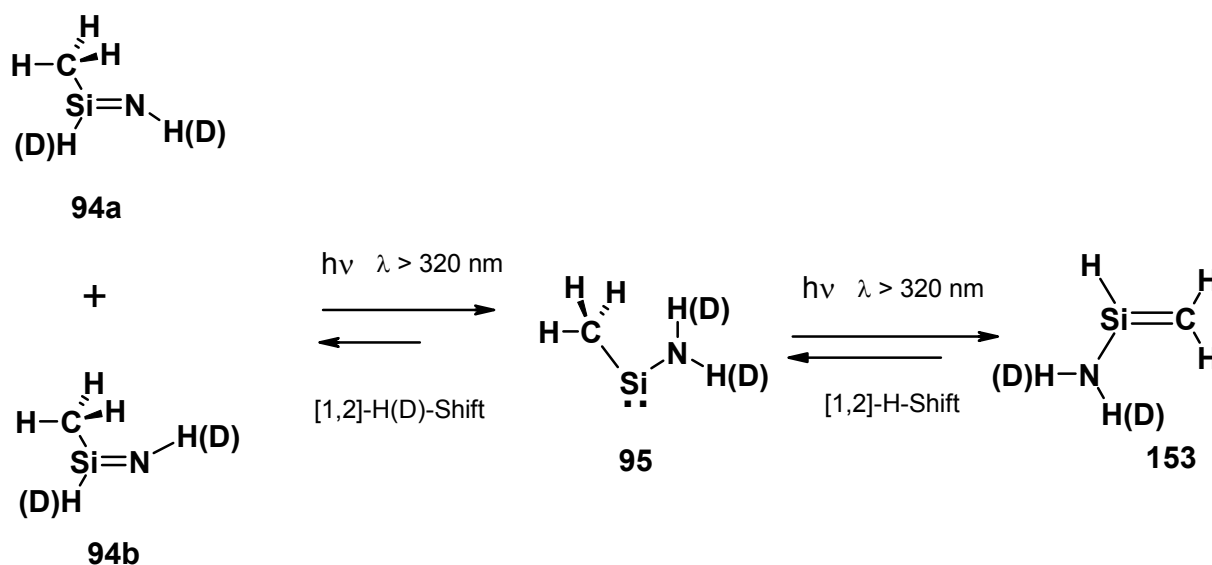


Abbildung 30: Isotopensplitting der Si=C-Streckschwingungsbande von 1-N,N'-Dideutero-aminosilen **[D₂]-153**.

Die breite UV-Bande (s. Abb. 26) um $\lambda = 260$ nm ist ein zusätzliches Indiz, daß es sich bei der beobachteten Verbindung um 1-Aminosilen **153** handelt. TD-Kalkulation der elektronischen Übergänge bestätigt die Zuordnung. Danach soll 1-Aminosilen **153** vier eng beieinander liegende UV-Übergänge bei $\lambda_{\max} = 295$ nm ($f=0.0175$), 249 nm ($f = 0.065$), 242 nm ($f = 0.2485$) und 238 nm ($f = 0.0186$) aufweisen.

Das gesamte Reaktionsgeschehen beim Bestrahlen von **95** mit $\lambda > 320$ nm läßt sich im folgenden Schema 19 zusammenfassend darstellen:

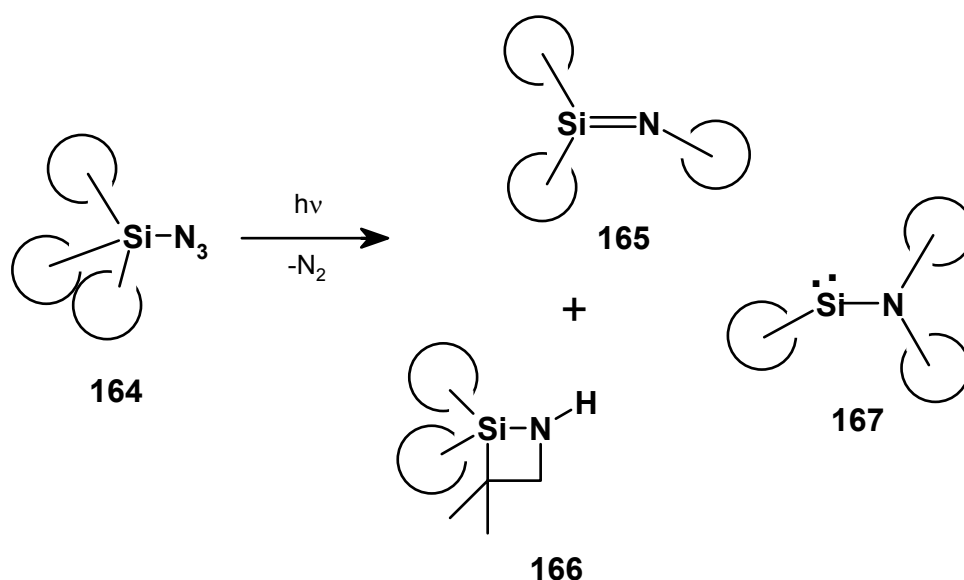


Schema 19: Belichtung von Methylaminosilylen **95** bzw. $[\text{D}_2]$ -**95** mit $\lambda > 320$ nm.

2.3 Tri-*tert*-butylazidosilan **164** - Ein Exkurs ins andere Extrem

2.3.1 Einleitung

An dieser Stelle wird sich der Leser sicherlich fragen, was soll dieser Ausflug ins andere Extrem. Bei der photochemischen Anregung von Tri-*tert*-butylazidosilan **164** sind sicherlich das hochsubstituierte Silanimin **165**, das Insertionsprodukt **166** oder das Aminosilylen **167** zu erwarten.



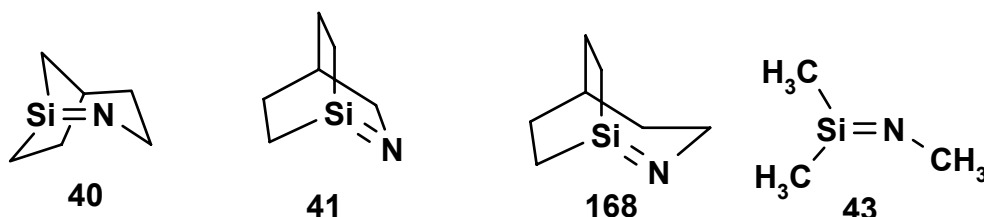
Genau an dieser Stelle beginnt das Problem. Die gewonnenen IR- und UV/VIS-Daten sind kaum zu interpretieren, denn die Substituenten vervielfachen die Anzahl der IR-Absorptionen, und die „typischen“ Bandenlagen der Streckschwingung der SiN-Doppel- und Einfachbindungen sind wegen der Schwingungskopplungen zumindest stark verschoben oder so komplex, daß sie nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können. Quantenmechanische Kalkulationen zur Abschätzung der IR- und UV/VIS-Eigenschaften erfordern wegen der Größe der Moleküle extreme hohe Rechenkapazitäten und viel, viel Zeit. Bleibt einzig der indirekte Nachweis durch Abfangreaktionen, indem Belichtungen der hochsubstituierten Azidosilane in organischen Gläsern bei deutlich höheren Temperaturen durchgeführt werden.

In diesem Kapitel soll am Beispiel von Tri-*tert*-butylazidosilan **164** gezeigt werden, daß es sehr wohl möglich ist, die IR- und UV/VIS-Daten der Photolyse-Produkte von sterisch hochsubstituierten Silaniminen zu interpretieren und gegebenenfalls Interpretationsfehler zu korrigieren. Dazu wurden allgemeine Trends aus dem Vergleich der Eigenschaften der Grundkörper mit den mono-, di- und trisubstituierten Verbindungen im Zusammenspiel von Experiment und einfachen ab initio-Berechnungen abgeleitet.

2.3.2 Die Vorgeschichte

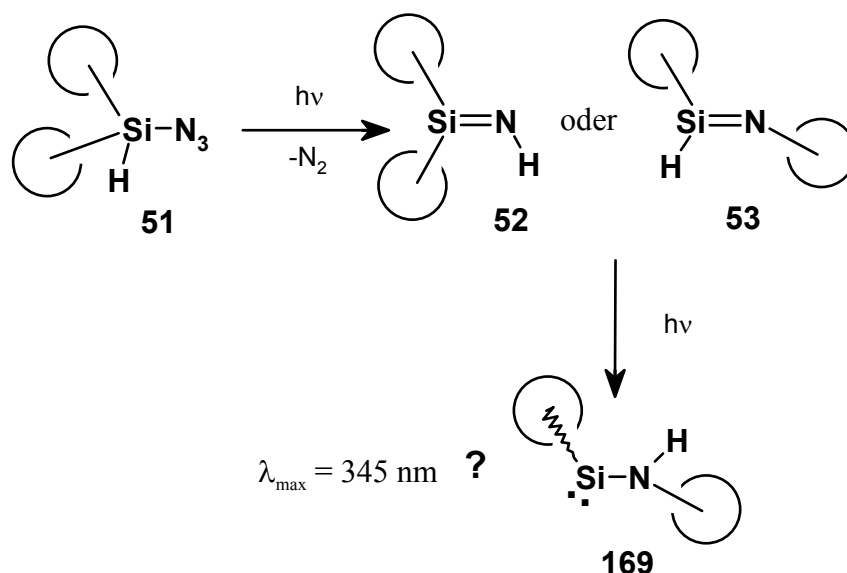
In den UV-spektroskopischen Untersuchungen an Silanimin **38** und *E*-1-Methylsilanimin **94a** konnte nur der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-, nicht aber der ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang beobachtet werden. Für geometrisch stark verzerrte Silanimine wird ein stark langwellig verschobener intensiver ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang beobachtet. *Radziszewski et al.*^[70c] haben dazu auch auf CIS/DZ+P-Niveau UV-Spektren berechnet. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 26 wiedergegeben.

Tabelle 26: Elektronische Anregungsenergien der getwisteten Silanimine **40**, **41** und **168** im Vergleich mit Trimethylsilanimin **43**.



($n \rightarrow \pi^*$) ber. / nm	351 (f=0.0011)	586 (f=0.011)	341 (f=0.069)	259 (f=0.000)
($n \rightarrow \pi^*$) exp. / nm	406	557	395	----
($\pi \rightarrow \pi^*$) ber. / nm	318 (f=0.150)	321 (f=0.0007)	297 (f=0.056)	195 (f=0.221)

Es fällt auf, daß der ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang in dem permethylierten Silanimin **43** nicht beobachtet werden sollte. Dies steht im Widerspruch zu dem Ergebnis, das *Michl et al.*^[64d] bei der Photolyse von Di-*tert*-butylazidosilan **51** erhalten haben. Nach dem Bestrahlen von **51** konnten sie ein UV-Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 345$ nm beobachten, das sie dem ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang für das Silanimin **52** oder das Silanimin **53** zugeordnet haben. An Hand des IR-Spektrums konnte keine Aussage getroffen werden, welches der beiden Imine vorgelegen hat. Die Imine **52** und **53** konnten über ihre Abfangprodukte gesichert werden.



2.3.3 Experimentelle Ergebnisse und theoretische Vorhersagen

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß Aminosilylene wie **90** und **95** im Bereich um 330 bis 350 nm breite UV-Absorptionen besitzen. Das beobachtete UV-Maximum bei 345 nm muß gar nicht zu den Iminen **52** und **53** gehören, sondern könnte von geringen Mengen eines *tert*-Butyl-substituierten Aminosilylens **169** hervorgerufen worden sein.

Nach unseren Ergebnissen und den Arbeiten von *Sander* und *Kuhn*^[65] über die Photolyse von Dimethylazidosilan **61** ist zu erwarten, daß die [1,2]-Wasserstoffverschiebung zum Stickstoff sicherlich schneller erfolgen wird als die Wanderung eines sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten.

Ein weiterer wichtiger Anhaltspunkt sind die Beobachtungen bei der Belichtung von Methylazidosilan **92**. Bei substituierten Silaniminen wie *E*-1-Methylsilanimin **94a** und *Z*-1-Methylsilanimin **94b** genügt der Einfluß schon allein einer einzigen Methyl-Gruppe am Silicium, um den ($\pi \rightarrow \pi^*$)- und den ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang hypsochrom zu verschieben. Dieser Shift reicht aus, daß man im Gegensatz zum unsubstituierten Silanimin **38** das Silanimin **94b** während der Photolyse als Zwischenprodukt beobachten kann.

Wie wirkt sich der zunehmende Substitutionsgrad auf die relative Stabilitäten und die UV- und IR-Eigenschaften von Silaniminen und Aminosilylenen aus?

Im folgenden Abschnitt wird versucht, mit Hilfe eines einfachen Ansatzes die Auswirkungen der Methylgruppen-Substitution zu ergründen. Als geeigneter kleiner Substituent wurde die Methylgruppe ausgewählt. Ausgangspunkt waren Geometrieoptimierungen, Frequenzrechnungen und TD-Berechnungen der elektronischen Anregungsspektren von mono-, di- und trimethylierten Silaniminen und Aminosilylenen, wobei nach Möglichkeit alle isomeren Formen erfasst wurden. Um Trends abzuleiten oder Prognosen erstellen zu können, war es erforderlich, die theoretischen Ergebnisse mit den bisher gewonnenen experimentellen Daten zu vergleichen.

Im Vergleich der Grundkörper, Silanimin **38** und Aminosilylen **90**, mit den verschiedenen methylsubstituierten Silaniminen **94a**, **94b**, **156**, **63a**, **63b** und **43** sowie den methylierten Aminosilylenen **95**, **154a**, **154b**, **170a**, **170b**, **171**, und **172** lassen sich verschiedene Effekte (s. Tabelle 27, geordnet nach der Anzahl der Methyl-Substituenten) anschaulich darstellen.

Tabelle 27: Vergleich der relativen Stabilitäten ΔE [kcal mol⁻¹], charakteristischen UV- (λ in nm) und IR-Absorptionen [cm⁻¹] von Silaniminen R₁R₂Si=NR₃ und Aminosilylenen R₁Si-NR₂R₃.

Me	Nr.	Strukturformel	ΔE	UV	IR
0	38	H ₂ Si=NH	16.2	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 309; f = 0.0013 $\lambda_{00}(\pi \rightarrow \pi^*)$: 233; f = 0.0693	$\tilde{\nu}_{(Si=N)}$: 1122 $\tilde{\nu}$ exp: 1097
0	90	HSi-NH ₂	0.0	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 346; f = 0.0432 $\lambda_{00}(n \rightarrow \sigma^*)$: 246; f = 0.0639	$\tilde{\nu}_{(Si-N)}$: 844 $\tilde{\nu}$ exp: 866
1	94a	<i>E</i> -MeHSi=NH	13.5	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 288; f = 0.0007 $\lambda_{00}(\pi \rightarrow \pi^*)$: 228; f = 0.0596	$\tilde{\nu}_{(Si=N)}$: 1133 $\tilde{\nu}$ exp: 1113
1	94b	<i>Z</i> -MeHSi=NH	14.0	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 288; f = 0.0023 $\lambda_{00}(\pi \rightarrow \pi^*)$: 233; f = 0.0370	$\tilde{\nu}_{(Si=N)}$: 1133 $\tilde{\nu}$ exp: 1088 ¹⁾
1	156	H ₂ Si=NMe	32.4	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 366; f = 0.0007 $\lambda_{00}(\pi \rightarrow \pi^*)$: 253; f = 0.1243	$\tilde{\nu}_{(Si=N)}$: 1336 $\tilde{\nu}$ exp: -----
1	154a	<i>s,cis</i> -HSi-NHMe	16.4	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 328; f = 0.0542 $\lambda_{00}(n \rightarrow \sigma^*)$: 244; f = 0.0441	$\tilde{\nu}_{(Si-N)}$: 821 $\tilde{\nu}$ exp: -----
1	154b	<i>s,trans</i> -HSi-NHMe	16.5	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 328; f = 0.0542 $\lambda_{00}(n \rightarrow \sigma^*)$: 244; f = 0.0441	$\tilde{\nu}_{(Si-N)}$: 821 $\tilde{\nu}$ exp: -----
1	95	MeSi-NH ₂	0.0	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 328; f = 0.0542 $\lambda_{00}(n \rightarrow \sigma^*)$: 244; f = 0.0441	$\tilde{\nu}_{(Si-N)}$: 821 $\tilde{\nu}$ exp: 811
2	62	(Me) ₂ Si=NH	0.0	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 270; f = 0.0012 $\lambda_{00}(\pi \rightarrow \pi^*)$: 241; f = 0.0426	$\tilde{\nu}_{(Si=N)}$: 1134 $\tilde{\nu}$ exp: 1118
2	63a	<i>E</i> -MeHSi=NMe	18.1	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 337; f = 0.0003 $\lambda_{00}(\pi \rightarrow \pi^*)$: 248; f = 0.0836	$\tilde{\nu}_{(Si=N)}$: 1342 $\tilde{\nu}$ exp: -----
2	63b	<i>Z</i> -MeHSi=NMe	18.8	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 338; f = 0.0016 $\lambda_{00}(\pi \rightarrow \pi^*)$: 259; f = 0.0130	$\tilde{\nu}_{(Si=N)}$: 1352 $\tilde{\nu}$ exp: -----
2	170a	<i>s,cis</i> -MeSi-NHMe	5.8	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 338; f = 0.0488 $\lambda_{00}(n \rightarrow \sigma^*)$: 248; f = 0.0050	$\tilde{\nu}_{(Si-N)}$: 624 $\tilde{\nu}$ exp: -----
2	170b	<i>s,trans</i> -MeSi-NHMe	4.5	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 327; f = 0.0560 $\lambda_{00}(n \rightarrow \sigma^*)$: 242; f = 0.0147	$\tilde{\nu}_{(Si-N)}$: 622 $\tilde{\nu}$ exp: -----
2	171	HSi-N(Me) ₂	19.8	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 354; f = 0.0356 $\lambda_{00}(\sigma \rightarrow \pi^*)$: 250; f = 0.1307	$\tilde{\nu}_{(Si-N)}$: 658 $\tilde{\nu}$ exp: -----
3	43	(Me) ₂ Si=NMe	0.0	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 313; f = 0.0010 $\lambda_{00}(\pi \rightarrow \pi^*)$: 275; f = 0.0174	$\tilde{\nu}_{(Si=N)}$: 1344 $\tilde{\nu}$ exp: -----
3	172	MeSi-N(Me) ₂	4.0	$\lambda_{00}(n \rightarrow \pi^*)$: 345; f = 0.0462 $\lambda_{00}(\sigma \rightarrow \pi^*)$: 250; f = 0.1100	$\tilde{\nu}_{(Si-N)}$: 656 $\tilde{\nu}$ exp: -----

1) für das D₂-Isotopomer [D₂]-94b

2.3.4 Abgeleitete Trends

2.3.4.1 Energie und Stabilität

Ähnlich wie in der Kohlenstoff-Chemie werden Aminosilylene und insbesondere Silanimine durch Alkylierung am Silicium stabilisiert und durch Substitution am Stickstoff destabilisiert. Bei den di- und peralkylierten Verbindungen ist daher die Reihenfolge der Stabilität invertiert: Die di- und permethylierte Silanimine **62** und **43** sind stabiler als die entsprechenden isomeren Aminosilylene.

2.3.4.2 Silylene: Elektronische Anregungs- und Infrarotspektren

Die Erwartungswerte der UV-Maxima alkylsubstituierter Aminosilylene liegen zuverlässig im Bereich zwischen 310 und 360 nm. Allgemein ruft eine Methylsubstitution am Silicium einen hypsochromen Shift um etwa 15 nm hervor. Methylsubstitution am Stickstoff bedingt allgemein eine bathochrome Verschiebung der UV-Maxima. *Ripoll* und *Pfister*^[175] machen dafür den +I-Effekt der Methylgruppe verantwortlich, der die Destabilisierung von Si=N- π -Orbital und dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff verursacht.

Peralkylierte Aminosilylene wie N,N'-Dimethylaminomethylsilylen **172** besitzen keine charakteristischen IR-Absorptionen mehr.

2.3.4.3 Silanimine: Elektronische Anregungs- und Infrarotspektren

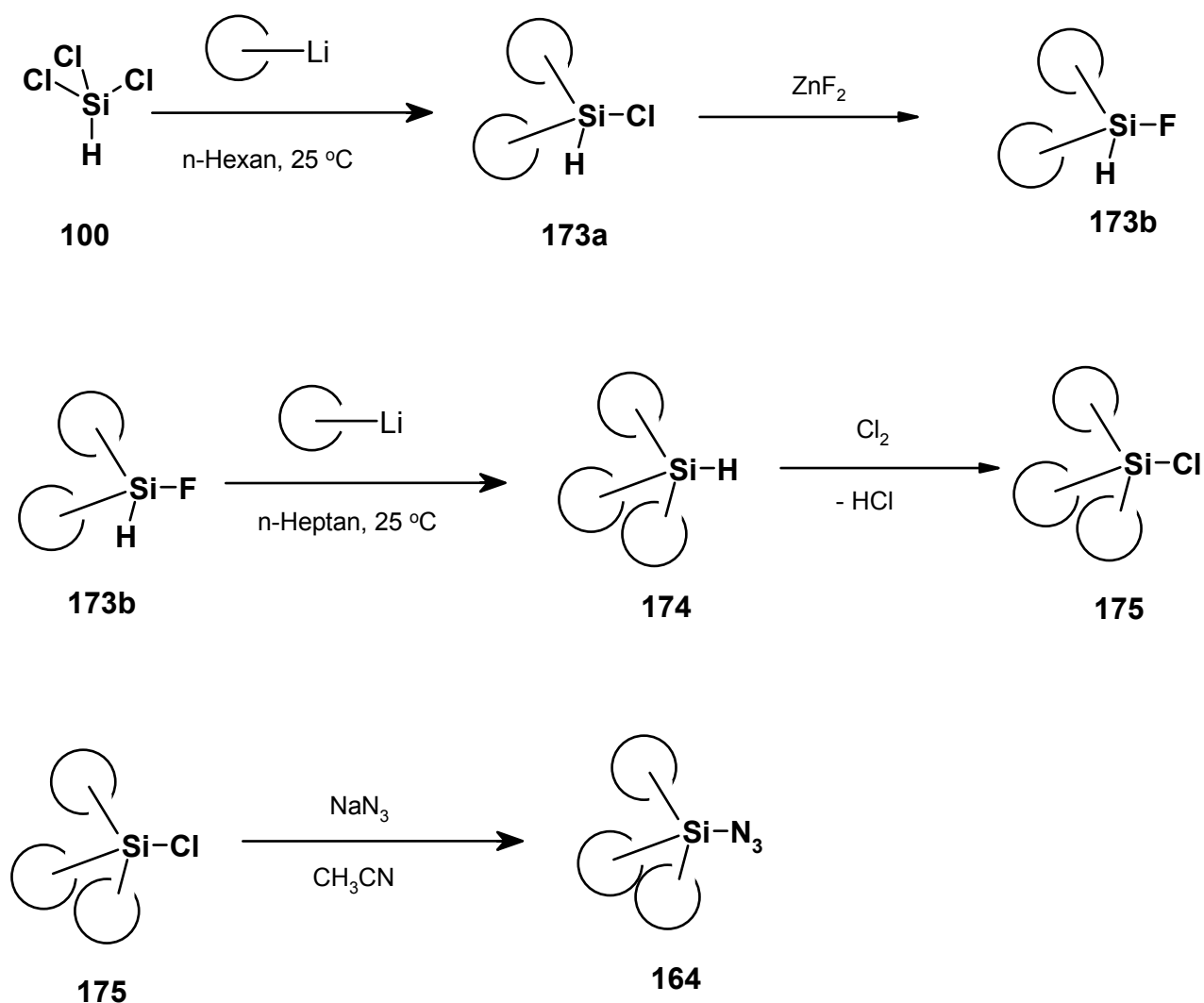
Unabhängig vom Grad und der Position der Alkylgruppe weisen Silanimine nur ganz schwache ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergänge zwischen 270 und 370 nm auf. Alkylsubstitution am Silicium bewirkt eine starke hypsochrome Verschiebung. Der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang von Silaniminen wird generell im Bereich um 240 - 250 nm zu beobachten sein. Ein Sonderfall ist der starke hypsochrome Shift um 15 nm bei den monoalkylierten Silaniminen wie **94a** und **94b**.

Im IR-Spektrum lassen sich zwei generelle Trends für die Lage der IR-Absorption der Si=N-Doppelbindung ableiten. Wegen der wesentlich schwächeren Schwingungskopplung zwischen den Si-C- und der Si=N-Bindung liegt der Erwartungswert der Si=N-IR-Bande von am Silicium mono- und dialkylsubstituierten Silaniminen zwischen $\tilde{\nu} = 1100$ und 1150 cm^{-1} . Dem gegenüber ist die IR-Absorption der Si=N-Schwingung von N-alkylierten Silaniminen wegen der starken Kopplung zwischen Si=N- und N-C-Bindung generell um rund 200 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen in den Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 1300$ - 1350 cm^{-1} verschoben.

2.3.5 Belichtung von Tri-*tert*-butylazidosilan 164

Mit dem Belichtungsexperiment am Beispiel des Tri-*tert*-butylazidosilans **164** soll diese Prognose untermauert werden.

Azidosilan **164** ist das einzige, das nicht mit der Tri-*n*-butylzinnazid-Methode hergestellt wurde. Azidosilan **164** ist literaturbekannt^[91b,179] und kann einfach ausgehend von Trichlorsilan **100** über die Zwischenprodukte **173**, **174** und **175** synthetisiert werden. Zur Reinigung empfiehlt sich die Gaschromatographie.



Die Bestrahlung von Azidosilan **164** mit einer Hg-Niederdruck-Lampe (Vycor-Filter, $\lambda = 254 \text{ nm}$) wurde sowohl IR- (s. Abb. 31) als auch UV-spektroskopisch (s. Abb. 32) verfolgt. Im UV-Spektrum wurde im Verlauf der Belichtung die Zunahme einer langwelligen Absorption bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ beobachtet.

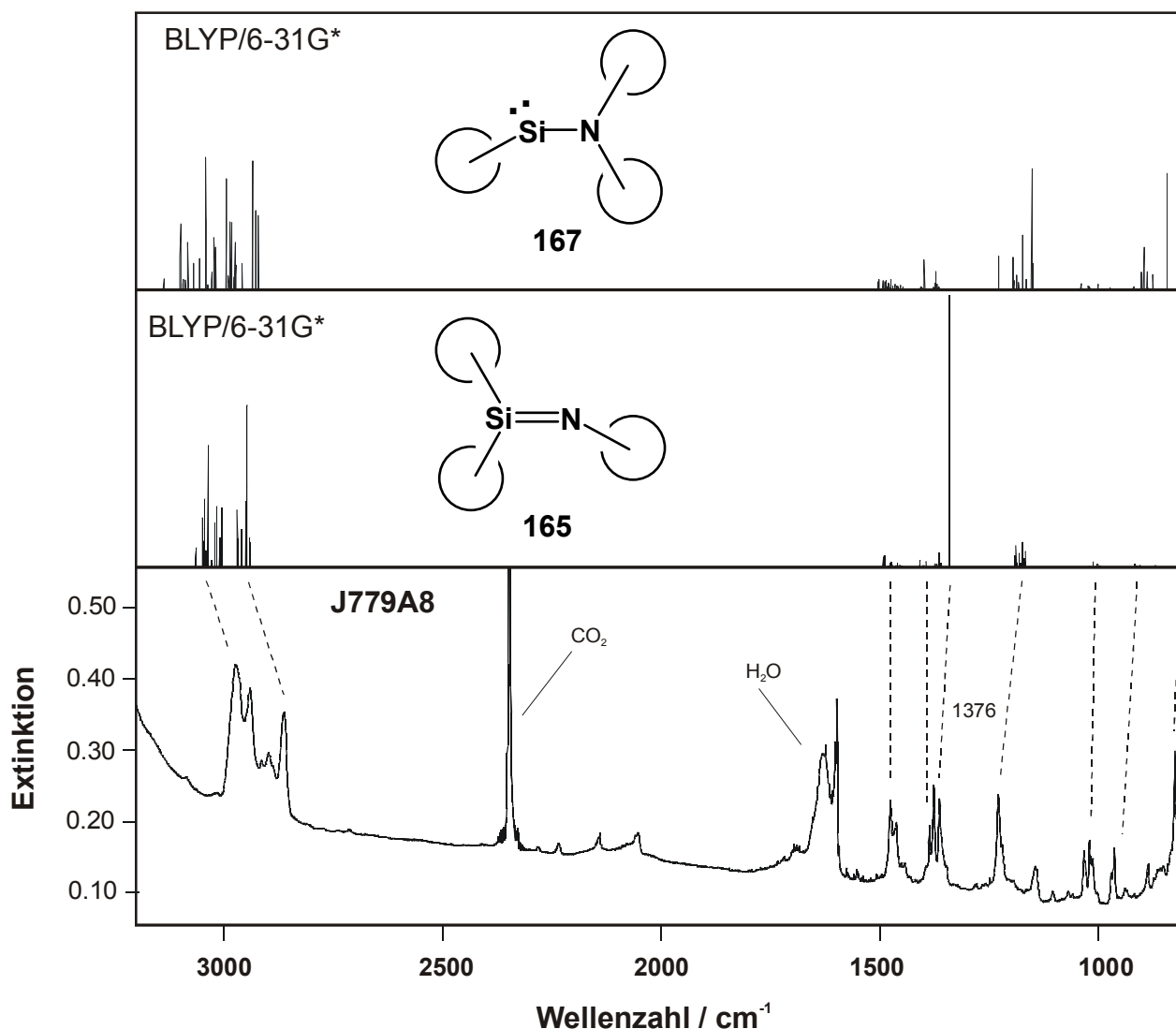


Abbildung 31: IR-Spektrum (unten) nach kurzweiliger Belichtung von Tri-*tert*-butylazidosilan **164**. Zum Vergleich berechnete (B3LYP/6-31G*) Strichspektren von Tri-*tert*-butylsilanimin **165** (Mitte) und N,N'-Di-*tert*-butylamino-*tert*-butylsilylen **167** (oben).

Im IR-Spektrum wurde das Auftreten vieler neuer Absorptionen beobachtet. Besonders interessant war eine neue Absorption bei $\tilde{\nu} = 1376 \text{ cm}^{-1}$. Nachdem alles Edukt photochemisch zersetzt war, wurde mit einer Hg-HD-Lampe in das langwellige Maximum eingestrahlt. Das UV-Maximum verschwand, *ohne* daß eine *Veränderung* des gleichzeitig aufgenommenen *IR-Spektrums* zu beobachten war. Nach erneutem Belichten mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ konnte das breite Maximum wieder beobachtet werden.

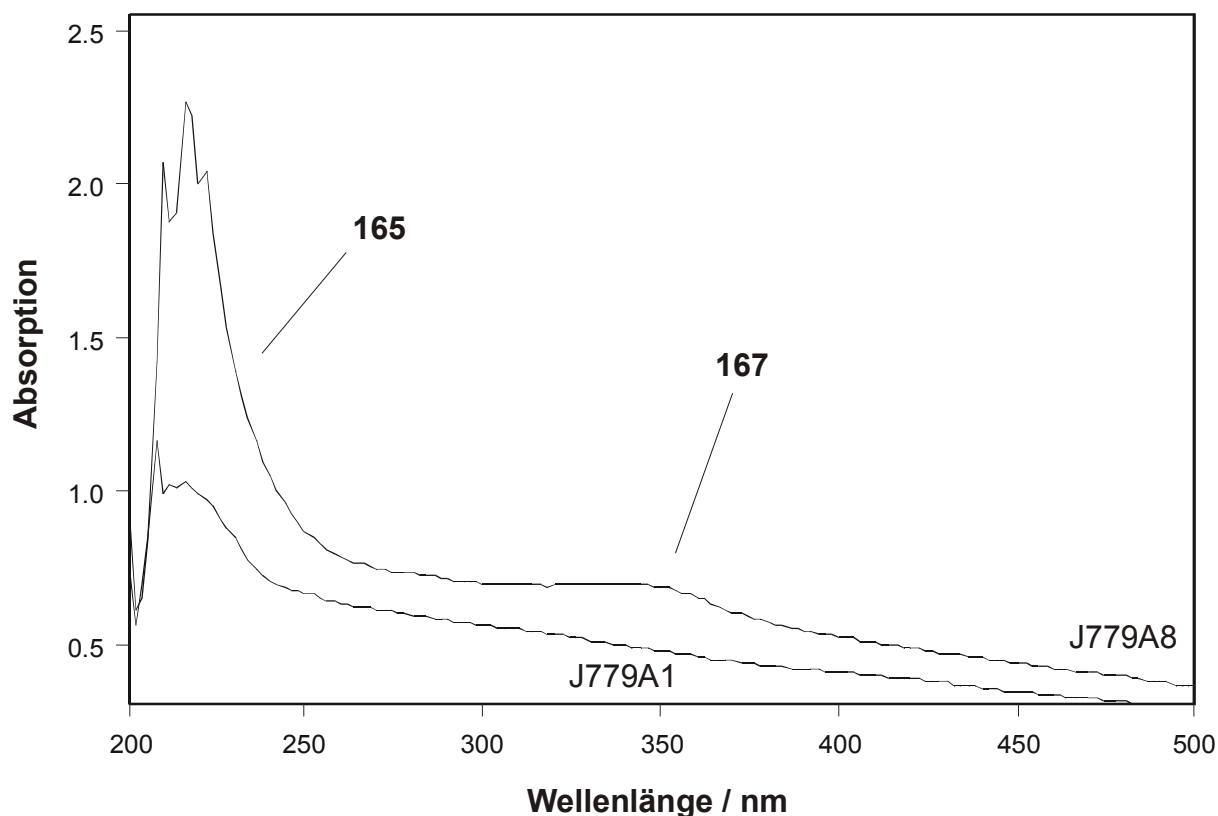
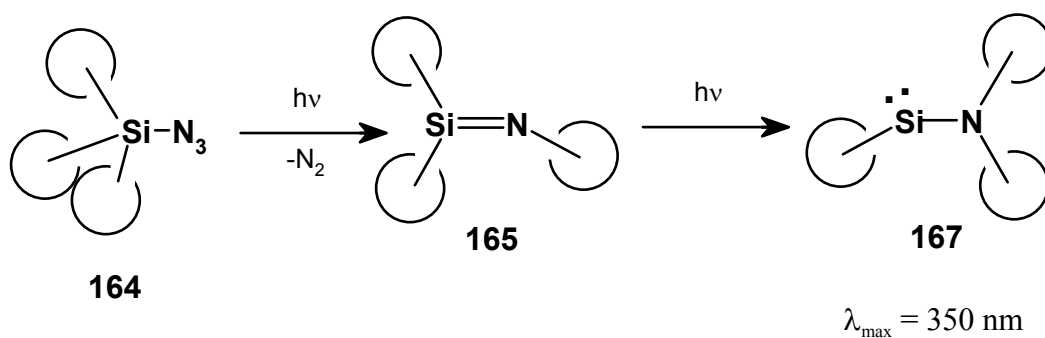


Abbildung 32: UV-Spektren vor (unten) und nach kurzweiliger Belichtung von Tri-*tert*-butylazidosilan **164**. Oberes Spektrum: Nach 5stündigem Bestrahlen.



Geht man davon aus, daß bei der Photolyse nach Abspaltung von Stickstoff zunächst eine *tert*-Butylgruppe zum Stickstoff wandert, entsteht Silanimin **165**. Ist der Analogieschluß zum permethylierten Silanimin **43** erlaubt, sollte **165** keinen langwelligen ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang aufweisen. Als Verursacher der gefundenen langwelligen Absorptionsbande kommt außer einer Verunreinigung nur ein Sekundärphotolyse-Produkt, das *N,N'*-*Di-tert*-butylamino-*tert*-butylsilylen **167**, in Frage. Wenn die Vorhersage über die relativen Energien der permethylierten Verbindungen stimmt, sollte **167** nur in einer geringen Konzentration entstehen. Anhand des IR-Spektrums konnten keine Indizien für das Auftreten des Nitren-Insertionsprodukts **166** abgeleitet werden. Es kommt erschwerend hinzu, daß es ein Problem ist, zuzuordnen, wie viele *tert*-Butyl-Gruppen am Stickstoff sitzen. Um eine bessere

Zuordnung der IR-Signale vornehmen zu können, wurden die Geometrien und IR-Spektren von Tri-*tert*-butylsilanimin **165** und N,N'-Di-*tert*-butylamino-*tert*-butylaminosilylen **167** unter Anwendung der DFT-Methode, B3LYP/6-31G*, berechnet. Danach ist das Silanimin um 28 kcal mol^{-1} stabiler als das Aminosilylen. Die raumerfüllenden *tert*-Butylgruppen erzwingen bei beiden Molekülen elongierte Si-N-, Si=N-, Si-C und N-C-Bindungen (Details über die Ergebnisse der ab initio-Berechnungen an **165** und **167** und die experimentell beobachteten IR-Absorptionen sind im Anhang E beschrieben). Die Bindungswinkel sind zum Teil drastisch gegenüber den unsubstituierten und methylierten Silaniminen und Aminosilylenen verändert. An der Schwingungskopplung zwischen der Si=N- und C-N-Bindung ändert dies nichts. Die IR-Bande wurde bei $\tilde{\nu} = 1376 \text{ cm}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 1340 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Es ist naheliegend, diese dem Silanimin **165** zuzuschreiben. Die Übereinstimmung des kalkulierten Spektrums von **165** mit dem gemessenen Spektrum ist aber relativ schlecht. Wegen der Größe des Moleküls mußte auf einen besseren Basissatz und die Verwendung des Hybrid-Dichtefunktional B3LYP verzichtet werden, da das Molekül unrechenbar geworden wäre (Aufgrund des riesigen Memory- und Plattenplatz-Bedarfs und der Rechenzeit-Begrenzung mußte die Frequenzrechnung numerisch ausgeführt werden). Ganz so schlecht ist die Übereinstimmung wiederum auch nicht, wenn in das Kalkül einbezogen wird, daß die BLYP-Methode Vibrationen $\tilde{\nu} < 1500 \text{ cm}^{-1}$ generell um etwa 30 cm^{-1} , insbesondere bei Deformationsschwingungen, zu klein kalkuliert. Aufklärung, wo die Si=N-Streckschwingung lokalisiert ist, können zukünftige ^{15}N -Isotopenmarkierungsexperimente liefern. Weitere Azidosilane sind zu untersuchen, um die Zuverlässigkeit der aufgezeigten Prognose zu untermauern.

2.3.6 Resümee

Der Ersatz eines Wasserstoff-Substituenten am Azidosilan **39** gegen eine Methyl-Gruppe verändert das photochemische Verhalten auf drastische Weise, wie die Photolyse von Methylazidosilan **92** eindringlich aufzeigt. Das Singulett-Methylsilylnitren **93-S** stellt einen Übergangszustand dar. Folgt man dem Pfad der Zerfallsschwingung, wird zuerst *E*-1-Methylsilanimin **94a** gebildet. Der Einbau der Methyl-Gruppe in **94a** wiederum bewirkt einen hypsochromen Shift des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs. Daher konnte Methylsilanimin **94a** im Gegensatz zu Silanimin **38** schon bei der Photolyse mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ direkt beobachtet werden. Die im Vergleich zum Wasserstoff viel geringere Wanderungsgeschwindigkeit der Methylgruppe verhindert die Bildung der N-Methyl-substituierten Aminosilylene **154a** und **154b** zugunsten der alleinigen Bildung von Methylaminosilylen **95**. Bei der langwelligen Belichtung von **95** stellt sich ein Photogleichgewicht mit 1-Aminosilen **153** ein.

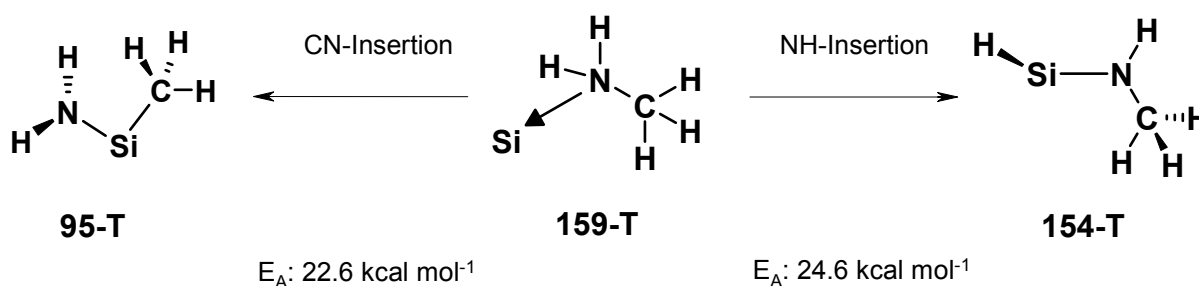
Die Analyse der IR- und UV/VIS-Spektren der beobachteten Photoprodukte gelingt auf der Grundlage von DFT-Kalkulationen. Anhand einer vereinfachten Energiehyperflächen-

Betrachtung ist es möglich, die verschiedenen möglichen Reaktionskanäle qualitativ richtig zu beschreiben bzw. vorherzusagen.

Eine Prognose der spektroskopischen Eigenschaften alkylsubstituierter Silanimine und Aminosilylene konnte auf der Grundlage des bisher gewonnenen Datenmaterials (vorliegende Arbeit und Lit. [65]) und quantenmechanischen Berechnungen aufgestellt werden. Am Beispiel der Photolyse des sterisch hoch substituierten Tri-*tert*-butylazidosilans **164** wurden die Eigenschaften der möglichen Photoprodukte prognostiziert. Aufwendige ab initio-Berechnungen wurden den realen Spektren gegenübergestellt. Die vorgestellte Methodik kann insbesondere Hilfestellung bei der Interpretation von UV/VIS-Spektren leisten, die nicht über quantenmechanische Rechnungen zugänglich sind. Ein im UV-Spektrum nach der Photolyse von **164** beobachtetes langwelliges Maximum ist dem entsprechenden Silylen **167** oder einer Verunreinigung zuzuordnen und nicht dem ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang von Silanimin **165**. Die Interpretation ähnlicher in der Literatur beschriebener Phänomene ist in gleicher Weise zu korrigieren. Mehr Testsysteme müssen untersucht werden, um die Zuverlässigkeit der Methodik zu untermauern.

2.3.6.1 Ausblick

Mit Hilfe der ab initio-Rechnungen wurde ein neuer Zugang entdeckt, über den möglicherweise die N-methylierten Silylene **154a**, **154b**, Silanimin **156** und weitere Isomere nachgewiesen werden können. Bei der Reaktion von atomarem Silicium mit Methylamin sollte ein stabiler Komplex (Abb. 18) mit Triplett-Grundzustand **159-T** ($E_{\text{Stab.}} = 23 \text{ kcal mol}^{-1}$; bezogen auf ${}^3\text{Si} + \text{CH}_3\text{NH}_2$) gebildet werden. Durch Insertion in die C-N-Bindung kann sich der Komplex in Triplett-Methylaminosilylen **95-T** mit einer Aktivierungsenergie in Höhe von $22.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ umlagern. Eine energetische gerinfügig größere Hürde **TS(159-T \rightarrow 154-T)**: ($E_A = 24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist bei der Einschiebung in die N-H-Bindung zu überwinden. Dabei entsteht Triplett-N-Methylaminosilylen **154-T**. Welches Singulett-Silylen, die *s,trans*-**154a** oder aber *s,cis*-Verbindung **154b** und welche weiteren Verbindungen werden daraus entstehen? Einen deutlichen Hinweis, daß der gefundene Weg ein ernst zu nehmender Zugang in die CH_5NSi -Energiehyperfläche ist, gibt der erfolgreiche Einstieg in die H_3NSi -Energiehyperfläche durch die Reaktion^[157] zwischen Si und NH_3 .



2.4 Einstieg in die CH₃NSi-Energiehyperfläche

Wie die Untersuchung der Photochemie des Monoazidosilanes **39** eindeutig gezeigt hat, sind die H₃NSi- und die um H₂-ärmere HNSi-Energiehyperflächen photochemisch eng miteinander verknüpft. Auch in den Photolyse-Spektren von Methylazidosilan **92** sind zumindest einige wenig intensive IR-Banden zu erkennen, die keinem Isomeren der CH₅NSi-Energiehyperfläche zugeordnet werden können und vermutlich zu der CH₃NSi-Energiehyperfläche gehören.

Auffälligstes neues Signal ist die IR-Absorption (s. Kap. 2.2.2, S.113) bei $\tilde{\nu} = 2098 \text{ cm}^{-1}$, die auch im Spektrum des deuterierten Monoazids [**D**₂]-**92** an genau der gleichen Stelle aufgetreten ist. Dieser Absorptionsbereich ist typisch für Isonitrile. Bei dieser Bande könnte es sich um die ν_{NC} des bisher unbekanntes Silylisocyanids H₃SiNC **68** handeln. In den Spektren^[180] von H₃SiCN **176** wurden bis dato keine Anhaltspunkte für die Existenz von **68** gefunden. Es ist bekannt, daß silylsubstituierte Nitrile thermisch in Isonitrile^[181] umgewandelt werden können. Um Gewißheit über die korrekte Zuordnung der Absorption bei $\tilde{\nu} = 2098 \text{ cm}^{-1}$ zu erlangen, sind vier Punkte abzuklären:

1. Ist H₃SiNC **68** ein echtes Minimum der CH₃NSi-Energiehyperfläche?
2. Kann man photochemisch Silylcyanid H₃SiCN **176** in H₃SiNC **68** überführen?
3. Führt der ideale Vorläufer für den Einstieg in die CH₃NSi-Energiehyperfläche, Methyltriazidosilan CH₃Si(N₃)₃ **96**, auch zu der Bildung von Silylisonitril **68**?
4. Welche anderen Isomere der CH₃NSi-Energiehyperfläche spielen bei der Bildung von Isonitril **68** eine Rolle?

2.4.1 Theoretische Überlegungen

Neben Silylnitril **176**^[182], Silylisonitril **68**^[182] wurden nur über die Verbindungen CH₃NSi **66**^[134,144,175,183] und CH₃SiN **65**^[144,183] quantenmechanische Rechnungen publiziert. Bislang existiert keine umfassende theoretische Arbeit zur CH₃NSi-Energiehyperfläche. Auch die folgenden Ausführungen zu im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ab initio-Berechnungen einiger Isomere dieser Energiehyperfläche wollen und können dies nicht leisten. Die Kalkulationen wurden lediglich so umfangreich ausgeführt, daß eine Interpretation der experimentellen Daten aus den Photolysen von Methyltriazidosilan **96** möglich ist.

Beim Berechnen der relevanten Strukturen der CH₃NSi-Hyperfläche wurden im Rahmen dieser Dissertation insgesamt 22 Minima (s. Abb. 33, 36 - 38) gefunden. Sechs Übergangszustände wurden optimiert und mittels IRC-Rechnungen (intrinsic reaction coordinate) verifiziert. Neben der Standardkombination B3LYP/6-311+G(d,p) (ab initio Rechenprogramme Gaussian94/98^[158]) für Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen wurden einige Isomere zum Vergleich mit HF/6-31G*, MP2/6-31G(d,p) (die Ergebnisse der Frequenzrechnungen auf MP2-Niveau wurden nicht zur Interpretation der experimentellen

Daten aus den in Kap. 2.1.6 Seite 85 genannten Gründen herangezogen) oder CCD/6-31G(d,p) berechnet. UV-Spektren wurden unter Anwendung der TD-Methode kalkuliert. Details zu den berechneten Spektren, insbesondere von den Isomeren, die bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse keine wesentliche Rolle spielen, finden sich im Anhang E.

In der Abbildung 34 sind die berechneten Isomeren der CH₃NSi-Energiehyperfläche in Abhängigkeit von ihrer relativen Energie dargestellt. In Abbildung 35 ist ein Energieschema^[184] der Vertreter der in unserem Arbeitskreis^[185,186] intensiv untersuchten C₂H₃N-Energiehyperfläche abgebildet. Im Vergleich beider Energiediagramme werden die Auswirkungen sichtbar, wenn ein Kohlenstoff-Atom durch ein Silicium-Atom ersetzt wird.

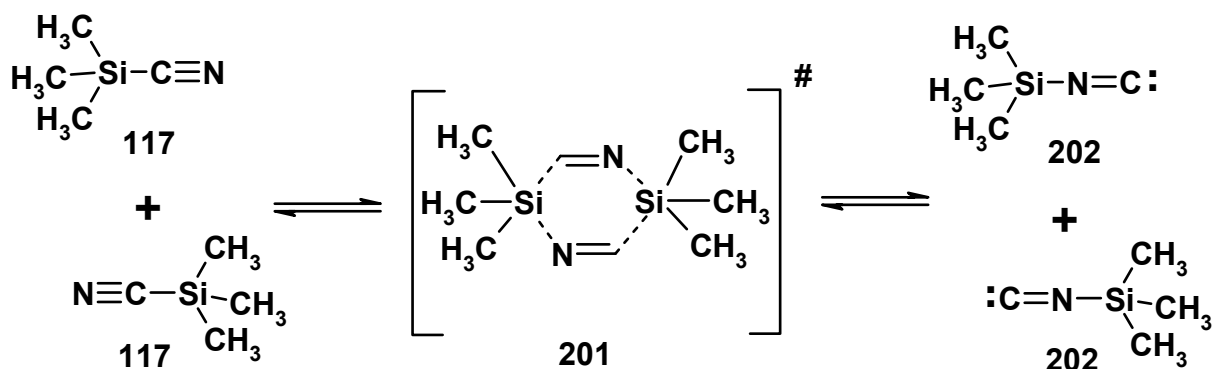
Auf der C₂H₃N-Energiehyperfläche^[184] repräsentiert das Nitril **191** das globale Minimum. Die Isomeren mit Kohlenstoff-Stickstoff- oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen sind gegenüber den cyclischen Isomeren und den Verbindungen mit carbenoiden Zentren deutlich stabilisiert. Rühmliche Ausnahme bildet das erstaunlich stabile Blausäure-N-methylid **195**. Sind die gegenüber Acetonitril **191** weniger stabilen Verbindungen **192** und **193** schon lange bekannt, konnten die Verbindungen Aminoacetylen **194**, Blausäure-N-methylid **195** und sogar das über 70 kcal mol⁻¹ energiereichere 2-Aziren **196** neben anderen spektroskopischen Methoden durch Matrixisolation^[186,187] nachgewiesen werden.

Auf der CH₃NSi-Energiehyperfläche liegen die isomeren Verbindungen energetisch viel dichter zusammen als auf der C₂H₃N-Energiehyperfläche. Die einzige bekannte Verbindung, das Nitril **176**, repräsentiert wiederum das globale Minimum der Energiehyperfläche. Wegen der besonderen Stabilisierung silylenischer Zentren und der verminderten Ringspannung der cyclischen Strukturen sind diese Isomere wesentlich energieärmer als die Verbindungen mit Silicium-Stickstoff- oder Silicium-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen. Es gibt aber eine Ausnahme: Die außergewöhnliche Stabilität von N-Methylsilanisonitril **66** (+7.2 kcal mol⁻¹) demonstriert auf eindrucksvolle Weise die Besonderheit der Silanisonitrile. Die Tatsache, daß diese isomeren Verbindungen bisher nicht nachgewiesen werden konnten, muß auf deren kinetische Labilität zurückgeführt werden.

Von den stabileren Vertretern der CH₃NSi-Energiehyperfläche soll sich eine genauere Betrachtung auf die Isomeren beschränken, die in direkter Verbindung mit Methyltriazidosilan **96** und dem postulierten Photoendprodukt Silylisonitril **68** stehen:

Silylnitril **176** repräsentiert den ab initio-Rechnungen zufolge das globale Energieminimum der CH₃NSi-Energiehyperfläche. Auf der Basis einfacher RHF-Rechnungen ist das Isonitril H₃SiNC **68** jedoch um 1.5 kcal mol⁻¹ energieärmer. Diese erstaunliche Abweichung hatten schon *Hertler et al.*^[182] bei ihren Berechnungen an Silylnitrilen und -isonitrilen festgestellt. Dieses Rechenergebnis steht im krassen Gegensatz zu den experimentellen Befunden. H₃SiCN **176** ist eine stabile, allein vorliegende Substanz. Im IR-Spektrum sind nicht einmal geringste Spuren des isomeren Isocyanids **68**^[180] zu detektieren. In substituierten Verbindungen wie dem Trimethyl-Derivat **117** dagegen liegen im

Gleichgewicht etwa 0.15% Isocyanid **202**^[181] vor. Bislang blieb es den Siliciumchemikern versagt, reine Isonitril-Proben von substituierten Derivaten zu erhalten. Zur Erklärung der Isocyanid-Bildung in Lösung wird ein bimolekularer Mechanismus mit einem zyklischen Übergangszustand **201** angenommen:



Schema 20: Mechanismus der Silylisonitril-Bildung

Störungsrechnungen auf MP2-Niveau^[182] rücken die energetischen Verhältnisse wieder ins rechte Licht. **176** ist um 7.8 kcal mol⁻¹ stabiler als **68**. B3LYP- und CCD-Rechnungen (diese Arbeit) liefern ein ähnliches Ergebnis. Die optimierten Geometrien von Silylnitril **176** und Silylisonitril **68** sind in der nachfolgenden Graphik skizziert.

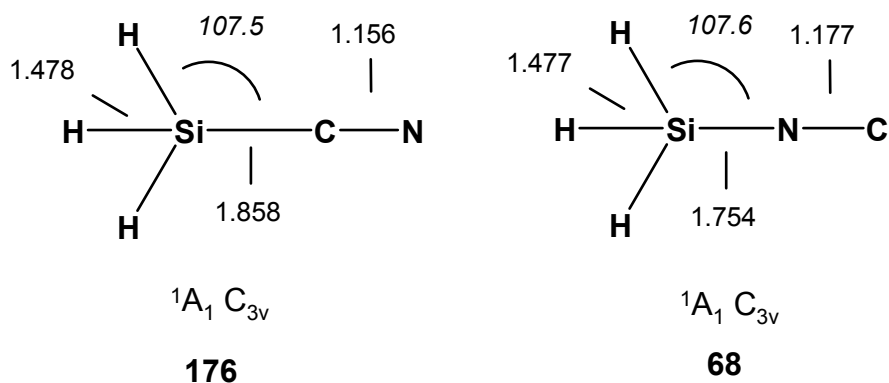
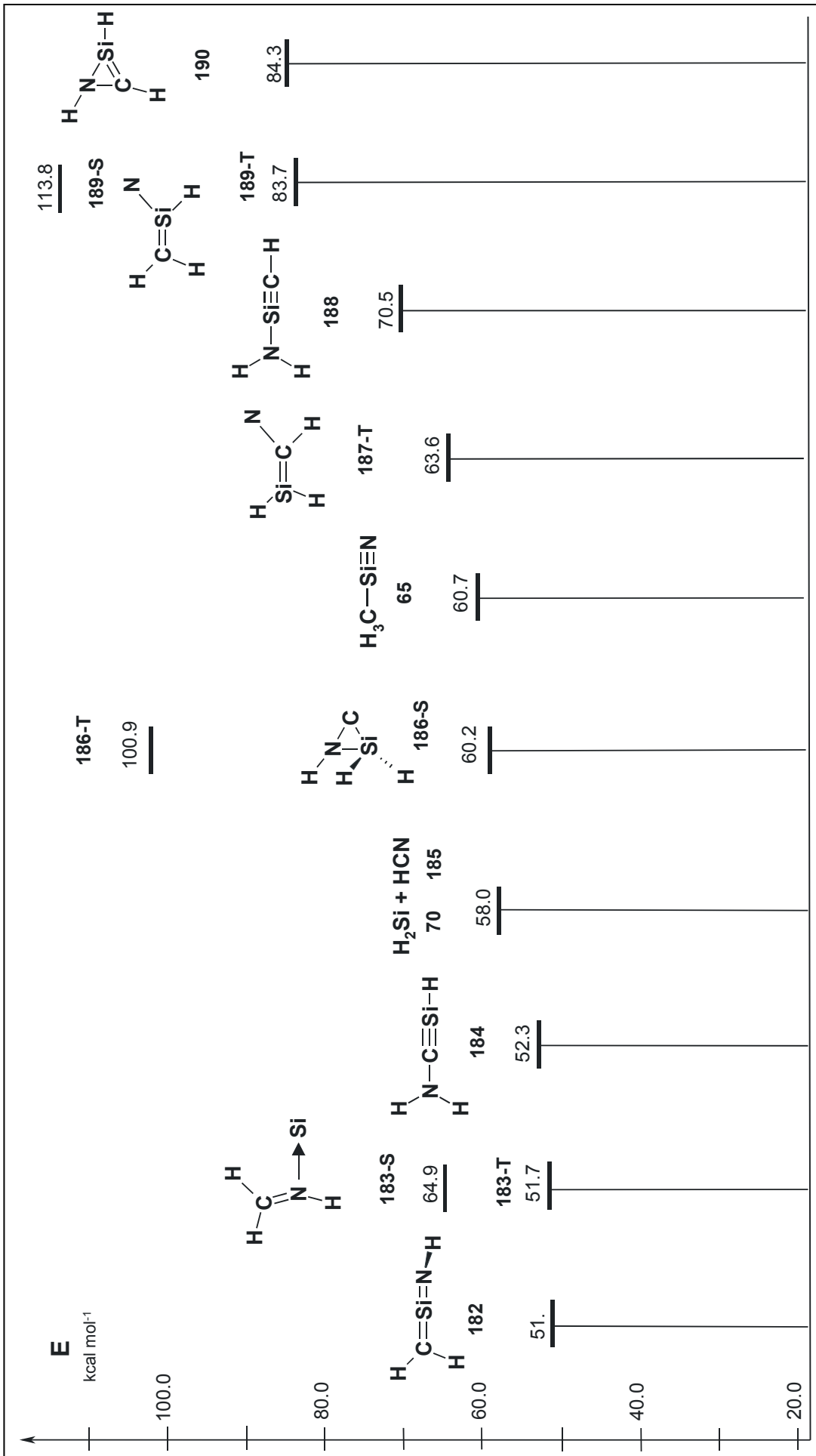


Abbildung 33: Vergleich der Geometrien (B3LYP/6-311+G(d,p), Bindungslängen in Å, Winkel (kursiv) in Grad) von Silylnitril **176** und Silylisonitril **68**.



Fortsetzung von Abb.34: Rel. Energien [B3LYP/6-31+G(d,p)] einiger CH₃N₃Si-Isomere.

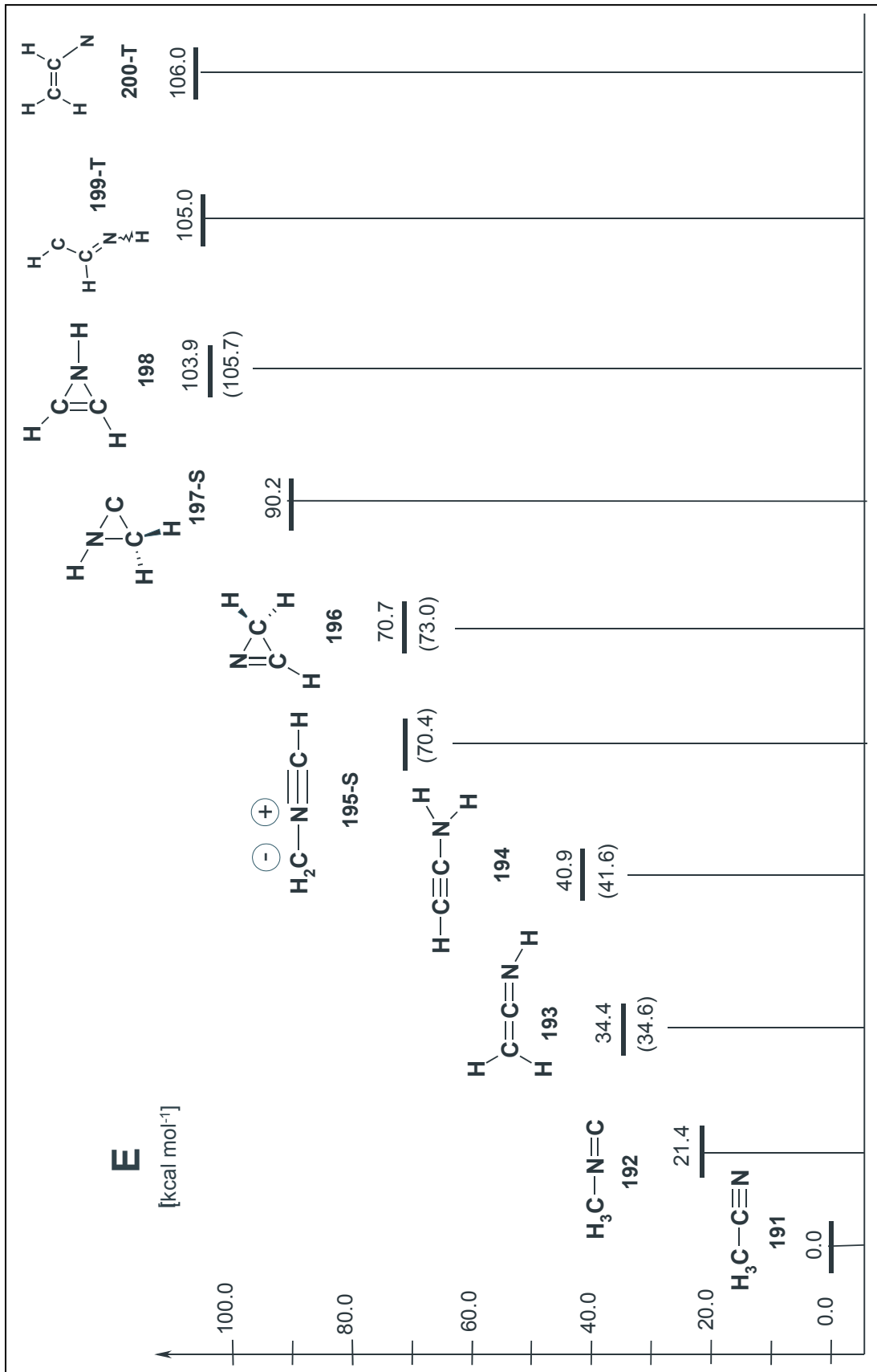


Abbildung 35: Relative Energien [6-31G^[184a](4-31G)^[184b]] einiger C₂H₃N-Isomere.

Erwartungsgemäß sind Methylsilannitril **65** und N-Methylsilanisonitril **66** die beiden möglichen stabilen Zersetzungsprodukte von Methyltriazidosilan **96**. Silanisonitril **66** liegt lediglich $7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als Silylnitril **176** und ist um $53.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als Silannitril **65**. Die erste theoretische Arbeit stammt von *El Shall*^[183]; allerdings sind nur die Energien und die Geometrien der beiden Isomeren berechnet worden. Seine Resultate für **65** und **66** stimmen mit den Ergebnissen der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Rechnungen sehr gut überein. Die elektronischen Eigenschaften von **65** und **66** gleichen den Eigenschaften der unsubstituierten Verbindungen. Im Absorptionsspektrum von N-Methylsilanisonitril **66** wird der niedrigste Übergang ($n \rightarrow \pi^*$) laut TD-Rechnung bei $\lambda = 274 \text{ nm}$ ($f = 0.0005$) erwartet. Ähnlich wie HSiN **17** sollte CH_3SiN **65** mehrere kurzweilige Übergänge bei $\lambda = 342 \text{ nm}$ ($f = 0.0437$) und 267 nm ($f = 0.0197$) aufweisen. Die optimierten Geometrien von Silanisonitril **66** und Silannitril **65** sind in der nachfolgenden Graphik skizziert.

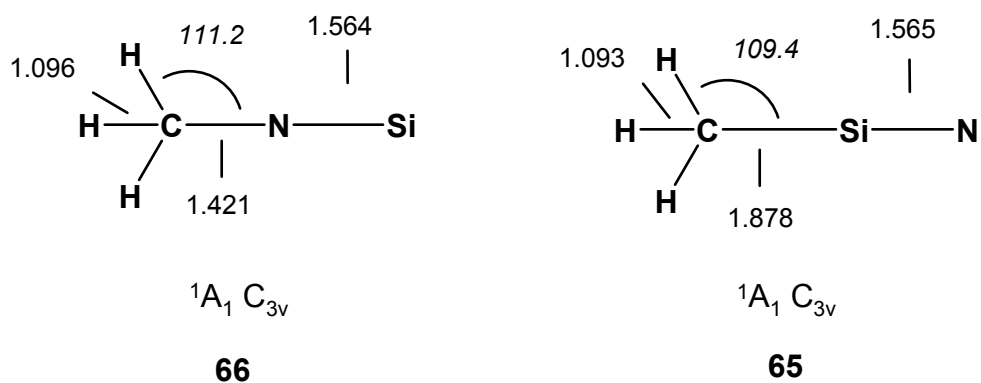


Abbildung 36: Vergleich der Geometrien (B3LYP/6-311+G(d,p), Bindungslängen in Å, Winkel (kursiv) in Grad) von Silanisonitril **66** und Silannitril **65**.

Apeloig et al.^[144] haben sich mit dem Einfluß der Substituenten auf die Stabilität von Silannitrilen und Silanisonitrilen beschäftigt. Bei seinen Berechnungen stellte sich heraus, daß die Silannitril-Struktur durch n-Donatoren deutlich stabilisiert wird. Die isomeren Isonitrile sind aber noch stärker stabilisiert. Diese Reihenfolge wird durch Substituenten mit -I und +M-Effekt, wie -OH, -Cl- und -F, invertiert. Im Fall von -F ist die das Silannitril sogar um $34.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler berechnet. Der für unsere Fragestellung interessante Einfluß eines Methyl-Substituenten (+I-Effekt) erweist sich als relativ schwach. Ein +I-Donor stabilisiert die Silannitril-Struktur etwas stärker als der Wasserstoff im HSiN **17**. Die Aktivierungsbarriere für die Isomerisierung zum Silanisonitril ist lediglich um 2 kcal mol^{-1} erhöht. Einen ähnlichen Effekt konnten *Schäfer III* und *Ignatyev*^[188] bei den Berechnungen von CN- oder NC-substituierten Silannitrilen und Silanisonitrilen beobachten. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28: Relative Energien^[144] und Isomerisierungsbarrieren (MP4/6-311+G**//MP2(fu)/6-31G* in kcal mol⁻¹) substituierter Silannitrile R-Si≡N und Silanisonitrile R-N=Si.

R	ΔE	ΔE _{ÜZ}	ΔE _{ÜZ}
	(R-Si≡N-R-N=Si)	R-Si≡N → R-N=Si	R-N=Si → R-Si≡N
H	52.2	32.9	85.1
CN ¹⁾	52.7	-	-
NC ¹⁾	16.2	-	-
Li	39.3	1.8	41.1
BeH	68.9	13.2	82.1
BH ₂	76.2	17.3	93.5
CH ₃	42.0	34.7	76.7
SiH ₃	61.2	21.1	82.3
NH ₂	10.5	47.5	58.0
PH ₂	43.7	27.5	71.2
OH	-13.2	55.3	42.1
SH	21.8	42.1	63.9
F	-34.1	54.7	20.6
Cl	-0.5	56.5	56.0

1) MP2/DZP ohne Angabe der Aktivierungsbarrieren.^[188]

Iminosilylen **67**, 1-Sila-2-azacyclopropen-2 **178** und das Silylen-Blausäure-Addukt **180**, stellen die „missing links“ zwischen den wahrscheinlichen Azidzersetzungserzeugnissen **65** und **66** und den stabilsten Vertretern der CH₃NSi-Energiehyperfläche, **176** und **68**, dar.

Die Isomeren **67** und **180** leiten sich vom Blausäure-N-Methylid **195** ab. Wird der Kohlenstoff der Methylengruppe gegen ein Silicium-Atom ausgetauscht, kommt man zum Silylen-Blausäure-Addukt **180**. Ersetzt man den Kohlenstoff der Blausäure gegen Silicium, erhält man Verbindung **67**. Im Unterschied zur Kohlenstoff-Stammverbindung liegt in den Strukturen der beiden Siliciumverbindungen kein Ylid-Charakter vor. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um Silylene. Das silylenische Zentrum in **67** ist durch Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms der Imino-Einheit stabilisiert. Dies begründet die orthogonale Ausrichtung der Methylengruppe (siehe unten). Die Si-N-Bindung besitzt mit einem Bindungsabstand von 1.68 Å einen Einfachbindungscharakter, vergleichbar mit den berechneten Werten für die SiN-Einfachbindung in Aminosilylen **90** (1.73 Å) und Methylaminosilylen **95** (1.72 Å). Im Silylen **180** liegt dagegen nur noch eine schwache dative SiN-Bindung mit einem stark vergrößerten Atomabstand von 1.91 Å vor. Dieser Sachverhalt ist in der folgenden Graphik (Abb. 37) veranschaulicht:

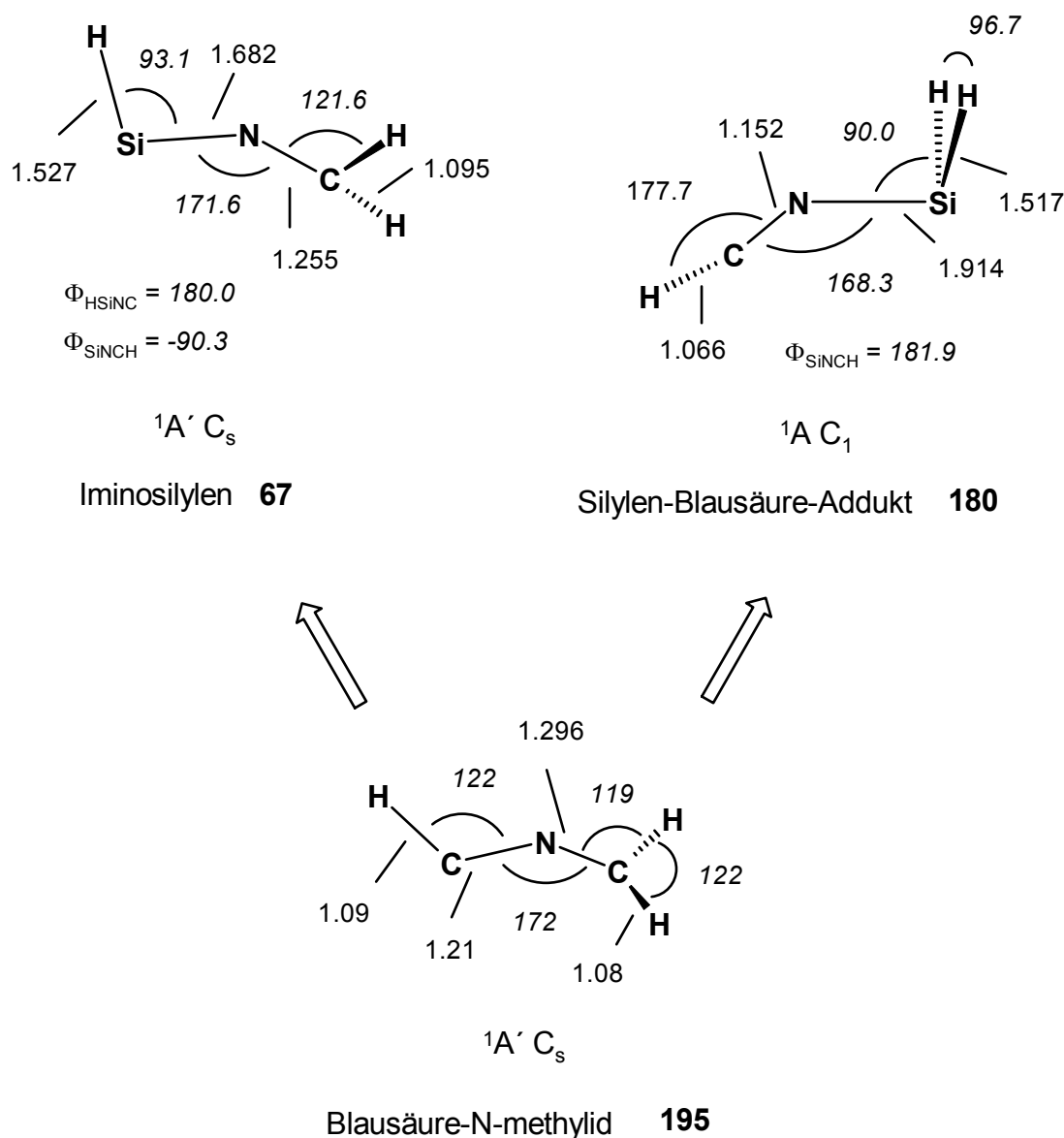


Abbildung 37: Geometrien (B3LYP/6-311+G(d,p), Bindungslängen in Å, Winkel (kursiv) in Grad) von Iminosilylen **67** und Silylen-Blausäure-Komplex **180** im Vergleich mit Blausäure-N-methylid **195**.

Andere interessante Isomere sind der Dreiring **178** und das Addukt von atomarem Silicium an Methanimin **183-T** (s. Abb.38). **178** ist das π -Additionsprodukt der Reaktion von Silylen **70** und Blausäure **185**, dem alternativen Reaktionsweg zur Bildung von Addukt **180**. Der Komplex **183-T** ist deshalb interessant, weil er einen interessanten Einstieg in die Chemie der meisten anderen CH_3NSi -Isomeren darstellen könnte.

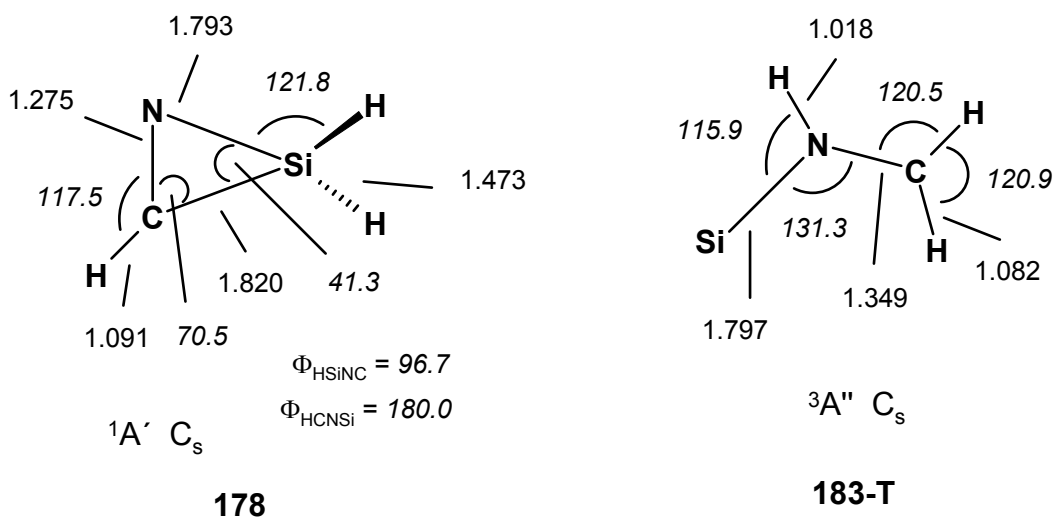


Abbildung 38: Geometrien (B3LYP/6-311+G(d,p), Bindungslängen in Å, Winkel (kursiv) in Grad) von 1-Sila-2-azacyclopropan **178** und dem Silicium-Methanimin-Addukt **183-T**.

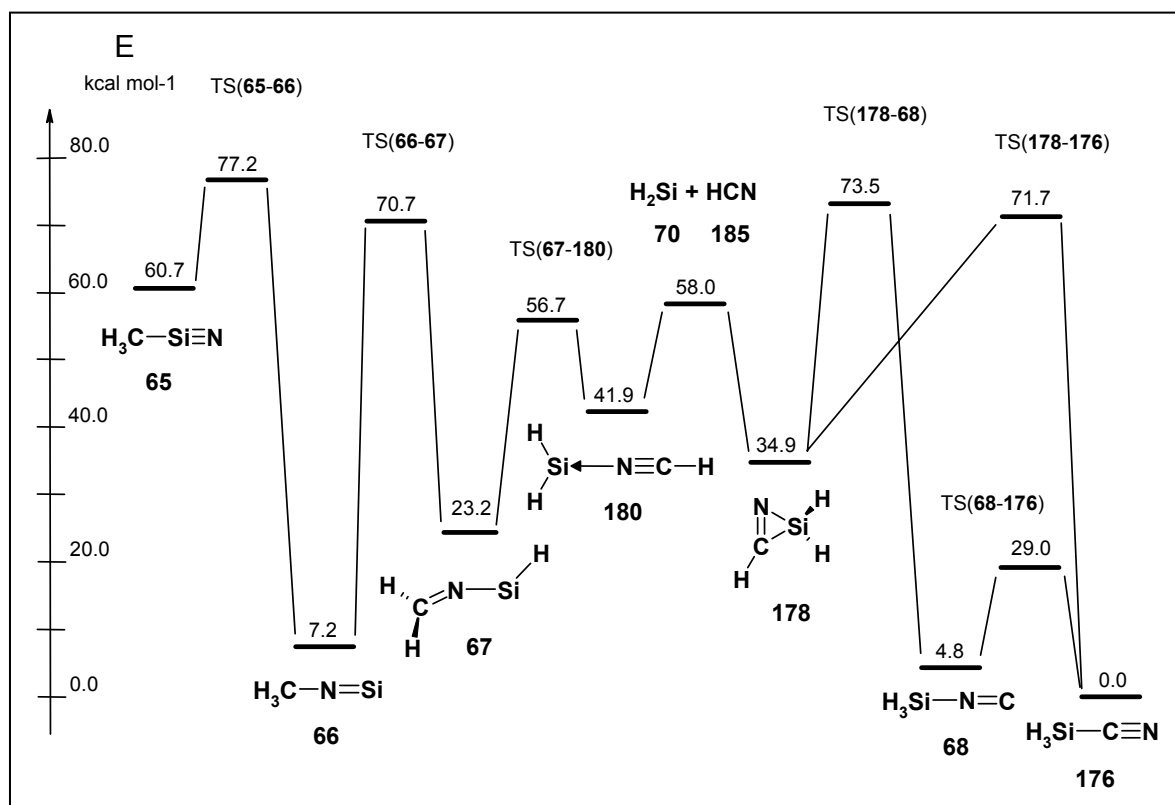
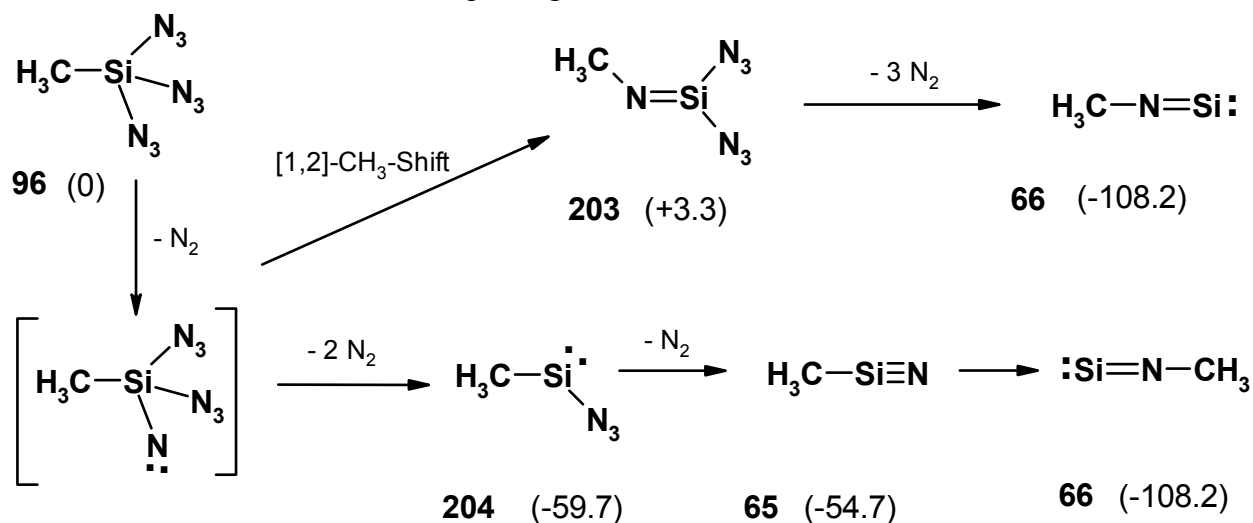


Abbildung 39: Thermische Reaktionspfade (B3LYP/6-311+G(d,p)) vom Methylsilannitril **65** zum Silylnitril **176**.

Der energetische Zusammenhang zwischen den betrachteten isomeren Verbindungen **65**, **66**, **67**, **68**, **176**, **178** und **180** ist in Abbildung 39 illustriert. Aus dem Energiediagramm wird die Energiesenke, in der sich das N-Methylsilanisonitril **66** befindet, erst richtig deutlich. Über eine Folge von 1,3-H-Shifts kann **66** in Silylisonitril **68** umgewandelt werden. Zunächst entsteht Iminosilylen **67**. Dazu muß allerdings eine hohe Aktivierungsbarriere ($\text{TS}(\mathbf{66} \rightarrow \mathbf{67})$ $E_A = 63.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) überwunden werden. Über eine erneute 1,3-H-Verschiebung ($\text{TS}(\mathbf{67} \rightarrow \mathbf{181})$ $E_A = 33.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) wird daraus das Silylen-Blausäure-Addukt **180** gebildet. Übergangszustände konnten weder für die Isomerisierung von **180** via 1,3-H-Shift zu Silacyclopropen **178** noch für die direkte Umlagerung zum Silylisonitril **68** unter Anwendung quantenmechanischer Rechenmethoden gefunden werden. Die Rechnungen weisen vielmehr darauf hin, daß das n-Addukt **180** zuerst in Silylen **70** und HCN **185** zerfällt. SiH_2 **70** reagiert anschließend thermisch unter π -Addition an die Dreifachbindung von **185** unter Bildung von Dreiring **178**. Aus 1-Sila-2-azacyclopropen-2 **178** sind beide, Isonitril **68** und Nitril **176**, zugänglich. Die Aktivierungsbarrieren sind in beiden Fällen (**68**: $38.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, **176**: $36.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) vergleichbar hoch. Die thermische Isomerisierungsbarriere zwischen **68** und **176** liegt bei $24.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

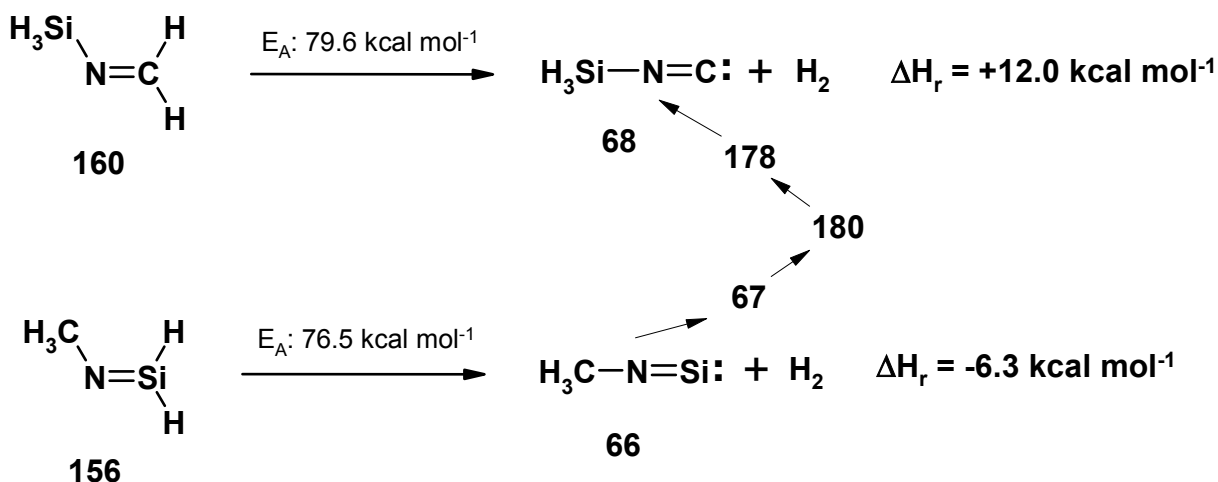
Es erscheint müßig, sich den Kopf darüber zu zerbrechen, welches Produkt bei der thermischen oder photochemischen Zersetzung von Methyltriazidosilan **96** zuerst entsteht, Methylsilannitril **65** oder Methylsilanisonitril **66**. Zunächst wird aus Triazid **96** unter Abspaltung eines Mols N_2 ein sehr energiereiches Singulett-Nitren entstehen. Zwei Reaktionskanäle führen zu relativ stabilen Zwischenprodukten in Richtung Methylsilannitril **65** und Methylsilanisonitril **66**. Ein [1,2]- CH_3 -Shift führt zur Bildung von N-Methyl-1,1-diazidosilanimin **203**, einem direkten Vorläufer für Methylsilanisonitril **66** (die Bildung von **66** aus **203** ist mit $-108.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ sehr exotherm). Insertion des Nitrens in eine benachbarte Azid-Gruppe, gefolgt von einer Abspaltung zweier Mole N_2 läßt Azidomethylsilylen **204** entstehen. Wenn **204** unter Abspaltung eines Mols Stickstoff zerfällt, wird zunächst



Methylsilannitril **65** gebildet, das thermisch sofort zu **66** isomerisiert, weil die Überschußenergie aus der Bildungsreaktion ($-54.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) größer ist als die zu

überwindende Aktivierungsenergie (16.5 kcal mol⁻¹). Im Gegensatz zur Bildung von **203** (+ 3.3 kcal mol⁻¹ relativ zu Methyltriazidosilan **96**) ist die Entstehung von **204** wegen der Bildung von insgesamt 3 Mol N₂ stark exotherm (-59.7 kcal mol⁻¹) und daher wahrscheinlich der bevorzugte Reaktionskanal. Aus der Thermolyse^[70a] und der Photolyse^[70c] von Phenyltriazidosilan **69** konnten weder PE- noch UV- oder IR-spektroskopisch Hinweise für das Auftreten ähnlicher Primärprodukte gefunden werden.

Auch die Frage, aus welchem Isomeren der CH₅NSi-Energiehyperfläche Silylisonitril **68** entstanden ist, soll an dieser Stelle noch einmal kurz aufgenommen werden. In Frage kommen zwei Verbindungen, N-Methylsilanimin **156** und N-Silylmethanimin **160**. Nehmen wir die thermische Wasserstoffabspaltung als Grundlage, entsteht aus N-Methylsilanimin **156** in einer exothermen Reaktion^[175] N-Methylsilanonitril **66**. Dabei muß eine Aktivierungsbarriere von E_A = 76.5 kcal mol⁻¹ überwunden werden. Aus **66** kann dann via **67**, **180** und **178** (s. Abb. 39) als Endprodukt Silylisonitril **68** entstehen. Auch ein direkter Zugang zu **68** läßt sich formulieren. Die Wasserstoffabspaltung (E_A = 79.6 kcal mol⁻¹) aus N-Silylmethanimin **160** ist allerdings ein endothermer Prozeß. Photochemisch kann diese Reaktion durch Einstrahlen von besonders kurzwelligem UV-Licht (λ ≤ 193 nm^[65]) induziert werden.



2.4.2 Fazit der ab initio-Berechnungen

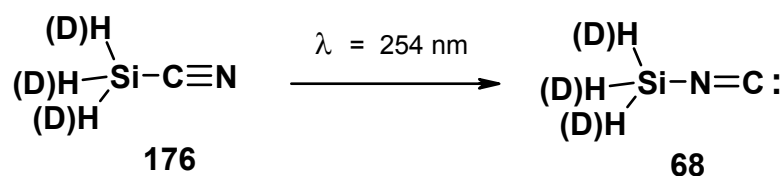
Die quantenmechanischen Rechnungen unterstützen die Annahme, daß bei den Photolysen von Methylazidosilan **92** das bisher unbekannte Silylisonitril **68** entstanden ist. Es könnte über CH₃NSi **66**, dem direkten Zwischenprodukt der Wasserstoffabspaltung, aus N-Methylsilanimin **156** gebildet worden sein. Die Betrachtung der thermischen Reaktionskanäle, die von von Methyltriazidosilan **96** ausgehen, läßt den Schluß zu, daß zumindest CH₃NSi **66**, das drittstabilste Isomere der CH₃NSi-Energiehyperfläche, bei einer Photolyse von **96** nachweisbar sein sollte. Zusätzliche Kandidaten sind Silynitril **176** und Silylisonitril **68**. Im Hinblick auf die Ergebnisse der ab initio-Rechnungen ist der

experimentelle Befund der Belichtung von Methylazidosilan **92** umso erstaunlicher. Nicht das stabilere Silylnitril **176**, sondern **68** wurde nachgewiesen. Beide Isomere werden nur durch eine kleine Energiebarriere voneinander getrennt. **176** sollte thermisch in Isonitril **68** umgewandelt werden können.

2.4.3 Belichtung von Silylcyanid **176** und Trideuterosilylcyanid [**D**₃]-**176** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$

In der Literatur sind nur Versuche zur thermischen Isomerisierung von substituierten Silylnitrilen^[181] beschrieben. Silylnitrile lagern in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen^[189] quantitativ in die entsprechenden Isonitrilverbindungen um. Das berechnete IR-Spektrum von Silylisonitril **68** paßt gut mit der in den Belichtungsversuchen von Methylazidosilan **92** gefundenen IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 2098 \text{ cm}^{-1}$ überein. Diese IR-Bande sollte bei Ersatz der Wasserstoffatome durch Deuterium keine Frequenzverschiebung zeigen.

Um die Befunde aus den Methylazidosilan-**92**-Photolysen zu bestätigen, wurden zunächst Silylcyanid **176** und Trideuterosilylcyanid [**D**₃]-**176** unter den analogen Bedingungen bestrahlt. Beide Substanzen sind durch Reaktion aus Iodsilan **111c**^[190] bzw. [**D**₃]-**111c** mit wasserfreiem Silbercyanid AgCN leicht zugänglich.



In der Tat entstehen nach dem Bestrahlen der auf die gewohnte Weise erzeugten Matrices von **176** bzw. [**D**₃]-**176** neue IR-Absorptionen (s. Abb. 40 und 41 sowie Kap. 2.4.4, Tabelle 30), die sehr gut mit den berechneten Spektren von Silylisonitril **68** bzw. [**D**₃]-**68** übereinstimmen. Die starke IR-Absorption von [**D**₃]-**68** bei $\tilde{\nu} = 2098 \text{ cm}^{-1}$ zeigt die erwartete Verschiebung um $\Delta\tilde{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1}$. Die Lage der gefundenen Bande stimmt exakt mit der in den Spektren der Belichtungsversuche von Methylazidosilan **92** bzw. [**D**₂]-**92** beobachteten Banden überein. Jeweils etwa 30% der Nitrile **176** bzw. [**D**₃]-**176** konnten isomerisiert werden. Nach längerer Bestrahlung (> 4 h) wurde keine weitere Umwandlung mehr beobachtet. Eine Rückumwandlung des Isonitrils in das Nitril konnte mit keiner Wellenlänge erreicht werden. Die Isonitrile absorbieren im kürzerwelligen UV-Bereich im Vergleich mit den isomeren Nitrilen. Bei kurzweilliger Bestrahlung mit $\lambda = 185 \text{ nm}$ konnte nur langsame Zersetzung sowohl von Isonitril **68** als auch von Nitril **176** beobachtet werden.

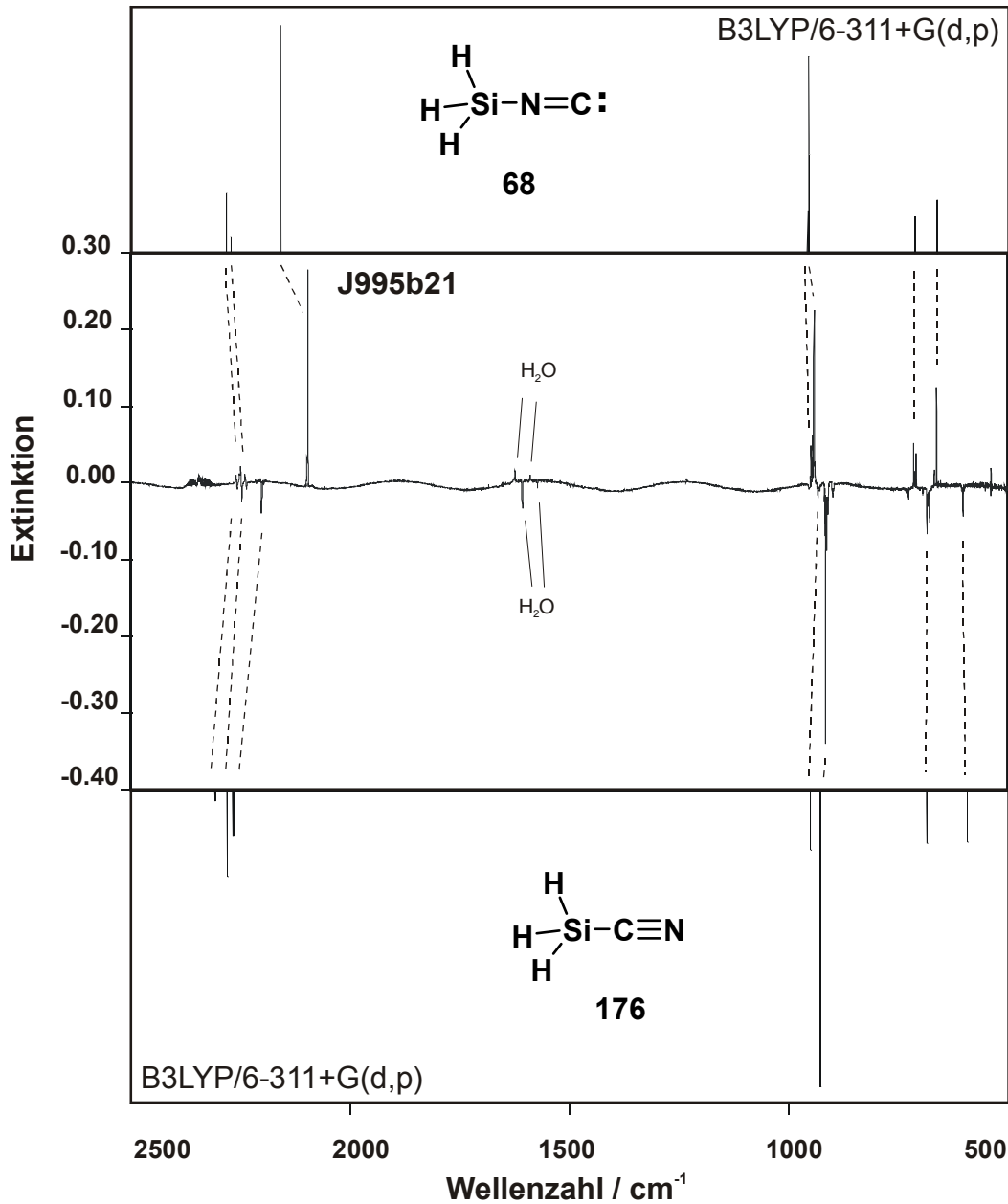


Abbildung 40: Experimentelle (Ar, 10 K) und berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektren der Belichtungsreaktion von Silylnitril **176**. Mitte: Experimentelles Differenzspektrum. Die negativen IR-Banden von H₃SiCN **176** haben beim Bestrahlen mit $\lambda = 254$ nm an Intensität abgenommen. Positive IR-Absorptionen von Silylisonitril **68** haben während der Belichtung an Intensität zugenommen. Oben: Berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von **68**. Unten: Berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von **176**.

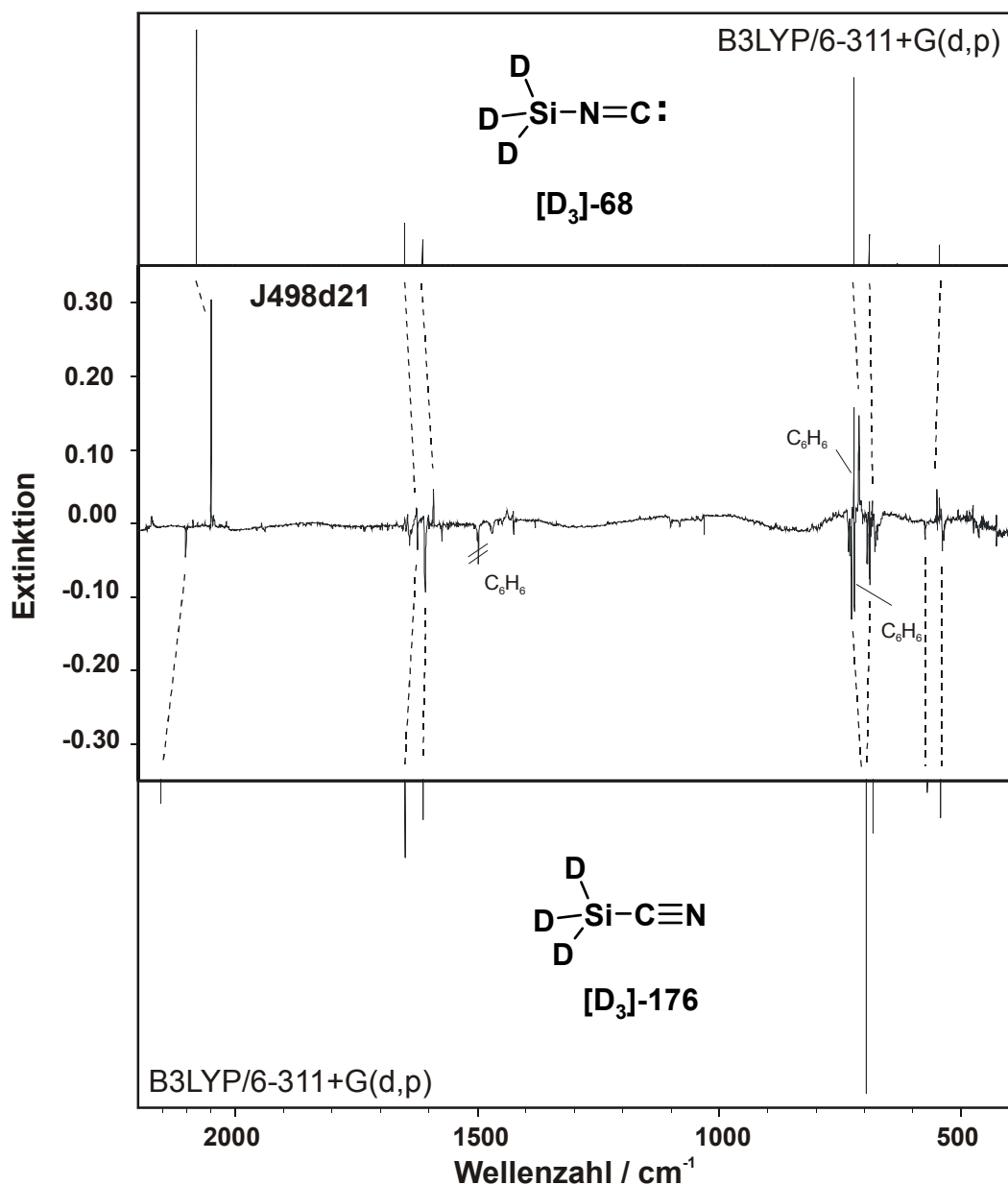


Abbildung 41: Experimentelle (Ar, 10 K) und berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektren der Belichtungsreaktion von Trideuterosilylnitril $[D_3]-176$. Mitte: Experimentelles Differenzspektrum. Die negativen IR-Banden von D_3SiCN $[D_3]-176$ haben beim Bestrahlen mit $\lambda = 254$ nm an Intensität abgenommen. Positive IR-Absorptionen von Trideuterosilylisonitril $[D_3]-68$ haben während der Belichtung an Intensität zugenommen. Oben: Berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von $[D_3]-68$. Unten: Berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von $[D_3]-176$.

2.4.4 Belichtung von Methyltriazidosilan **96** mit $\lambda = 254$ nm

Durch die Belichtungsversuche mit Silylnitril **176** konnte die Entstehung von Silylisonitril **68** bestätigt werden. Wie wurde die Verbindung bei den Belichtungsversuchen mit Methylazidosilan **92** gebildet?

Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen geben einen eindeutigen Hinweis: N-Methylsilanisonitril **66** ist das gesuchte Zwischenprodukt. Die Verbindung ist sehr stabil, entsteht durch exothermes Abspalten von Wasserstoff aus N-Methylsilanimin **156** und kann durch eine Folge von 1,3-H-Verschiebungen in Silylisonitril **68** umgewandelt werden.

Der ideale Vorläufer, Methyltriazidosilan **96** (im experimentellen Umgang erwies sich Azidosilan **96** unberechenbar und gefährlich; dieses Verhalten war schon mehrfach in der chemischen Literatur^[85,94,118,119] beschrieben worden; wegen wiederholter spontaner Detonationen (s. auch Allgemeiner Teil 1, Kap. 2.1) wurde schließlich auf die Synthese von [**D**₃]-**96** verzichtet), wurde zusammen mit einem Überschuß an Argon auf ein 10 K kaltes CsI-Fenster nach Methode 2 aufgedampft. Die so erhaltenen, etwas trüben Matrices wurden mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe mit $\lambda = 254$ nm unter Verwendung eines Vycor-Filters bestrahlt. In der sehr langsam verlaufenden Photoreaktion wurden eine Reihe neuer IR-Absorptionen einer unter diesen Bedingungen photolabilen Verbindung beobachtet. Der Verlauf der Belichtungsreaktion ist in der Abbildung 39 wiedergegeben. Besonders auffällig war das Auftreten einer Vielzahl wenig intensiver IR-Absorptionen (Abb. 37) im Bereich um $3000 - 2750$ cm⁻¹. Weitere starke IR-Banden waren bei $\tilde{\nu} = 1467, 1451$ und 1409 cm⁻¹ zu beobachten (Abb. 38). Der Vergleich zwischen den berechneten IR-Spektren der verschiedenen möglichen CH₃NSi-Isomeren macht es sehr wahrscheinlich, daß diese Banden dem N-Methylsilanisonitril **66** zuzuordnen sind.

Zunächst war das Auftreten der großen Anzahl an CH-Streckschwingungsbanden verwirrend (s. Tab. 29; Abb. 42 und 43). Anstelle der zu erwartenden 2 Absorptionen (ν_{asCH} ist entartet) wurden insgesamt 7 IR-Absorptionen beobachtet. Die ν_{asCH} -Streckschwingung (ν_1) ist als breite IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 2938.9$ cm⁻¹ zu erkennen. Bei den nächstfolgenden IR-Banden handelt es sich um die ν_{sCH} -Streckschwingung sowie Obertöne und Kombinationsbanden der symmetrischen und antisymmetrischen Methylknickschwingung und der SiNC-Streckschwingung, deren Zuordnung nicht trivial ist. Ad hoc läßt sich folgende Zuordnung treffen: $2\nu_{\text{v}_3}$: 2919.5, $\nu_3+\nu_4$: 2913.9, $2\nu_{\text{v}_4}$: 2892.3, $\nu_3+\nu_5$, $\nu_4+\nu_5$ oder ν_2 (ν_{sCH}): 2877.2 oder 2864.5 cm⁻¹. Der vermeintliche Oberton der Grundschwingung $2\nu_{\text{v}_5}$ (δ_{sCH_3}) ist bei dem erstaunlich tiefen Wert von $\tilde{\nu} = 2786.1$ cm⁻¹ zu beobachten. Eine Klärung dieses Phänomens gelingt unter Zuhilfenahme der einschlägigen IR-Literatur^[191]. Bei Verbindungen, die eine N-Methyl-Gruppe besitzen, findet sich eine charakteristische, zu niedrigen Wellenzahlen verschobene IR-Absorption^[191] im Bereich um $\tilde{\nu} = 2750 - 2800$ cm⁻¹, die in einigen Standardwerken^[191c] der ν_{sCH} -Schwingung zugeordnet wird. Man nimmt gemeinhin

an, daß dieser Shift durch eine Fermi-Resonanz zwischen dem Oberton der symmetrischen CH_3 -Knickschwingung und der symmetrischen CH -Streckschwingung verursacht wird.

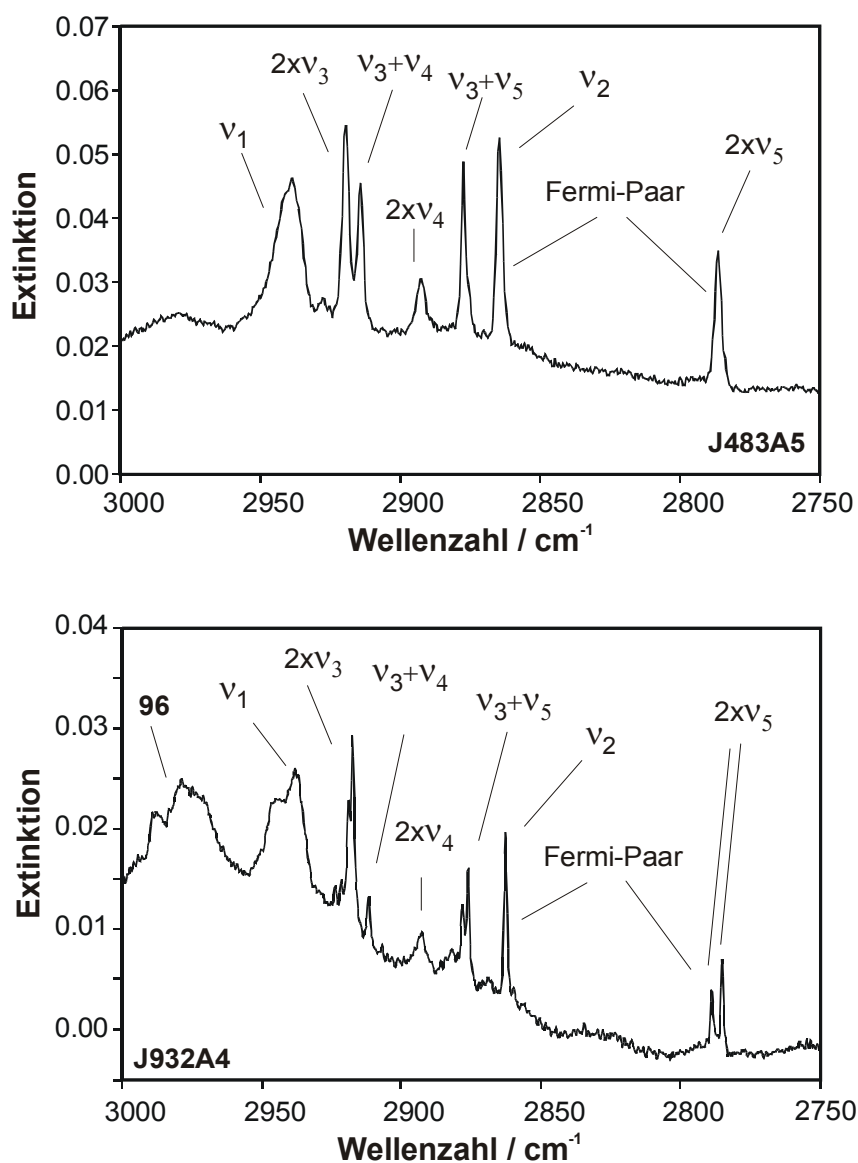


Abbildung 42: Ausschnitt aus den IR-Spektren der Belichtung von Methyltriazosilane **96** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$. Abgebildet ist der Absorptionsbereich der CH -Streckschwingungsbanden von N-Methylsilanisonitril **66**. Oben: Nach zweistündiger Belichtung in Argon bei 10 K. Unten: Nach zweistündiger Belichtung in N_2 bei 10 K.

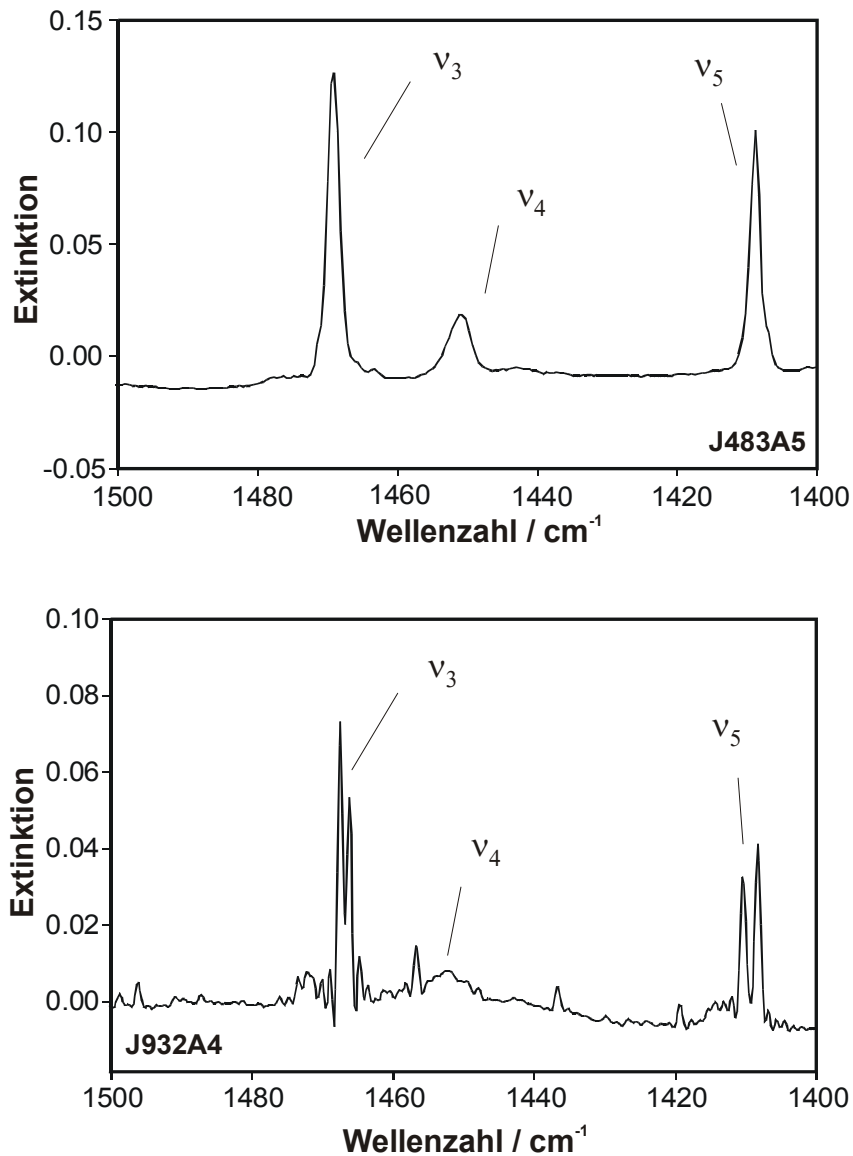


Abbildung 43: Ausschnitt aus den IR-Spektren der Belichtung von Methyltriazidosilan **96** mit $\lambda = 254$ nm. Abgebildet ist der Absorptionsbereich der CH-Knickschwingungsbanden von N-Methylsilanonitril **66**. Oben: Nach zweistündiger Belichtung in Argon bei 10 K. Unten: Nach zweistündiger Belichtung in N₂ bei 10 K.

Hilfestellung bei der Analyse der beobachteten IR-Signale lieferte die Photolyse von **96** in einer Stickstoff-Matrix. Die SiNC-Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1467$ cm⁻¹ und die CH₃-Knickschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1409$ cm⁻¹ waren aufgrund von Matrix-Effekten aufgespalten. Diese gleiche Aufspaltung konnte auch bei den durch die Fermi-Resonanz aus ihren Ursprungslagen verschobenen IR-Banden beobachtet werden. In N₂ werden folgende Werte gemessen: $2\nu_3$: 2918.8 und 2917.4, $\nu_3+\nu_4$: 2911.7, $2\nu_4$: 2892.5, $\nu_3+\nu_5$, $\nu_4+\nu_5$ oder ν_2 (ν_5 CH): 2878.1 und 2875.0 oder 2862.7 cm⁻¹. Die durch Fermi-Resonanz gestörte IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 2786.1$ cm⁻¹ (Ar) muß ihren Ursprung im Oberton $2\nu_5$ haben, denn der Abstand des

Dubletts bei $\tilde{\nu} = 2788.9$ und 2785.0 cm^{-1} (N_2) ist verdoppelt. In der Argonmatrix ist die IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 2877.1 \text{ cm}^{-1}$ im Gegensatz zur Absorption bei $\tilde{\nu} = 2864.5 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls aufgespalten. Welche Absorption ist der durch Fermi-Resonanz gestörten ν_2 ($\nu_5\text{CH}$) zuzuordnen und durch welche Kombination der Knickschwingungsbanden ($\nu_3+\nu_5$ oder $\nu_4+\nu_5$) wird die andere Absorption hervorgerufen? Genauso wie bei dem Oberton $2\nu_5$ die durch Matrix-Effekte hervorgerufene Aufspaltung der Grundschiwingung sichtbar ist, sollten die Kombinationsbanden auch aufgespalten sein. Deshalb ordnen wir der Grundschiwingung ν_2 die Absorption bei $\tilde{\nu} = 2864.5 \text{ cm}^{-1}$ zu. Die IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 2877.1 \text{ cm}^{-1}$ (2878.1 und 2875.0 cm^{-1} in N_2) ist fast so intensiv wie der Oberton $2\nu_3$. Die Kombinationsbande $\nu_3+\nu_5$, sollte stärker absorbieren als $\nu_4+\nu_5$, weil in ihr die beiden am stärksten absorbierenden Knickschwingungen vereinigt sind. Außerdem paßt die Kombination rein rechnerisch am besten. Summiert man die experimentellen Werte der Grundschiwingungen, ergibt sich für $\nu_3+\nu_5$ ein Erwartungswert bei $\tilde{\nu} = 2877.9 \text{ cm}^{-1}$ (2877.9 bzw. 2874.5 cm^{-1} in N_2), der hervorragend zum experimentell ermittelten Wert von $\tilde{\nu} = 2877.1 \text{ cm}^{-1}$ (2878.1 und 2875.0 cm^{-1} in N_2) paßt. Demgegenüber weicht das Ergebnis des Vergleichs mit $\nu_4+\nu_5$ (Ar: 2859.9 ; N_2 : 2862.7 bzw. 2860.5 cm^{-1}) deutlich ab.

Unter Anwendung der nachstehenden Beziehung^[192] können die ursprünglichen Absorptionslagen der beiden Banden des Fermi-Paares aus den exp. Werten (Ar: $\tilde{\nu} = 2864.5$ und 2786.1 cm^{-1} ; N_2 : $\tilde{\nu} = 2862.7$ und 2785.0) bestimmt werden.

$$\tilde{\nu} = \frac{\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2}{2} + \frac{\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2}{2} \left(\frac{\rho - 1}{\rho + 1} \right)$$

mit $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2 =$ Frequenzen der in Fermi-Resonanz stehende Schwingungen,
 $\rho =$ Relatives Intensitätsverhältnis der beobachteten Schwingungsbanden

Mit $\rho = 0.5$, resultieren folgende Werte für die ungestörten Frequenzen:

$$\nu_2 (\nu_5\text{CH}): \tilde{\nu} = 2838.4 \text{ cm}^{-1} \text{ in Argon, } 2836.9 \text{ in } \text{N}_2$$

$$2\nu_5: \tilde{\nu} = 2812.2 \text{ cm}^{-1} \text{ in Argon, } 2813.9 \text{ in } \text{N}_2$$

Der berechnete Wert für den Oberton $2\nu_5$ harmoniert ausgezeichnet mit dem experimentell gefundenen Wert für ν_5 bei $\tilde{\nu} = 1408.8 \text{ cm}^{-1}$ (1410.4 bzw. 1408.3 cm^{-1} in N_2). Diese Feststellung, daß die charakteristische IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 2786.1$ (Ar) bzw. $2788.9 / 2785.0 \text{ cm}^{-1}$ (N_2) keiner CH-Streckschwingung zuzuordnen ist, sondern dem Oberton der CH_3 -Knickschwingung entspricht, trifft mit hoher Wahrscheinlichkeit für die meisten N- CH_3 -Gruppen enthaltenden Verbindungen zu. In Tabelle 29 sind alle gemessenen IR-Absorptionen von N-Methylsilanisonitril **66** zusammengestellt.

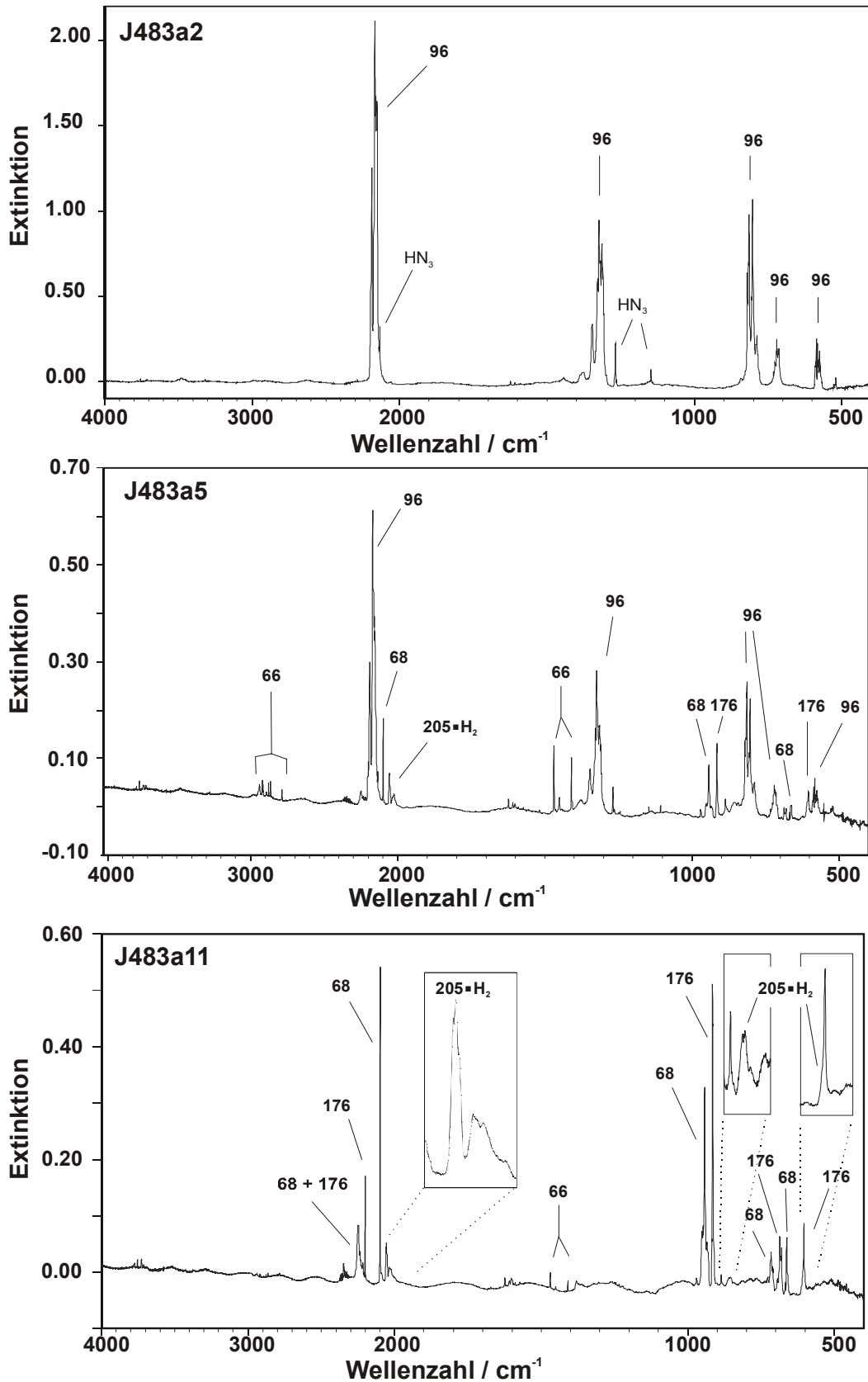


Abbildung 44: IR-Spektren (Ar, 10 K) der Belichtung von Methyltriazidosilan **96** mit $\lambda = 254$ nm. Oberes Spektrum: IR-Spektrum von **96** vor der Bestrahlung. Mittleres Spektrum: Nach Belichtung mit $\lambda = 254$ nm (2 h). Unteres Spektrum: Nach Langzeit-Belichtung (9 h).

Tabelle 29: Experimentelles (Ar-Matrix bzw. N₂-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm⁻¹], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_{3v}-Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol⁻¹] in Klammern) IR-Spektrum von N-Methylsilanonitril **66**.

Schwingungstyp			in Argon		in Stickstoff
Sym.	mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}^{3)}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}^{4)}$	
v ₁	E ¹⁾	v _{as} CHstr	3040.8 (28.7)	2938.9 (m)	2938.9 (m)
v ₂	A ₁	v _s CHstr	2989.6 (75.5)	2864.5 (m) ²⁾	2862.7 (m) ²⁾
v ₃	A ₁	v _{as} SiNCstr	1503.1 (50.5)	1469.1 (s)	1467.5 (s)
					1466.2
v ₄	E ¹⁾	δ _{as} CH ₃	1485.1 (8.3)	1451.1 (w)	1452.3 (w)
v ₅	A ₁	δ _s CH ₃	1438.0 (44.8)	1408.8 (s)	1410.4 (s)
					1408.3
v ₆	E ¹⁾	δCH ₂ rock	1123.6 (2.2)	1105.9 (w)	1105.2 (w)
v ₇	A ₁	v _s SiNCstr	769.8 (1.0)	- -	- -
v ₈	E ¹⁾	δCH ₂ wag	260.4 (34.4)	- -	- -

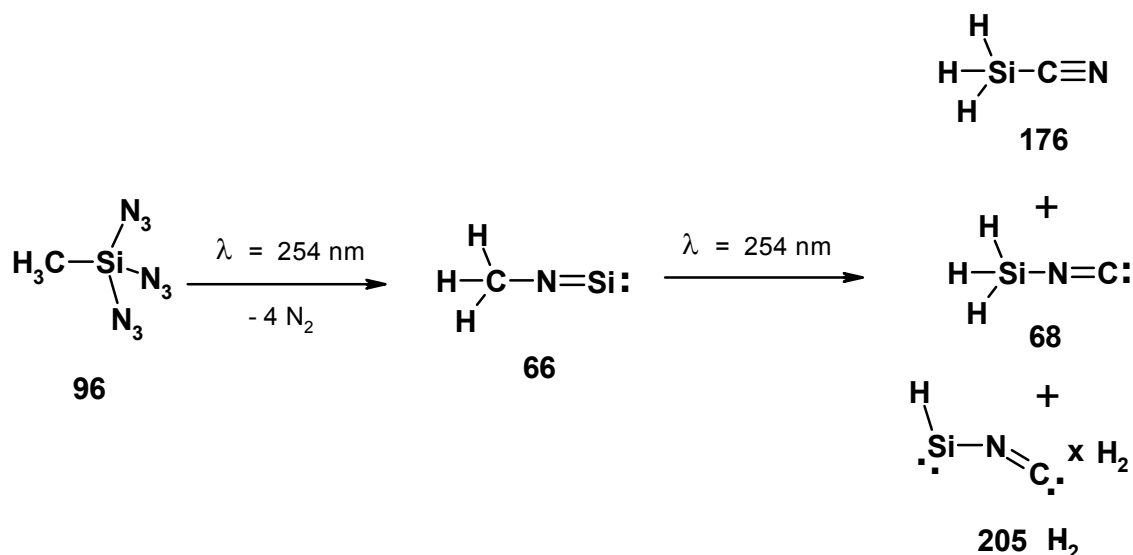
1) Entartete Schwingungen.

2) Schwingung ist durch Fermi-Resonanz mit 2xv₅ verschoben (ungestört: $\tilde{\nu} = 2838.4$ (Ar) bzw. 2836.9 cm⁻¹ (N₂)).

3) Zu den aufgelisteten Banden von **66** wurden in einer Argonmatrix zusätzlich beobachtet: 2xv₃: 2919.5, v₃+v₄: 2913.9, 2xv₄: 2892.3, v₃+v₅: 2877.1, 2xv₅: 2786.1 cm⁻¹ (ungestört bei $\tilde{\nu} = 2812.2$ (Ar), durch Fermi-Resonanz verschoben).

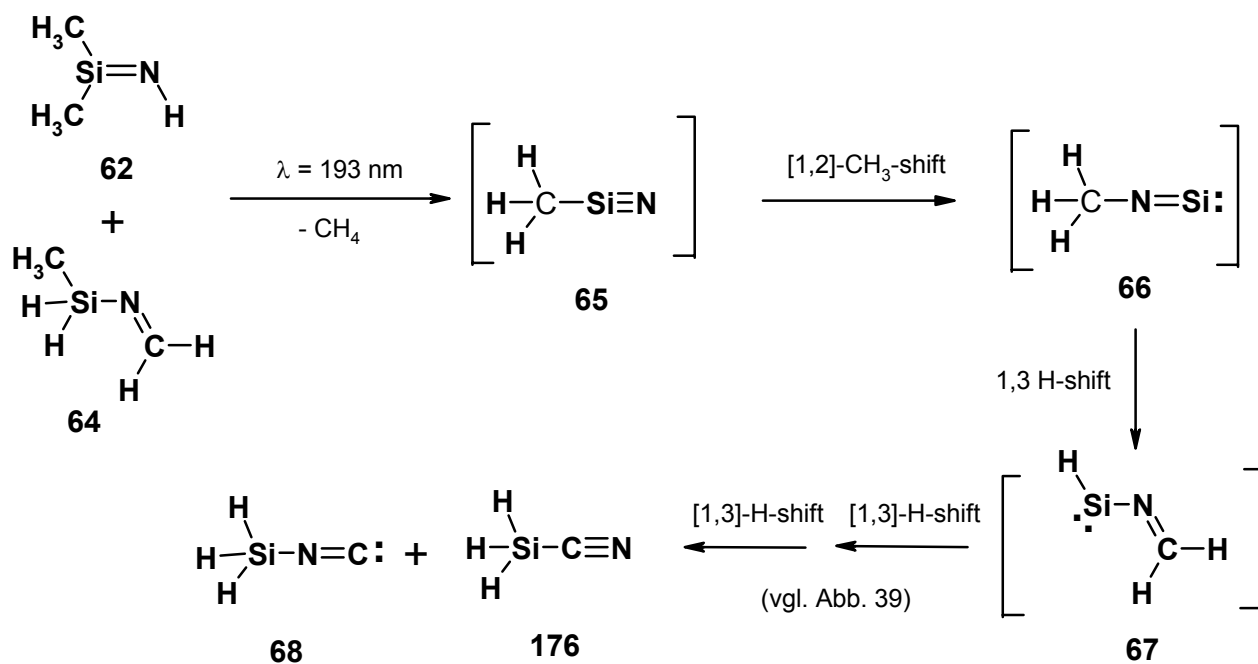
4) Zu den aufgelisteten Banden von **66** wurden in einer Stickstoffmatrix zusätzlich beobachtet: 2xv₃: 2918.8 und 2917.4, v₃+v₄: 2911.7, 2xv₄: 2892.5, v₃+v₅: 2878.1 und 2875.0, 2xv₅: 2788.9 und 2785.0 cm⁻¹ (ungestört bei $\tilde{\nu} = 2813.9$ cm⁻¹ (N₂), durch Fermi-Resonanz verschoben).

Neben den scharfen intensiven IR-Absorptionen von **66** waren breite IR-Signale (s. Abb. 44) bei $\tilde{\nu} = 2060 - 2000$ cm⁻¹ sowie bei $\tilde{\nu} = 850$ cm⁻¹ und 600 cm⁻¹ zu beobachten, die mit keinem der berechneten Spektren der anderen CH₃NSi-Isomeren in Einklang gebracht werden konnten. Der zugehörigen Verbindung, HSiNC **205**, bzw. dem Addukt mit Wasserstoff **205·H₂**, werden wir uns im nächsten Abschnitt zuwenden. Auch diese IR-Absorptionen verschwanden unter Langzeitbestrahlung der Matrix mit $\lambda = 254$ nm oder mit $\lambda \geq 313$ nm. Schließlich wurden neue intensive IR-Signale beobachtet, wobei zwei IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 2201$ cm⁻¹ und deutlich bei $\tilde{\nu} = 2097$ cm⁻¹ hervorstachen. Ein Vergleich (bzgl. Zusammenstellung der Ergebnisse der Photolysen von **176** und **96** s. Tabelle 30) mit den Spektren aus den Belichtungsversuchen mit Silylnitril **176** zeigt eindeutig, daß offenbar Silylnitril **68** und Silylnitril **176** im Verhältnis von ungefähr 1:1 entstanden waren. Schema 21 zeigt das Reaktionsgeschehen beim Bestrahlen von **96** mit $\lambda = 254$ nm:



Schema 21: Die Belichtung von Methyltriazidosilan **96** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Bestätigt wird dieses Ergebnis auch durch die von *Sander* und *Kuhn*^[65] durchgeführten Belichtungen von N-(Methylsilyl)imin **64** bzw. Dimethylsilylimin **62** mit einem ArF-Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$). Analysiert man die von ihnen dem Silylisonitril **68** zugeschriebenen IR-Banden im Detail, ist leicht zu erkennen, daß die dort beschriebenen Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 2201.4, 685.9$ und 603.0 cm^{-1} keineswegs **68**, sondern vielmehr dem Silylnitril **176** zuzuordnen sind. Es ist anzunehmen, daß auch in den Versuchen von *Sander* und *Kuhn*^[65], beide Isomere **68** und **176** in einem Verhältnis von 1:1 entstanden sind (s. Schema 22).



Schema 22: Mechanismus der Laserphotolyse von Dimethylsilylimin **62** und N-(Methylsilyl)imin **64**.^[65]

Tabelle 30: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_{3v} -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{kor.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^14\text{N}^{12}\text{C-68}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^14\text{N}^{12}\text{C-68})$] IR-Spektrum von Silylisonitril **68**. Zum Vergleich sind die experimentellen (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}]) IR-Daten ($\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$ in Wellenzahlen [cm^{-1}], letzte Spalte) von *Sander* und *Kuhn*^[65] aufgelistet.

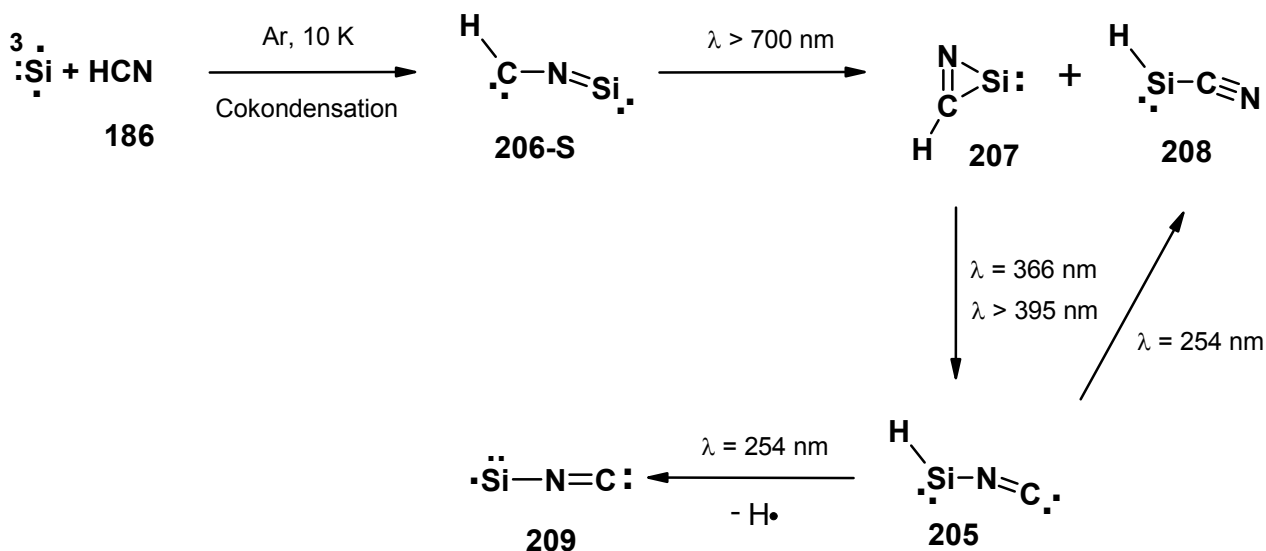
Schwingungstyp			Startmoleküle:		H_3SiCN	$\text{MeSi}(\text{N}_3)_3$	Me_2SiHN_3
Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{kor.}}$	176 $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	96 $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	61 ^[65] $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
ν_1	E	$\nu_{\text{as}}\text{SiHstr}$	2281.9 (90.1)	2261.2	2261.2 (0.07)	2247.6 (m)	-
		D_3	1650.7 (59.1)	1635.7	1649.9 (0.02)	- -	-
ν_2	E	$\nu_{\text{as}}\text{SiHstr}$	2281.9 (90.1)	2261.2	2250.7 (0.14)	2247.6 (m)	-
		D_3	1650.7 (59.1)	1635.7	1643.6 (0.04)	- -	-
ν_3	A_1	$\nu_{\text{s}}\text{SiHstr}$	2271.8 (23.6)	2240.7	2240.7 (0.07)	2235.1 (w)	-
		D_3	1613.3 (35.7)	1591.2	- -	- -	-
ν_4	A_1	$\nu_{\text{s}}\text{NCstr}$	2158.2 (343.5)	2097.3	2097.3 (1.00)	2097.7 (s)	2097.8
		D_3	2159.2 (326.4)	2097.6	2098.2 (1.00)	- -	-
ν_5	E	$\delta_{\text{as}}\text{SiH}$	957.1 (64.3)	949.7	949.7 (0.11)	951.8 (w)	952.1
		D_3	689.8 (43.2)	684.5	684.6 (0.06)	- -	-
ν_6	E	$\delta_{\text{as}}\text{SiH}$	957.1 (64.3)	949.7	949.7 (0.11)	951.8 (w)	952.1
		D_3	689.8 (43.2)	684.5	684.6 (0.06)	- -	-
ν_7	A_1	$\delta_{\text{s}}\text{SiH}$	954.4 (296.8)	942.9	942.9 (0.80)	942.1 (s)	941.2
		D_3	722.5 (259.9)	713.8	712.1 (0.67)	- -	-
ν_8	E	$\delta\text{SiH}_2\text{rock}$	712.6 (54.9)	716.2	716.2 (0.19)	716.5 (m)	-
		D_3	544.7 (29.3)	547.5	545.8 (0.12)	- -	-
ν_9	E	$\delta\text{SiH}_2\text{rock}$	712.6 (54.9)	716.2	716.2 (0.19)	716.5 (m)	-
		D_3	544.7 (29.3)	547.5	545.8 (0.12)	- -	-
ν_{10}	A_1	$\nu_{\text{s}}\text{SiNstr}$	661.6 (81.4)	663.2	663.2 (0.31)	661.4 (m)	-
		D_3	631.6 (3.4)	633.1	- -	- -	-

1) Die IR-Banden von **68** sind im Bereich der SiH-Streckschwingungen stark aufgesplittet (Matrixeffekte). Zu den aufgelisteten Banden wurden zusätzlich beobachtet: **68**: $\tilde{\nu} = 714.5, 713.7$ und 712.6 cm^{-1} ; [**D**₃]-**68**: $\tilde{\nu} = 721.3, 710.7, 550.1$ und 540.0 cm^{-1} .

2.4.5 Ein Exkurs in die HCNSi-Energiehyperfläche

Eine Gruppe von Signalen bei $\tilde{\nu} = 2056, 2025, 856$ und 609 cm^{-1} (s. Abb.44) konnte mit keinem der für ein CH_3NSi -Isomeres berechneten Spektren in Einklang gebracht werden. Nach den bisher gewonnenen Erkenntnissen aus den anderen Azidosilan-Photolysen lag es nahe anzunehmen, es könnte sich bei der fraglichen Verbindung um ein Isomeres der H_2 -ärmeren HCNSi-Energiehyperfläche handeln, nämlich um HSiNC **205**.

H.Egenolf hatte in seiner Dissertation^[79i,193] u. a. die Reaktion zwischen atomarem Silicium und Blausäure untersucht (s. Schema 23). Primärprodukt der Reaktion war Silicium-Blausäure-Addukt **206**. Durch langwelliges Bestrahlen konnte dieser Komplex in 1-Silaaza-cyclopropenyliden **207** und Cyansilylen HSiCN **208** überführt werden. Kurzwelliges Belichten von **207** liefert das isomere Isocyansilylen HSiNC **205** als Hauptprodukt. Längeres Bestrahlen mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ ließ unter H-Abstraktion aus **205** sogar SiNC **209** entstehen. Isotopenmarkierungs-Experimente unterstützten die spektroskopischen Befunde. Besonders hervorhebenswert ist das Addukt **206**. Das experimentell beobachtete Spektrum stimmt besser mit dem berechneten IR-Spektrum für den Singulettzustand überein. Der Rechnung (BLYP/6-311G**) zufolge sollte aber der Triplett-Zustand **206-T** um $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler sein. Außerdem verlangt das Prinzip der Spinerhaltung die primäre Ausbildung von **206-T**.



Schema 23: Die Cokondensation^[79i,193] von Silicium-Atomen und Blausäure **186**.

Die in den Belichtungsexperimenten von Methyltriazidosilan **96** beobachteten IR-Absorptionen stimmen recht gut mit den von **H.Egenolf** beobachteten IR-Absorptionen von **205** überein (s. Tabelle 31). Allerdings waren die Banden sehr unscharf und verschoben. Vielleicht ist HSiNC **205** durch den aus der Photospaltung resultierenden Wasserstoff komplexiert? Zumindest photochemische Hinweise gab es zuhauf. Unter Bestrahlung mit $\lambda = 254, 313$ und 410 nm verschwanden die Banden des vermeintlichen **205** und die IR-Signale

von Silylisonitril **68** und Silylnitril **176**, Verbindungen der H₂-reicheren CH₃NSi-Energiehyperfläche, wuchsen irreversibel an.

Tabelle 31: Experimentelles (Ar-Matrix bzw. Stickstoffmatrix, 10 K, Wellenzahlen [cm⁻¹], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s-Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol⁻¹] in Klammern) IR-Spektrum von Isocyansilylen **205** (bzw. **205·H₂**). Zum Vergleich sind die spektroskopischen Daten aus den Cokondensationsversuchen^[193] zwischen Silicium-Atomen und Blausäure **185** angegeben.

Schwingungstyp		in Argon		in Stickstoff		³ Si und HCN
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}^{[193]}$
v ₁	A' v _s NCstr	2088.1 (325.1)	2055.5 (s)	2061.8 (s)	2039.5 (0.8)	
v ₂	A' v _s SiHstr	2045.0 (300.0)	2025.2 (s)	2016.6 (m)	2017.8 (1.0)	
v ₃	A' δSiH	870.9 (105.5)	855.9 (w)	852.7 (w)	867.9 (0.3)	
v ₄	A' v _s SiNstr	620.6 (113.3)	609.2 (w)	605.6 (w)	622.0 (0.4)	
v ₅	A' δ _{ip} SiNC	224.2 (0.1)	- -	- -	- -	
v ₆	A'' δ _{oop} SiNC	178.0 (0.2)	- -	- -	- -	

In Stickstoff als Matrixumgebung waren die Signale von **205** aufgesplittet. Zusätzliche Peaks wurden bei $\tilde{\nu} = 2068.3, 2067.0, 2059.8, 861.4$ und 602.6 cm^{-1} beobachtet.

Weiterführende quantenmechanische Rechnungen sollten die Frage beantworten können, wie HSiNC **205** oder ein entsprechendes Addukt **205·H₂** entstanden sein könnten. Außerdem sollte versucht werden, mit anderen Methoden eine Antwort auf das Singulett-Triplett-Mysterium von HCNSi **206** zu erhalten.

MP2-, CCD- und DFT-HF-Hybridmethoden wie B3LYP^[193] liefern ein homogenes Bild: Cyanosilylen HSiCN **208** repräsentiert das globale Minimum der Energiehyperfläche. Lediglich 2 kcal mol⁻¹ mehr Energie besitzt Isocyanosilylen HSiNC **205**. Bei 5.9 kcal mol⁻¹ findet sich das erste cyclische Isomere, 1-Sila-2-azacylopropen-2-yliden **207**. Es sei daran erinnert, daß im Falle der C₂H₂Si^[77,79i]-, der C₄H₂Si^[194a]-, der C₄H₂Si₂^[194b]- und der C₃H₄Si^[194c]-Energiehyperflächen zumeist die cyclischen Silylene die globalen Energieminima repräsentieren. Deutlich weniger stabil sind die offenkettigen Addukte von atomarem Silicium an Blausäure **206** (**206-T**: 21.2, **206-S**: 25.4 kcal mol⁻¹) bzw. an HNC **210** (**210-T**: 22.5, **210-S**: 27.8 kcal mol⁻¹). Noch höher in der Energie und daher nicht mehr relevant für die mechanistischen Überlegungen sind der HNSiC-Dreiring **211** (**211-S**: 34.2, **211-T**: 54.0 kcal mol⁻¹), sowie HNSiC **212** (**212-S**: 93.1, **212-T**: 117.5 kcal mol⁻¹), nicht mehr abgebildet, s. Anhang E) und HCSiN **213** (117.5 kcal mol⁻¹), nicht mehr abgebildet, s. Anhang E). In Abbildung 45 ist das Ergebnis der B3LYP/6-311+G(d,p)-Rechnungen wiedergegeben.

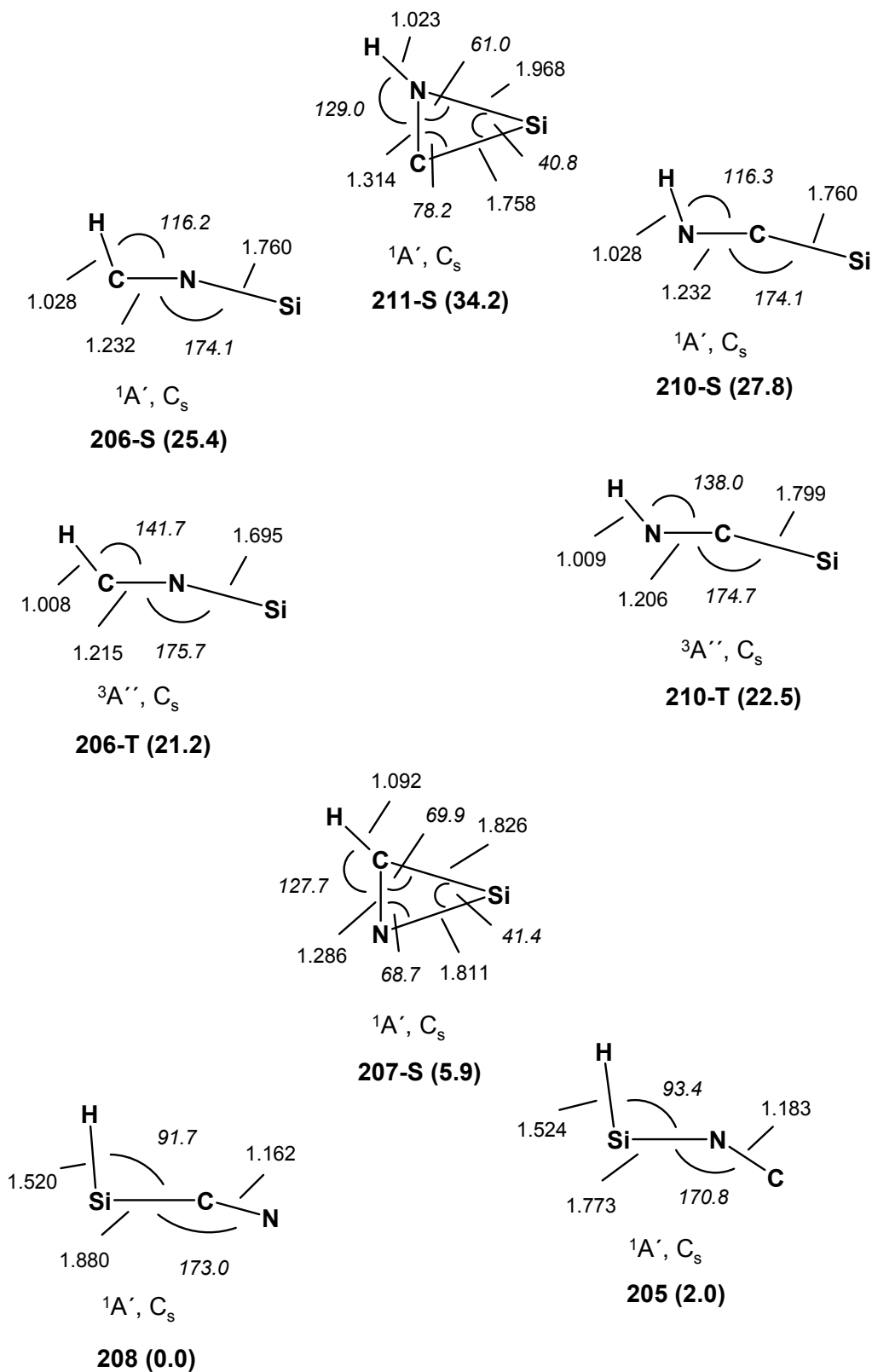


Abbildung 45: Berechnete Geometrien (Bindungslängen in Å, Winkel (kursiv) in Grad) und rel. Energien (in Klammern, [kcal mol⁻¹], korrigiert um die Nullpunktschwingungsenergie) einiger Isomerer der HCNSi-Energiehyperfläche.

Die Energien des Singulett- und Triplettzustands von HCNSi **206** verändern sich, wenn man zu CCD als Methode wechselt. Die Energielücke beträgt nur noch $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dies ist ein deutliches Indiz, daß die „Single Configuration“-Methoden den elektronischen Zustand in HCNSi **206** nicht richtig beschreiben können. Im Gaussian-Programm-Paket besteht mit der Anwendung der CASSCF-Methode die Möglichkeit, die in diesem Fall erforderlichen Multikonfigurations-Rechnungen durchzuführen. Im Triplett-Zustand ($3-A''$, C_s) besitzt das gewinkelte HCNSi **206-T** die elektronische Konfiguration $(1s_C)^2 (1s_N)^2 (1s_{Si})^2 (2s_{Si})^2 (2p_{Si})^6 (\sigma_{CH})^2 (\pi_{CN})^2 (\sigma_{CN})^2 (\sigma_{SiN})^2 (2p_N)^2 (3s_{Si})^2 (2sp^2_C)^1 (3p_{Si})^1$. Im Singulett-Zustand ($1-A'$, C_s) hat das gewinkelte HCNSi **206-S** die elektronische Konfiguration $(1s_C)^2 (1s_N)^2 (1s_{Si})^2 (2s_{Si})^2 (2p_{Si})^6 (\sigma_{CH})^2 (\sigma_{CN})^2 (\pi_{CN})^2 (\sigma_{SiN})^2 (2p_N)^2 (3s_{Si})^2 (2sp^2_C)^2 (3p_{Si})^0$. CAS(2,4)-, CAS(4,6)- und CAS(6,8)- Rechnungen unter Verwendung der 6-31G**Standardbasis wurden durchgeführt. Bei dieser Rechenmethode, Beispiel CAS(4,6), werden alle Konfigurationen mit 4 Elektronen in 6 Orbitalen berücksichtigt. Im Fall von **206-S** umfaßte dies die p und p* und das Elektronenpaar am Kohlenstoff - im Fall von **206-T** doppelt und einfach besetzte p, p*-Orbitale an den C-, N- und Si-Atomen. Die Reihenfolge der Stabilitäten wird invertiert (s. Tab. 32) und mit zunehmender Größe des CAS-Raumes wächst die Energielücke zwischen den Zuständen **206-S** und **206-T**. Danach ist für **206** von einem Singulett-Grundzustand auszugehen.

Tabelle 32: Energiedifferenzen zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand von HCNSi **206** in Abhängigkeit von der Rechenmethode (Einheitlicher Basissatz 6-31G*).

Spinzustand	MP2	B3LYP	CCD	CAS(2,4)	CAS(4,6)
206-T	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
206-S	3.06	5.17	0.74	-5.61	-5.83

Isozycansilylen **205** besitzt einen typischen Silylencharakter mit einem HSiN-Winkel um 90.0° . Die Isonitrilgruppe besitzt angenäherten Doppelbindungscharakter. Im Vergleich mit Silylisonitril **68** ist die NC-Bindung etwas verlängert und sollte bei etwa um $\Delta \tilde{\nu} = 50 \text{ cm}^{-1}$ verschoben absorbieren.

In den in dieser Arbeit erhaltenen Spektren wurden keine Signale für Cyansilylen **208** beobachtet. Die Bildung von **205** bzw. **205·H₂** kann deshalb nur aus Molekülen der CH₃NSi-Energiehyperfläche erfolgt sein, die schon eine SiNC-Konnektivität besitzen. H₃SiNC **68** scheidet aufgrund der experimentellen Ergebnisse aus. Ideale Moleküle für eine H₂-Abspaltung sind Iminosilylen **67** und das Silylen-Blausäure-Addukt **180**. In Abbildung 46 ist ein Modell der photochemischen Abläufe auf der Grundlage der thermischen Reaktivitäten der relevanten HCNSi- und CH₃NSi-Isomeren illustriert. Zunächst erfolgt die Abspaltung von Wasserstoff aus dem Blausäure-Addukt **180** in einer endothermen Reaktion. Die thermische Aktivierungsbarriere für die Spaltung von **180** in H₂, Siliciumatome (Triplett) und Blausäure

185 ist mit 39 kcal mol^{-1} vergleichsweise klein. Daraus entsteht sofort HCNSi **206-S**. Durch eine Folge weiterer Umlagerungen landet man bei HSiNC **205** oder **205-H₂**. Zumindest thermisch ist eine Wasserstoffaddition unter Bildung von Iminosilylen **67** in einer stark exothermen Reaktion möglich.

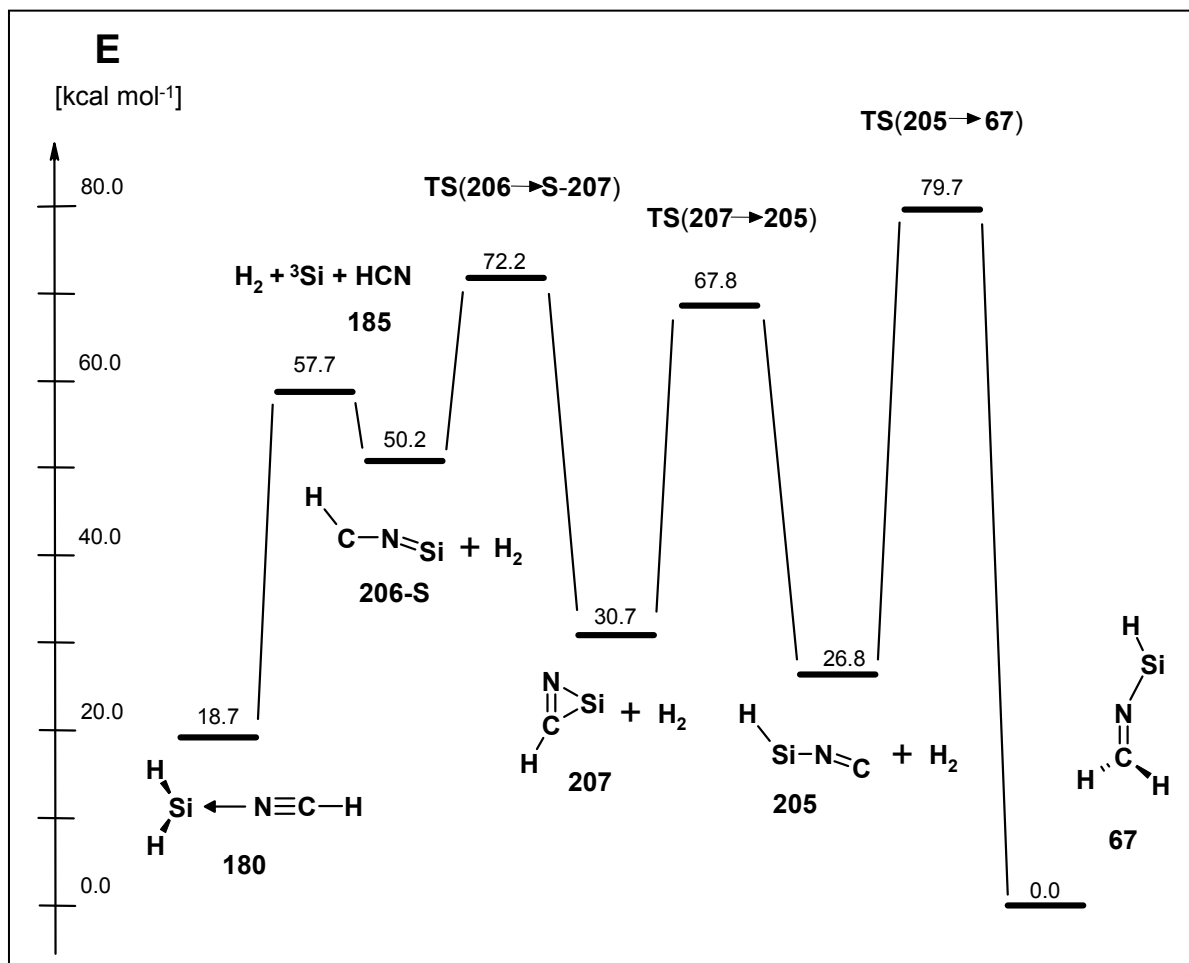


Abbildung 46: Das Zusammenspiel von HCNSi- und CH₃NSi-Energiehyperfläche (B3LYP/6-311G(d,p), Energien in kcal mol⁻¹, inklusive Nullpunktschwingungsenergien).

Gibt es experimentelle Befunde, die diese Theorie unterstützen?

1. Die Belichtungsexperimente mit den anderen Monoaziden belegen, daß photochemisch bevorzugt die Reaktionen ablaufen, die eine exotherme Energiebilanz aufweisen. Das Beispiel der „reversiblen“ photochemischen Konversion von HNSi **18** in HSiNH₂ **90** bestätigt eindrucksvoll, mit welcher Leichtigkeit Wasserstoffabspaltungen und -additionen unter Matrixbedingungen ablaufen können.
2. Die beschriebene Reaktionskette der HCNSi-Isomere wurde von *H.Egenolf*^[193] experimentell beobachtet.
3. Wenn Methyltriazosilan **96** in einer N₂-Matrix unter den gleichen Bedingungen belichtet wurde (s. nächster Abschnitt), konnte die Entstehung von geringen

Mengen von $^3\text{SiNN}$ **78-T** und HCN **185** beobachtet werden. Gleichzeitig entstanden große Mengen an **205**· H_2 . Dies ist kein Widerspruch, denn die Bildung von **205** aus ^3Si und HCN ist mit $\Delta H_r = 31.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Abb. 46) viel exothermer als die Bildung von **78-T** ($\Delta H_r = 15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Kapitel 3.5)). Eine diskrete Absorption einer gestörten H_2 -Schwingung wie im Falle von $\text{HNSi} \cdot \text{H}_2$ **18**· H_2 konnte nicht detektiert werden.

4. Durch langwelliges Bestrahlen mit $\lambda = 254, 313, 410$ und 437 nm wird **205**· H_2 irreversibel in **68** und **176** überführt.

2.4.6 Belichtung von Methyltriazidosilan **96** mit $\lambda = 222 \text{ nm}$

Der Wechsel zu einer anderen Wellenlänge hatte schon bei den Untersuchungen der Photochemie von Azidosilan **39** und Methylazidosilan **92** wertvolle Dienste geleistet. N-Methylsilanisonitril **66** sollte bei Bestrahlung mit $\lambda = 222 \text{ nm}$ ähnlich wie HNSi **18** Lichtenergie absorbieren können. Vielleicht war es auf diesem Wege möglich, das eine oder andere Umlagerungsprodukt auf dem Wege zu **68** zu beobachten. Wegen der hohen Quantenausbeute fiel die Wahl erneut auf den Excimer-Laser (Füllung KrCl : $\lambda = 222 \text{ nm}$) als Lichtquelle.

Tabelle 33: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_1 -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Silylen-Blausäure-Addukt **180**.

Schwingungstyp			in Argon	
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
ν_1	A_1 $\nu_s\text{CHstr}$	3456.4 (349.5)	3277.9 (m)	
ν_2	A_1 $\nu_s\text{CNstr}$	2151.5 (163.5)	- -	
ν_3	A_1 $\nu_{\text{as}}\text{SiHstr}$	2062.8 (259.8)	2046.8 (m) ¹⁾	
ν_4	A_1 $\nu_s\text{SiHstr}$	2058.2 (215.3)	2046.8 (m) ¹⁾	
ν_5	A_1 $\delta_s\text{SiH}_2$	954.8 (83.9)	977.8 (w)	
ν_6	A_1 $\delta_{\text{oop}}\text{CH}$	771.6 (17.3)	- -	
ν_7	A_1 κSiH_2	747.5 (50.8)	- -	
ν_8	A_1 τSiH_2	746.2 (29.9)	- -	
ν_9	A_1 $\delta_{\text{ip}}\text{CH}$	505.7 (39.0)	- -	
ν_{10}	A_1 $\nu_s\text{SiNstr}$	364.9 (4.5)	- -	

Weitere Absorptionen befinden sich außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_{11} (A_1 , $\delta_s\text{H}_2\text{SiNCH}$): 274.0 cm^{-1} (35.4), ν_{12} (A_1 , $\tau\text{H}_2\text{SiNCH}$): 232.5 cm^{-1} (12.8).

¹⁾ Die beiden Signale der SiH-Streckschwingungen fallen zusammen.

Beim Bestrahlen der Eduktmatrix traten nach kurzzeitigem Lasern neue, wenig intensive IR-Signale (s. oben Tab. 33 und Abb. 47) auf, wobei die intensivste Bande bei $\tilde{\nu} = 3277 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten war. Längeres Bestrahlen der Matrix mit 222 nm ließ die IR-Banden von **176** und **68** schnell anwachsen.

Die nicht zu **176** und **68** gehörenden IR-Absorptionen verschwanden komplett, wenn die Matrix anschließend mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ belichtet wurde. Die schon vorliegenden bekannten IR-Banden von N-Methylsilanisonitril **66** wuchsen nicht an. Die IR-Absorptionen von **68** und **176** nahmen nach dem Bestrahlen mit 254 nm stark zu, genauso wie die IR-Absorptionen von HSiNC·H₂ **205·H₂**.

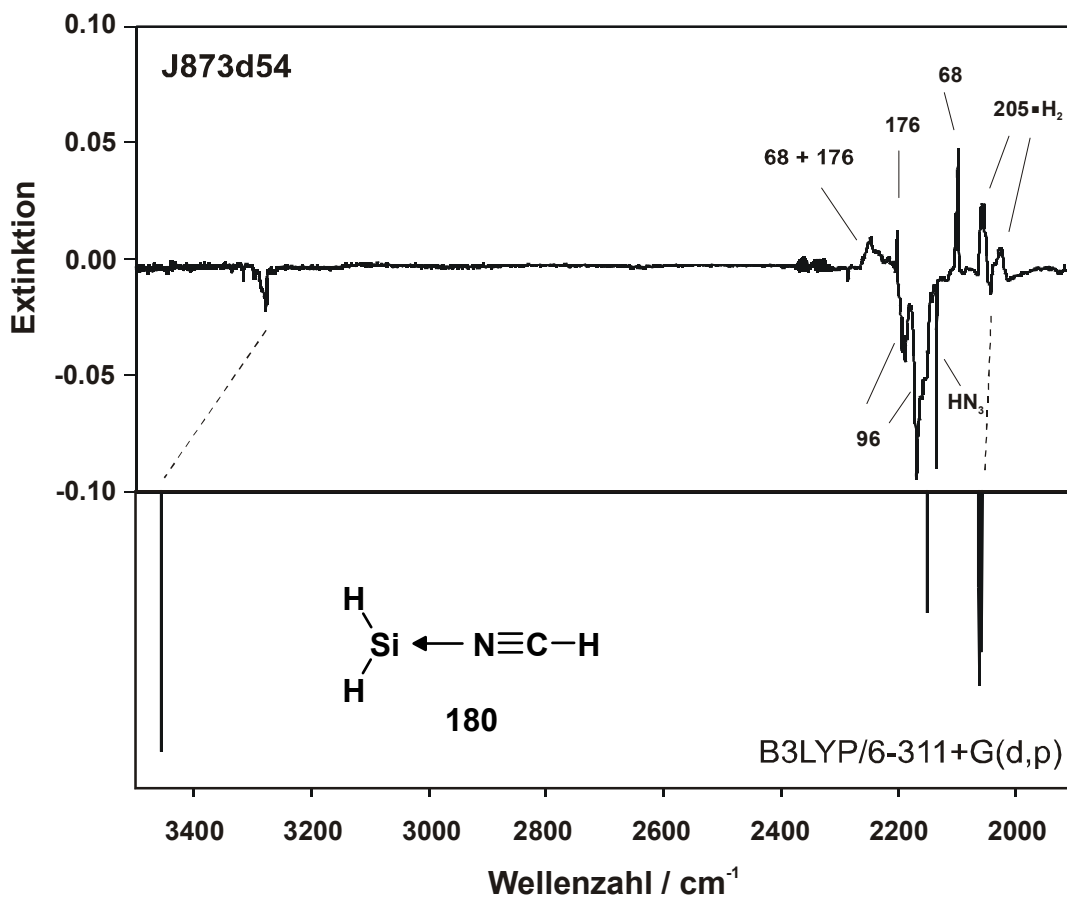
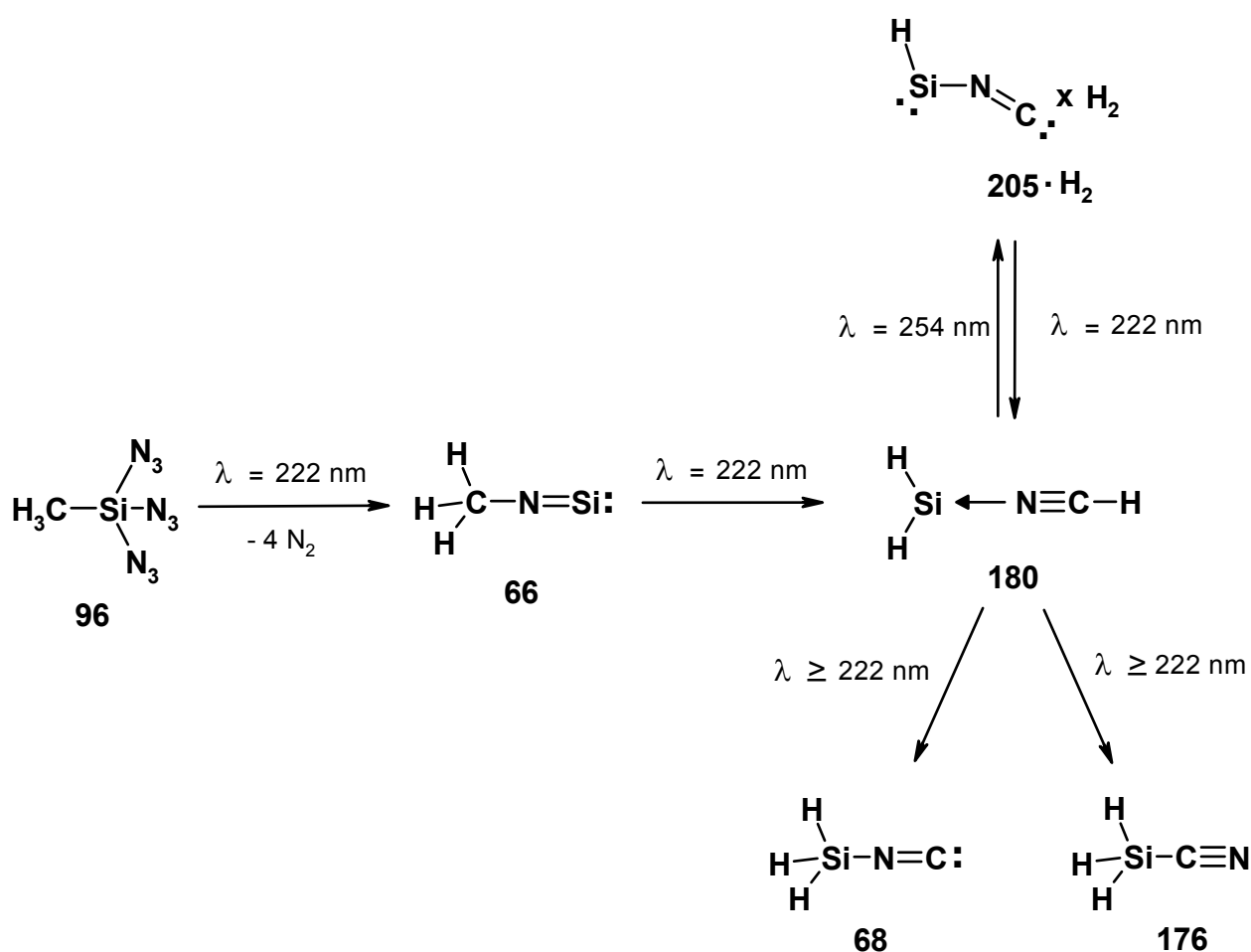


Abbildung 47: Ausschnitt aus dem Differenzspektrum der Photolyse von Methyltriazidosilan **96** mit $\lambda = 222 \text{ nm}$. Oben: Experimentelles Differenzspektrum nach Bestrahlen des durch 222 nm Photolyse erzeugten Silylen-Blausäure-Adduktes **180** mit einer Hg-Niederdruck-Lampe (254 nm). Die negativen IR-Signale von **180** nehmen während der Belichtung ab. Die positiven IR-Banden der Produkte Silylnitril **176**, Silylisonitril **68** und dem HSiNC-Wasserstoff-Addukt **205·H₂** wachsen im Verlauf der Belichtung an. Unten: Berechnetes Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von **180**.

Der Vergleich mit den berechneten IR-Spektren (s. Tab. 33) legt nahe, daß die beobachteten Banden von einer distinkten reaktiven Spezies hervorgerufen werden, nämlich dem Silylen-Blausäure-Addukt **180**. Das beobachtete Photoverhalten macht insoweit Sinn, als eine Isomerisierung zu dem Silylnitril bzw. -isonitril **176** und **68** weniger Anregungsenergie erfordert als die zweistufige Umlagerung zu CH_3NSi **66** (vgl. Abb. 39). Die Bildung des HSiNC -Wasserstoff-Komplexes **205**· H_2 bestätigt die im vorhergehenden Abschnitt angestellten mechanistischen Überlegungen. Das beobachtete Reaktionsverhalten unter Bestrahlung mit $\lambda = 222 \text{ nm}$ ist in Schema 24 zusammengefaßt.



Schema 24: Die Belichtung von Methyltriazidosilan **96** mit $\lambda = 222 \text{ nm}$.

Die beobachtete Intensität der Banden war aber sehr klein. Deshalb wurden weitere Belichtungsversuche mit noch kürzeren Wellenlängen unternommen, um, ähnlich wie bei den Belichtungen von HNSi **18**, höhere Quantenausbeuten zu erzielen.

2.4.7 Belichtung von Methyltriazidosilan **96** mit $\lambda = 193$ nm

Erneut entstanden die schon bei Belichtung mit $\lambda = 222$ nm beobachteten IR-Signale von **180**, allerdings verläuft die Reaktion mit einer scheinbar schlechteren Quantenausbeute. Längeres Bestrahlen mit 193 nm ließ ebenfalls die für Silylnitril **176** und Silylisonitril **68** typischen IR-Signale im Verhältnis von etwa 1:1 anwachsen. Zusätzlich wurde noch weitere interessante Signale (s. Abb. 48) beobachtet. Ein Signal trat bei $\tilde{\nu} = 1391.5$ cm^{-1} auf. Diese Lage ist typisch für die „Regenschirm“-Schwingungen ($\delta_s\text{CH}_3$) von Methylgruppen, die direkt an ein Silicium-Atom gebunden sind. Nur ein Isomeres der CH_3NSi -Energiehyperfläche weist dieses Strukturmerkmal auf, und zwar Methylsilannitril CH_3SiN **65**. Leider besitzt dieses Molekül den ab initio-Rechnungen zufolge keine weiteren intensiven IR-Absorptionen. Zwei andere Absorptionen wurden bei $\tilde{\nu} = 1968$ cm^{-1} , im typischen Absorptionsbereich silylenischer SiH-Streckschwingungen, und bei $\tilde{\nu} = 1790$ cm^{-1} beobachtet. Die einzige Verbindung, die ein Signal zwischen $\tilde{\nu} = 1700$ und 1800 cm^{-1} aufweisen soll, ist Iminosilylen **67**, unser fehlendes Bindeglied zwischen N-Methylsilanisonitril **66** und dem Silylen-Blausäure-Addukt **180**. Im UV-Spektrum waren jeweils UV-Banden zwischen 300 und 400 nm zu beobachten, die bei Einstrahlen von längerwelligem Licht $\lambda > 254$ nm verschwanden. Die beobachteten langwelligen Maxima korrelieren gut mit den quantenmechanischen Rechnungen zu den UV-Spektren von **65** (TD: $\lambda_{\text{max}} = 342$; $f = 0.0437$), **67** (TD: $\lambda_{\text{max}} = 342$; $f = 0.0437$) und **180** (TD: $\lambda_{\text{max}} = 340.5$; $f = 0.2084$).

Methylsilannitril **65** zeigt aber ein ähnliches Verhalten unter Bestrahlung, wie wir dies schon bei HSiN **17** studieren konnten. Nachfolgende Belichtung mit $\lambda = 313$ nm führt zum Verschwinden sämtlicher Banden. Außer dem Ansteigen der IR-Absorptionen von **176**, **68** und **205·H₂** war eine auffällig starke Zunahme der Signale von N-Methylsilanisonitril **66** zu beobachten.

Erneutes Bestrahlen mit $\lambda = 193$ nm ließ die Absorptionen von Iminosilylen **67** und dem Silylen-Blausäure-Addukt **180** wieder entstehen und die Signale von **66** komplett verschwinden. Damit ist geklärt, warum *Sander* und *Kuhn*^[65] bei ihren Belichtungsversuchen nur Silylnitril **176** und Silylisonitril **68** beobachten konnten. Das IR-Signal von Methylsilannitril **65** war nur noch ganz schwach sichtbar. Im Einklang mit den theoretischen Ausführungen in Abschnitt 2.4.1 ist die hohe Intensität der Signale von **65** bei der Bestrahlung von Methyltriazidosilan **96** in dem begünstigten Zugang via Methylazidosilylen **204** begründet. Längerwelliges Einstrahlen führt zur sofortigen Umwandlung in das Isonitril **66**, genau wie dies in der Photochemie von HSiN **17** beobachtet werden kann. Die Reisoomerisierung aus N-Methylsilanisonitril **66** ist wiederum nur mit $\lambda = 193$ nm möglich. Gleichzeitig besteht mit der 1,3-H-Verschiebung zum Iminosilylen **67** ein zweiter konkurrierender Reaktionskanal mit scheinbar höherer Quantenausbeute. Ist einmal Iminosilylen **67** gebildet, verlaufen die weiteren Umlagerungen viel schneller als die Rückisomerisierung zu **66**.

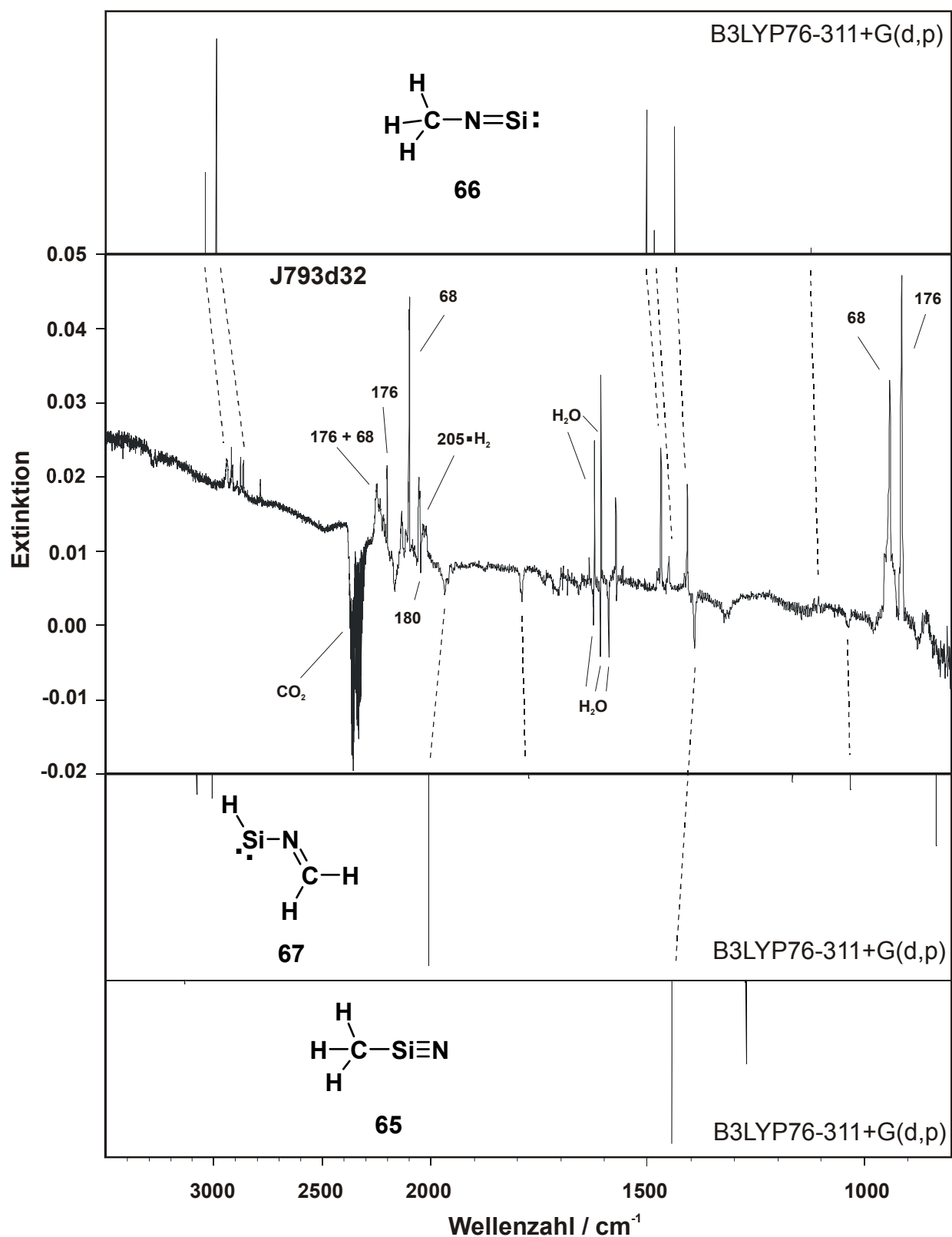
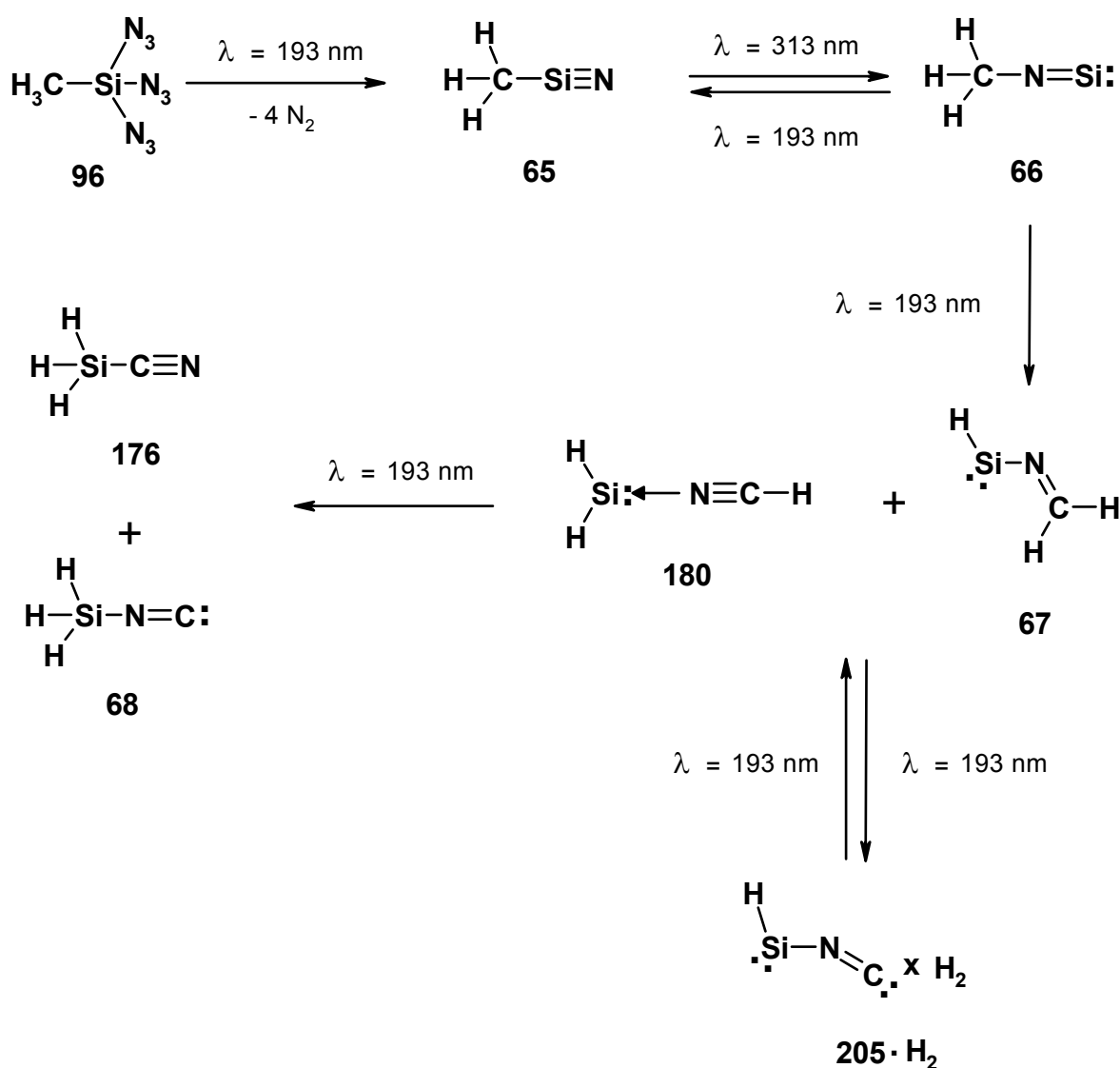


Abbildung 48: Ausschnitt aus dem Differenzspektrum der Belichtung von Methyltriazidosilan **96** mit 193 nm. Mitte: Experimentelles Differenzspektrum nach Bestrahlen der durch 193 nm-Photolyse erzeugten reaktiven Verbindungen mit einer Hg-Höchstdruck-Lampe (313 nm). Die negativen IR-Signale von **180**, Iminosilylen **67** und Methylsilannitril **65** nehmen während der

Belichtung ab. Die positiven IR-Banden des Hauptprodukts Methylsilanisonitril **66**, neben den der ebenfalls gebildeten Verbindungen Silylnitril **176**, Silylisonitril **68** und dem HSiNC-Wasserstoff Addukt **205·H₂** wachsen im Verlauf der Belichtung an. Oben: Berechnetes Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von **66**. Unten: Berechnetes Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von **67**. Ganz unten: Berechnetes Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von **65**.

Der gesamte experimentell beobachtete Reaktionsverlauf der Belichtung mit $\lambda = 193$ nm ist im Schema 25 und in den Tabellen 34 und 35 nochmals zusammenfassend illustriert.



Schema 25: Die Belichtung von Methyltriazidosilan **96** mit $\lambda = 193$ nm.

Tabelle 34: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Methylsilannitril **65**.

Schwingungstyp			in Argon	
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
ν_1	$E^{1)}$ $\nu_{\text{as}}\text{CHstr}$	3133.1 (6.3)	-	-
ν_2	A_1 $\nu_{\text{s}}\text{CHstr}$	3042.7 (5.6)	-	-
ν_3	$E^{1)}$ $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1443.8 (14.7)	1391.5 (w)	
ν_4	A_1 $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3+\nu\text{SiN}$	1275.5 (0.1)	-	-
ν_5	A_1 $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1272.8 (7.5)	-	-
ν_6	$E^{1)}$ $\delta\text{CH}_2\text{rock}$	785.3 (1.0)	-	-
ν_7	A_1 $\nu_{\text{s}}\text{SiCstr}$	619.3 (6.5)	-	-
ν_8	$E^{1)}$ δSiNC	122.5 (7.2)	-	-

1) Entartete Schwingungen

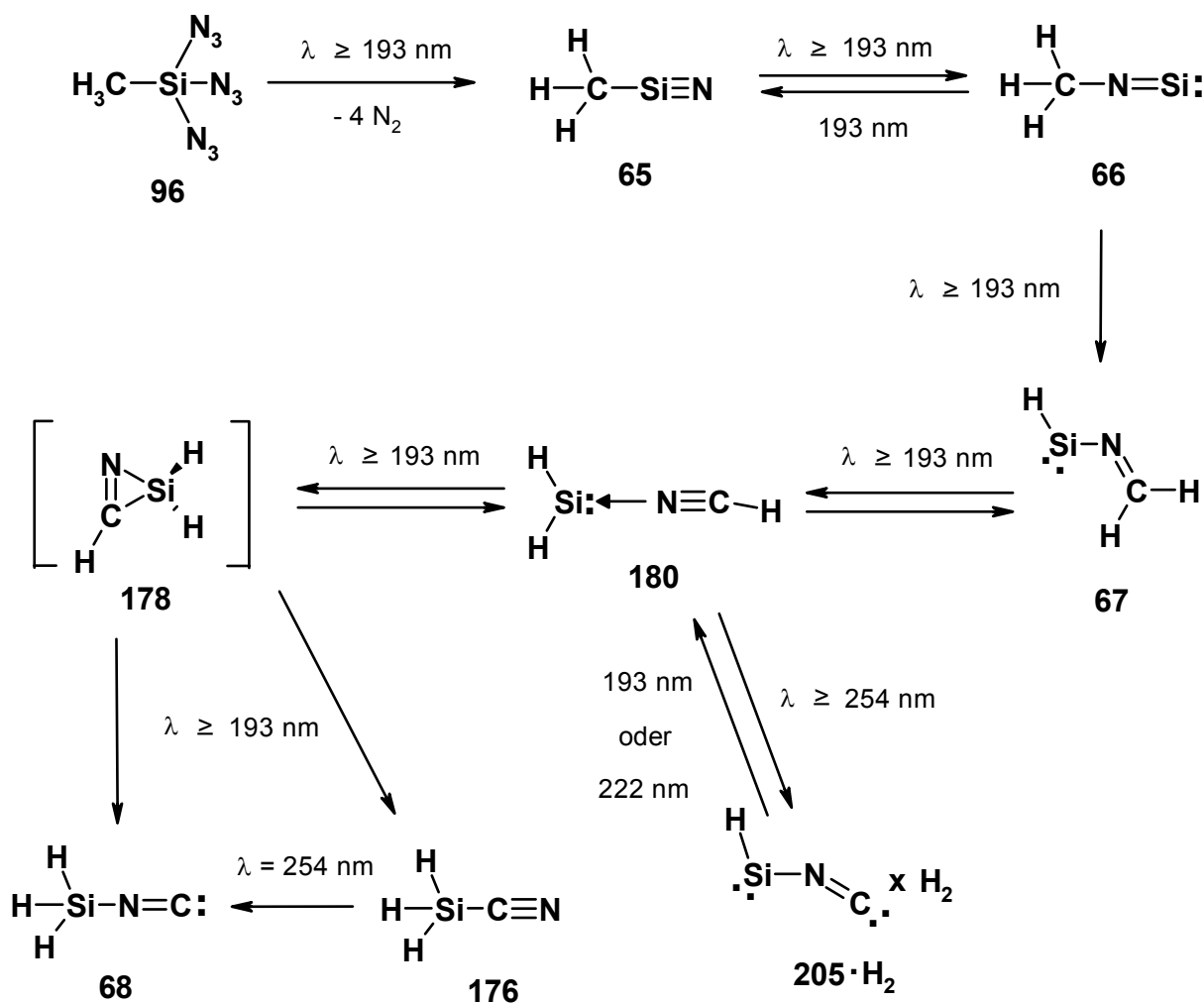
Tabelle 35: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Iminosilylen **67**.

Schwingungstyp			in Argon	
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
ν_1	A'' $\nu_{\text{as}}\text{CHstr}$	3079.2 (29.9)	-	-
ν_2	A' $\nu_{\text{s}}\text{CHstr}$	3010.0 (35.2)	-	-
ν_3	A' νSiHstr	2010.5 (278.6)	1968.3 (w)	
ν_4	A' $\nu_{\text{s}}\text{CNstr}$	1773.9 (7.4)	1790.1 (w)	
ν_5	A' $\delta_{\text{s}}\text{SiH}_2\text{scissor}$	1499.7 (0.03)	-	-
ν_6	A'' $\delta_{\text{ip}}\text{CH}_2\text{rocking}$	1166.5 (12.0)	-	-
ν_7	A' $\delta_{\text{oop}}\text{CH}_2\text{rocking}$	1032.7 (22.9)	-	-
ν_8	A' δSiH	834.6 (104.7)	-	-
ν_9	A' νSiNstr	712.7 (12.4)	-	-
ν_{10}	A'' $\delta\text{CH}_2\text{twist}$	678.2 (7.7)	-	-

Weitere Absorptionen befinden sich außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_{11} (A' , $\delta_{\text{ip}}\text{HSiNCH}_2$): 295.0 cm^{-1} (14.2), ν_{12} (A' , $\delta_{\text{oop}}\text{HSiNCH}_2$): 222.2 cm^{-1} (26.9).

2.4.8 Fazit

Die offenen Fragen aus der Serie der Belichtungsversuche mit Methylazidosilan **92** konnten geklärt werden. Silylisonitril **68** konnte in den Bestrahlungsexperimenten ausgehend von Silylnitril **176** und Methyltriazidosilan **96** zweifelsfrei nachgewiesen werden. Aus den Ergebnissen der Belichtung von **96** ist es zudem möglich, eine klare Aussage über den Mechanismus der Bildung von **68** zu treffen. Die Zwischenprodukte N-Methylsilanisonitril **66**, Iminosilylen **67** und das Silylen-Blausäure-Addukt **180** konnten anhand ihrer Spektren und ihrem photochemischen Verhalten eindeutig identifiziert werden. Die theoretischen Vorhersagen zur CH₃NSi-Energiehyperfläche konnten dabei bestätigt werden. Außerdem war es möglich, mit dem Methylsilannitril **65** den zweiten Vertreter dieser Substanzklasse als Belichtungprodukt nachzuweisen. Das gesamte beobachtete Reaktionsverhalten auf der CH₃NSi- und der HCNSi-Energiehyperfläche gibt Schema 26 wieder.



Schema 26: Die Photochemie von Methyltriazidosilan **96**.

Durch Reaktion zwischen atomarem Silicium und HCN hatte *H.Egenolf*^[193] das photochemische Verhalten der isomeren HCNSi-Verbindungen beobachten können. Die Belichtung von Methyltriazidosilan **96** eröffnet über die Abspaltung von Wasserstoff einen alternativen Zugangsweg zur HCNSi-Energiehyperfläche. HSiNC **205** konnte aller Wahrscheinlichkeit in Form seines Wasserstoff-Adduktes HSiNC·H₂ **205·H₂** nachgewiesen werden. Als ein „Abfallprodukt“ der quantenmechanischen Berechnungen zur HCNSi-Energiehyperfläche konnte außerdem durch Multikonfigurations-Rechnungen gezeigt werden, daß der Singulettzustand von HCNSi **206-S** energetisch deutlich günstiger ist als der Triplettzustand **206-T**. Damit ist der bisher bestehende Bruch zwischen Theorie und den experimentellen Befunden wieder gekittet.

3 Die Photolyse von Diazidosilanen und Tetraazidosilanen

3.1 Vorbemerkungen

Die Untersuchungen von *Maier*, *Reisenauer* und *Mihm*^[51] über Silen-Silylen-Isomerisierungen in unterschiedlichen Matrix-Materialien brachte einen erstaunlichen Befund: Stickstoff als Matrix-Umgebung bewirkt eine in einigen Fällen drastische hypsochrome Verschiebung des UV-Maximums von Silylenen, wie in Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 36: Experimentell beobachtete UV-Maxima einiger Silylene in Abhängigkeit von der Matrixumgebung.

Silylene		$\lambda_{\max} / \text{nm}$		$\Delta\lambda / \text{nm}$
R, R'	Nr.	Ar	N ₂	
H, Me	30	480	330	150
Me, Me	32	460	420	40
Cl, Me	31	405	385	20
H, NH ₂	90	348	345	3

Es zeichnet sich ab, daß der Matrix-Shift mit steigendem elektrophilen Charakter des Silylens wächst. Das UV-Spektrum des Donor-substituierten Aminosilylens **90** bleibt praktisch unverändert. Chlormethylsilylen **31** wird immerhin um $\Delta\lambda = 20$ nm verschoben, weil Chlor ein schlechterer Elektronendonator ist. Dimethylsilylen **32** wird immerhin um 40 nm verschoben. Beim Methylsilylen **30** findet sich die bisher größte beobachtete Verschiebung mit $\Delta\lambda = 150$ nm.

Im Bereich der SiH-Streckschwingungsbanden wirkt sich der Wechsel der Matrixumgebung von Argon auf Stickstoff ebenfalls deutlich aus. In Argon wurden *zwei* Streckschwingungsbanden ($\tilde{\nu} = 2004, 1935 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. In Gegenwart von Stickstoff wurden *drei* SiH-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1986, 1978$ und 1971 cm^{-1} gemessen. Zu erwarten ist nur *eine* IR-Bande. Die Bandenvielfalt in Stickstoff und die *zwei* beobachteten Banden in Argon wurden mit dem Vorliegen zweier unterschiedlicher Matrix-Umgebungen begründet (beim Erwärmen der Matrix kehren sich die Intensitätsverhältnisse der zwei IR-Banden um). Auch für Dihalogensilylene^[195] wurden bei früheren Matrixuntersuchungen Banden-

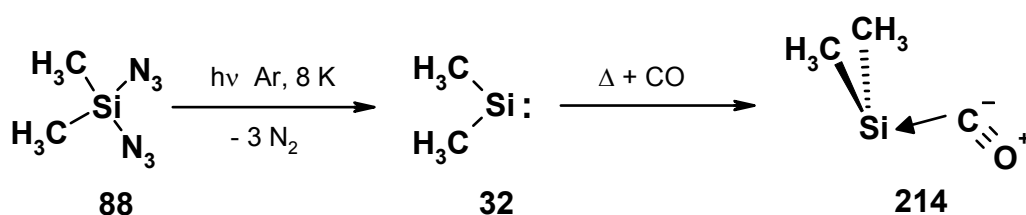
aufspaltungen wegen des Vorliegens unterschiedlicher Matrix-Sphären beobachtet, jedoch mit deutlich kleineren Frequenz-Verschiebungen.

3.1.1 Komplexe von Silylenen und Kohlenmonoxid

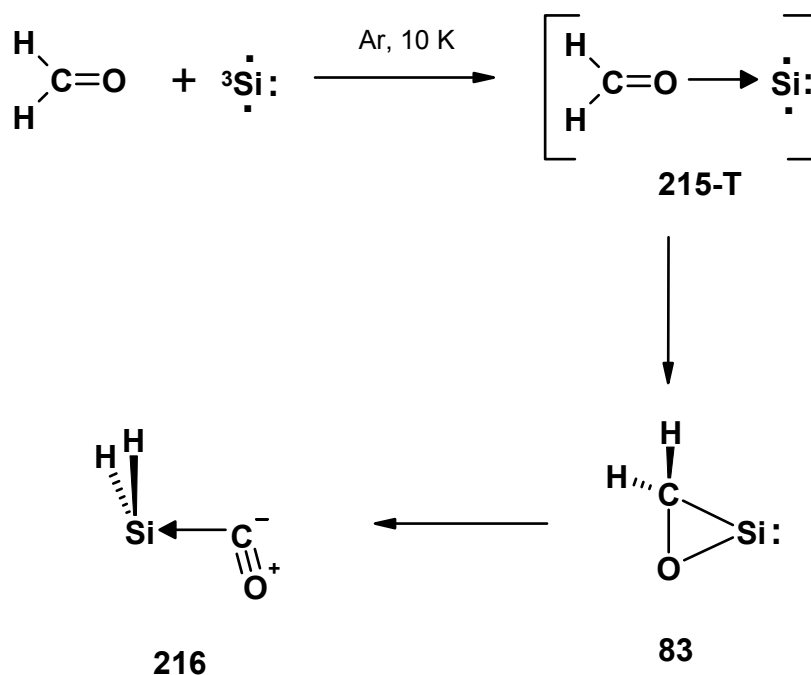
Die Reaktion zwischen dem unsubstituierten Silylen SiH_2 **70** und CO sowie Stickstoff ist in mehreren Studien^[196] untersucht worden. *Chu et al.*^[196a] fanden in ihrer Untersuchung keine Hinweise, daß Silylen **70** mit beiden Molekülen eine Reaktion eingeht. *Walsh et al.*^[196b,196c] fanden im Gegensatz dazu in einer anderen Untersuchung heraus, daß SiH_2 **70** und CO in der Gasphase bei jedem Stoß miteinander reagieren. Eine entsprechende Untersuchung der Reaktion von **70** mit Stickstoff gemäß *Walsh* steht noch aus.

		Gasphase; k [cm ⁻³ molecules ⁻¹ s ⁻¹]	
		<i>Chu</i> ^[196a]	<i>Walsh</i> ^[196b,c]
$\text{H}_2\text{Si} + \text{CO} \longrightarrow$	H_2SiCO	$< 1.0 \times 10^{-13}$	$2.5 - 3.4 \times 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{Si} + \text{N}_2 \not\longrightarrow$	H_2SiN_2	$< 1.0 \times 10^{-13}$	nicht untersucht

Die Bildung stabiler Komplexe von Silylenen und Kohlenmonoxid ist mittlerweile zweifelsfrei bewiesen. Mehrere Arbeitsgruppen^[78j,197] hatten erhebliche Verschiebungen der UV-Maxima von Silylenen in Gegenwart von Kohlenmonoxid CO beobachtet. *West* und *Pearsell*^[197a] untersuchten UV-spektroskopisch die Reaktion von Silylenen mit CO versus Silylen-Dimerisierung in organischen Gläsern bei 77 K. Sie konnten in Anwesenheit von CO einen starken hypsochromen Shift im UV-Maximum der Silylene beobachten. *Tacke*^[197b] untersuchte die Reaktion von Silicocen **13** mit CO in flüssigem Xenon. Er konnte eine IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 2062 \text{ cm}^{-1}$ beobachten, die er der νCO des komplexierten Kohlenmonoxids zuschrieb. *Arrington et al.*^[197c] untersuchten die Reaktion von Dimethylsilylen **32** (erzeugt aus **88**) und Kohlenmonoxid in einer Argon-Matrix. Im UV-Spektrum nach dem Tempern der Matrix konnten sie eine Verschiebung des Maximums um $\Delta\lambda = 108 \text{ nm}$ beobachten, die sie mit der Entstehung des Carbonyl-Komplexes **214** begründeten. Eine experimentell ermittelte IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 1962 \text{ cm}^{-1}$ wurde der CO-Streckschwingung zugeordnet.



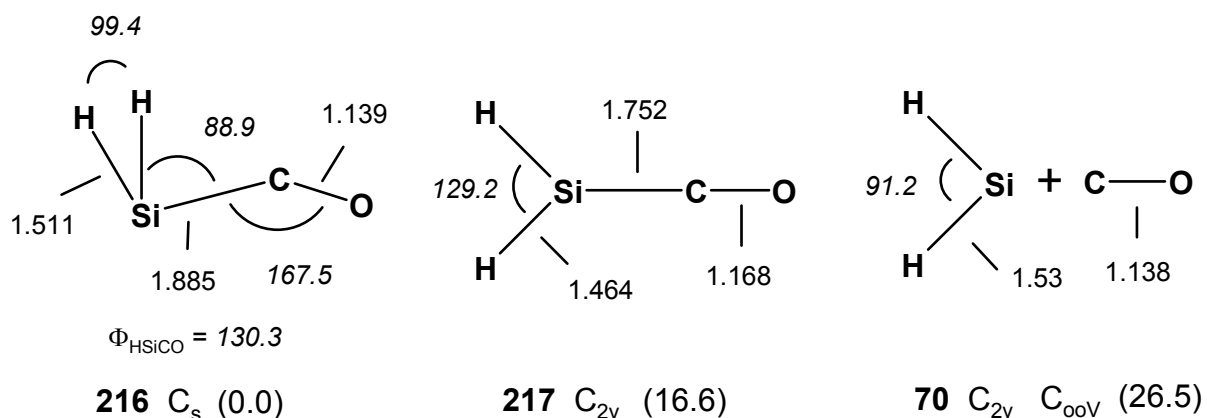
Nach den neueren Ergebnissen von *Maier, Reisenauer* und *Egenolf*^[79j] ist diese Zuordnung stark anzuzweifeln, denn die Verschiebung um $\Delta\tilde{\nu} = 180 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber CO ($\tilde{\nu} = 2139 \text{ cm}^{-1}$) ist extrem groß. Durch Cokondensation von atomarem Silicium mit Methanal (Formaldehyd) konnten sie den Triplett-Komplex **215** in einer Argon-Matrix bei 10 K erzeugen. Anschließende Belichtung ergab 1-Silaoxacyclopropanyliden **83**, das sich bei fortgesetzter Belichtung quantitativ in den Silylen-Komplex **216** umlagern ließ. Durch Markierungsexperimente mit D_2CO und H_2^{13}CO konnte die Lage der IR-Absorption für die CO-Einheit eindeutig bei $\tilde{\nu} = 2049.5 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\tilde{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$) bestimmt werden.



Schema 26: Cokondensation von Silicium und Methanal (Formaldehyd).^[97j]

Dieses Ergebnis wird durch verschiedene Ergebnisse theoretischer Berechnungen gestützt. Auf der H_2COSi -Energiehyperfläche weist der $\text{H}_2\text{Si} \leftarrow \text{CO}$ -Komplex **216** nach ab initio-Rechnungen von *Schaefer III* und *Hamilton*^[198] (CISD/DZP bzw. SCF/DZP) und *Maier, Reisenauer* und *Egenolf*^[79j] (B3LYP/6-31g(d,p)) eine C_s -Symmetrie auf. Nach diesen Berechnungen ist die planare Ketten-analoge Struktur **217** (s. Schema 27) ein Übergangszustand. Die Frequenzen der SiH-Valenzschwingungen werden um 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen im Vergleich mit den Frequenzen des freien Silylens verschoben.

Nach *Schaefer III* und *Hamilton*^[198] ist die CO-Bindung im Komplex **216** sogar leicht verkürzt (CO fungiert als Elektronendonator) und ist deshalb sogar noch zu höheren Wellenzahlen als das freie CO verschoben. Das Ergebnis der B3LYP-Rechnung^[79j] sagt dagegen voraus, daß die IR-Absorption der CO-Einheit um $\Delta\tilde{\nu} = 80 \text{ cm}^{-1}$ zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist, im Einklang mit den experimentellen Befunden.

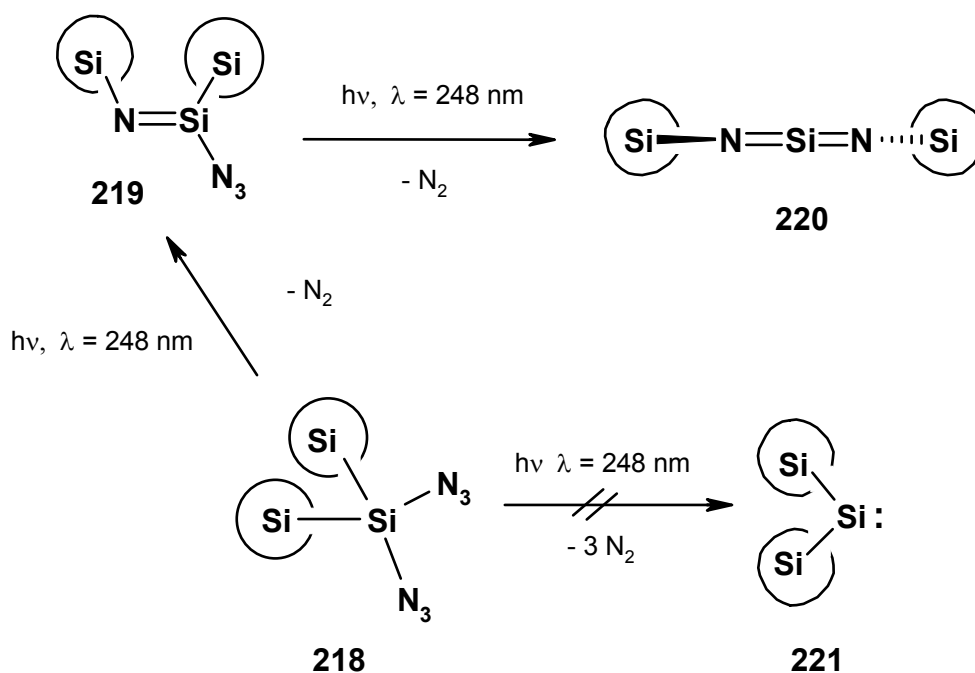


Schema 27: Geometrien (Bindungslängen in Å, -winkel (kursiv) in Grad) und relative Energien (in kcal mol⁻¹) einiger CH₂OSi-Isomerer.

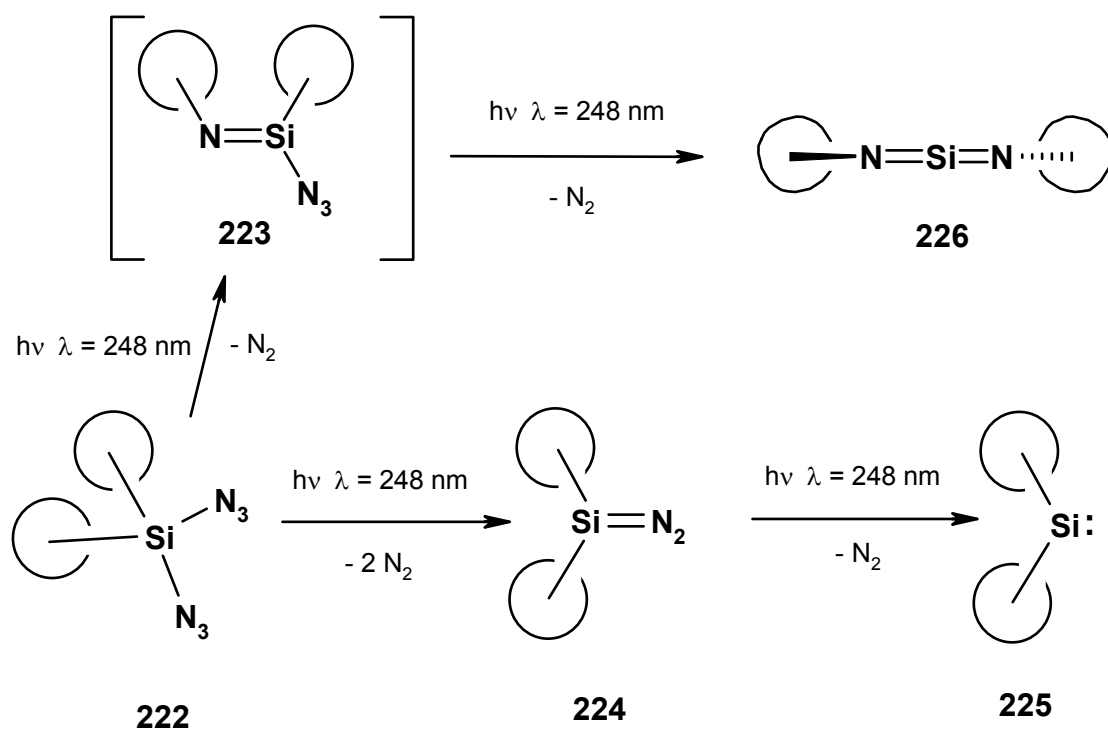
3.1.2 Komplexe zwischen Silylenen und Stickstoff

Für die Bildung von Komplexen zwischen Stickstoff und Silylenen gibt es einige Hinweise. Startmoleküle bei diesen Untersuchungen waren zumeist Diazidosilane. Neben der photochemischen Silen-Isomerisierung ist die Belichtung von Diazidosilanen zur Zeit eine der besten Quellen zur Erzeugung von Silylenen. Nachteile der gängigen thermischen Verfahren zur Darstellung von Silylenen, die nicht von Diaziden ausgehen, sind die hohen Pyrolyse-Temperaturen, der trotz (oder gerade wegen) der hohen Temperaturen geringe Stoffumsatz und die Belegung der Matrix mit dem zusätzlich zu den Silylenen entstehenden stabilen Spaltprodukt. Auch der Umweg über die entsprechenden Silene hat seine Tücken. Die Ausbeuten bei Silen-Pyrolysen von Silen-Vorstufen vom Typ **26** sind zwar hoch, aber die Vielzahl an IR-Banden des bei der Pyrolyse auch gebildeten Hexafluorxyloles decken viele Banden der Isomerisierungsprodukte, der Silylene, zu. Bei der Diazidosilan-Spaltung entsteht im Idealfall nur molekularer Stickstoff und das Silylen. Die einzig möglichen Nebenreaktionen sind die Azidsplattung unter Diimin-Bildung und die Reaktion mit dem Spaltprodukt, dem Stickstoff. Für alle drei Fälle finden sich in der Literatur Beispiele. Den idealen Fall der „sauberen“ Spaltung stellt die Photolyse^[81b,c] von Dimethyldiazidosilan **88** dar. Es resultiert nur Dimethylsilylen **32** (siehe oben). Mit derart sauber präparierten Silylenen läßt sich in idealer Weise Matrix-Chemie machen. Langwelliges Bestrahlen führt zur Isomerisierung in das 1-Methylsilen **29**. *Sander et al.*^[81c] erzeugten u. a. Silylen **32** aus dem Diazid **88** in einer mit molekularem Sauerstoff dotierten Matrix. Beim Tempern reagierte **32** mit Sauerstoff zu Dimethylsiladioxiran, und in einer sich anschließenden Photoreaktion konnte daraus Methylmethoxysilanon dargestellt werden. Ist die Matrix mit CO-Molekülen dotiert, kann man die Bildung des Dimethylsilylen←CO-Komplexes **214**^[197c], wie schon beschrieben, während des Temperns UV-spektroskopisch beobachten.

Beispiele für die Bildung von Diiminen über eine Zweistufen-Reaktion sind die Bestrahlung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-diazidotrisilan **218** von *West, Michl* und *Zigler*^[199a] in einer Ar-Matrix bei 10 K und die Photolyse von Diphenyldiazidosilan durch *Ando*^[200]. Mit Hilfe von Abfangreaktionen, aber auch direkt UV- und IR-spektroskopisch, konnten *West, Michl* und *Zigler*^[199a] zeigen, daß ausschließlich das Azidosilanimin **219** (es wurden keine Abfangprodukte für Silylen **221** gefunden) gebildet wird, welches dann unter Bestrahlung weiter zum Diimin **220** abreagiert.

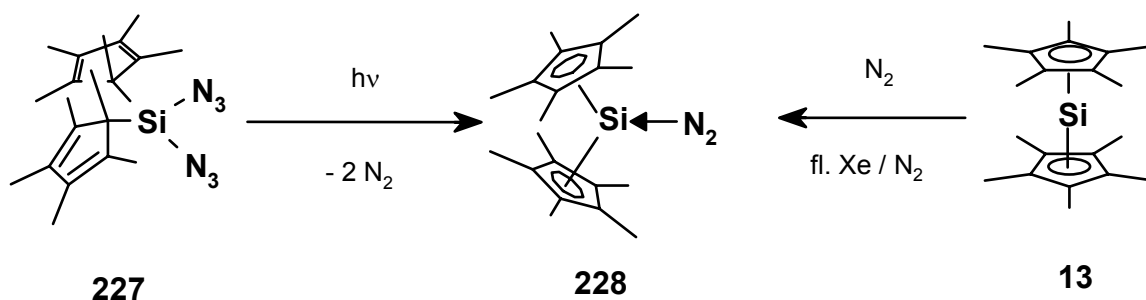


Anhand des von *West, Michl* und *Welsh*^[199b] publizierten Beispiels der Belichtung von Di-*tert*-butyldiazidosilan **222** läßt sich zeigen, daß unter bestimmten Umständen beide Reaktionskanäle durchlaufen werden. Neben dem Diimin **226** (entstanden aus Azidosilanimin **223**) und dem Silylen **225** konnten sie noch eine Spezies (UV: $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$, IR: $\tilde{\nu}_{(\text{N}=\text{N})} = 2149 \text{ cm}^{-1}$) beobachten, der sie die Struktur des Diazosilanes **224** zugeordnet haben. Dies wäre der erste Fall, daß bei der Photolyse eines Diazids das Sila-Analogon einer Diazoverbindung entstand.



UV: $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$
 IR: $\nu_{\text{NN}} = 2149 \text{ cm}^{-1}$

Tacke^[197c] fand bei der photochemischen Zersetzung von Diazid **227** und bei der Reaktion von Silicocen **13** mit Stickstoff eine IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 2053 \text{ cm}^{-1}$, die er der ν_{NN} -Schwingung des gebildeten Komplexes **228** zuordnete.



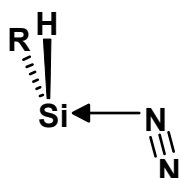
IR: $\nu_{\text{NN}} = 2053 \text{ cm}^{-1}$

3.2 Ziele

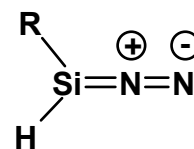
Kohlmonoxid und Stickstoff sind isoelektronisch. Stickstoff verfügt offensichtlich über ganz ähnliche Donor-Eigenschaften wie CO. Die experimentellen Matrix-Shifts der UV-Maxima von Silylenen in Gegenwart von Kohlenmonoxid sind vergleichbar groß mit den beobachteten Verschiebungen der UV-Maxima in einer Stickstoffmatrix.

Aufgabenstellung war deshalb, einen alternativen Zugang über das Methyl-diazidosilan **97** zum Methylsilylen **32** zu finden. Nach dem gleichen Zerfallsmuster sollte aus Diazidosilan **98** Silylen **70** erzeugt werden können. Der Einfluß des Stickstoffes als Matrix-

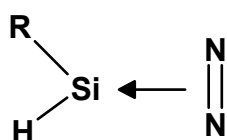
Komponente sollte ergründet werden. Es war zu vermuten, daß der Stickstoff nicht allein als Elektronendonator zur Methylsilylen-Stabilisierung dient, sondern eine echte Verbindung eingeht. Hierbei kann man sich die folgenden vier Strukturen vorstellen; den end-on-Komplex (**229** bzw. **230**) oder dessen kovalente Alternative, das Diazosilan (**231** bzw. **232**), den site-on Komplex (**233** bzw. **234**) oder die kovalente Alternative, das Diazasilacycloprop-1-en (**235** bzw. **236**).



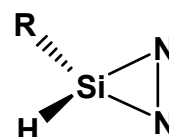
229 R = H
230 R = CH₃



231 R = H
232 R = CH₃



233 R = H
234 R = CH₃



235 R = H
236 R = CH₃

Welche der vier Moleküle wären zu erwarten? Einen Hinweis liefern quantenmechanische Rechnungen.

3.3 Theoretische Überlegungen

3.3.1 Einstieg in die H₂N₂Si-Energiehyperfläche

Über die Isomeren der H₂N₂Si-Energiehyperfläche existierten zumindest zwei Publikationen. Die älteste Arbeit stammt aus dem Jahr 1983. *Glidewell* und *Thomson*^[201] berechneten neun mögliche Isomere der H₂N₂Si-Energiehyperfläche mit semi-empirischen (MNDO) und ab initio-Methoden (RHF/3-21G-Basis). Die Ergebnisse sollen nur kurz kommentiert werden. Nach diesen Rechnungen ist freies SiH₂ **70** (getrennt von N₂) das stabilste Molekül der Hyperfläche. Diazosilan **231** ist ein Übergangszustand. Der Silylen-Komplex **229** und auch Diazacyclopropen **235** sind endotherme Verbindungen. Die Ergebnisse sind aber in keiner Weise verlässlich, da, zwar aus damaliger Sicht aktuelle, aus heutiger Sicht aber völlig unzureichende RHF-Rechnungen bzw. schlecht parametrisierte MNDO-Rechnungen durchgeführt wurden.

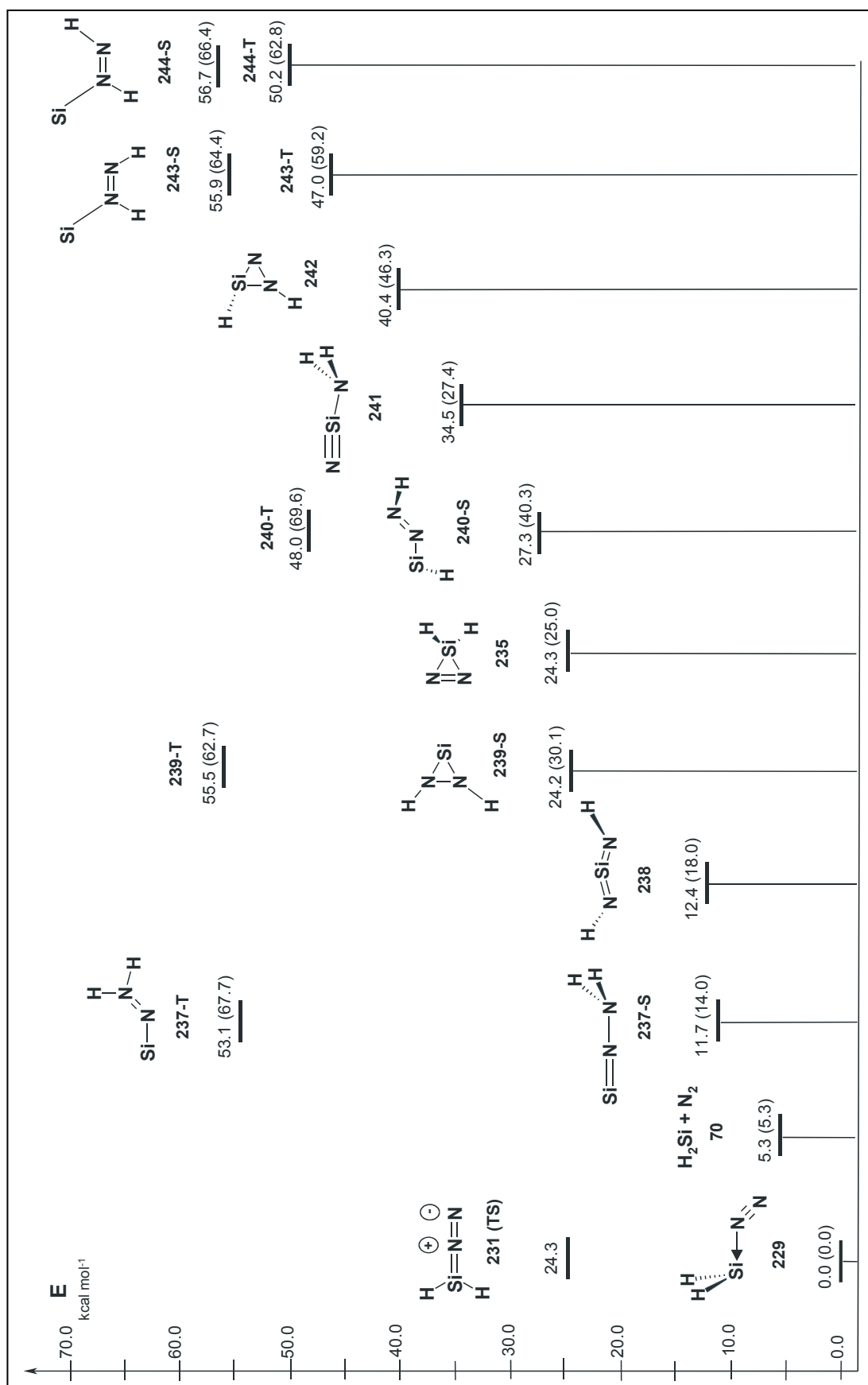


Abbildung 47: Rel. Energien der $\text{H}_2\text{N}_2\text{Si}$ -Isomeren [B3LYP/6-311+G(d,p), MP2full(6-31G(d,p))^[202a] in Klammern, inklusive Nullpunktsenergien].

Besser sind hingegen die Rechnungen von *Kawauchi et al.*^[202a] unter Anwendung der MP2-Methode und eines 6-31G-Basissatzes. Auch *Janoschek*^[202b] hat auf dieser Grundlage Rechnungen zu einigen Isomeren der H₂N₂Si-Energiehyperfläche durchgeführt (an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Janoschek für die Übermittlung seiner Rechenresultate über den Silylen-Stickstoff-Komplex **229** und das Diazasilacycloprop-1-en **235** auf MP2/6-31G*-Basis danken). Die berechneten IR-Spektren sind aber wegen der mehrfach erwähnten Einschränkungen mit Vorsicht zu genießen (siehe Kapitel B II 2.1.1). Die Ergebnisse von *Kawauchi et al.*^[202a] wurden deshalb unter Anwendung von B3LYP/6-311+G(d,p) überarbeitet, um zuverlässigere Aussagen über die IR-Spektren zu erhalten. Als Resultat wurde das in Abbildung 47 dargestellte Bild (s. oben) erhalten. Den bei jedem Isomeren berechneten relativen Energien sind die Ergebnisse der von *Kawauchi et al.*^[202a] berechneten Energien (MP2-Niveau) gegenübergestellt (eingeklammerte Werte). Am stabilsten ist nach beiden Rechnungen der Silylen-Stickstoff-Komplex **229** (eine Abbildung der Geometrie von **229** findet sich in Kap.3.3.3), der sich ohne Aktivierung aus Silylen **70** und Stickstoff ($\Delta H_f = 5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) bilden soll. Diazosilan **231** ist ein Übergangszustand im Doppelminimumpotential von Komplex **229**. Der side-on-Komplex **233** - derartige Komplexe^[203] sind aus der Chemie der Übergangsmetalle bekannt - ist ein *Energie-Maximum* und zerfällt in Stickstoff und Silylen **70**. Mit einer Energiedifferenz von $\Delta E_{\text{rel.}} = 24.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist **235** im Vergleich mit dem Silylen-Stickstoff-Komplex **229** wesentlich endothermer. Thermisch zerfällt **235** unter Bildung ($\Delta H_f = 19.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) von Stickstoff und Silylen **70**.

Nicht außer acht lassen sollte man N-Aminosilanisonitril **237-S** ($\Delta E_{\text{rel.}} = 11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), Silandiimin **238** ($\Delta E_{\text{rel.}} = 12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) sowie das 1-Siladiazacyclopropanylid **238** ($\Delta E_{\text{rel.}} = 24.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Silandiimin **238** und das über einen 1,3-H-Shift aus **238** generierbare Isonitril **237-S** sind zwei relativ stabile Vertreter der H₂N₂Si-Energiehyperfläche, die über einen Zweistufen-Mechanismus aus Diazidosilan **98** zugänglich sein könnten. Die übrigen Isomeren, N-Aminosilanitril **241** sowie die Produkte der Reaktion zwischen atomarem Silicium und Diazen, die Isomeren **240**, **242**, **243**, **244** sowie die anderen Triplett-Spezies liegen energetisch so hoch, daß sie bei der Photochemie von Diazidosilan **98** sehr wahrscheinlich nicht als mögliche Reaktionsprodukte zu erwarten sind. Weitere Details zu den genannten Verbindungen sind in Anhang E zusammengestellt.

3.3.2 Einstieg in die CH₄N₂Si-Energiehyperfläche

Erweitert man die Energiehyperfläche durch Ersatz eines Wasserstoff-Atoms durch eine CH₃-Einheit, ändern sich die relativen Energien der CH₄N₂Si-Isomeren im Vergleich zu den entsprechenden Isomeren der H₂N₂Si-Hyperfläche zum Teil beträchtlich. Außerdem kommen noch eine ganze Reihe weiterer zum Teil deutlich stabilerer Isomere hinzu, die man nicht außer acht lassen sollte.

Eine vollständige Liste der berechneten IR-Spektren aller Isomeren der H_2SiN_2 - und der $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Si}$ -Hyperflächen findet sich im Anhang E dieser Arbeit. Die Geometrien der stabilsten Vertreter der $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Si}$ -Energiehyperfläche sind mit Ausnahme vom Methylsilylen-Stickstoff-Komplex **230** (s. Kap. 3.3.3) in Abb. 48 kurz skizziert. Die relative energetische Lage der Isomeren ist in Abbildung 49 illustriert.

Kurz gesagt, im Gegensatz zum Silylen-Komplex **229** in der $\text{H}_2\text{N}_2\text{Si}$ -Energiehyperfläche repräsentiert der Methylsilylen-Stickstoff-Komplex **230** ($\Delta E_{\text{rel.}} = 34.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), um $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als Methylsilylen **30** und Stickstoff, in der $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Si}$ -Energiehyperfläche nicht mehr das globale Minimum (eine ausführliche Diskussion der Silylen-Stickstoff-Komplexe folgt in Abschnitt 3.3.3).

Nicht unerwartet sind Aminocyanosilan **245** und Aminoisocyanosilan **246**, wie im Fall der CH_3NSi -Hyperfläche die stabilsten Isomere, allerdings mit einem deutlichen Energieunterschied zu den übrigen Isomeren. Das globale Minimum repräsentiert Aminocyanosilan **245**. Isonitril **246** ist nur um $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher.

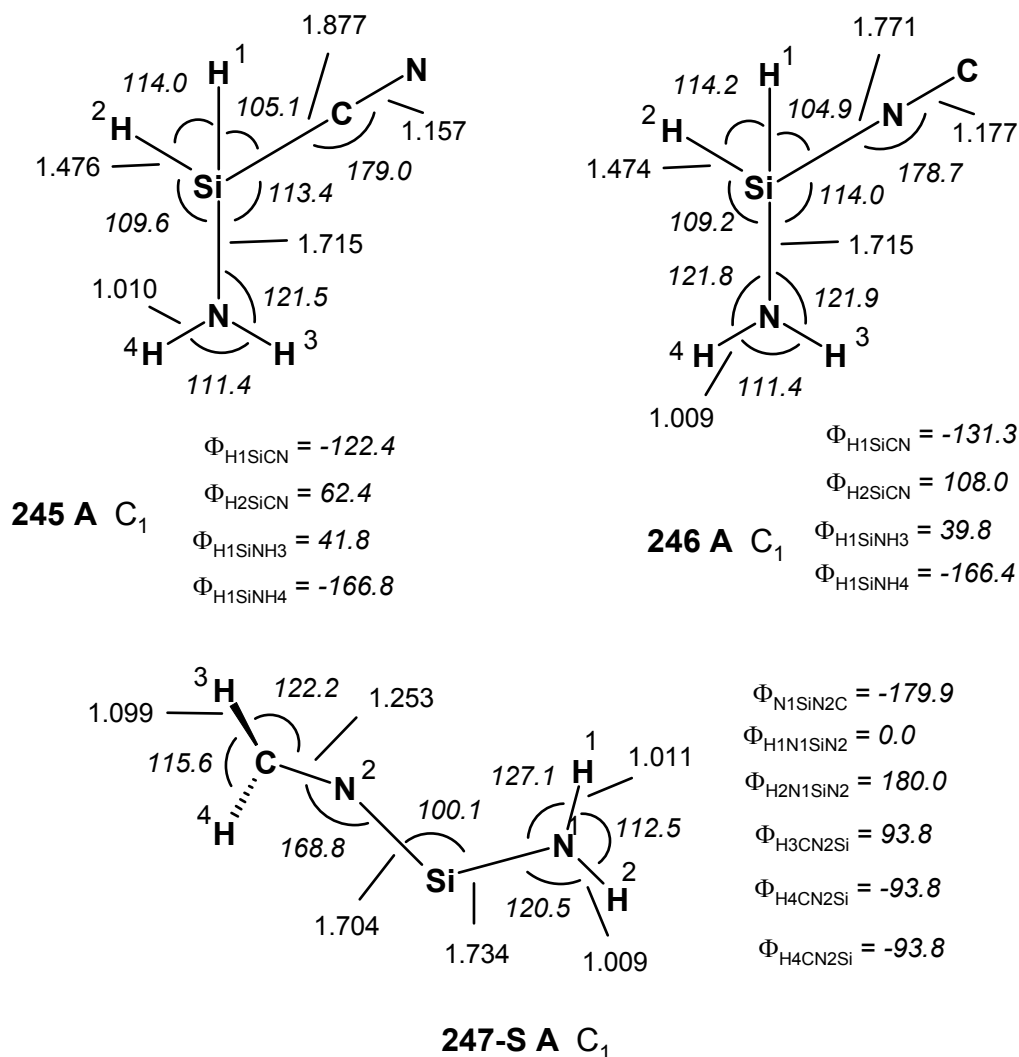
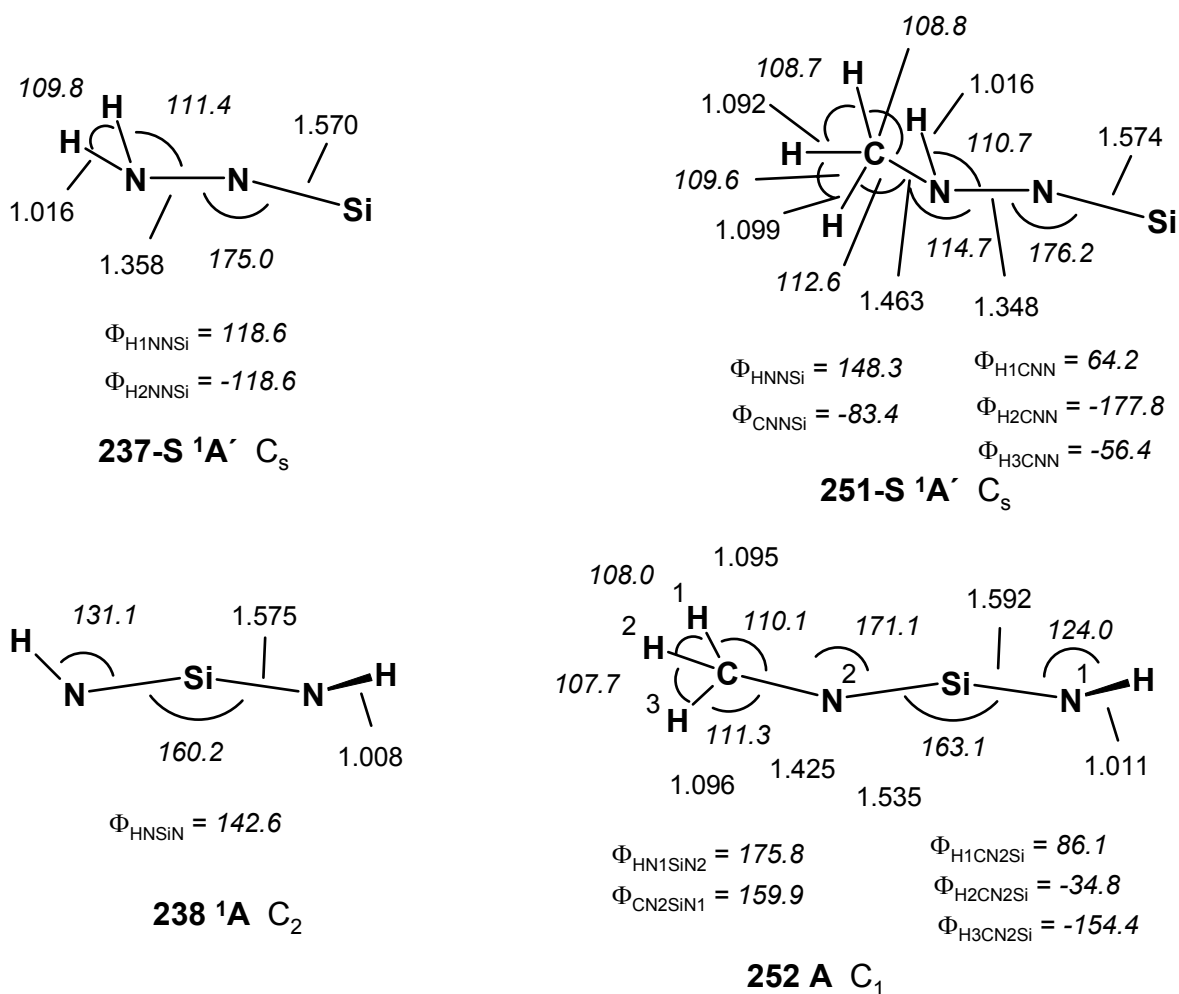


Abbildung. 48: Geometrien einiger stabiler Isomere der $\text{H}_2\text{N}_2\text{Si}$ - und der $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Si}$ -Energiehyperflächen.



Fortsetzung von Abb. 48: Geometrien einiger stabiler Isomerer der H_2N_2Si - und der CH_4N_2Si -Energiehyperflächen.

Lediglich 16 kcal mol⁻¹ mehr Energie als **245** weist Iminoaminosilylen **247**, das stabilste Silylen der CH_4N_2Si -Energiehyperfläche, auf. Die außerordentliche Stabilität dieses Silylens wird durch die beiden Stickstoff-Substituenten bedingt. Als n-Donatoren stabilisieren sie das Silylen-Zentrum durch Wechselwirkung mit dem leeren 3p-Orbital besonders gut, ähnlich wie bei den *West*'schen Silylenen vom Arduengo-Typ (s. Einleitung). Deshalb ist der SiN-Bindungsabstand sowohl der SiN-Bindung zur Amino-Gruppe (1.734 Å) als auch der SiN-Bindungsabstand zur Imino-Gruppe (1.704 Å) recht kurz. Außerdem sind, ähnlich wie beim Iminosilylen **67** (s. Kap.2.4), die Wasserstoff-Atome der Methylengruppe um 90 Grad aus der Molekül-Ebene herausgedreht. Dadurch kann das einsame Elektronenpaar optimal mit dem leeren 3p-Orbital am Silicium-Atom in Wechselwirkung treten. Die doppelte n-Donorstabilisierung wirkt sich auch entsprechend stark auf das UV-Spektrum aus. Im Vergleich mit den UV-Spektren von Aminosilylen **90** ($\lambda_{max} = 348$ nm) oder Methylaminosilylen **95** ($\lambda_{max} = 330$ nm), die nur *einen* Amino-Substituenten besitzen, absorbiert Silylen **247** stark hypsochrom verschoben. Der berechnete langwelligste Übergang wird bei $\lambda_{max} = 285$ nm ($f = 0.081$) erwartet.

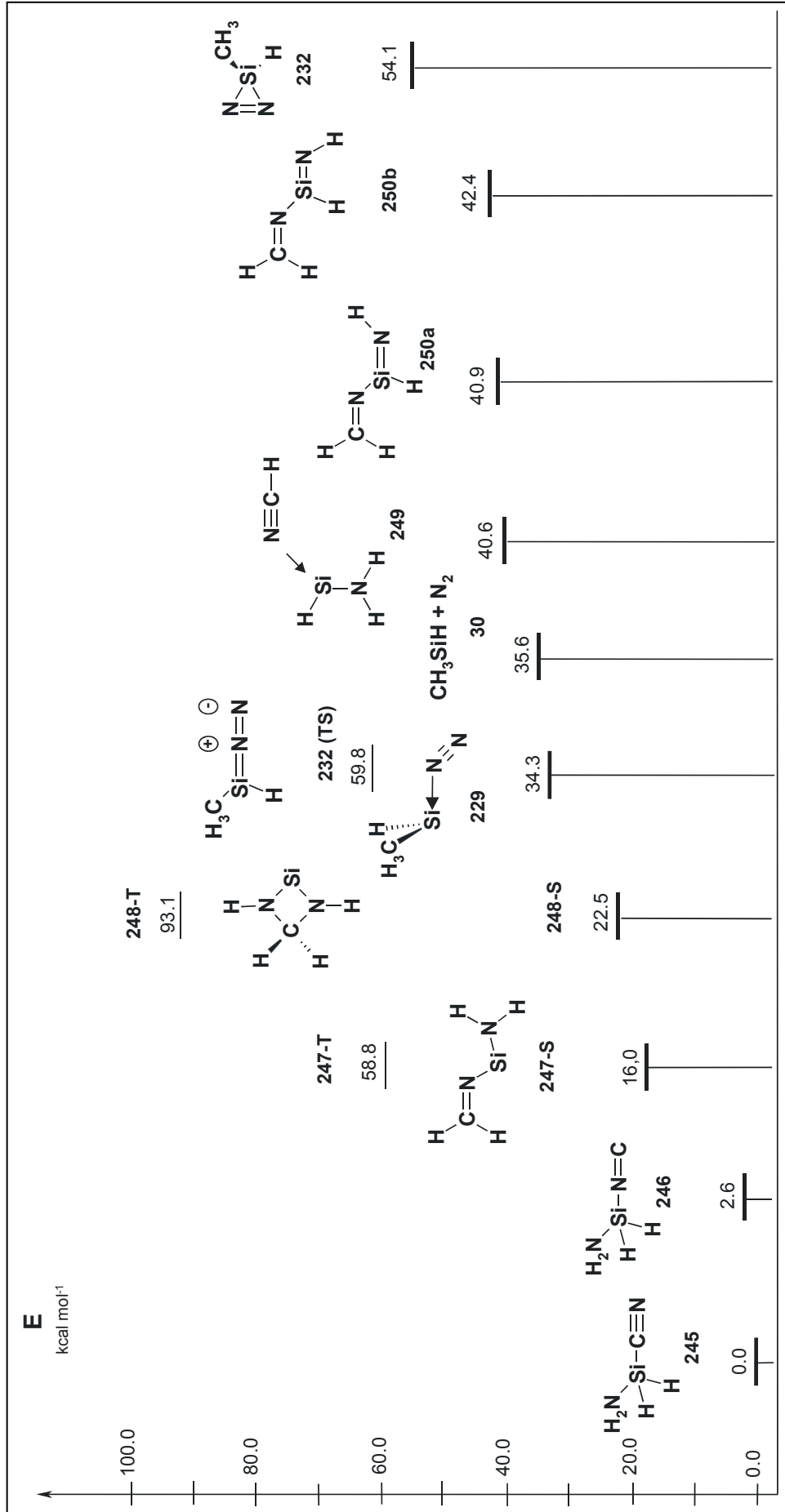
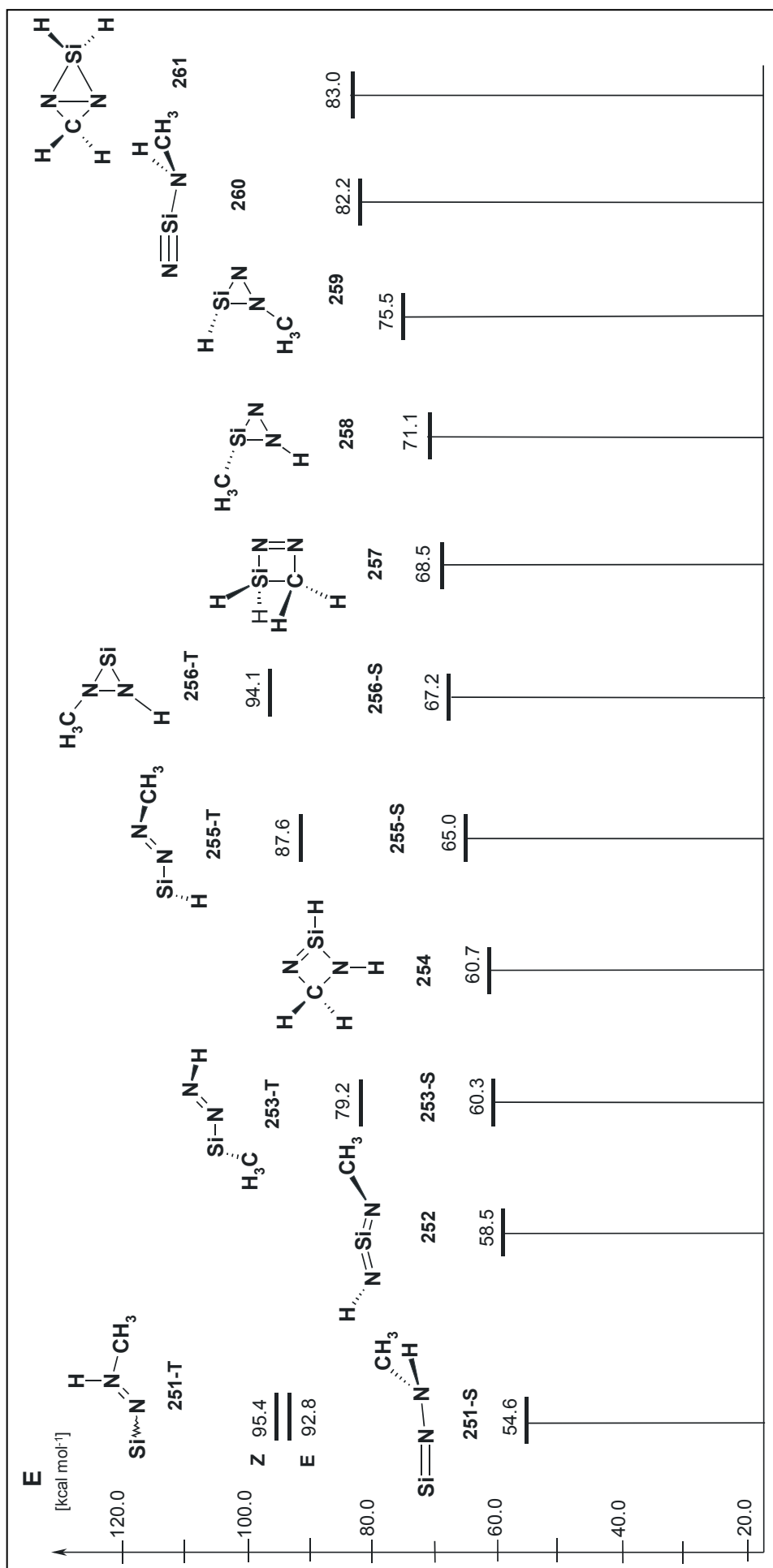
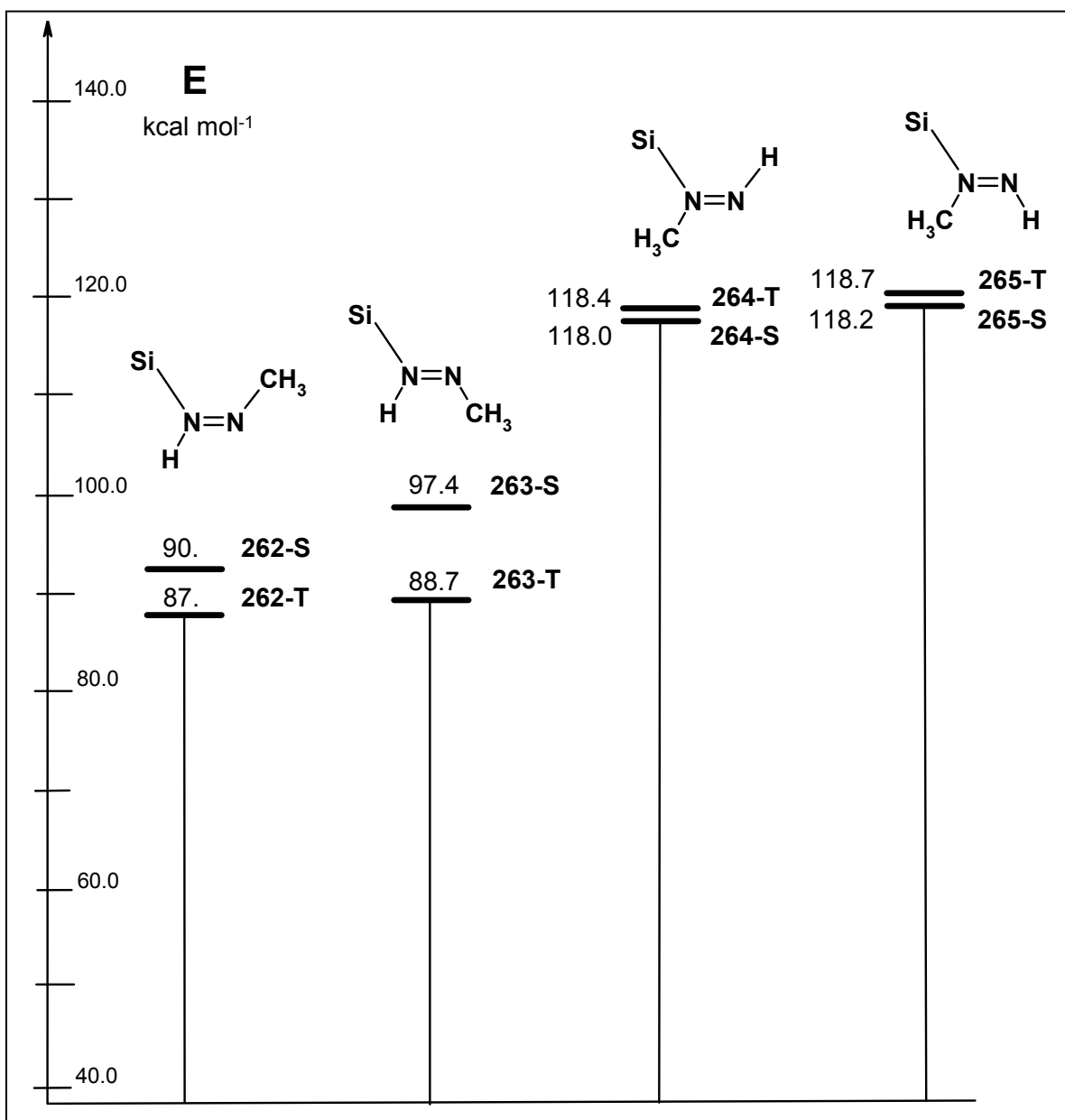


Abbildung 49: Rel. Energien der $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Si}$ -Isomeren [B3LYP/6-311+G(d,p), inklusive Nullpunktenergien].



Fortsetzung Abb. 49: Rel. Energien der CH₄N₂Si-Isomeren [B3LYP/6-311+G(d,p), inklusive Nullpunktsenergien].



Fortsetzung Abb. 49: Isomere der $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Si}$ -Hyperfläche (B3LYP/6-311+G(d,p), inklusive Nullpunktenergien), Si-Addukte an Methyldiaz.

Mit 22.5 (**248**) bzw. 40.6 (**249**) kcal mol⁻¹ besitzen die beiden Isomeren 1-Sila-2,4-diazacylobutanylidene **248** und Aminosilylen-Blausäure-Komplex **249** einen deutlich höheren Energiegehalt. Die Stabilität des cyclischen Silylens **248** überrascht trotz der erhöhten Ringspannung nicht, denn beide Stickstoff-Elektronenpaare stabilisieren das silylenische Zentrum durch Wechselwirkung mit dem leeren 3p-Orbital am Silicium ähnlich gut wie im Fall von Iminoaminosilylen **247**.

Der Aminosilylen-Blausäure-Komplex **249** besitzt einen sehr langen Bindungsabstand von 3.2 Å zwischen Siliciumatom und dem Stickstoffatom der Blausäure. Der Komplex ist also sehr schwach und die elektronischen Veränderungen der Eigenschaften von Aminosilylen **90** sind im Vergleich zum Silylen-Blausäure-Addukt **180** durch das Blausäure-Molekül kaum beeinflusst.

Überraschend stabil mit $\Delta E_{\text{rel.}} = 40.9$ bzw. 42.4 kcal mol⁻¹ sind die konjugierten Silanimine **250a** und **250b**. Die Energiedifferenz zum Iminoaminosilylen **247** ist mit 24.9 kcal mol⁻¹ (**250a**) bzw. 26.4 kcal mol⁻¹ (**250b**) deutlich größer als der Energieunterschied zwischen den Stammverbindungen **90** und **38** ($\Delta E_{\text{rel.}} = 16.2$ kcal mol⁻¹) oder zwischen Methylaminosilylen **95** und den Silaniminen **94a** und **94b** ($\Delta E_{\text{rel.}} = 13.5$ bzw. 14.0 kcal mol⁻¹).

Energetisch noch etwas höher befinden sich das Diazacyclpropen **236** ($\Delta E_{\text{rel.}} = 54.1$ kcal mol⁻¹), das methylierte Aminosilanisonitril **251** ($\Delta E_{\text{rel.}} = 54.6$ kcal mol⁻¹) und N-Methylsilandiimin **252** ($\Delta E_{\text{rel.}} = 58.5$ kcal mol⁻¹), das Produkt, welches zu erwarten ist, wenn Methylidiazidosilan **97** in einem Zweistufenmechanismus zerfällt. Der side on-Komplex **234** ist ebenfalls ein Energiemaximum und zerfällt in Methylsilylen **30** und Stickstoff.

Die anderen Isomeren der CH₄N₂Si-Energiehyperfläche liegen energetisch vergleichsweise so hoch, daß sie als mögliche Zerfallsprodukte von Diazid **97** nicht mehr in Betracht kommen.

3.3.3 Vergleich unter den Silylen-Stickstoff-Komplexen

Interessant ist der Vergleich (auf B3LYP/6-311+g(d,p)-Basis) der Strukturen (s. Abb. 50) und Stabilitäten der Stickstoff-Silylen-Komplexe **229** und **230** mit den Silylenen **70** und **30**, desgleichen mit Dimethylsilylen **32** und seinem Stickstoff-Komplex **266** sowie Chlormethylsilylen **31** und dem entsprechenden Stickstoff-Silylen-Komplex **267**. Der Vergleich der verschiedenen Silylen-Stickstoff-Komplexe fällt wie folgt aus: Am stabilsten ist der Komplex des unsubstituierten Silylens **229** ($\Delta E_{\text{stab.}} = 5.3$ kcal mol⁻¹). Der Stickstoff-Komplex **230** von Methylsilylen **30** sollte mit einer Stabilisierungsenergie von $\Delta E = 1.3$ kcal mol⁻¹ gerade noch beobachtbar sein. Die Silylene **31** und **32** sind dagegen nur wenig energiereicher als die entsprechenden Stickstoffkomplexe **266** und **267**. Die Stabilisierungsenergien betragen in beiden Fällen 0.1 kcal mol⁻¹.

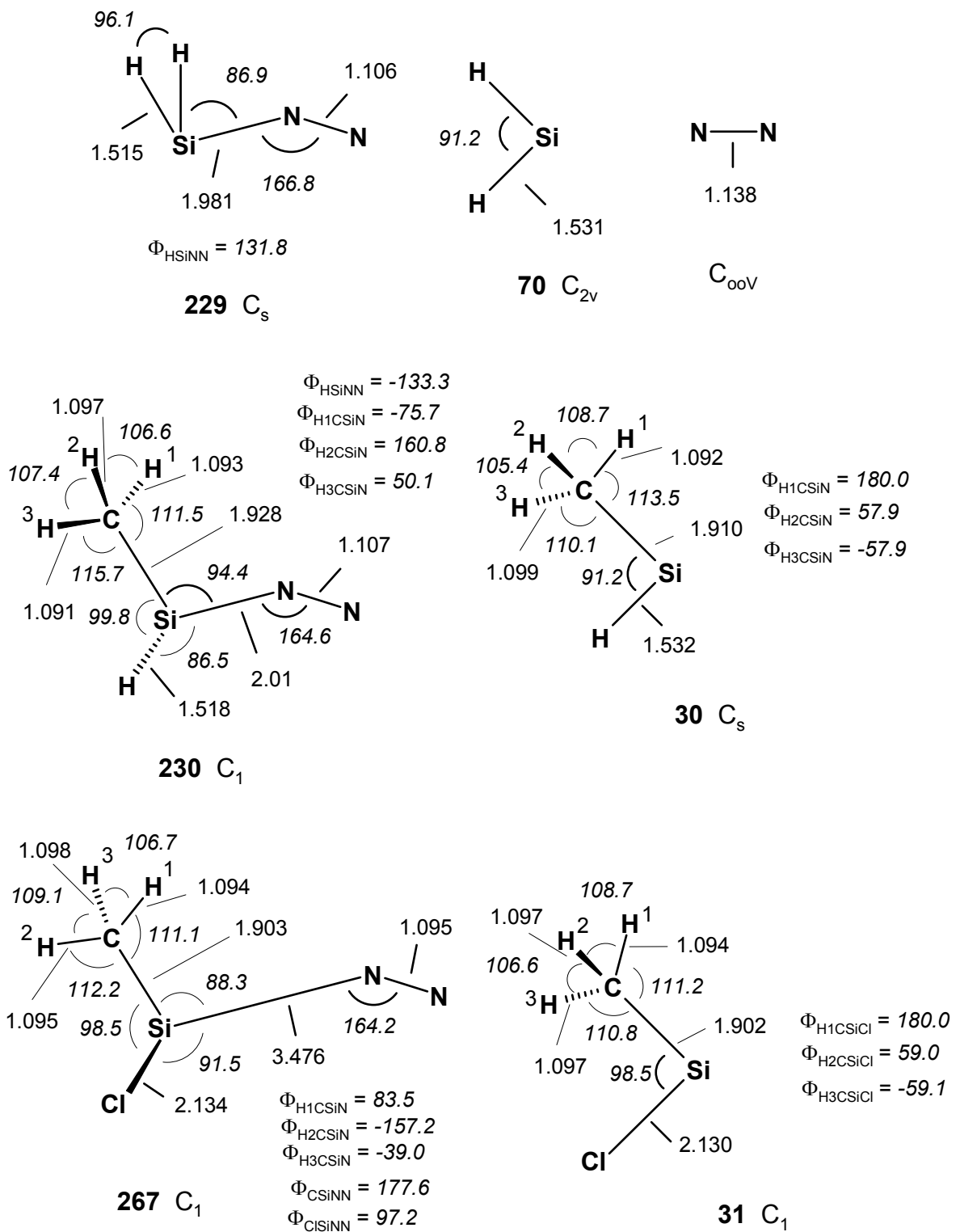
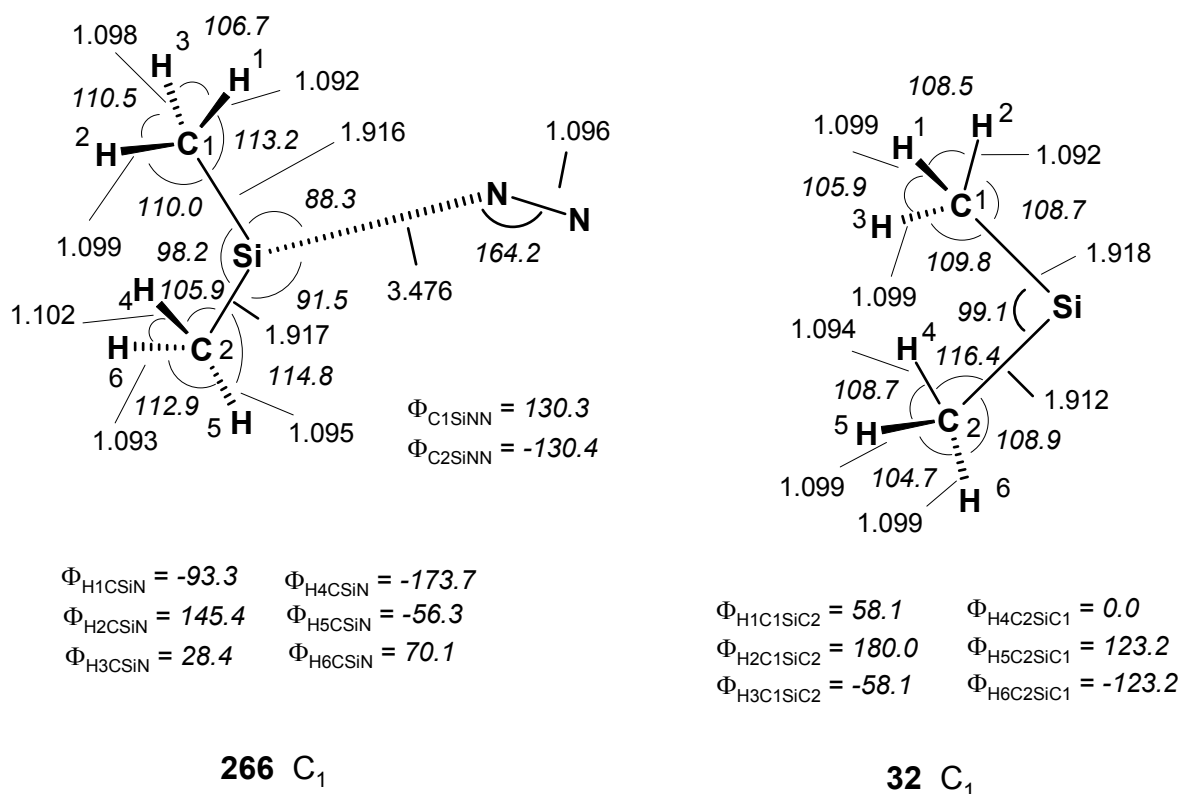


Abbildung 50: Geometrien der Silylene 30, 31, 32 und 70 und ihrer Stickstoffkomplexe.



Fortsetzung Abb. 50: Geometrien von Silylen **32** und dem Stickstoffkomplex **267**.

Die dative SiN-Bindung ist in dem Silylen-Stickstoff-Komplex **229** mit 1.9 Å gegenüber einer Si-N-Einfachbindung nur um 0.2 Å verlängert. Die SiN-Bindung im Methylsilylen-Stickstoff-Komplex **230** ist um 0.3 Å auf 2.01 Å verlängert. In den Komplexen **266** und **267** dagegen liegen nur noch ganz schwache Wechselwirkungen bei Bindungsabständen von 3.26 Å bzw. 3.48 Å vor. Bei den stark wechselwirkenden Komplexen **229** und **230** ist die NN-Bindung im Vergleich mit molekularem Stickstoff (1.096 Å) um 0.009 Å bzw. 0.01 Å verlängert. Dieser Effekt ist aus der Chemie der Übergangsmetall-Stickstoff-Komplexe^[203] bekannt. Der Stickstoff wirkt nämlich nicht nur als σ -Donor sondern gleichzeitig auch als π -Akzeptor. Bei der Bindung des Stickstoff-Moleküls an ein Singulett-Silylen überlappt das besetzte $3\sigma_g$ -Orbital des Liganden mit dem unbesetzten 3p-Orbital des Silicium-Atoms. Im Gegenzug kommt es zu einer zweiten Wechselwirkung (sogenannte Rückbindung) zwischen dem doppelt besetzten n-Orbital ($3\sigma_g$) am Silicium und dem unbesetzten, antbindenden π^*_g -Orbital am Stickstoff. Dabei wird Ladungsdichte vom n-Orbital auf das π^*_g -Orbital übertragen und dadurch die NN-Bindung geschwächt. Der Bindungsabstand der NN-Bindung nimmt im Vergleich mit der Bindungslänge im unkomplexierten Stickstoff-Molekül zu. Die Si-H-Bindung im Komplex **229** ist im Vergleich mit dem freien SiH₂ **70** (1.515 Å gegenüber 1.528 Å) verkürzt, weil die SiH-Bindung im Komplex **229** (tetraedrische Koordination) einen höheren s-Charakter aufweist. Ähnlich stark ausgeprägt ist der Unterschied zwischen Methylsilylen **30** (r_{SiH} : 1.531 Å) und Komplex **230** (r_{SiH} : 1.518 Å).

Tabelle 36: Vergleich der berechneten Absorptionsmaxima einiger Silylen-Stickstoff-Komplexe mit den UV-Maxima der freien Silylene.

Silylen			Silylen-Stickstoff-Komplex		
Nr.	Formel	λ_{\max} [nm]	Nr.	Formel	λ_{\max} [nm]
70	SiH ₂	526.3 (0.0203) 206.0 (0.1966) 185.5 (0.1038)	229	H ₂ SiN ₂	404.0 (0.0014) 313.4 (0.1812) 252.2 (0.0280) 224.7 (0.1141) 197.0 (0.1931) 192.9 (0.0611)
30	CH ₃ SiH	509.6 (0.0234) 277.8 (0.0012) 236.7 (0.0843) 209.3 (0.1424) 192.2 (0.0888) 191.8 (0.0290)	230	CH ₃ HSiN ₂	451.5 (0.0030) 342.0 (0.1724) 253.7 (0.0240) 241.1 (0.0591) 227.6 (0.0047) 222.1 (0.0964) 210.6 (0.1537) 198.8 (0.0331) 197.6 (0.0496) 185.3 (0.0562)
31	CH ₃ SiCl	428.5 (0.0235) 251.2 (0.0078) 228.2 (0.0126) 214.9 (0.2100) 211.8 (0.0020) 209.9 (0.0998) 191.0 (0.1990)	267	CH ₃ ClSiN ₂	415.9 (0.0282) 270.3 (0.0045) 266.9 (0.0067) 247.0 (0.0094) 226.7 (0.0214) 214.5 (0.1859) 209.0 (0.0576) 193.1 (0.1629) 184.9 (0.0492)
32	(CH ₃) ₂ Si	477.9 (0.0279) 244.7 (0.0389) 232.6 (0.1867) 209.3 (0.2607) 207.3 (0.0648) 187.9 (0.0006)	266	(CH ₃) ₂ SiN ₂	465.5 (0.0374) 333.6 (0.0026) 316.8 (0.0082) 244.1 (0.0456) 233.4 (0.1659) 214.6 (0.1529) 211.2 (0.1334) 199.1 (0.0065) 194.9 (0.0003)

Diese Geometrieänderung sollte auch Auswirkungen auf das IR-Spektrum der Komplexe **229** und **230** haben. Die NN-Streckschwingung ist nun IR-aktiv, von hoher Intensität und im Vergleich mit der IR-inaktiven Streckschwingung im molekularen Stickstoff (2441 cm^{-1}) um $\Delta\tilde{\nu} = 144\text{ cm}^{-1}$ auf $\tilde{\nu} = 2297\text{ cm}^{-1}$ bei **229** bzw. $\tilde{\nu} = 2282\text{ cm}^{-1}$ bei **230** ($\Delta\tilde{\nu} = 159\text{ cm}^{-1}$) zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Die $\nu_{\text{Si-H}}$ -Streckschwingung in Komplex **229** ist um $\Delta\tilde{\nu} = 40\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen auf $\tilde{\nu} = 2079$ bzw. 2073 cm^{-1} im Vergleich mit **70** (2039 cm^{-1}) verschoben, weil die Kraftkonstante (Zunahme des s-Charakters) größer geworden ist. Beim Methylsilylen-Stickstoff-Komplex **230** wird ein Shift von $\Delta\tilde{\nu} = 46\text{ cm}^{-1}$ für die Si-H-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 2055\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich mit Methylsilylen **30** ($\tilde{\nu} = 2009\text{ cm}^{-1}$) berechnet. Bei den schwachen Komplexen **266** und **267** findet man dagegen nur geringe Verschiebungen der Lage der NN-Streckschwingung, die außerdem als sehr intensitätsschwach vorausgesagt wird.

Auch die berechneten UV-Maxima spiegeln die Auswirkungen der unterschiedlich starken Wechselwirkung des Stickstoff-Moleküls mit den Silylenen wieder. In Tabelle 36 (s. oben) sind die UV-Absorptionen der Silylene und Silylen-Stickstoff-Komplexe einander gegenübergestellt. Die jeweils intensivsten langwelligsten Absorptionen sind dabei optisch (fett) hervorgehoben. So absorbieren die Stickstoff-Komplexe **229** und **230** stark hypsochrom gegenüber **70** ($\Delta\lambda = 213\text{ nm}$) bzw. **30** ($\Delta\lambda = 168\text{ nm}$) verschoben. Die Verschiebung der stärksten UV-Maxima in **266** und **267** im Vergleich mit den Silylenen **31** und **32** beträgt jeweils nur etwa $\Delta\lambda = 13\text{ nm}$. Die berechneten Shifts der Absorptionsmaxima entsprechen den beobachteten experimentellen UV-Verschiebungen, wenn die Silylene **30**, **31** und **32** in einer Stickstoff-Matrix erzeugt wurden (s. Kap. 3.1, Tabelle 35).

3.3.4 Resümee

Die theoretischen Rechnungen schließen die Existenz von Diazosilanen, aber nicht die Existenz von Silylen-Stickstoff-Komplexen und Siladiazacyclopropenen grundsätzlich aus. Die strukturell ähnlichen Silylen-CO-Addukte^[79j,193] lassen sich im Einklang mit der Theorie^[79j,197] nachweisen. Die experimentell gefundene Verschiebung der UV-Absorption von Methylsilylen **30** in Stickstoff um $\Delta\lambda = 150\text{ nm}$ liegt in der gleichen Größenordnung wie der berechneten Shift ($\Delta\lambda = 168\text{ nm}$) für das UV-Maximum des Komplexes **230**, wenn Methylsilylen mit Stickstoff eine echte Verbindungsbildung eingeht. Eine Verschiebung und Aufspaltung der Absorption der SiH-Streckschwingung wurden in den früheren Versuchen^[51] beobachtet. Das Auftreten eines weiteren Signals, das der NN-Streckschwingung zuzuordnen ist, wurde nicht beobachtet. Daher ist zu vermuten, daß alleine die bloße Anwesenheit eines starken Elektronendonators in Nachbarschaft zu einem nicht oder wenig stabilisierten Silylen wie H_2Si **70** oder CH_3SiH **30** in der Matrix genügt, um die große UV-Verschiebung hervorzurufen. Offen ist die Frage, inwieweit es im Falle des Methylsilylens **30** zur Verbindungsbildung zwischen Elektronendonator und Elektrophil

kommt. Die Stabilisierungsenergie für den Stickstoff-Komplex **230** von $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist immerhin sehr gering. Im Fall von SiH_2 **70** kann dagegen mit einer sofortigen Bildung des Stickstoff-Komplexes **229** ($\Delta E_{\text{Stab.}}: 5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) gerechnet werden. Wahrscheinlich ist diese extreme Sensitivität von **70** auf Spuren von Elektronendonatoren in der direkten Matrix-Umgebung dafür verantwortlich, daß bis heute noch kein eindeutiges UV-Spektrum von **70** in einer Matrix bei 10 K aufgenommen werden konnte.

Wo haben wir die Absorption der NN-Streckschwingung zu erwarten? Die B3LYP-Rechnungen machen einen Erwartungswert bei $\tilde{\nu} > 2200 \text{ cm}^{-1}$ wahrscheinlich. Die bisher beobachteten Absorptionen haben diese Grenze deutlich unterschritten. Die in der Literatur^[199b] angegebene IR-Absorption des Di-*tert*-butyldiazosilans **224** bei $\tilde{\nu} = 2149 \text{ cm}^{-1}$ liegt eigentlich zu tief und im typischen Bereich der Si-H-Streckschwingungen. Die postulierte NN-Vibration im Stickstoff-Komplex **228** von Silicocen^[196b] liegt mit $\tilde{\nu} = 2053 \text{ cm}^{-1}$ um über 150 cm^{-1} zu tief. Auch hier sind starke Zweifel angebracht.

3.4 Photolyse von Methyldiazidosilan **97**

Methyldiazidosilan **97** konnte nach beiden Methoden erfolgreich hergestellt werden. Die Isolierung von reinem **97** erwies sich ebenfalls als der bessere Zugang, weil sich auch das Methyldiazidosilan als Reinsubstanz bei tieferen Temperaturen aufdampfen ließ. Auch **97** disproportioniert unter Bildung von Methylsilan **103** und Methyltriazidosilan **96**, aber erst bei Temperaturen über -40°C .

In der Hoffnung, einen neuen Einstieg in die CH_4Si -Energiehyperfläche gefunden zu haben, wurde **97** bei -65°C (-55°C nach Methode 1) bei 10 K sowohl in Ar als auch in N_2 als Matrix-Material aufgedampft. Neben den unvermeidlichen Signalen von HN_3 **106** waren im IR-Spektrum auch Spuren des etwa gleich flüchtigen durch Hydrolyse entstandenen 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxans (Sdp.: 134°C , geschätzter Sdp. von **97**: 130°C) zu entdecken. In Abb. 51 ist das Spektrum von **97** dargestellt. Die genauen Lagen der IR-Absorptionen, Zuordnung und Matrix-Verschiebungen von **97** in N_2 finden sich in Tabelle 37.

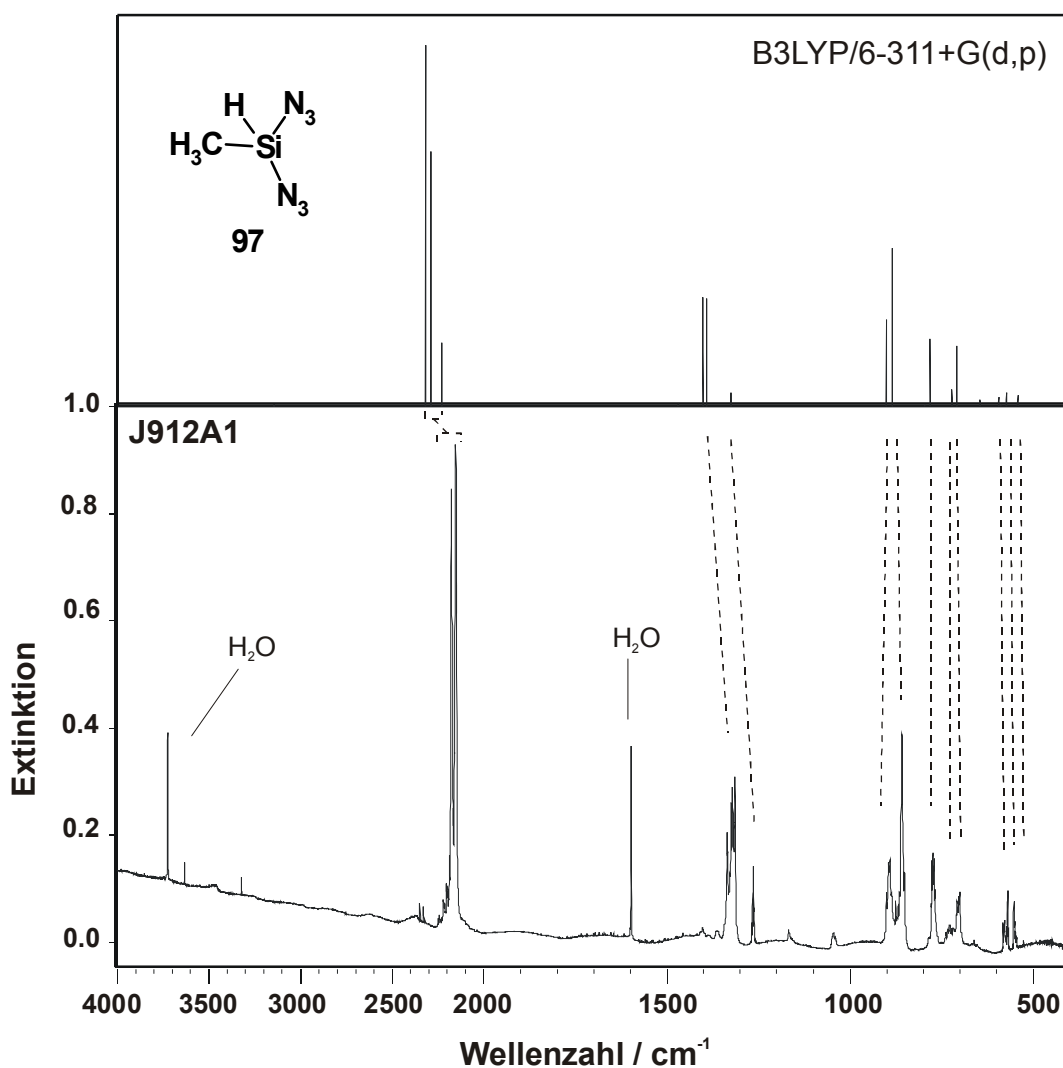


Abbildung 51: Experimentelles (Ar, 10 K) und berechnetes (B3LYP/6-311G(d,p)) IR-Spektrum von Methyldiazidosilan **97**.

Tabelle 37: Experimentelles (Ar-Matrix bzw. Stickstoffmatrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_1 -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Methylidiazidosilan **97**.

	Sym.	Schwingungstyp Mode	B3LYP/6-311+G(d,p) $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	in Argon $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	in Stickstoff $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
ν_1	A_1	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	3143.6 (5.2)	- -	- -
ν_2	A_1	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	3142.5 (2.7)	- -	- -
ν_3	A_1	$\nu_s\text{CH}_3$	3058.0 (0.1)	- -	- -
ν_4	A_1	$(2\nu_{\text{as}}\text{NNN})_s + \nu\text{SiH}$	2318.9 (757.2)	2151.9 (vs)	2176.5 (vs)
ν_5	A_1	$(2\nu_{\text{as}}\text{NNN})_{\text{as}}$	2288.2 (533.6)	2147.7 (vs)	2152.7 (vs)
ν_6	A_1	νSiH	2230.4 (132.4)	2165.4 (s)	¹⁾ ¹⁾
ν_7	A_1	$\delta_s\text{CH}_2$	1469.6 (2.8)	- -	- -
ν_8	A_1	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1468.2 (4.0)	- -	- -
ν_9	A_1	$(2\nu_s\text{NNN})_s$	1401.6 (228.9)	1330.0 (s)	1324.6 (s)
ν_{10}	A_1	$(2\nu_s\text{NNN})_{\text{as}}$	1391.8 (225.9)	1319.9 (s)	1314.2 (s)
ν_{11}	A_1	$\delta_s\text{CH}_3$	1325.5 (29.3)	1263.4 (m)	1264.5 (m)
ν_{12}	A_1	$\delta_s\text{HSiCH}$	902.4 (180.7)	908.4 (vs)	894.8 (s)
ν_{13}	A_1	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_2\text{rock} + \delta_{\text{as}}\text{HSiN}$	884.5 (332.3)	890.5 (vs)	859.5 (vs)
ν_{14}	A_1	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_2\text{rock} + \delta_{\text{as}}\text{HSiN} + (2\delta_s\text{N}_3)_{\text{as}}$	796.5 (1.6)	- -	- -
ν_{15}	A_1	$\delta_{\text{as}}\text{HSiCH}$	782.5 (141.1)	772.7 (s)	771.0 (s)
ν_{16}	A_1	$\delta_s\text{HSiCH} + (2\delta_s\text{N}_3)_s$	722.0 (34.9)	712.5 (m)	707.5 (m)
ν_{17}	A_1	$(2\nu\text{SiN})_{\text{as}} + (2\delta_s\text{N}_3)_{\text{as}}$	708.2 (126.3)	707.2 (s)	700.6 (s)
ν_{18}	A_1	$\delta_{\text{as}}\text{HSiCH} + (2\delta_s\text{N}_3)_s$	644.7 (13.6)	- -	- -
ν_{19}	A_1	$(2\nu\text{NN})_s$	595.0 (19.3)	598.6 (m)	578.6 (m)
ν_{20}	A_1	$(2\nu\text{NN})_{\text{as}}$	588.3 (1.1)	- -	- -
ν_{21}	A_1	$(2\delta_s\text{N}_3)_{\text{as}}$	574.6 (27.4)	573.6 (m)	569.6 (m)
ν_{22}	A_1	$(2\nu\text{SiN})_s + \delta_s\text{CH}_2\text{wag} + (2\delta_s\text{N}_3)_s$	542.8 (23.1)	538.7 (m)	553.6 (m)

Weitere IR-Absorptionen von **97** außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_{23} , A_1 : 293.4 (9.1); ν_{24} , A_1 : 275.2 (17.7); ν_{25} , A_1 : 201.2 (0.2); ν_{26} , A_1 : 136.0 (0.2); ν_{27} , A_1 : 120.4 (0.0); ν_{28} , A_1 : 100.1 (0.4); ν_{29} , A_1 : 38.7 (0.3); ν_{30} , A_1 : 30.0 (0.4) cm^{-1} .

Zusätzlich wurden beobachtet (Ar, 10 K): 1325.4, 1313.8, 905.8, 888.6, 883.1, 880.6, 879.5, 866.0, 859.4, 850.3, 839.7, 756.4, 748.7, 723.9, 719.4, 576.7, 571.0, 555.6, 551.4, 549.6, 546.7 cm^{-1} .

Zusätzlich wurden beobachtet (N_2 , 10 K): 2204.0, 2199.3, 2187.9, 1335.8, 1320.8, 901.2, 892.3, 851.3, 776.5, 774.0, 769.1, 728.0, 718.6, 703.8, 583.3, 572.2 cm^{-1} .

¹⁾ Die IR-Bande der SiH-Streckschwingung ist von den intensiven $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Absorptionen überlagert.

3.4.1 Belichtung von Methyldiazidosilan **97** mit $\lambda = 254$ nm oder 222 nm

Überraschend war das gefundene UV-Spektrum. Wie anfangs erwähnt, wies in früheren Versuchen^[51] das UV-Spektrum von **30**, matrixisoliert in Argon, ein UV-Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 480$ nm auf. In reinem Stickstoff ist die UV-Bande um erstaunliche 150 nm auf $\lambda_{\text{max}} = 330$ nm verschoben. Bei der Photolyse von **97** in *Argon* konnten keine Spuren eines Maximums bei $\lambda_{\text{max}} = 480$ nm gefunden werden. Das beobachtete UV-Maximum lag von Beginn der Belichtung in Argon an bei 330 nm, genau wie bei der Bestrahlung von **97** in einer Stickstoff-Matrix (Abb.52). Für den erstaunlich großen bathochromen Shift ist die Wechselwirkung Silylen-Stickstoff verantwortlich. Bei der Belichtung von Azidosilan **97** entstehen 3 Moleküle Stickstoff, die in der direkten Matrix-Umgebung verbleiben. Das heißt, es war von vorne herein kein freies Silylen **30**, sondern das N₂-Addukt **230** gebildet worden. Die experimentell gewonnenen IR-Spektren in Argon widersprachen den UV-Befunden.

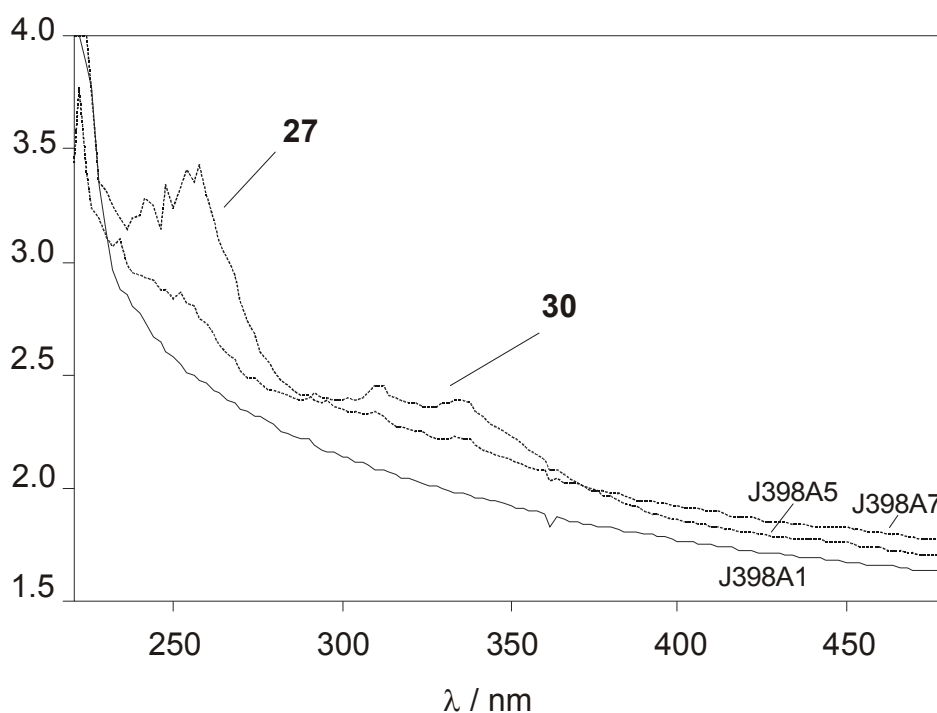


Abbildung 52: UV-Spektren der Photolyse von Methyldiazidosilan **97**. Unten: Vor dem Bestrahlen. Mitte: Nach Bestrahlen mit $\lambda = 254$ nm. Oben: Nach Bestrahlen mit $\lambda > 320$ nm.

Schon nach nur 15 minütiger Belichtung in Ar mit $\lambda = 254$ nm (Quecksilber-ND-Lampe / Vycor-Filter) waren im IR-Spektrum Absorptionen im Bereich von $\tilde{\nu} = 1900$ bis 2000 cm^{-1} , die typisch für Wasserstoff-substituierte Silylene sind, zu erkennen. Die Signale (drei Banden, $\tilde{\nu} = 2015.0$, 1997.0 und 1980.7 cm^{-1} , s. Abb.53; die Signale bei $\tilde{\nu} = 2096.1$ bzw. 1949.4 cm^{-1} sind den Nebenprodukten **246** bzw. **249** zuzuordnen, s. Kap. 3.4.2) stimmten mit den von **Maier**, **Mihm** und **Reisenauer**^[51] erhaltenen IR-Daten ($\tilde{\nu} = 2005$ und 1935 cm^{-1}) recht gut überein. Durch Photolyse von Diazidosilan **97** muß also Methylsilylen

30 entstanden sein (weitere IR-Banden siehe Tabelle 38). Ist die Arbeitshypothese, daß bei der Photolyse von **97** nur der Stickstoff-Komplex **230** gebildet wurde, richtig, sollte die Verbindung anhand der ausführlich in Kap. 3.3.1 diskutierten Verschiebungen der IR-Signale eindeutig nachweisbar sein. Bei der Belichtung in *Argon* konnten außer den leicht verschobenen Absorptionen der SiH-Streckschwingung ($\Delta\tilde{\nu} = 40 - 60 \text{ cm}^{-1}$, bezogen auf das Signal^[51] bei $\tilde{\nu} = 1935 \text{ cm}^{-1}$) keine spektroskopischen Hinweise für das Auftreten eines N₂-Adduktes **230** festgestellt werden.

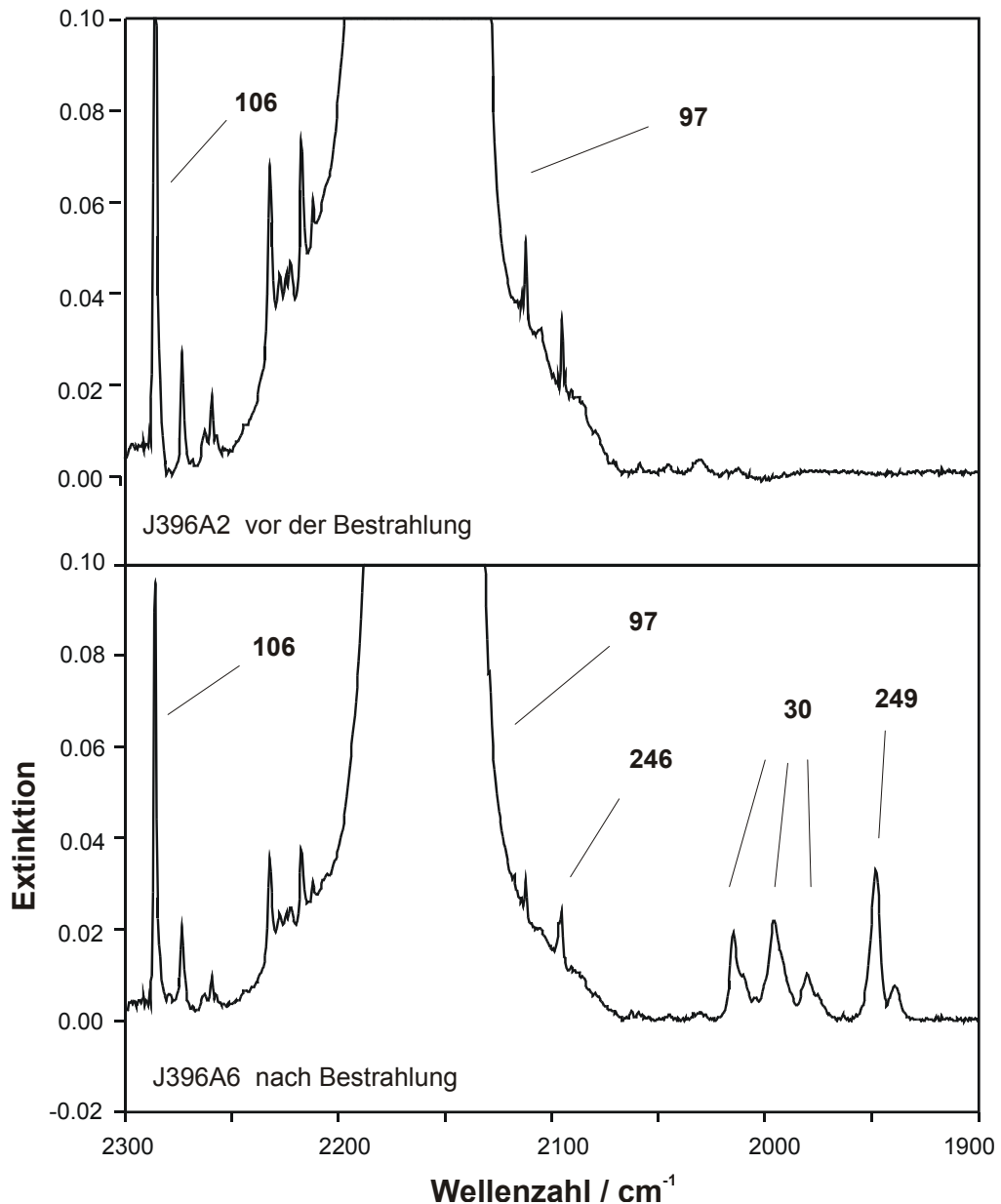


Abbildung 53: UV-Spektren (Ar, 10 K) der Photolyse von Methyl Diazidosilan **97**. Oben: Vor dem Bestrahlen. Unten: Nach Bestrahlen mit $\lambda = 254 \text{ nm}$.

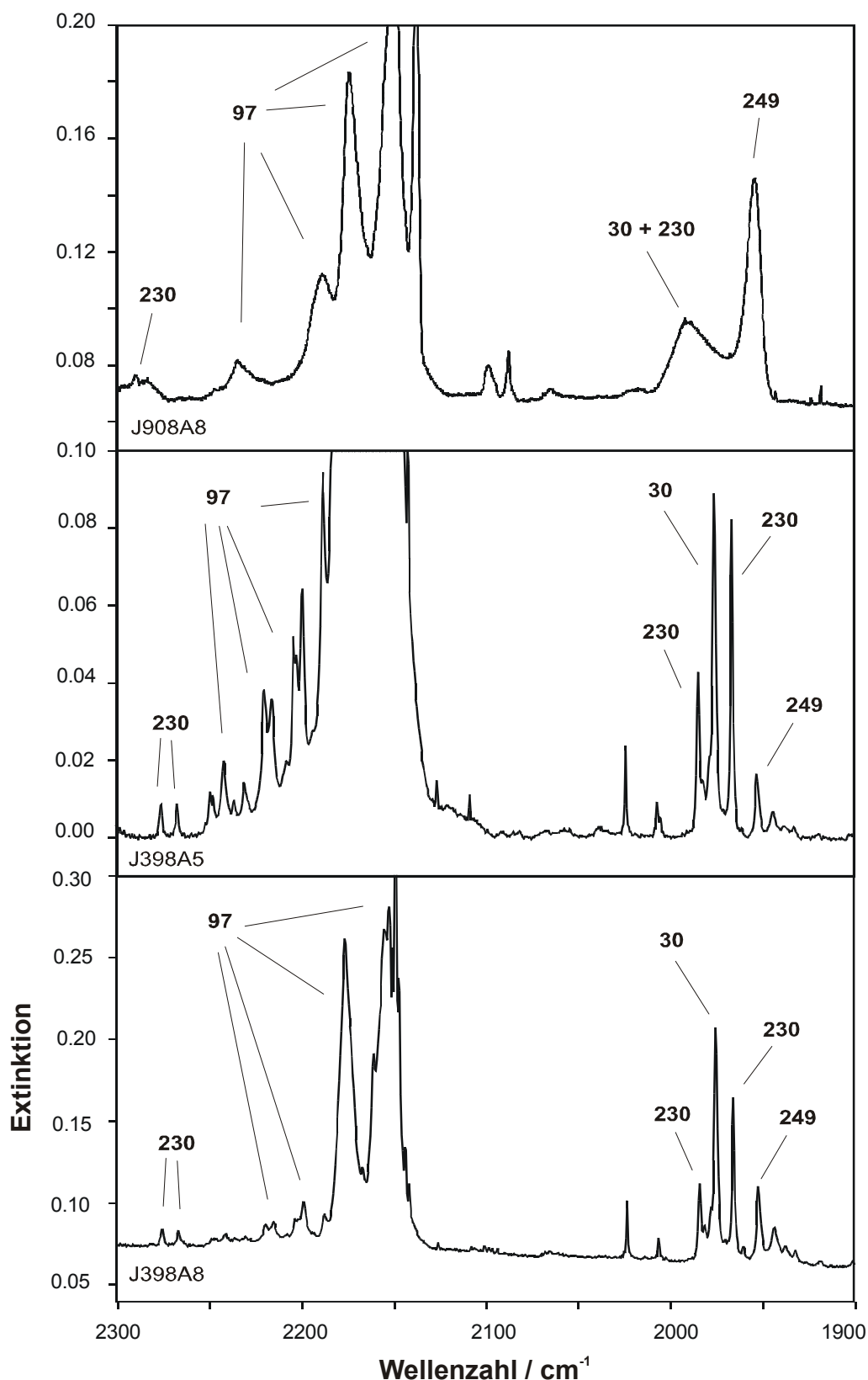


Abbildung 54: Auschnitte aus den IR-Spektren von **30**. Oben: In Ar/N₂ (10:1) nach Bestrahlung von **97**. Mitte: In reinem N₂, nach 4.5stündiger Bestrahlung von **97** mit $\lambda = 254$ nm. Unten: In reinem N₂, nach 6stündiger Bestrahlung von **97** mit $\lambda = 254$ nm.

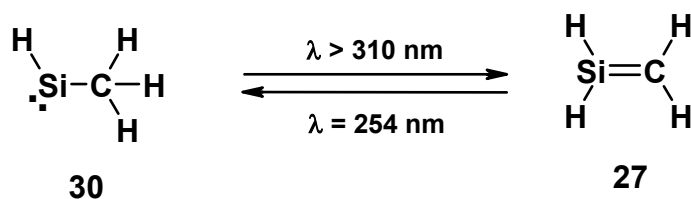
Ganz anders ist das Erscheinungsbild (siehe Abb. 54) in einer Ar/N₂ (10:1)- oder einer reinen Stickstoff-Umgebung. In einem Ar/N₂-Gemisch (10:1) beobachtete man im SiH-Valenzschwingungsbereich eine breite IR-Absorption zwischen 2000 und 1950 Wellenzahlen. Verursacht wird diese Absorptionsverbreiterung durch die unterschiedliche Zusammensetzung der direkten Matrix-Umgebung. Beim Tempern erhöhten sich die IR-Absorption um $\tilde{\nu} = 1990 \text{ cm}^{-1}$. Aufmerksamkeit erregte jedoch das Auftreten eines breiten intensitätsschwachen Signals bei $\tilde{\nu} = 2280 \text{ cm}^{-1}$. Klärung brachte die Wiederholung der Bestrahlung von Diazidosilan **97** in reinem Stickstoff. Bei kurzen Belichtungszeiten mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ traten im IR-Spektrum drei etwa gleich intensive Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1981.1, 1975.5$ und 1966.1 cm^{-1} im Bereich der SiH-Streckschwingungen von H-tragenden Silylenen auf. Die mittlere IR-Bande besitzt die höchste Intensität. Zusätzlich zu diesen Signalen konnte das Auftreten einer weiteren IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1952.3 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Diese IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 1952.3 \text{ cm}^{-1}$ zeigte ein deutlich unterschiedliches Photoverhalten als die anderen drei IR-Signale. Deshalb ist diese IR-Bande nicht dem Methylsilylen **30**, sondern dem Aminosilylen-Blausäure-Komplex **249** zuzuordnen (siehe nachfolgende Erläuterungen). Gleichzeitig mit den drei Absorptionen waren zwei kleine Signale bei $\tilde{\nu} = 2275.9$ und 2267.0 cm^{-1} sowie Banden bei $\tilde{\nu} = 1227.4, 917.5, 631.2$ und 621.4 cm^{-1} zu beobachten. Bei längerem Belichten mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ nahmen die IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1981.1$ und 1966.1 cm^{-1} sowie die Signale bei $\tilde{\nu} = 2275.9$ und 2267.0 cm^{-1} zugunsten der Bande bei $\tilde{\nu} = 1975.5 \text{ cm}^{-1}$ ab. Wurde **97** mit $\lambda = 222 \text{ nm}$ (KrF₂) gelasert, war die Bande bei $\tilde{\nu} = 1975.5 \text{ cm}^{-1}$ die intensivste Absorption. Im Banden-Fuß waren die beiden anderen Absorptionen noch zu erkennen. Um auch die beiden Signale bei $\tilde{\nu} = 2275.9$ und 2267.0 cm^{-1} identifizieren zu können, mußte die Geräteempfindlichkeit stark heraufgesetzt werden. Die Signale bei $\tilde{\nu} = 1227.4, 917.5, 631.2$ und 621.4 cm^{-1} waren ebenfalls sichtbar und sind deshalb zusammen mit dem starken Peak bei $\tilde{\nu} = 1975.5 \text{ cm}^{-1}$ dem Methylsilylen **30** zuzuordnen. Die Lage der IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1227 \text{ cm}^{-1}$ ist charakteristisch für die symmetrischen CH₃-Knickschwingung der Methylgruppe, die sich in Nachbarstellung zu einem silylenischen Zentrum befindet. Am Beispiel von Methylaminosilylen **95** ($\tilde{\nu} = 1225.1 \text{ cm}^{-1}$) haben wir diese, für Silylene typische Verschiebung der $\delta_s\text{CH}_3$ -Schwingung schon kennengelernt (s. Kap. 2.2). Ebenfalls typisch für Silylene ist eine zu kleinen Wellenzahlen verschobene SiH-Knickschwingung. Im Fall von **30** liegt diese Absorption bei $\tilde{\nu} = 917.1 \text{ cm}^{-1}$, deutlich tiefer ($\Delta\tilde{\nu} = 77 \text{ cm}^{-1}$) als z. B. beim unsubstituierten Silylen SiH₂ **70** ($\tilde{\nu} = 994 \text{ cm}^{-1[79d]}$). Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen (**70**: $\tilde{\nu} = 1024.8 \text{ cm}^{-1}$, **30**: $\tilde{\nu} = 950.7 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\tilde{\nu} = 74.1 \text{ cm}^{-1}$) aus ab initio-Rechnungen. Die beiden anderen IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 631.2$ bzw. 621.4 cm^{-1} können der HSiCH-Deformations- bzw. der $\delta_s\text{CH}_2$ -Schwingung (wagging) zugeordnet werden (s. auch Zusammenstellung in Tab. 40).

Auch das beobachtete, sonderbare Photoverhalten läßt sich unter Zuhilfenahme der ab initio-Rechenergebnisse (s. Kap. 3.3.3) erklären: Das Diazidosilan **97** spaltet seinen Stickstoff unter Freisetzen eines angeregten Methylsilylen **30** ab, das sich durch Einfangen

eines Stickstoff-Moleküls zum Methylsilylen-N₂-Komplex **230** stabilisiert. Die Energie, die zur Spaltung der Si-N-Bindung unter Bildung von freiem Silylen **30** und Stickstoff aufgewendet werden muß, ist sehr klein ($\Delta E_{\text{Stab.}}$: 1.3 kcal mol⁻¹) und die Effektivität der Spaltung wird auch von dem umgebenden Matrix-Potential beeinflusst. In einer Argon-Umgebung ist der Komplex **230** entweder nicht stabil oder der Stickstoff ist durch den Einfluß des Störpotentials der Argon-Atome nur noch ganz schwach an das Silicium-Atom assoziiert. Mit zunehmendem Si-N-Bindungsabstand nimmt die Intensität der IR-Absorption der NN-Streckschwingung schnell ab. In Stickstoff als Matrixmaterial ist der Komplex **230** stabilisiert. Trotzdem reicht die eingestrahlte Energie aus, um aus **230** das „freie“ Silylen **30** zu erzeugen. Die gefundenen IR-Schwingungen korrelieren recht gut (s. oben und zusammenfassende Darstellung in den Tabellen 40 und 41) mit den berechneten Spektren für **30**. Es wird sicherlich kein freies Methylsilylen **30** entstehen, der Stickstoff ist dem Silylen-Zentrum immer noch so nahe, daß eine Wechselwirkung vorhanden ist. Das stärkste IR-Signal von **30** bei $\tilde{\nu} = 1975.5 \text{ cm}^{-1}$ ist um $\Delta\tilde{\nu} = 40 \text{ cm}^{-1}$ (ber.: $\Delta\tilde{\nu} = 46 \text{ cm}^{-1}$, s. Kap. 3.3.1) gegenüber der SiH-Absorption von Methylsilylen in Argon verschoben. Die Reaktion läßt sich als sogenannte "hot reaction", eine photochemisch induzierte thermische Spaltung oder Isomerisierung, auffassen. Die IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 2275.9$ und 2267.0 cm^{-1} können den NN-Vibrationen für einen schwachen Silylen-Komplex (mit großem SiN-Bindungsabstand) zugeordnet werden. Die Aufspaltung in zwei NN-Banden wird durch Verzerrung der Oktaeder-Symmetrie des umgebenden Stickstoff-Käfigs bedingt, oder es könnten zwei Rotamere (Methylgruppe) vorliegen. Die NN-Banden zeigen keinen Isotopen-Effekt, wie auch die Original-IR-Spektren von **[D₁]-30** und **[D₂]-30** von *Maier, Mihm* und *Reisenauer*^[51] eindeutig belegen. In der Tat sind bei den Silen/Silylen-Isomerisierungen die NN-Vibrationen der Stickstoff-Komplexe zwar schlecht aufgelöst, aber dennoch eindeutig zu erkennen.

3.4.2 Belichtung von Methylsilylen **30** und **230** mit $\lambda > 320 \text{ nm}$

Ist die oben geäußerte Hypothese korrekt, müßten sich beide Spezies **30** und **230** durch langwelliges Licht in Silen **27** überführen lassen. Bestrahlt man die Silylen-Matrix mit einer HG-Höchstdruck-Lampe mit $\lambda > 310 \text{ nm}$, nehmen die Signale des Methylsilylens **30** und **230** gleichzeitig ab und die Signale des unsubstituierten Silens **27** (s. Abb 55 und 56 und zusammenfassende Darstellung in Tab. 42) treten auf. Der Wechsel des Matrix-Materials Argon zu Stickstoff bedingt keine bzw. nur minimale Shifts der IR-Absorptionen von **27**. Wiederum ist dieses Photolyse-Ergebnis weitgehend deckungsgleich zu den von *Maier, Mihm* und *Reisenauer*^[51] gemachten Beobachtungen (siehe Tab.42).



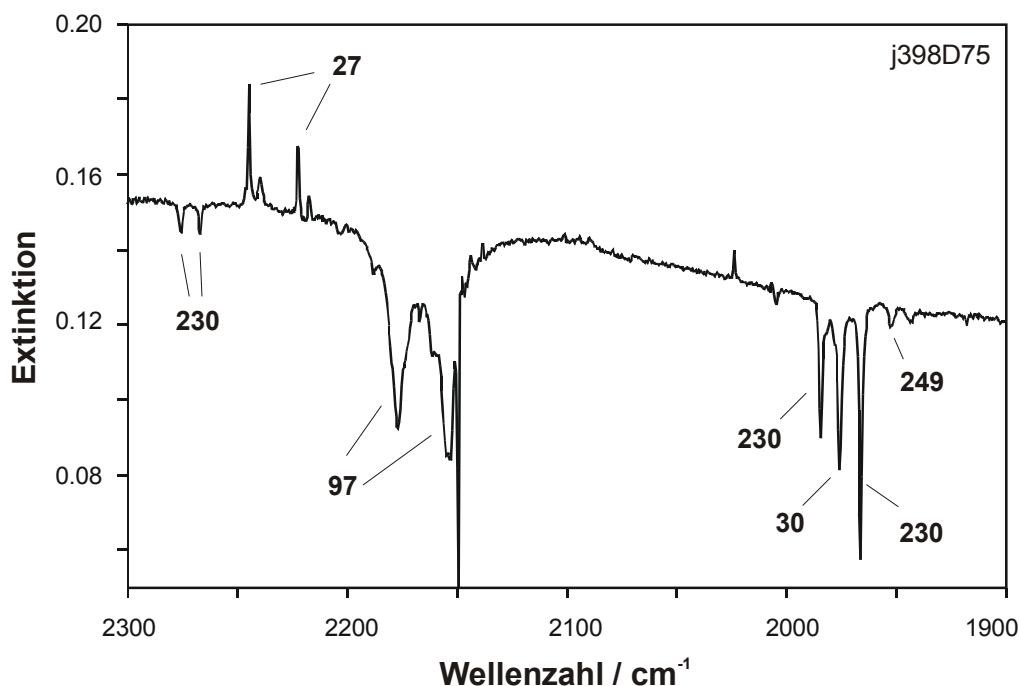
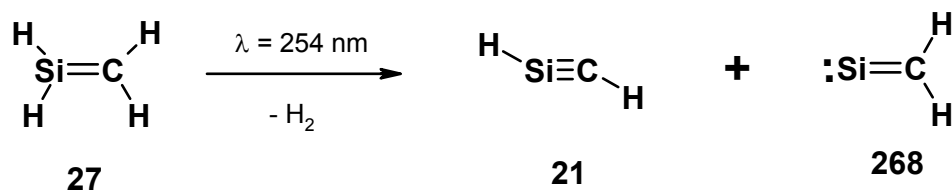


Abbildung 55: Ausschnitt aus dem IR-Differenzspektrum der Bestrahlung von Methylsilylen **30** mit $\lambda > 320$ nm. Oben: Die positiven IR-Banden von Silen **27** haben während der Photolyse an Intensität zugenommen. Unten: Die negativen Signale von Methylsilylen **30** und dem Stickstoff-Komplex **230** haben während der Photolyse an Intensität verloren.

Erneutes Belichten mit $\lambda = 254$ nm führt zum sofortigen Verschwinden der Silen-Absorptionen und die Signale für **30** und **230** bilden sich zurück. Dieses Photogleichgewicht ist allerdings nicht vollständig reversibel. Nur etwa 80% an **30** und **230** werden zurückgebildet. Die restlichen 20% werden zersetzt. Die Abspaltung von molekularem Wasserstoff aus dem Silanimin **38** unter Bildung von Silanisonitril **18** bei der Belichtung von Monoazidosilan **39** ließ erhoffen, daß auch Silen **27** durch H_2 -Abstraktion zu einem Vertreter der CH_2Si -Energiehyperfläche abreagiert. Die stabilsten Vertreter sind das Silin **21** und das Silavinylyden **268**.



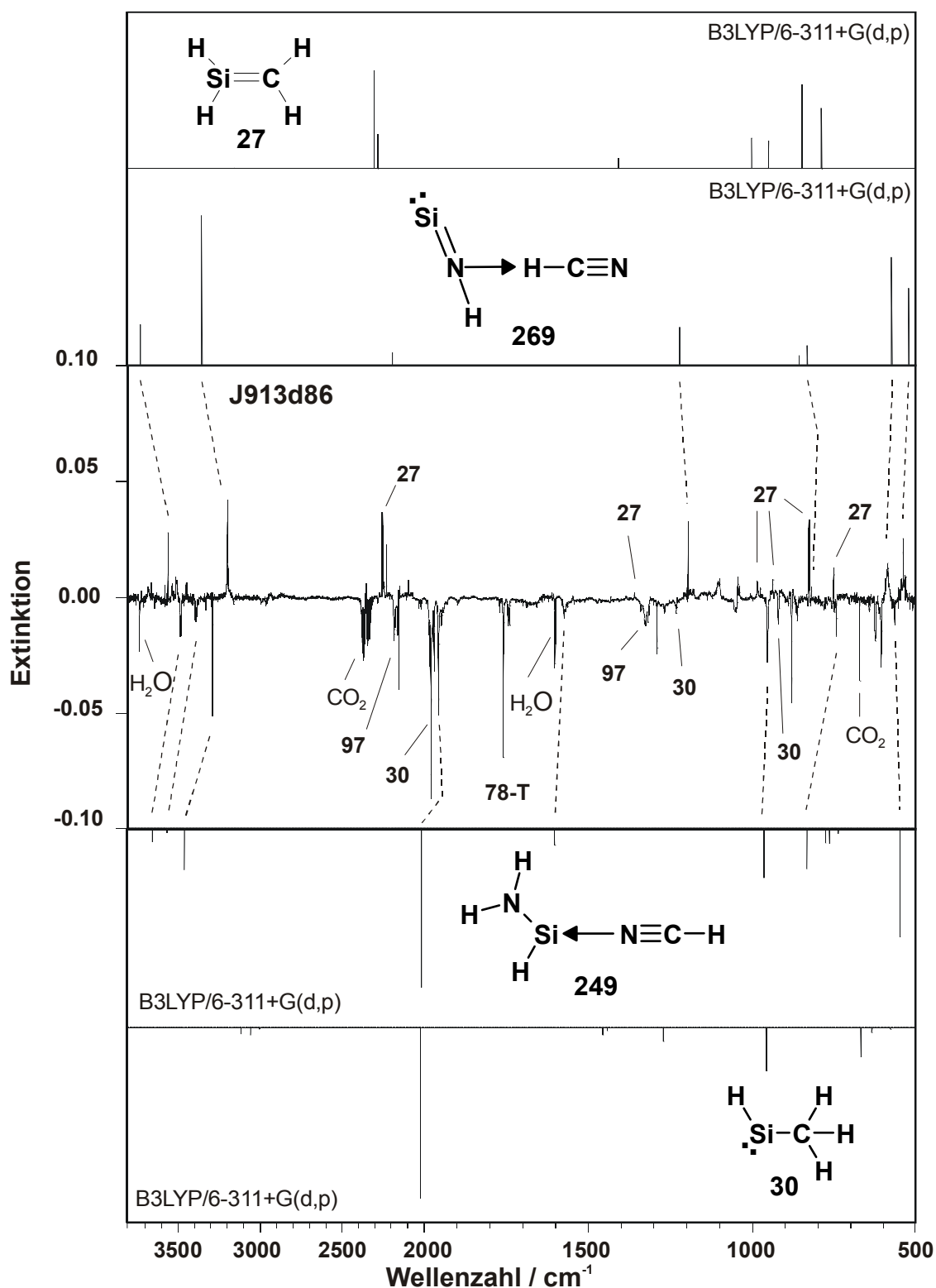


Abbildung 56: Experimentelles Differenzspektrum (Mitte) der langwelligen ($\lambda > 320 \text{ nm}$) Bestrahlung der Belichtungsprodukte von Methyldiazidosilan **97** mit $\lambda = 222 \text{ nm}$. Die negativen Banden stammen von den Spezies, die bei Einstrahlen von Licht der Wellenlänge $\lambda > 320 \text{ nm}$ an Intensität abgenommen haben. Die positiven Signale stammen von den Spezies, die an Intensität gewonnen

haben. Zum Vergleich sind die berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektren der beobachteten reaktiven Verbindungen **27**, **30**, **249** und **269** abgebildet. Ganz oben: Ber. Spektrum von Silen **27**. Oben: Ber. Spektrum des HNSi-HCN-Komplexes **269**. Unten: Ber. Spektrum des Aminosilylen-HCN-Komplexes **249**. Ganz unten: Ber. Spektrum von Methylsilylen **30**.

Am Ende der Photolyse-Kette traten zwei Verbindungen auf, gekennzeichnet durch ihre IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1303$ und 1731 cm^{-1} ($\tilde{\nu} = 1754$ und 1739 cm^{-1} in einer N_2 -Matrix). Sie stellen Methan und Distickstoffsilicium $^3\text{SiNN}$ **78-T** (s. Abb. 56) dar. Deshalb lassen sich zwei Reaktionskanäle postulieren, die zur Bildung der Photoendprodukte führen.

- Weg A: Methylsilylen **30** spaltet direkt Methan ab. Das dabei entstehende Silicium-Atom stabilisiert sich sofort unter Einfang eines Stickstoff-Moleküls aus der Umgebung.
- Weg B: Aus Silen **27** entsteht Silavinyliden **268** und molekularer Wasserstoff. Das Vinyliden ist photolabil und spaltet in Si-Atome und Methylen CH_2 . Durch Reaktion mit Stickstoff bildet sich $^3\text{SiNN}$ **78-T**. Durch Reaktion mit H_2 entsteht aus Methylen CH_2 Methan CH_4 .

Die Belichtungsergebnisse weisen darauf hin, daß Weg B beschritten wird. So tritt $^3\text{SiNN}$ **78-T** erst dann in größeren Mengen im IR-Spektrum auf, wenn das Silen **27** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ zum Methylsilylen **30** isomerisiert wird.

Im IR-Spektrum finden sich Hinweise dafür, daß beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ eine Verbindung entsteht, die einen acetylenischen Wasserstoff ($\tilde{\nu} = 3282.9 \text{ cm}^{-1}$) trägt. Genaue Analyse des photochemischen Verhaltens zeigte schnell, daß es sich dabei nicht um Silin **21** handeln kann. Belichtung mit längeren Wellenlängen ($\lambda > 320 \text{ nm}$) oder mit einem Laser ($\lambda = 222 \text{ nm}$) ließen die CH-Schwingung verschwinden und neue Banden auftauchen (s. Abb. 56), wobei die dominantesten Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 3555.3$, 3190.2 und 1192.5 cm^{-1} lagen. Die IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 3555.3$ und 1190.2 cm^{-1} ähneln doch stark den IR-Banden von Silanisonitril **18** (s. Kap.2.1).

Wie aus Tabelle 38 hervorgeht, besitzt die - zunächst als Silin **21** prognostizierte - Verbindung außer der erwähnten IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 3282.9 \text{ cm}^{-1}$ eine SiH-Absorption bei $\tilde{\nu} = 1952.3 \text{ cm}^{-1}$ und zwei NH-Vibrationen bei $\tilde{\nu} = 3478.8$ und 3382.8 cm^{-1} ähnlich den Banden im IR-Spektrum von Aminosilylen **90**. Das heißt, nicht Silin **21** oder Silavinyliden **268** sind entstanden, sondern der Komplex **249** aus Blausäure HCN und Aminosilylen und der HCN-HNSi-Komplex **269**. Die Verschiebung der CH-Vibration der Blausäure **185** (s. Abb. 56 und Tab. 39) von $\tilde{\nu} = 3282.9 \text{ cm}^{-1}$ in **249** zu $\tilde{\nu} = 3190.2 \text{ cm}^{-1}$ in **269** läßt sich damit begründen, daß im HNSi-Komplex **269** eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem Wasserstoff der Blausäure und dem Stickstoff-Atom von HNSi **18** aufgebaut wurde. Im Einklang mit den ab initio-Rechnungen ist dieser Komplex um etwa $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als

die anderen in Frage kommenden Komplexe z. B. **269a**, in dem eine Wasserstoff-Brücke zwischen dem Stickstoff-Atom der Blausäure und dem Wasserstoff-Atom des Silanisonitrils **18** gebildet wird, oder **269b**, in dem das Stickstoff-Atom der Blausäure in das leere 3p-Orbital am Silicium-Atom von **18** einsteigt.

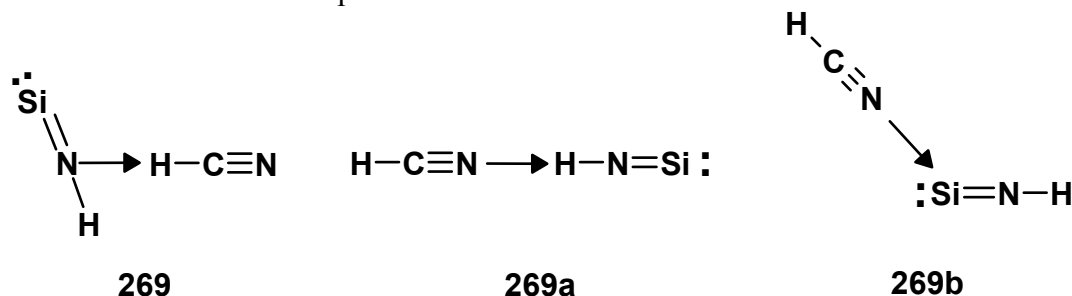


Tabelle 38: Experimentelles (Stickstoffmatrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_1 -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Aminosilylen-Blausäure-Komplex **249**. Zum Vergleich sind die berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) und experimentell ermittelten IR-Banden von nicht komplexierten Aminosilylen **90** bzw. unkomplexierter Blausäure **185** angegeben.

Schwingungstyp		in Stickstoff		HSiNH ₂ 90		HCN 185	
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
ν_1	A_1 $\nu_{\text{as}}\text{NH}$	3650.8 (31.1)	3478.8 (w)	3645.2	3495.0		
ν_2	A_1 $\nu_{\text{s}}\text{NH}$	3556.9 (10.0)	3382.8 (w)	3552.6	3408.7		
ν_3	A_1 νCH	3452.3 (97.1)	3282.9 (s)			3453.1	3287.6
ν_4	A_1 νCN	2200.2 (1.2)	- -			2196.3	2097.2
ν_5	A_1 νSiH	2009.2 (369.7)	1952.3 (s)	2001.6	1975.8		
ν_6	A_1 $\delta_{\text{s}}\text{NH}_2$	1598.3 (38.2)	1573.0 (w)	1603.1	1582.6		
ν_7	A_1 δSiH	961.2 (115.3)	950.9 (m)	970.3	950.6		
ν_8	A_1 νSiN	829.8 (93.7)	821.1 (w)	843.8	866.4		
ν_9	A_1 δCH	773.2 (33.9)	747.6 (m)			767.5	735.4
ν_{10}	A_1 $\tau\text{Gerüst}$	762.3 (36.0)	740.0 (m)	-	-		
ν_{11}	A_1 $\delta_{\text{as}}\text{NH}_2\text{twist}$	734.7 (12.7)	- -	740.0	-		
ν_{12}	A_1 $\delta_{\text{s}}\text{NH}_2\text{wag}$	687.6 (2.7)	- -	703.9	-		
ν_{13}	A_1 δNHbend	546.3 (252.2)	563.2 (w)	601.2	570.4		

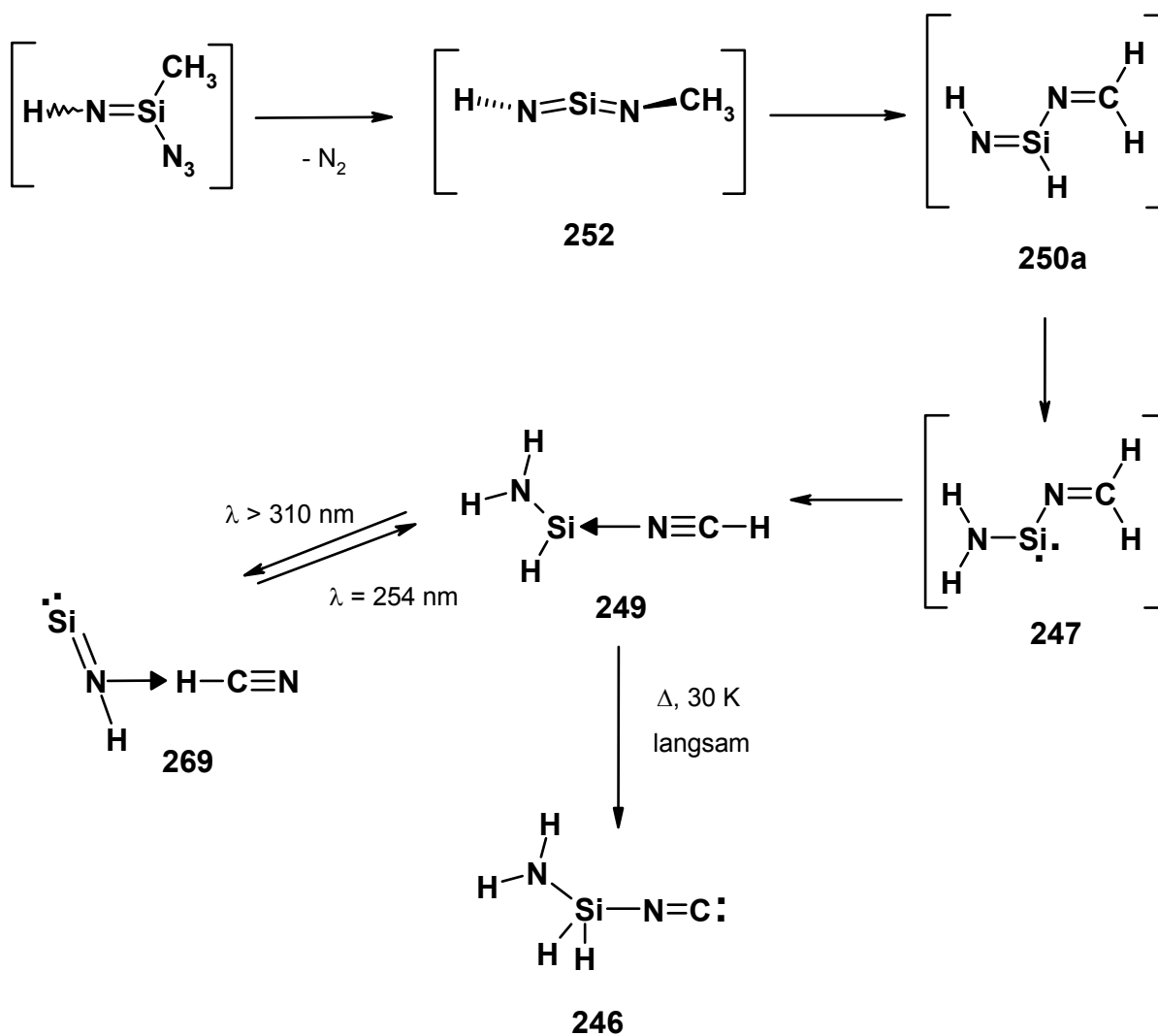
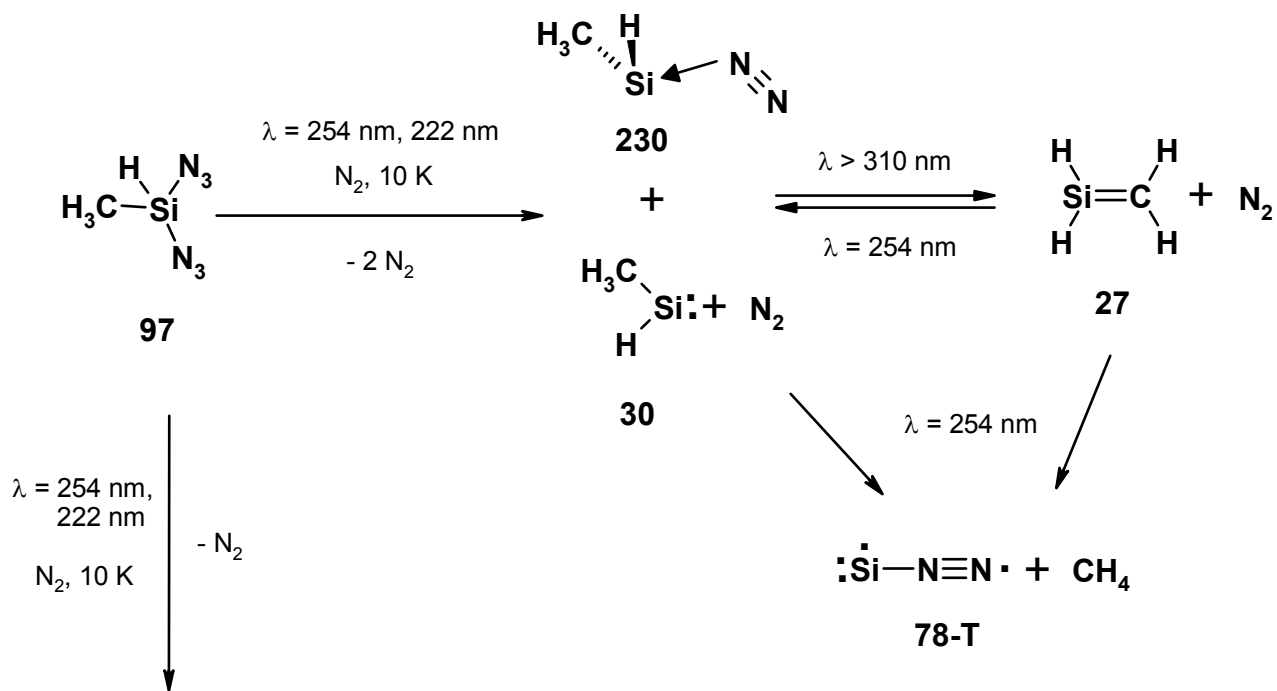
Weitere ber. IR-Absorptionen von **249** außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_{14} , A_1 : 321.8 (2.5); ν_{15} , A_1 : 124.6 (5.5); ν_{16} , A_1 : 63.8 (22.8); ν_{17} , A_1 : 51.8 (12.3); ν_{18} , A_1 : 35.5 (18.8) cm^{-1} .

Tabelle 39: Experimentelles (Ar-Matrix bzw. Stickstoffmatrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_1 -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Silaisonitril-Blausäure-Komplex **269**. Zum Vergleich sind die berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) und experimentellen ermittelten Lagen der IR-Absorptionen von nicht komplexiertem Silanisonitril **18** und von unkomplexierter Blausäure **185** sowie die Bandenverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$ in Klammern) aufgelistet.

Schwingungstyp		in Stickstoff				HCN 179		HNSi 18	
Sym.	mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
ν_1	A'	ν_{NH}	3719.3 (94.2)	3555.3 (m)	-20.3 (-22.5)	-	-	3741.8	3585.6
ν_2	A'	ν_{CH}	3345.4 (349.1)	3190.3 (s)	-97.3 (-107.7)	3453.1	3287.6	-	-
ν_3	A'	ν_{CH}	2183.4 (29.6)	-	(-12.9)	2196.3	2097.2	-	-
ν_4	A'	ν_{SiN}	1216.1 (88.6)	1192.5 (m)	-9.4 (-14.0)	-	-	1230.1	1202.9
		^{29}Si		1184.8 (vw)	-	-	-	-	-
		^{30}Si		1176.5 (vw)	-	-	-	-	-
ν_5	A'	$\delta_{\text{ip}}\text{CH}$	853.5 (22.4)	-	-	-	-	-	-
ν_6	A''	$\delta_{\text{oop}}\text{CH}$	828.2 (47.0)	745.2 (w)	(9.8) (60.7)	767.5	735.4	-	-
ν_7	A'	$\delta_{\text{ip}}\text{NH}$	570.9 (251.9)	583.2 (w)	-	-	-	-	-
ν_8	A''	$\delta_{\text{oop}}\text{NH}$	518.8 (179.7)	536.7 (w)	13.6 (-26.1)	-	-	544.9	523.1

Weitere ber. IR-Absorptionen von **269** außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_9 , A': 150.1 (19.2); ν_{10} , A₁: 95.4 (16.7); ν_{11} , A₁: 91.0 (4.8); ν_{12} , A': 48.4 (5.0) cm^{-1} .

Die Entstehung des Aminosilylen HCN-Komplexes **249** läßt sich anhand von Schema 26 (s. unten) erklären. Bei der Belichtung von Methyl diazidosilan **97** tritt neben der Silylen-Bildung auch ein Zweistufen-Prozeß unter Ausbildung von N-Methylsilandiimin **252** auf. **252** ist gegenüber Belichtung mit $\lambda = 254$ nm oder 222 nm photolabil und wird deswegen während der Belichtung nicht beobachtet. In einer Folgereaktion wandern die Wasserstoff-Atome via 1,3-H-Shift/1,2-H-Shift unter Bildung der spektroskopisch ebenfalls nicht beobachtbaren Verbindungen **250a** und **247**. Das eigentlich viel stabilere Iminoaminosilylen **247** lagert schließlich über eine 1,3-Wasserstoffverschiebung zum Aminosilylen-HCN-Komplex **249** um, weil **247** bedingt durch die beiden Donor-Substituenten auch im kurzwelligen Wellenlängenbereich Lichtenergie absorbiert. Bei langwelligem Bestrahlen von **249** wird H_2 abgespalten und der HNSi-Blausäure-Komplex **269** entsteht.

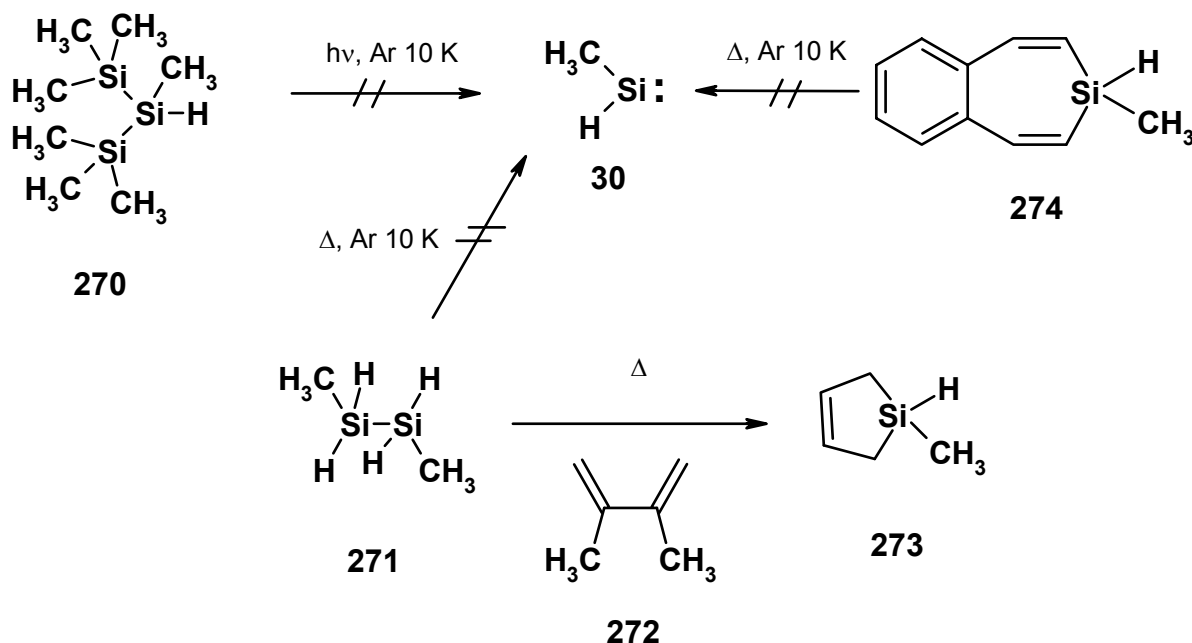


Schema 26: Photolyse von Methyl diazidosilan **97**.

Wurde die Matrix nach der Belichtung mit $\lambda = 254$ nm oder 222 nm bei 30 K 10 min getempert, nahmen nicht nur die Banden von **30** und **230** ab. Auch die Signale, die dem Aminosilylen-Blausäure-Komplex **249** zugeordnet werden, verschwanden ganz langsam. Ein neues Signal bei $\tilde{\nu} = 2096$ cm^{-1} nahm zu. In Analogie zu den Beobachtungen bei der Belichtung von Methyltriazidosilan **96** (s. Kap. 2.3) kann es sich bei dieser Verbindung nur um Aminoisocyanosilan **246** handeln. Die Bildung von **246** aus dem Blausäurekomplex **249** ist laut ab initio-Berechnung stark exotherm. Die Blausäure ist im Komplex **249** nur schwach gebunden (s. Kap. 3.3.2). Deshalb besitzt der Komplex **249** nahezu gleiche elektronische Eigenschaften wie das freie Aminosilylen **90** (s. Kap. 2.1). Die Umwandlung von **249** in Isonitril **246** erfolgt unter Betrahen mit $\lambda = 254$ nm sehr langsam, weil Aminosilylen **90** bei $\lambda = 254$ nm ein Absorptionsminimum besitzt. Unter Bestrahen mit $\lambda = 222$ nm erfolgt die Umwandlung ebenfalls nur langsam, weil die Quantenausbeute für die Wasserstoffabspaltung unter Bildung von HNSi **18** (in diesem Fall als Blausäurekomplex **269**) viel höher ist.

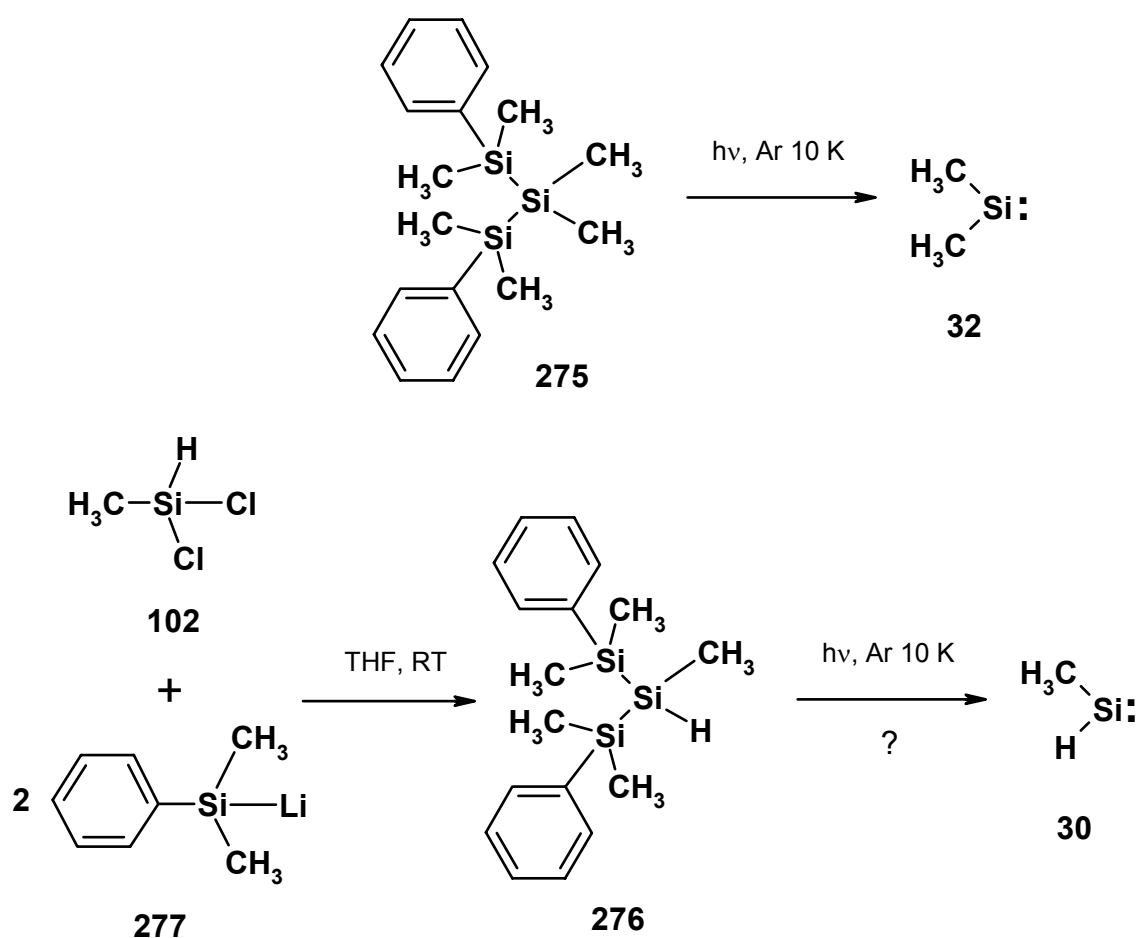
3.4.3 Alternative Erzeugung von Methylsilylen 30

Um sicherzustellen, daß die Interpretation der Ergebnisse aus den Belichtungsexperimenten von Methyltriazidosilan **97** zutreffend ist, wurde nach alternativen Darstellungsmethoden für **30** bzw. **230** gesucht, die Komplikationen durch störende Nebenreaktionen möglichst vermeiden. Verschiedene Standardrouten für die Erzeugung von Methylsilylen **30** sind schon ausprobiert worden. Schon *Mihm*^[204] beschreibt das Scheitern der Photolyse von 1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyltrisilan **270** in einer Argon-Matrix bei 10 K. Genauso erfolglos war die Vakuum-Blitzpyrolyse von Dimethyldisilan **271**. Immerhin lieferten aber Abfangversuche mit Dimethylbutadien **272** das gewünschte Silylenaddukt **273** in 63% Ausbeute. Später durchgeführte Versuche von *Littmann*^[205], ausgehend von **274** über die Benzosilepin-Route^[73c] Silylen **30** zu erzeugen, gaben ebenfalls nur negative Befunde.



3.4.3.1 Belichtung von 1,1,2,3,3,-Pentamethyl-1,3,-diphenyltrisilan 276

Die Quantenausbeute bei Bestrahlungen von Polysilanen läßt sich steigern, wenn die Trimethylsilylsubstituenten gegen einen Dimethylphenylsilyl-Rest als besseren Chromophor (ersetzt man die Trimethylsilyl-Gruppe durch einen Dimethylphenylsilyl-Rest, wird das UV-Maximum bathochrom verschoben) ersetzt werden. *West*^[206a] konnte durch Belichtung von Silan **275** Dimethylsilylen **32** in einem organischen Glas bei 77 K erzeugen. Deshalb sollte Trisilan **276**^[206b] ein günstiger Vorläufer sein, um photochemisch Methylsilylen **30** endlich darstellen zu können. Die gesuchte Verbindung **276** läßt sich in 50% Ausbeute durch Umsetzung von Methylchlorosilan **102** mit 2 Äquivalenten Phenyltrimethylsilyl-Lithium **277** in THF herstellen.



Die Belichtungen von **276** wurden in einer organischen Matrix (3-MP, 77K) und in Argon bei 10 K durchgeführt. In beiden Fällen wurde nach 5-minütigem Bestrahlen mit $\lambda = 254$ nm ein neues UV-Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 310$ nm beobachtet (ähnliches Photoverhalten wurde auch von *H. Büttner*^[207] bei der Bestrahlung seines dimethylphenylsilylierten Tetrasilanvorläufers für das Zielmoleküle Silylsilylen beobachtet). Längeres Belichtung mit $\lambda = 254$ nm ließ das UV-Maximum bei 310 nm abnehmen. Gleichzeitig wurde die Zunahme eines breiten UV-Signal bei $\lambda < 300$ nm beobachtet. Ein für Methylsilylen **30** typisches Signal bei $\lambda_{\text{max}} = 480$ nm wurde nicht beobachtet. Belichtung mit längerwelligem Licht ($\lambda > 320$ nm)

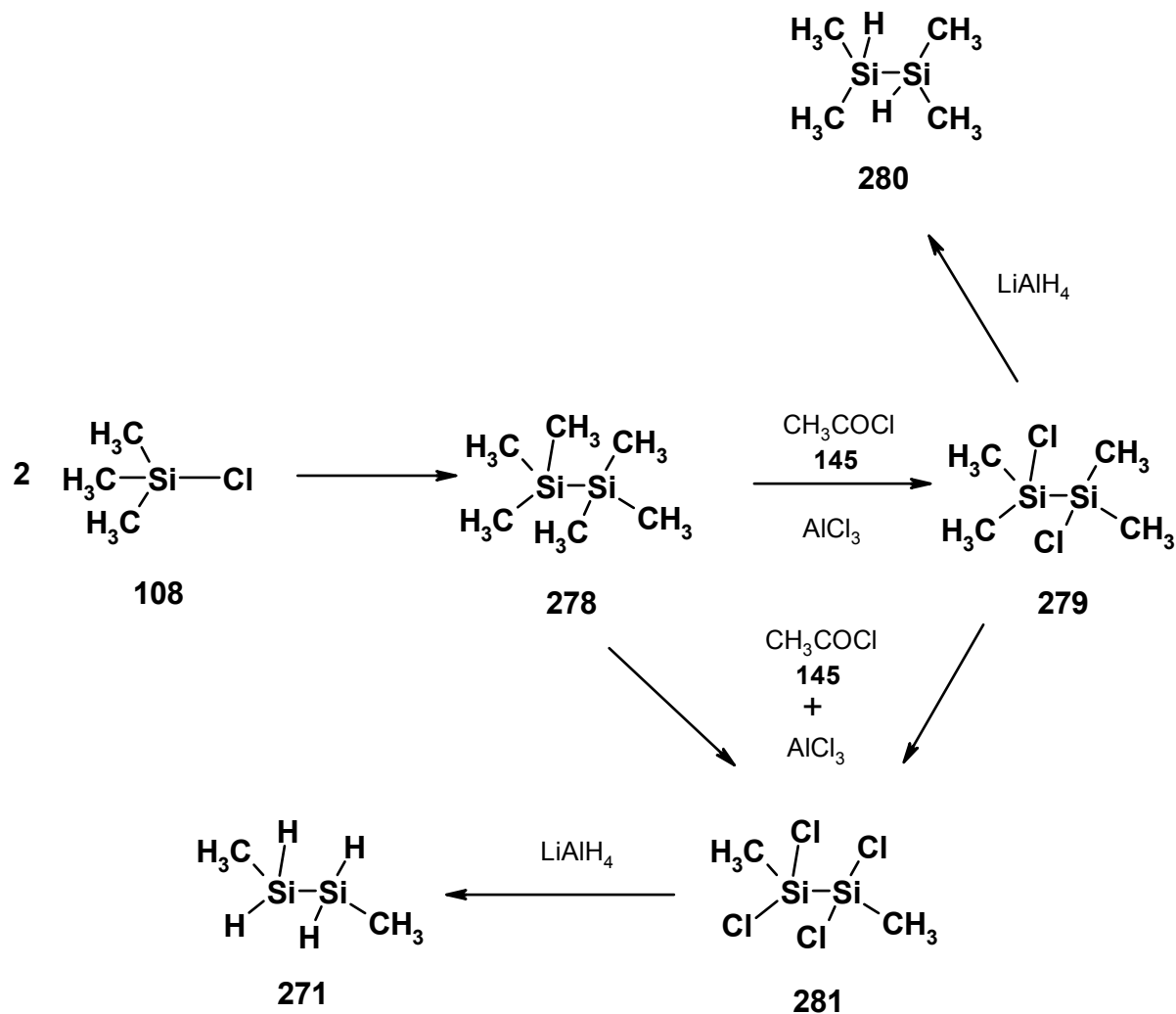
fürte im IR-Spektrum zu schwachen SiH-Absorptionen im Silen-Bereich, die aber eindeutig nicht dem Silen **27** zuzuordnen waren.

3.4.3.2 Thermolysen

3.4.3.2.1 Vakuum-Blitzpyrolysen

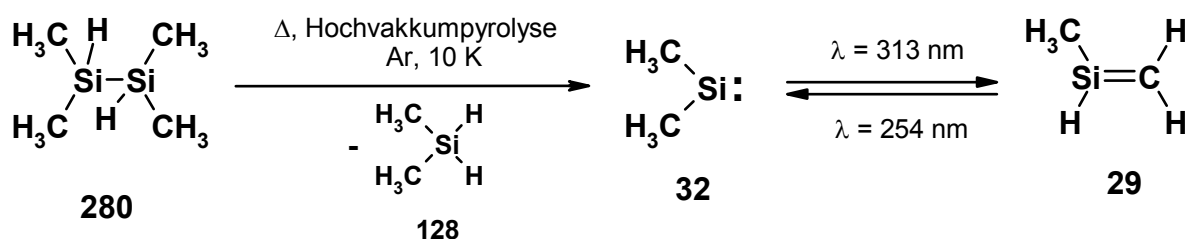
Um zu überprüfen, ob Wasserstoff-substituierte Silane generell ungeeignete Silylen-Vorläufer bei Thermolysen sind, oder ob es an den Reaktionsbedingungen der Vakuum-Blitzpyrolyse^[208] liegt, daß z. B. im Falle der thermischen Anregung von Disilan **271** kein Methylsilylen **30** spektroskopisch nachzuweisen war (s. oben), wurde als Testsubstanz zuerst Tetramethyldisilan **280** und anschließend Dimethyldisilan **271** erneut untersucht.

Beide Substanzen lassen sich ausgehend von Trimethylchlorsilan **108** leicht herstellen. Zur Darstellung von Tetramethyldisilan **280** wird Trimethylchlorsilan **108** mit Li zum Hexamethyldisilan **278**^[204c] (90% Ausbeute) gekuppelt. Anschließend wurde mit einem Gemisch aus Acetylchlorid **145** und AlCl_3 ^[204d-f] (oder alternativ mit **108** in Gegenwart von AlCl_3 ^[204g]) zum symmetrischen Dichlordisilan **279** umgesetzt. Reduktion mit LAH ergab den gewünschten Vorläufer **280** in 85% Ausbeute. Zweifaches Umsetzen von Hexamethyldisilan



278 mit Acetylchlorid **145** und AlCl_3 im 4.3-fachen Überschuß ergab das symmetrische Tetrachlorid **281**.^[204d-f] Zur Reduktion zum 1,2 Dimethyldisilan **271**^[204f] muß **281** in Di-*n*-butylether mit LiAlH_4 bei Temperaturen von $T < 80^\circ\text{C}$ umgesetzt werden. Weil dabei zum Teil eine Si-Si-Spaltung unter Bildung von Methylsilan **103** eintrat, verringerte sich die Ausbeute auf 40%.

Die Vakuumblyzpyrolyse von Tetramethyldisilan **280** lieferte neben dem Spaltprodukt Dimethylsilan **128** ein Gemisch aus dem Dimethylsilylen **32** und dem Methylsilen **29**, ersteres erkennbar an einer leichten Gelbfärbung der Matrix. Die IR-Banden von Silen **29** (SiH : $\tilde{\nu} = 2184\text{ cm}^{-1}$) stimmten mit den Werten von *Maier*, *Reisenauer* und *Mihm*^[51] überein. Durch Bestrahlen mit $\lambda = 254\text{ nm}$ (Hg-ND-Lampe/Vycor-Filter) wurde das Silen **29** vollständig in Dimethylsilylen **32** isomerisiert (intensive Gelbfärbung der Matrix, UV: $\lambda_{\text{max}} = 450\text{ nm}$; IR: $\tilde{\nu} = 1220\text{ cm}^{-1}$).



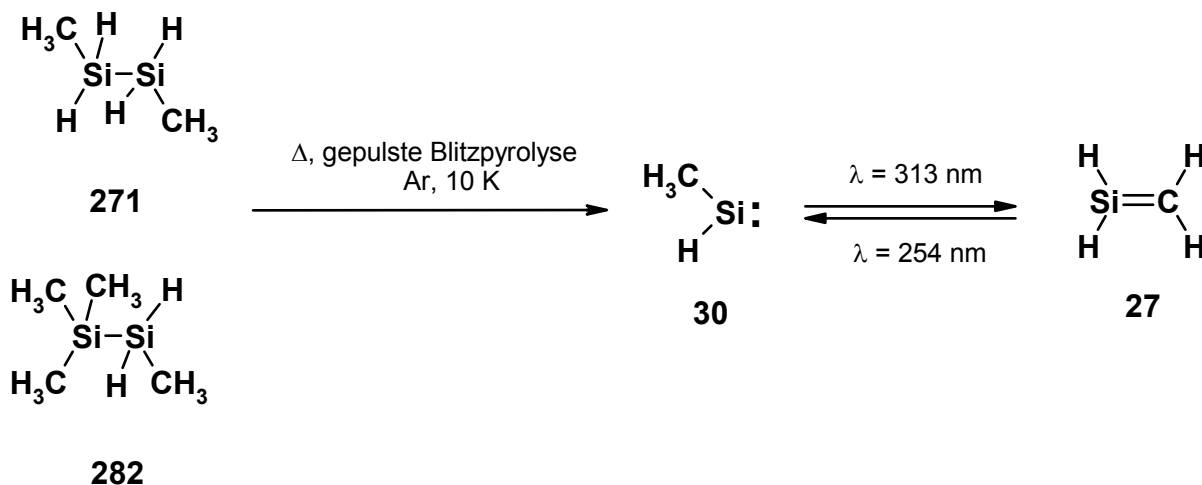
Die Pyrolyse von Dimethyldisilan **271** in Stickstoff ergab neben den intensiven IR-Absorptionen von Methylsilan **103**, Methan und Acetylen nur Spuren von Silylen-SiH-Absorptionen ($\tilde{\nu} = 1975\text{ cm}^{-1}$), die nicht genau zugeordnet werden konnten. Für Wasserstoffsubstituierte Silylene sind demnach die bei der Vakuum-Blitzpyrolyse benötigten Temperaturen zu hoch. Die Stoßzahl reicht zwar aus, um die Disilane vollständig zu spalten; die Silylene bleiben aber an der heißen Ofenzone haften und können deshalb nicht nachgewiesen werden.

3.4.3.2.2 Gepulste Blitzpyrolysen

Der Durchbruch gelang schließlich mit der Anwendung der gepulsten Blitzpyrolyse. Mit diesem von *Chen et al.*^[209a] eingeführten Verfahren ist der Nachweis von reaktiven Spezies möglich, die bei Anwendung der Hochvakuumblyzpyrolyse^[209b] nicht beobachtet werden können. Die eigentliche Pyrolyse erfolgt dabei unter hohem Druck. Die thermische Energie wird nicht durch direkte Stöße mit der heißen Wand übertragen, sondern primär durch Stöße mit den Inertgasmolekülen. Deshalb ist diese Methode besonders schonend. Um das erforderliche Hochvakuum in der Matrixapparatur aufrecht zu erhalten, wird abwechselnd immer nur für einige hundert Millisekunden pyrolysiert und anschließend für längere Zeit unterbrochen.

Wurde die gepulste Blitzpyrolyse mit einer Gasmischung aus **271** und Argon durchgeführt, konnte im IR-Spektrum ein relativ starkes Signal bei $\tilde{\nu} = 1935.3\text{ cm}^{-1}$

beobachtet werden. Außerdem waren zwei schwache Signale bei $\tilde{\nu} = 2239.4$ und 2219.3 cm^{-1} zu erkennen.



Bestrahlen mit $\lambda \geq 310 \text{ nm}$ ließ das Signal bei $\tilde{\nu} = 1935.3 \text{ cm}^{-1}$ vollständig verschwinden und zwei neue Signale bei $\tilde{\nu} = 2214.1$ und 2193.8 cm^{-1} entstehen (s. Abb.57, oberes Spektrum). Erneutes Bestrahlen mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ ließ alle Silen-Banden verschwinden. Es entstanden zwei neue Signale, ein kleiner Peak bei $\tilde{\nu} = 2007.9 \text{ cm}^{-1}$ und ein intensives Signal bei $\tilde{\nu} = 1935.3 \text{ cm}^{-1}$ (s. Abb. 57, unteres Spektrum).

Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Pyrolyseergebnissen von **R. Zetzmann**^[75]. Er hatte 1,1,1,2-Tetramethyldisilan **282** und die Isotopomere [**D**₁]-**282** und [**D**₂]-**282** ebenfalls einer gepulsten Blitzpyrolyse mit Argon unterworfen. Die Signale bei $\tilde{\nu} = 1935, 1936, 2005$ und 2008 cm^{-1} ordnete er dem Methylsilylen **30** in unterschiedlichen Matrixumgebungen zu. Als Silylen mit besonders elektrophilem Charakter führen geringste Veränderungen in der direkten Matrixumgebung zu einer Störung, die sich in einer deutlichen Verschiebung der IR-Absorptionen äußern kann. Die Signale bei $\tilde{\nu} = 2239$ und 2219 cm^{-1} sowie 2214 und 2195 cm^{-1} gehören zu Silen **27** in unterschiedlichen Matrixumgebungen. Unterstützung erhält diese Interpretation durch die Versuchsergebnisse der Reaktion zwischen Siliciumatomen und Methan^[164] in Argon bei 10 K. Die Reaktion verläuft nur unter photochemischer Aktivierung. Mit $\lambda = 185$ oder 254 nm konnte ebenfalls Methylsilylen **30** beobachtet werden. Bei diesen Versuchen wurde nur *eine* Absorption bei $\tilde{\nu} = 1935 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

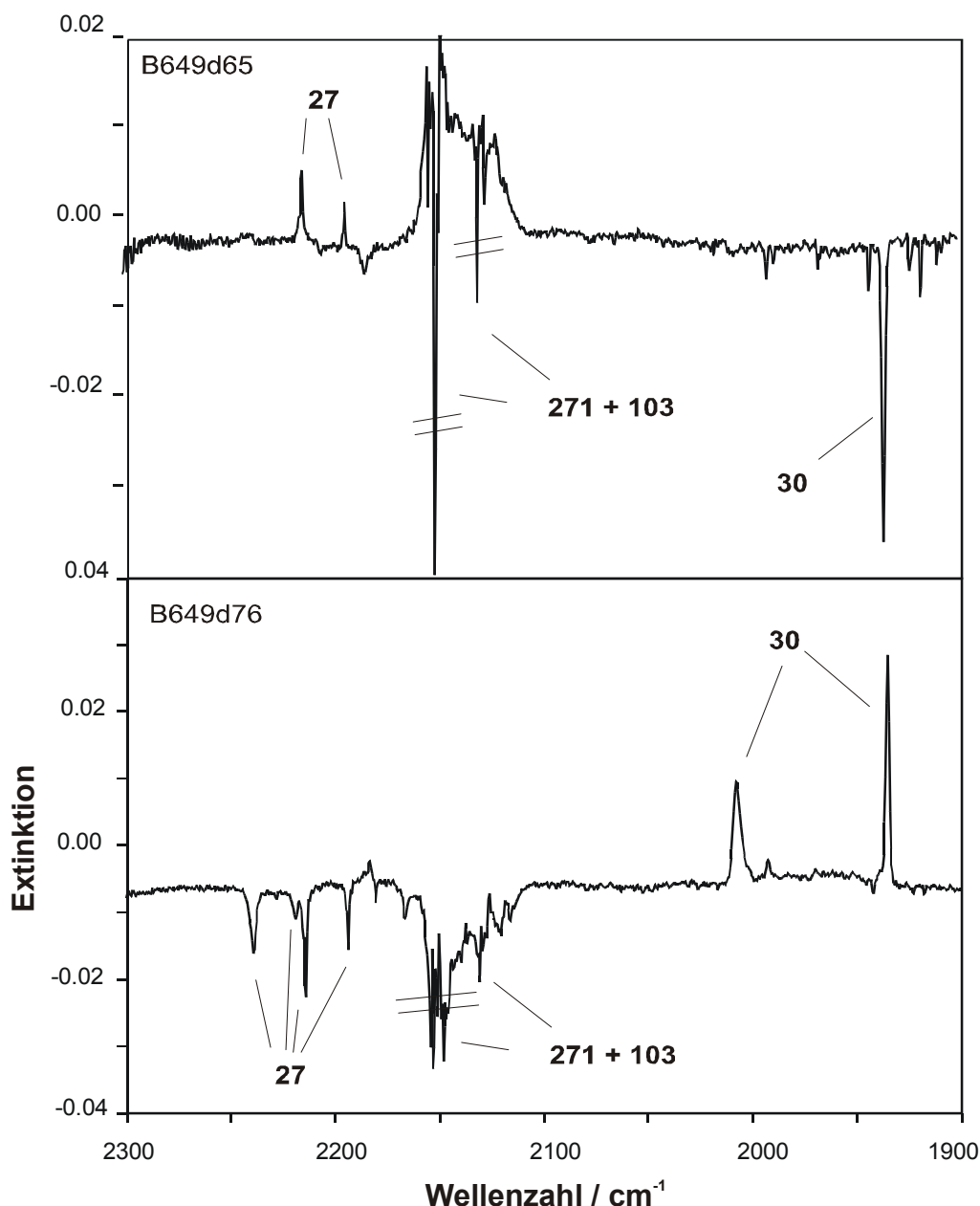


Abbildung 57: Das Photogleichgewicht zwischen Methylsilylen **30** und Silen **27**. Oben: Experimentelles IR-Differenzspektrum (Ar, 10 K) der Belichtung von Methylsilylen **30** zu Silen **27** in Argon mit $\lambda > 320$ nm. Das negative Signal bei $\tilde{\nu} = 1935.3$ cm⁻¹ des Pyrolyseprodukts **30** nahm im Verlauf der Bestrahlung ab. Die positiven IR-Banden von Silen **27** ($\tilde{\nu} = 2214.1$ und 2193.8 cm⁻¹) gewannen im Verlauf der Bestrahlung an Intensität. Die Veränderungen in Bereich der IR-Signale des Pyrolyse-Spaltprodukts Methylsilan **103** sowie im Edukt 1,2-Dimethyldisilan **271** sind auf Veränderungen der Matrix durch lokale Erwärmungseffekte zurückzuführen. Unten: Experimentelles IR-Differenzspektrum (Ar, 10 K) der Rückbelichtung von Silen **27** zu Methylsilylen **30** in Argon mit $\lambda = 254$ nm. Die negative Signale von **27** ($\tilde{\nu} = 2239.4, 2219.3, 2214.1$ und 2193.8 cm⁻¹) nahmen im

Verlauf der Bestrahlung ab. Die positiven IR-Banden von Methylsilylen **30** gewannen im Verlauf der Bestrahlung an Intensität.

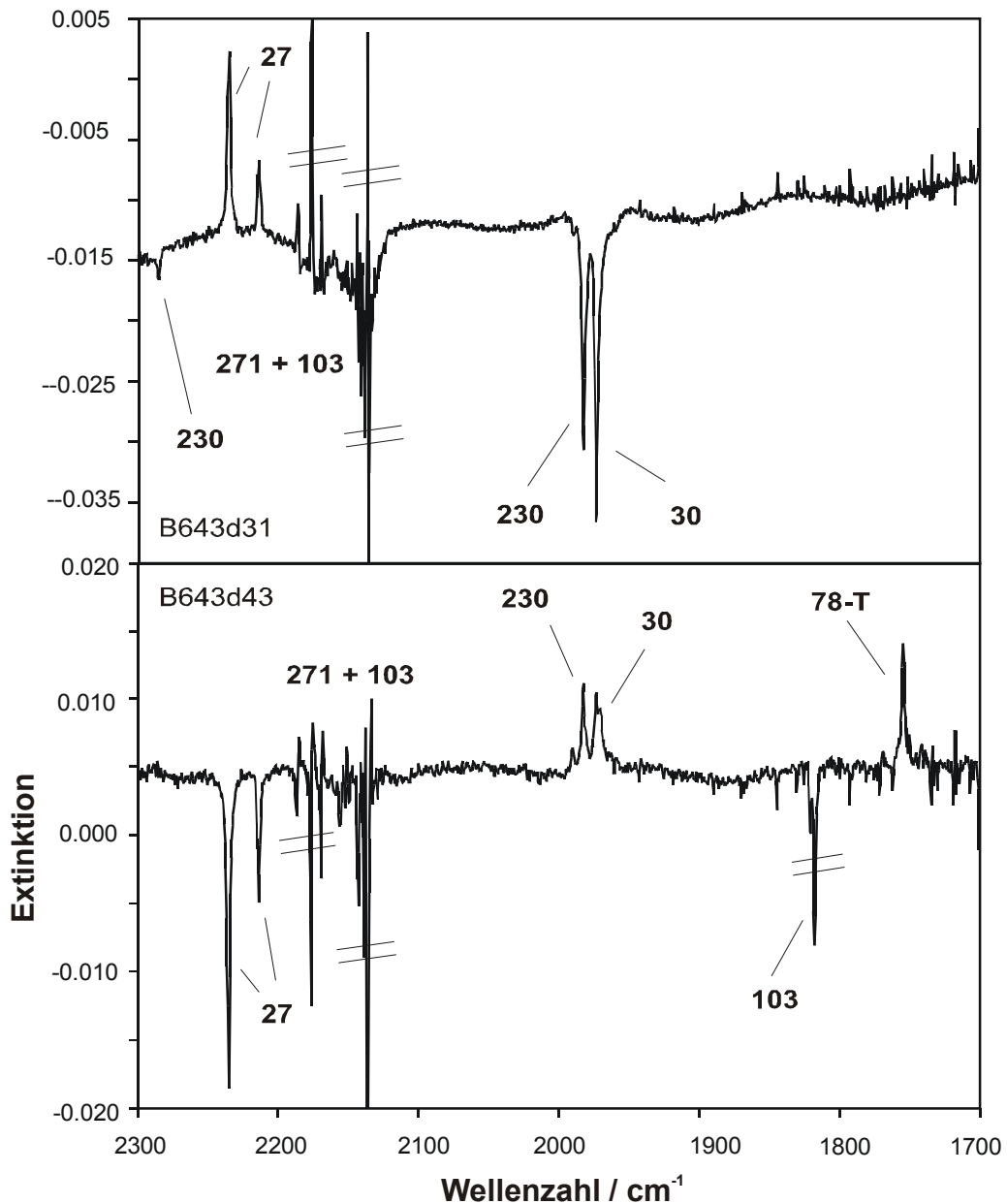
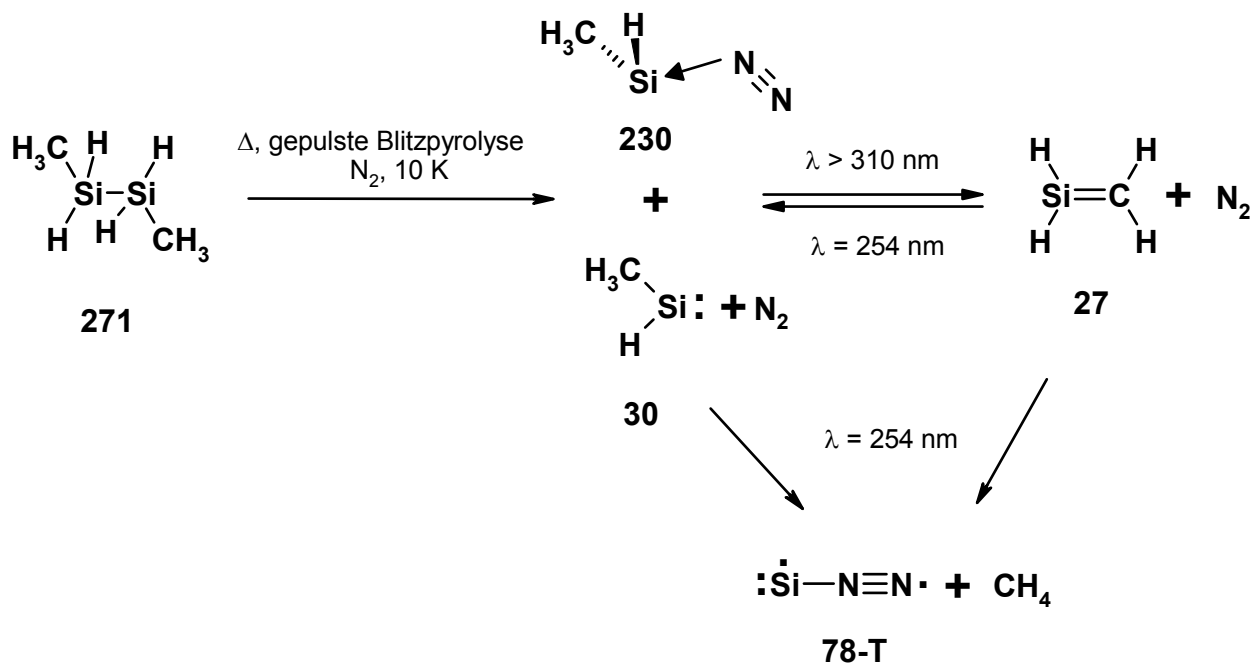


Abbildung 58: Das Photogleichgewicht zwischen Methylsilylen **30** und Silen **27**. Oben: Experimentelles IR-Differenzspektrum (N₂, 10 K) der Belichtung von Methylsilylen **30** bzw. dem Stickstoff-Komplex **230** zu Silen **27** in Stickstoff mit $\lambda > 320$ nm. Das negative Signal bei $\tilde{\nu} = 1982.5$ bzw. 1973.8 cm⁻¹ der Pyrolyseprodukte **230** bzw. **30** nahm im Verlauf der Bestrahlung ab. Die positiven IR-Banden von Silen **27** ($\tilde{\nu} = 2234.6$ und 2215.3 cm⁻¹) gewannen im Verlauf der Bestrahlung an Intensität. Die Veränderungen in Bereich der IR-Signale des Pyrolyse-Spaltprodukts Methylsilan **103** sowie im Edukt 1,2-Dimethyldisilan **271** sind auf Veränderungen der Matrix durch lokale Erwärmungseffekte zurückzuführen. Unten: Experimentelles IR-Differenz-

spektrum (N_2 , 10 K) der Rückbelichtung von Silen **27** zu Methylsilylen **30** bzw dem Komplex **230** in Stickstoff mit $\lambda = 254$ nm. Die negativen Signale von **27** ($\tilde{\nu} = 2234.6$ und 2215.3 cm^{-1}) nahmen im Verlauf der Bestrahlung ab. Die positiven IR-Banden von Methylsilylen **30** und Komplex **230** gewannen im Verlauf der Bestrahlung an Intensität. Außerdem ist als weiteres Photoprodukt Distickstoffsilicium **78-T** sichtbar.

Wurde die gepulste Blitzpyrolyse mit einer Gasmischung aus Disilan **271** und Stickstoff (s. Abb. 58) durchgeführt, konnten die von *Maier*, *Reisenauer* und *Mihm*^[51] beobachteten verschobenen IR-Absorptionen von Methylsilylen **30** reproduziert werden. Je nach Versuchsbedingungen wurden zwei Signale bei $\tilde{\nu} = 1973.8$ und 1982.5 cm^{-1} beobachtet. Außerdem konnte gleichzeitig mit diesen beiden Signalen auch eine schwache Absorption bei $\tilde{\nu} = 2285.9$ cm^{-1} registriert werden. Diese Absorptionen korrespondieren sehr gut mit den beobachteten IR-Banden aus den Belichtungsversuchen von Methyl diazidosilan **97** in einer Stickstoffmatrix. Das Signal bei $\tilde{\nu} = 1973.8$ cm^{-1} harmoniert gut mit dem Peak bei $\tilde{\nu} = 1975$ cm^{-1} aus den Experimenten mit Diazid **97**, den wir dem unkomplexierten Methylsilylen **30** zugeordnet hatten. Die SiH-Streckschwingungen des Stickstoffkomplexes **230** wurden bei $\tilde{\nu} = 1985$ und 1966 cm^{-1} und die NN-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2275.9$ und 2267.0 cm^{-1} beobachtet.

Beim Bestrahlen mit $\lambda \geq 310$ nm verschwanden alle drei IR-Absorptionen und die wohlbekanntenen IR-Peaks von Silen **27** in Stickstoff bei $\tilde{\nu} = 2235.6$ und 2214.3 cm^{-1} entstanden (siehe Abb. 55, oberes Spektrum).



Schema 27: Die Photochemie von Methylsilylen **30** und Silen **27**, erzeugt durch Blitzpyrolyse in Gegenwart von Stickstoff-Molekülen.

Bestrahlen der Silen **27** enthaltenden Matrix mit $\lambda = 254$ nm führte zum Anwachsen der beschriebenen IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 2285.9$, 1982.5 und 1973.8 cm^{-1} (siehe Abb. 58, unteres Spektrum). In anderen Versuchen wurden weitere Signale bei $\tilde{\nu} = 2290.0$, 1990.7 und 1970.9 cm^{-1} gemessen. Außerdem muß sich ein Teil des Silens **27** zersetzt haben, denn exakt wie in den Belichtungsversuchen mit Methyl Diazidosilan **97** konnte die Bildung von Methan und $^3\text{SiNN}$ **78-T** beobachtet werden. Zusätzliche Unterstützung findet diese Beobachtung im Ergebnis der Pyrolyse^[75] von 1,1,1,2-Tetramethyldisilan **282** in einer Stickstoffmatrix. Mit Ausnahme der Signale bei $\tilde{\nu} = 2285.9$ und 2290 cm^{-1} wurden die anderen Absorptionen ebenfalls beobachtet. Die gesamten Befunde der Blitzpyrolyse von **271** mit anschließender Photolyse der Pyrolyseprodukte sind in Schema 27 (s. oben) beschrieben. Die Befunde aus den Pyrolyse-Experimenten und die Ergebnisse der Belichtungsversuche mit Methyl Diazidosilan **97** sind in den Tabellen 40 - 42 abschließend zusammengestellt.

Tabelle 40: Experimentelles (Ar- und N_2 -Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Methylsilylen **30**.

Schwingungstyp		aus 98		aus 271		aus 282 ^[211]		aus 26 ^[50]		
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
			Ar	N_2 ¹⁾	Ar	N_2	Ar	N_2	Ar	N_2
ν_1	A'' $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	3103.0 (12.8)	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_2	A'' $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	3042.6 (15.1)	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_3	A' $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	2990.7 (4.3)	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_4	A' $\nu_{\text{s}}\text{SiH}$	2008.6 (331.9)	2015.0 1997.0 1980.7	1975.5	2007.9 1935.3	1990.7 1973.8 1970.9	2008 2005 1938 1935	1991 1983 1974 1971 1968	2004 1935	1986 1973 1971
ν_5	A'' $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1449.1 (14.7)	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_6	A' $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1434.4 (6.2)	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_7	A' $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$	1264.5 (27.3)	-	1227.4	-	-	-	-	-	-
ν_8	A' δSiH	950.2 (84.2)	-	917.5	-	-	-	-	-	-
ν_9	A' δHSiC	662.6 (56.7)	634.8	631.2	-	-	-	-	-	-
ν_{10}	A' τSiC	628.7 (10.4)	620.6	621.4	-	-	-	-	-	-
ν_{11}	A'' ζSiH_2	572.1 (4.7)	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_{12}	A'' ωSiH_2	152.6 (0.7)	-	-	-	-	-	-	-	-

¹⁾ Mit Ausnahme des Signals bei $\tilde{\nu} = 1975.5$ cm^{-1} (s) sind alle anderen beobachteten Signale sehr intensitätsarm.

Tabelle 41: Experimentelles (Ar- und N₂-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm⁻¹], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s-Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol⁻¹] in Klammern) IR-Spektrum von Methylsilylen-Stickstoff-Komplex **230**.

Schwingungstyp			aus 98		aus 271	
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	Ar / N ₂ 10:1 $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	N ₂ $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	N ₂ $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
ν_1	A ₁ $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	3110.9 (9.8)	- -	- -	- -	
ν_2	A ₁ $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	3080.1 (11.1)	- -	- -	- -	
ν_3	A ₁ $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	3015.1 (14.8)	- -	- -	- -	
ν_4	A ₁ $\nu_{\text{s}}\text{N-N}$	2281.8 (316.3)	2280.2 (w)	2275.9 (w) 2267.0	2290.0 (w) 2285.9	
ν_5	A ₁ $\nu_{\text{as}}\text{SiH}$	2055.3 (211.3)	2015.0 (w) 1997.0 1980.7	1981.1 (s) 1966.1	1983.8 (s) 1970.9	
ν_6	A ₁ $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$	1465.9 (11.4)	- -	- -	- -	
ν_7	A ₁ $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1459.0 (7.6)	- -	- -	- -	
ν_8	A ₁ $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1282.1 (6.6)	- -	- -	- -	
ν_9	A ₁ δHSiCH	909.6 (64.6)	- -	- -	- -	
ν_{10}	A ₁ $\delta_{\text{ip}}\text{CH}_2\text{wag}$	768.9 (20.3)	- -	- -	- -	
ν_{11}	A ₁ δSiH	728.6 (18.0)	- -	- -	- -	
ν_{12}	A ₁ $\delta_{\text{ip}}\text{CH}_2\text{wag}$	623.5 (7.3)	- -	- -	- -	
ν_{13}	A ₁ $\delta_{\text{oop}}\text{CH}_2\text{ wag}$	619.2 (31.2)	- -	- -	- -	

Weitere berechnete IR-Absorptionen von **230** außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_{14} , A₁ ($\delta_{\text{ip}}\text{SiNN}$): 360.0 (2.8); ν_{15} , A₁ ($\delta_{\text{oop}}\text{SiNN}$): 249.8 (1.4); ν_{16} , A₁ (νSiNN): 214.7 (4.4) cm⁻¹; ν_{17} A₁ (τCH_3): 139.7 (0.8); ν_{18} , A₁ ($\delta\text{CH}_2\text{rock}$): 118.7 (0.2) cm⁻¹.

Tabelle 42: Experimentelles (Ar- und N₂-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm⁻¹]) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}-Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol⁻¹] in Klammern) IR-Spektrum von Silen **27**.

Schwingungstyp			$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	aus 98		aus 271		aus 282 ^[211]		aus 26 ^[50]	
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$		$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$		$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$		$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$			
		Ar		N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂	
v ₁	B ₂	v _{as} CH	3229.5 (0.1)	-	-	-	-	-	-	-	-
v ₂	A ₁	v _s CH	3141.8 (0.4)	-	-	-	-	-	-	-	-
v ₃	B ₂	v _{as} SiH	2289.1 (95.2)	2241.7 2239.5	2244.6	2239.4 2214.1	2235.6	2239 2215 2213	2235	2239	2235
v ₄	A ₁	v _s SiH	2266.1 (32.6)	2220.6 2219.3	2222.4	2219.3 2193.8	2214.3	2219 2195 2193	2214	2219	2214
v ₅	A ₁	δ _s CH ₂	1400.1 (10.4)	-	-	1350.0	1350.0	1350	1350	1350	1350
v ₆	A ₁	vSiC	995.2 (28.9)	984.5 978.1	981.1	989.1 977.5	984.3	-	-	985	985
v ₇	A ₁	δ _s SiH ₂	942.3 (25.9)	926.7	932.7	-	925.8	927	927	927	927
v ₈	B ₂	ζCH ₂	841.8 (81.0)	815.5	824.0	819.9 815.1	815.3	817	817	817	817
v ₉	B ₁	ωCH ₂	782.7 (58.6)	739.3 738.1	748.5	739.6 738.0	746.8 744.9	741	747	741	747
v ₁₀	A ₂	τSiC	729.9 (0.0)	-	-	-	-	-	-	-	-
v ₁₁	B ₂	ζSiH ₂	485.7 (6.4)	-	-	-	-	-	-	-	-
v ₁₂	B ₁	ωSiH ₂	456.5 (25.1)	-	456.1	-	-	-	-	-	-

3.4.4 Zusammenfassung der Untersuchungen an Methyl diazidosilan **97** und Dimethyldisilan **271**

Im Rahmen der an diesen beiden Vorläufern durchgeführten Untersuchungen konnte erstmals belegt werden, daß Methylsilylen **30** in Gegenwart von Stickstoff unter den Bedingungen der Matrixisolation einen stabilen Stickstoff-Komplex **230** bildet. Im Einklang mit den theoretischen Berechnungen ist dieser Komplex sehr schwach. Neben den IR-Absorptionen von **230** konnte deshalb auch das durch Dissoziation von **230** entstandene, nicht unmittelbar komplexierte Methylsilylen **30** beobachtet werden. Die Verschiebung der UV-Absorption auf $\lambda_{\text{max}} = 330$ nm und des IR-Signals der SiH-Streckschwingung von $\tilde{\nu} = 1935$ cm⁻¹ in Argon auf $\tilde{\nu} = 1975$ cm⁻¹ in Stickstoff belegt, daß der Stickstoff dennoch eine starke Wechselwirkung auf das 3p-Orbital im nicht unmittelbar gebundenen Methylsilylen **30** ausübt.

In Argon liegt der Fall anders. Wie die Versuche in dieser Arbeit und vor allem von **R Zetzmann**^[75] belegen, ist die Ursache für die IR-Bandenaufspaltung in Argon in unterschiedlichen Matrix-Umgebungen zu suchen.

Die Hoffnung, Disilin **21** oder Silavinyliden **268** zu beobachten, erfüllte sich nicht. Dafür konnten erstmals die Blausäurekomplexe von Aminosilylen **249** und HNSi **269** beobachtet werden. Im Gegensatz zu Dimethyldiazidosilan **88**, das sauber in Dimethylsilylen **32** spaltet, geht Methyldiazidosilan **97** photochemisch nur zum Teil in Methylsilylen **30** über. Bleibt die spannende Frage, wie sich das unsubstituierte Diazidosilan **98** verhält. Diese Frage soll im nun folgenden, letzten Kapitel beantwortet werden.

3.5 Die Photolyse von Diazidosilan 98

Unter der Prämisse, bei der Belichtung von Methyl Diazidosilan **97** erstmalig einen Silylen-Stickstoff-Komplex **230** spektroskopisch eindeutig nachgewiesen zu haben, wurde die Untersuchung des photochemischen Verhaltens von Diazidosilan **98** in Angriff genommen. Neben dem Komplex **230** wurden durch photochemische Fragmentierung von Methylsilylen **30** bzw. von Silen **27** IR-Absorptionen erhalten, die dem $^3\text{SiNN}$ **78-T** zugeordnet wurden. Entsteht bei der Photolyse von **98** auch $^3\text{SiNN}$ **78-T**?

Besonders saubere, das heißt an Monoazidosilan **39** und HN_3 **106** arme Spektren wurden erhalten, wenn nach Methode 2 gereinigtes Diazidosilan **98** ($-50^\circ\text{C}/10^{-7}$ Torr) zum Aufdampfen eingesetzt wurde. Die IR-Spektren von **98** und seinem Isotopomeren $[\text{D}_2]$ -**98** sind in den Abbildungen 59 und 60 dargestellt. Die Zuordnung der IR-Absorptionen ist in den Tabellen 43 und 44 beschrieben.

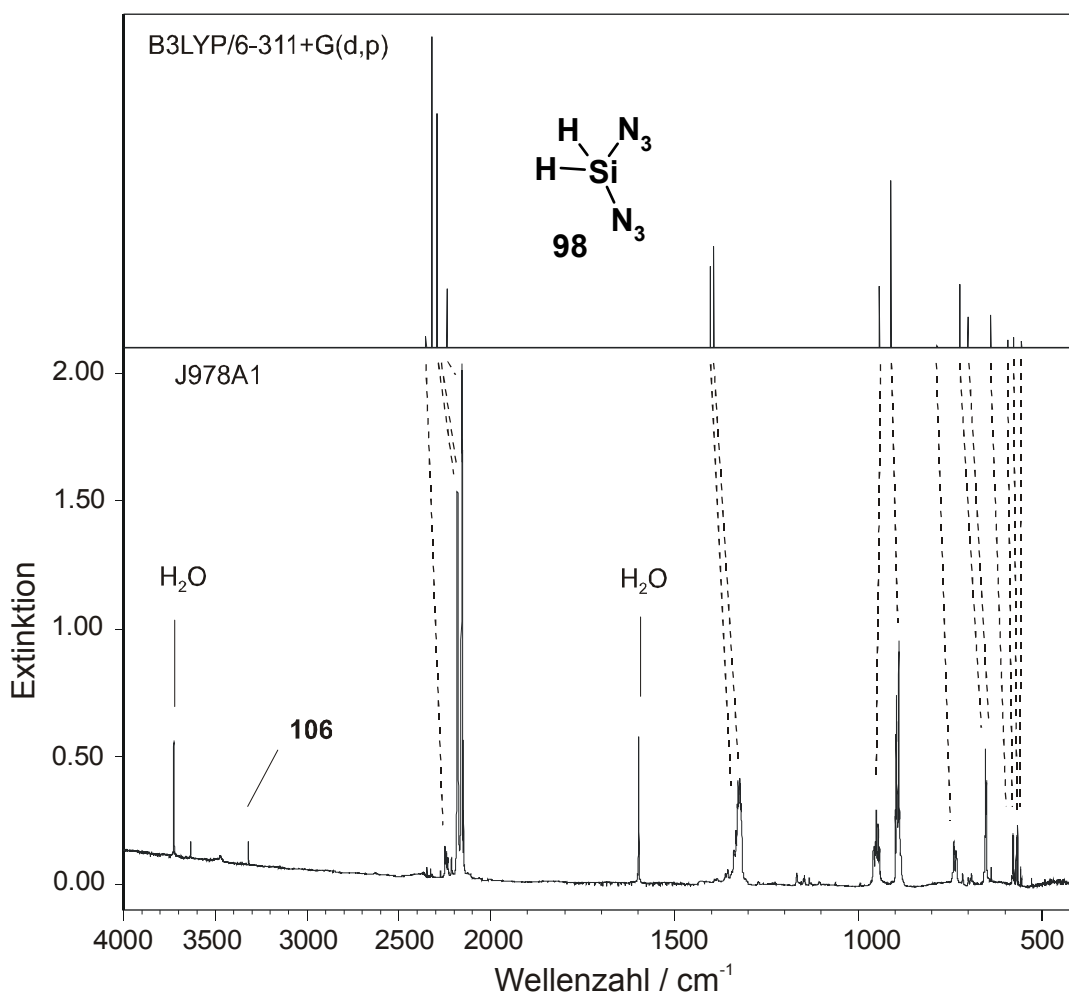


Abbildung 59: Experimentelles und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), oben) IR-Spektrum (N_2 , 10 K) von Diazidosilan **98**.

Tabelle 43: Experimentelles (Ar-Matrix bzw. Stickstoffmatrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Diazidosilan **98**.

Schwingungstyp			in Argon		in Stickstoff	
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$		$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
ν_1	A' $\nu_s\text{SiH}^1$	2352.7 (27.6)	2249.1 (w)		2248.5 (w)	
ν_2	A' $(2\nu_{\text{as}}\text{N}_3)_s + \nu_{\text{as}}\text{SiH}$	2320.4 (729.4)	2178.2 (s)		2181.6 (vs)	
ν_3	A'' $(2\nu_{\text{as}}\text{N}_3)_{\text{as}}$	2291.8 (551.3)	2157.0 (vs)		2159.4 (vs)	
ν_4	A' $\nu_s\text{SiH}^2$	2239.6 (138.7)	2153.6 (vs)		2157.8 (vs)	
ν_5	A' $(2\nu_s\text{N}_3)_s$	1402.5 (190.1)	1329.2 (m)		1326.9 (s)	
ν_6	A'' $(2\nu_s\text{N}_3)_{\text{as}}$	1393.5 (237.9)	1322.4 (m)		1323.1 (s)	
ν_7	A' $\delta_s\text{SiH}_2$	942.4 (144.0)	937.7 (w)		950.4 (s)	
ν_8	A'' $\delta_{\text{as}}\text{SiH}_2\text{wag}$	911.7 (393.9)	891.4 (vs)		890.0 (vs)	
ν_9	A'' $\delta_{\text{as}}\text{SiH}_2\text{twist}$	784.6 (4.6)	-	-	-	-
ν_{10}	A'' $\delta_{\text{as}}\text{SiH}_2\text{rock}$	723.7 (149.0)	741.5 (m)		740.5 (m)	
ν_{11}	A' $(2\delta_s\text{N}_3)_{\text{as}}$	700.4 (71.7)	690.4 (w)		691.6 (w)	
ν_{12}	A' $(2\delta_s\text{N}_3)_s + \delta_s\text{SiH}_2\text{rock}$	639.0 (77.0)	653.8 (s)		654.2 (s)	
ν_{13}	A' $(2\delta_s\text{N}_3)_s$	592.4 (19.4)	577.0 (w)		579.9 (m)	
ν_{14}	A'' $(2\delta_s\text{N}_3)_{\text{as}} + \delta_{\text{as}}\text{SiH}_2\text{wag}$	584.4 (0.1)	-	-	-	-
ν_{15}	A'' $(2\delta_s\text{N}_3)_{\text{as}} + \delta_{\text{as}}\text{SiH}_2\text{twist}$	577.8 (23.3)	569.8 (w)		569.1 (m)	
ν_{16}	A' $(2\delta_s\text{N}_3)_s + \delta_s\text{SiH}_2$	555.9 (15.2)	557.3 (vw)		558.9 (w)	

¹⁾ *anti*-Stellung zur N_3 -Gruppe. ²⁾ *syn*-Stellung zur N_3 -Gruppe.

Weitere ber. IR-Absorptionen von **98** außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_{17} : A' 277.2 (18.8); ν_{18} : A' 150.8 (0.4); ν_{19} : A'' 142.3 (0.2); ν_{20} : A' 41.9 (0.5); ν_{21} : A'' 35.9 (0.4) cm^{-1} .

Außer den tabellierten Absorptionen wurden folgende IR-Banden (Matrix-Effekte) in einer Argon-Matrix beobachtet: 2261.2, 2257.8, 2232.7, 1353.8, 1340.8, 1337.9, 1317.7(sh), 1312.4 (sh), 935.8, 904.0, 900.1, 898.2, 985.7, 888.5, 884.7 (sh), 741.5, 727.1, 719.4, 659.6, 656.7, 652.3, 649.9 (sh), 647.5, 584.3, 579.5, 574.7, 573.2, 563.6, 562.2, 560.2, 539.0, 531.8 cm^{-1} .

Außer den tabellierten Absorptionen wurden folgende IR-Banden (Matrix-Effekte) in einer N_2 -Matrix beobachtet: 2247.0, 2243.2, 2241.2, 2235.5, 2233.1, 2227.0, 2214.9, 2156.9, 1361.4, 1356.3, 1344.8, 1338.4, 1333.3, 1329.2, 1321.2, 1319.4, 958.1, 954.2, 947.8, 946.3, 945.7, 944.9, 942.7, 941.8, 938.7, 898.7, 896.7, 895.0, 891.2, 887.1, 884.0, 738.6, 733.3, 716.3, 699.7, 694.8, 657.9, 655.4, 653.6, 652.2, 651.2, 648.6, 637.4, 581.2, 580.7, 578.7, 577.8, 576.6, 569.9, 567.7, 558.9, 555.8 und 527.1 cm^{-1} .

Wie im Spektrum von Methylidiazidosilan **97** sind auch im Spektrum von Diazidosilan **98** zwei starke IR-Banden für die asymmetrische N_3 -Streckschwingungen zu

beobachten. Auch die SiH-Streckschwingungen und die zwei Banden für die symmetrische N_3 -Streckschwingung lassen sich ohne Probleme festlegen. Schwieriger ist die Zuordnung der Fundamentalen im Bereich der Beugeschwingung (zunehmende Schwingungskopplung von NN- und SiH-Deformationsschwingungen). Beim Dideuteriodiazidosilan **[D₂]-98** ist eine Zuordnung der Knickschwingungen nur noch mit Unterstützung der Ergebnisse von ab initio-Rechnungen möglich. Die durch die Isotopensubstitution bedingte Zunahme der Trägheitsmomente bewirkt, daß sich der Charakter insbesondere der Beugeschwingungen von **[D₂]-98** infolge der starken Kopplung z. T. völlig verändert. Die Grundschiwingungen von **98** und **[D₂]-98** können nicht mehr miteinander korreliert werden. Aus diesem Grund sind die IR-Banden von **[D₂]-98** gesondert in Tabelle 44 aufgelistet.

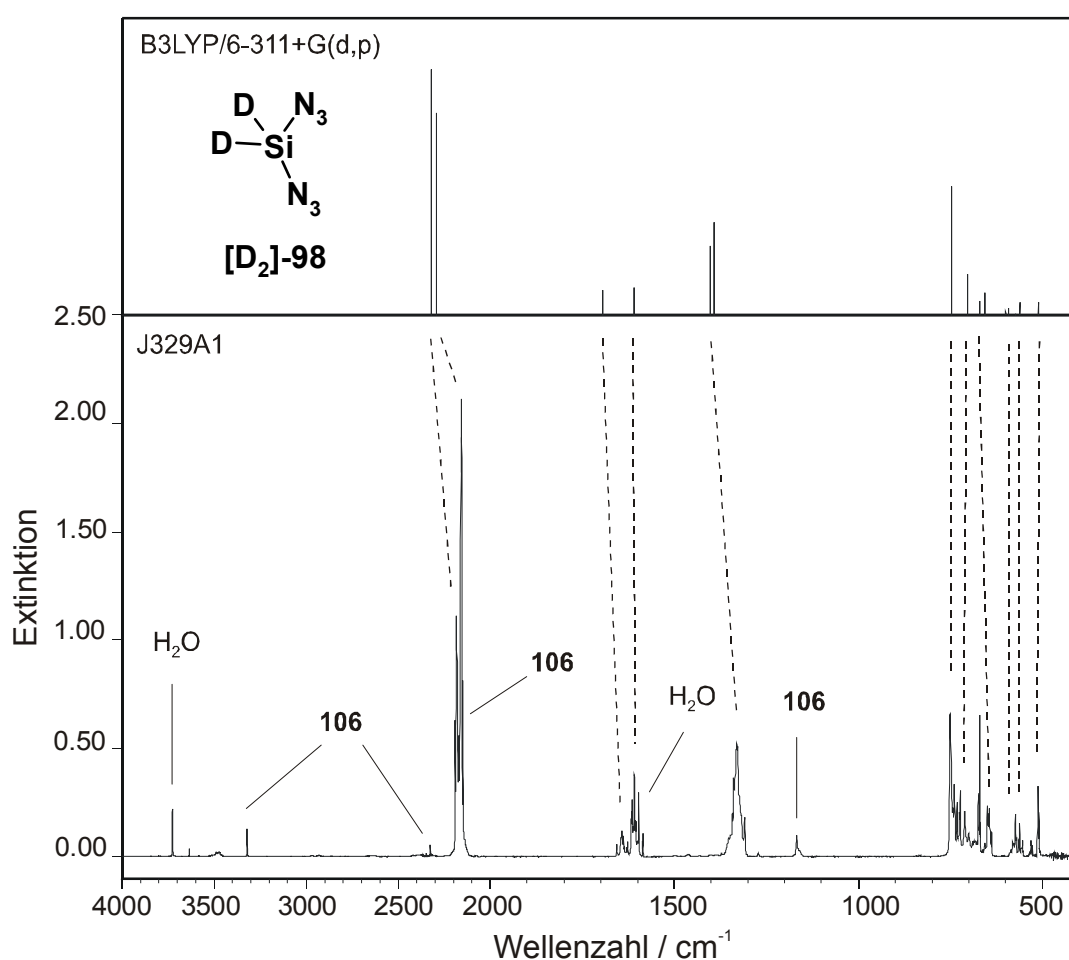


Abbildung 60: Experimentelles und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), oben) IR-Spektrum von perdeuteriertem Diazidosilan **[D₂]-98**.

Tabelle 44: Experimentelles (Ar-Matrix bzw. Stickstoffmatrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Diazidosilan **[D₂]-98**.

Schwingungstyp			in Stickstoff	
Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
ν_1	A' ($2\nu_{\text{as}}\text{N}_3$) _s	2319.9 (681.9)	2183.6	(vs)
ν_2	A'' ($2\nu_{\text{as}}\text{N}_3$) _{as}	2291.4 (560.7)	2157.9	(vs)
ν_3	A' $\nu_s\text{SiD}^{1)}$	1695.2 (68.8)	1643.1	(m)
ν_4	A' $\nu_s\text{SiD}^{2)}$	1609.3 (78.1)	1613.8	(m)
ν_5	A' ($2\nu_s\text{N}_3$) _s	1402.2 (190.7)	1330.7	(s)
ν_6	A'' ($2\nu_s\text{N}_3$) _{as}	1392.5 (257.5)	1328.3	(s)
ν_7	A' ($2\delta\text{SiN}$) _{as} +($2\delta_s\text{N}_3$) _{as}	748.0 (357.4)	750.4	(s)
ν_8	A' $\delta_s\text{SiH}_2$ +($2\delta_s\text{N}_3$) _s ³⁾	704.9 (113.7)	671.6	(s)
ν_9	A' $\delta_s\text{SiH}_2$ +($2\delta_s\text{N}_3$) _s ³⁾	670.8 (38.6)	650.4	(m)
ν_{10}	A'' $\delta_{\text{as}}\text{SiH}_2$ wag+($2\delta_s\text{N}_3$) _{as}	656.3 (62.1)	644.1	(m)
ν_{11}	A' $\delta_s\text{SiH}_2$ twist+($2\delta_s\text{N}_3$) _{as} ⁴⁾	599.6 (12.7)	585.5	(w)
ν_{12}	A' ($2\delta_s\text{N}_3$) _s	592.4 (21.2)	574.2	(m)
ν_{13}	A'' ($2\delta_s\text{N}_3$) _{as}	573.1 (3.8)	566.0	(w)
ν_{14}	A' ($2\delta\text{SiN}$) _s +($2\delta_s\text{N}_3$) _s	561.5 (35.8)	562.2	(w)
ν_{15}	A'' $\delta_{\text{as}}\text{SiH}_2$ twist+($2\delta_s\text{N}_3$) _{as} ⁴⁾	542.5 (0.2)	531.8	(w)
ν_{16}	A' $\delta_s\text{SiH}_2$ rock+($2\delta_s\text{N}_3$) _s	511.9 (34.8)	512.5	(m)

¹⁾ *anti*-Stellung zur N₃-Gruppe. ²⁾ *syn*-Stellung zur N₃-Gruppe. ³⁾ In ν_8 verändern sich der HSiH- und die NNN-Winkel asynchron und in ν_9 synchron. ⁴⁾ In ν_{10} verändern sich der HSiN- und die NNN-Winkel asynchron und in ν_{15} synchron.

Weitere ber. IR-Absorptionen von **[D₂]-98** außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_{17} : A' 273.8 (17.1); ν_{18} : A'' 140.4 (0.2); ν_{19} : A'' 136.4 (0.1); ν_{20} : A' 41.3 (0.4); ν_{21} : A'' 35.6 (0.4) cm^{-1} .

Außer den tabellierten Absorptionen wurden folgende IR-Banden (Matrix-Effekte) in einer N₂-Matrix beobachtet: 2190.8, 1656.1, 1638.7, 1635.9, 1617.5, 1611.3, 1604.0, 1352.7, 1347.0, 1342.8, 1338.8, 1333.1, 1317.5, 1308.9, 743.0, 739.2, 732.3, 711.3, 700.8, 674.0, 656.1, 648.1, 639.2, 578.5, 572.8, 570.8, 555.4, 527.0 cm^{-1} .

3.5.1 Belichtung von Diazidosilan 98 in Argon und Stickstoff mit $\lambda = 254 \text{ nm}$

In der Tat waren neue Signale nach der Photolyse (s. Abb. 61 und Tabelle 45) von **98** in Argon zu beobachten, die einem entsprechenden Silylen-Stickstoff-Komplex **229** zugeordnet werden können. Die Absorption bei $\tilde{\nu} = 2253.0 \text{ cm}^{-1}$ resultiert von der NN-

Streckschwingung. Die beiden symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen der SiH₂-Einheit fallen in einem wesentlich intensiveren Signal bei $\tilde{\nu} = 2026.8 \text{ cm}^{-1}$ zusammen. Die scherenartige SiH₂-Knickschwingung ist als breite Absorption bei $\tilde{\nu} = 960.8 \text{ cm}^{-1}$ auszumachen und der SiH₂-Rockingschwingung ist ein weniger intensiver Peak bei $\tilde{\nu} = 749.0 \text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen.

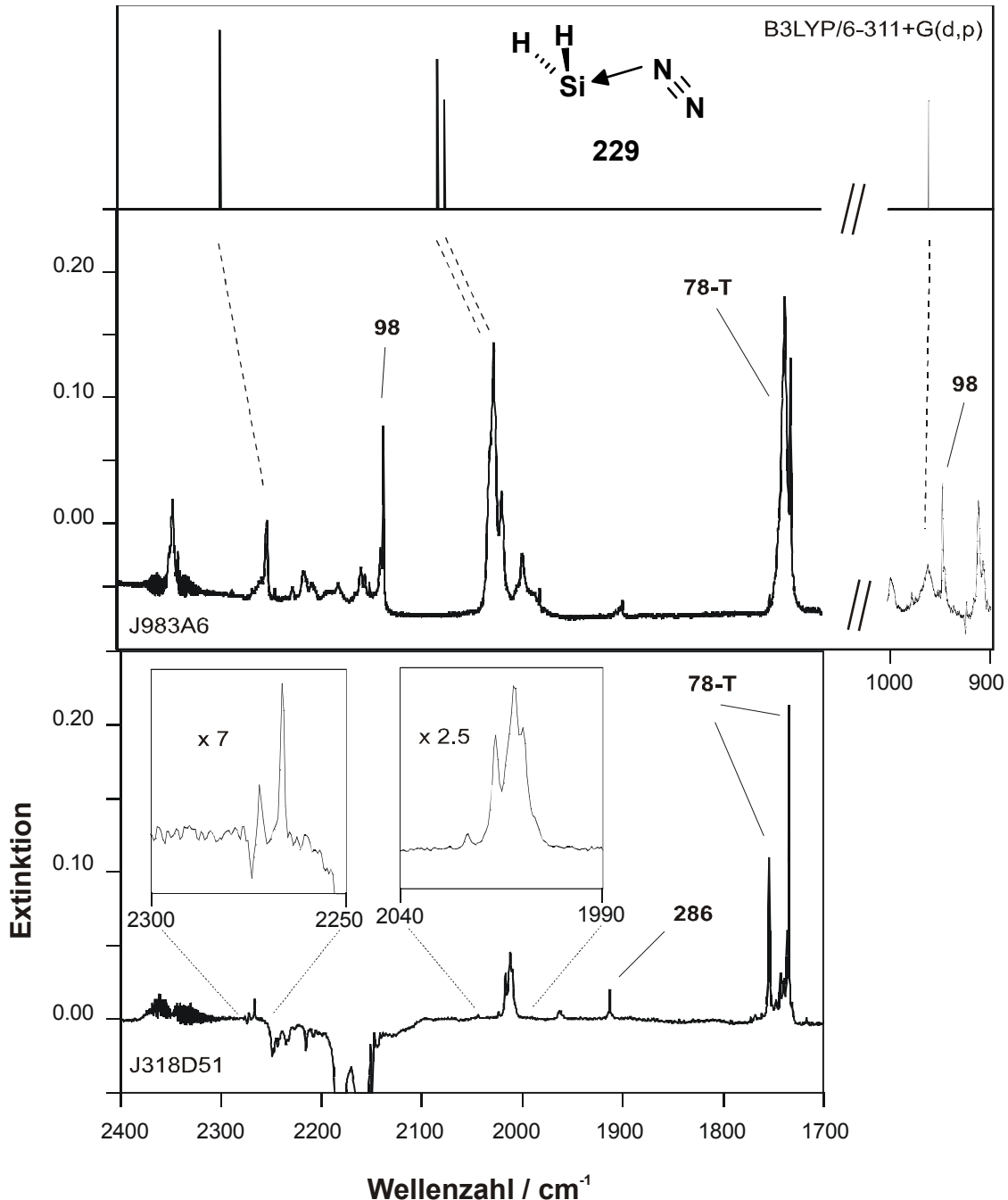


Abbildung 61: IR-Spektren des Silylen-Stickstoff-Komplexes **229** in unterschiedlichen Matrixumgebungen. Oben: Ber. (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum des Silylen-Stickstoff-Komplexes **229**. Mitte: Exp. IR-Spektrum in Argon, 10 K. Unten: Exp. IR-Spektrum in Stickstoff, 10 K.

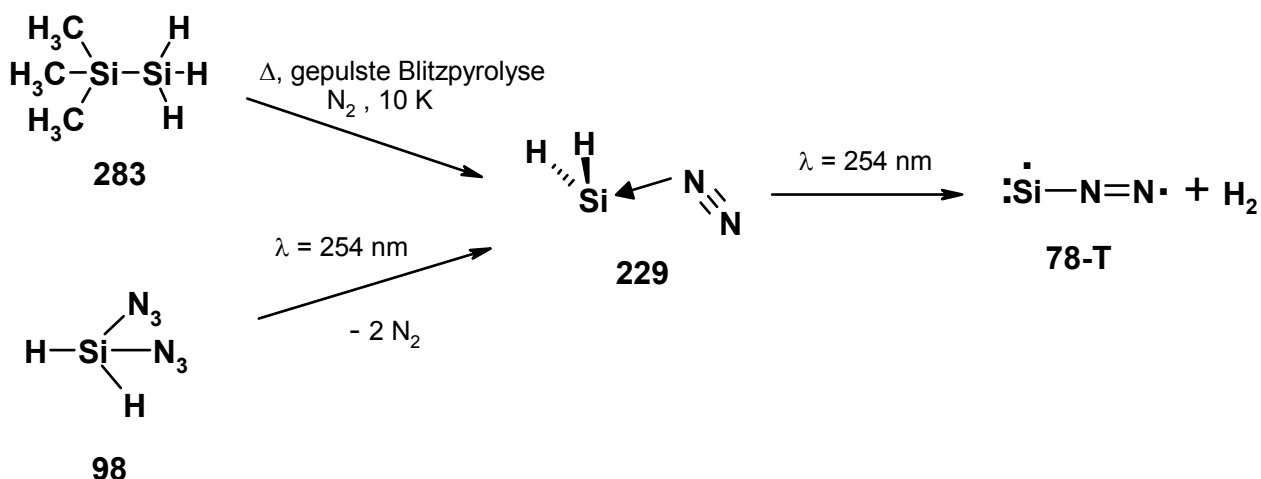
Nach dem Bestrahlen von Diazidosilan **98** in einer Stickstoffmatrix erhielt man neben einigen anderen IR-Signalen bei $\tilde{\nu} = 3407.4, 2259.6, 1255.3, 864.9, 839.2,$ und 617.5 cm^{-1} (siehe nächster Abschnitt und Abb. 61 und 64), die ein anderes Photoverhalten zeigten, ein deutlich besser aufgelöstes Spektrum von **229**. Die IR-Banden ($\tilde{\nu} = 2271.7, 2266.4, 2015.7, 2013.2, 2011.7$ und 2009.7 cm^{-1} , die SiH-Knickschwingungen ist durch die SiH-Beugeschwingungen des Diazidosilans **98** verdeckt) sind im Vergleich zu den IR-Banden von **229** in Argon leicht verschoben und möglicherweise aufgrund von Matrixeffekten aufgespalten. Beim Tempern der Matrix auf 30 K blieben die IR-Absorptionen von **229** in Argon und Stickstoff nahezu unverändert erhalten.

Tabelle 45: Experimentelles (Ar-Matrix bzw. Stickstoffmatrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) und korrigiertes [$\tilde{\nu}_{\text{korr.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-229}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^1\text{H}^{14}\text{N-229})$] IR-Spektrum von Silylen-Stickstoff-Komplex **229**.

Schwingungstyp			B3LYP/6-311+G(d,p)	aus 98	aus 98	aus 283 ^[75]	
				in Ar, 10K	in N ₂ , 10 K	in N ₂ , 10 K	
Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{korr.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	
v ₁	A'	v _s NN	2297.2 (255.4)	2272.3	2253.0 (s)	2272.3 (w) 2266.5	2274.0 - 2271.1
		D ₂	2296.4 (257.3)	2271.5	- -	2272.3 (w) 2266.9	2274.1 - 2272.0
v ₂	A''	v _{as} SiH	2080.8 (214.2)	2013.1	2026.8 (s)	2017.4 (m) 2013.1	2014.2 -
		D ₂	1500.1 (111.6)	1451.3	- -	1468.1 (s) 1466.1	1466.5 -
v ₃	A'	v _s SiH	2074.2 (155.9)	2011.6	2026.8 (s)	2011.6 (m) 2009.7	2010.0 -
		D ₂	1487.4 (83.1)	1442.5	- -	1462.8 (s) 1460.8	1460.7 -
v ₄	A'	δ _s SiH ₂	960.6 (66.6)	-	960.8 (w)	- -	- -
		D ₂	692.4 (32.9)	-	- -	- -	- -
v ₅	A'	δSiH ₂ wag	743.9 (31.7)	-	749.0 (w)	- -	- -
		D ₂	579.1 (21.4)	-	- -	- -	- -
v ₆	A''	δSiH ₂ twist	728.4 (12.5)	-	- -	- -	- -
		D ₂	551.3 (5.5)	-	- -	- -	- -

Weitere berechnete IR-Absorptionen von **229** außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_7 , A' (ν_{SiNN}): 302.3 (0.8), 284.7 (0.3) [D₂]; ν_8 , A' (δ_{sSiNN}): 259.9 (3.5), 256.8 (3.4) [D₂]; ν_9 , A'' ($\tau_{\text{H}_2\text{SiNN}}$): 241.5 (0.7), 225.3 (0.8) [D₂] cm^{-1} .

Parallel zu dieser photochemischen Erzeugung gelang es **R. Zetzmann**^[75], durch gepulste Blitzpyrolyse von 1,1,1-Trimethyldisilan **283** in Gegenwart von Stickstoff den Silylen-Stickstoff-Komplex **229** thermisch zu erzeugen. Mit Hilfe der Isotopenverschiebungen bei Verwendung von ¹⁵N₂ als Matrixmaterial sowie durch die Pyrolyse der [D₃]-**283** bzw [D₂]-**283**-Isotopomeren konnte er das Vorliegen des Silylen-Stickstoff-Komplexes **229** absichern. Die Ergebnisse aus den Pyrolyse-Versuchen mit 1,1,1-Trimethyldisilan **283** sind zum Vergleich mit den spektroskopischen Daten für **229** aus den Azid-Versuchen in der Tabelle 45, letzte Spalte angegeben.



Mit dem Silylen-Stickstoff-Komplex **229** kann man sogar Chemie betreiben. Führt man die Belichtung von Diazidosilan **98** in Gegenwart von Argon aus, das mit einem Molprozent CO dotiert wurde, und tempert anschließend $2 \times 10 \text{ min}$ auf 30 K , wird der im Belichtungsschritt gebildete Stickstoff-Komplex **229** beim nachfolgenden Tempern vollständig in den Silylen-Kohlenmonoxid-Komplex **216** umgewandelt (s. Abb. 62). Neben einer starken IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 2051.1 \text{ cm}^{-1}$ waren im IR-Spektrum zwei weniger intensive Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 2054.4$ und 2055.9 cm^{-1} und ein Signal bei $\tilde{\nu} = 916 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich der SiH-Defomationsschwingungen sichtbar. Die IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 2055.9$ und 2054.4 cm^{-1} werden von den SiH-Streckschwingungen, die Absorption bei $\tilde{\nu} = 916 \text{ cm}^{-1}$ von der symmetrischen SiH₂-Knickschwingung hervorgerufen. Die IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 2051.1 \text{ cm}^{-1}$ ist mit großer Wahrscheinlichkeit der CO-Valenzschwingung zuzuordnen, denn **R. Zetzmann**^[75] wiederum konnte dieses Ergebnis durch die direkte thermische Darstellung von **216** über eine gepulste Blitzpyrolyse von **283** in Gegenwart von CO bestätigen. Bei der Pyrolyse von [D₃]-**283** in Gegenwart von CO wurde das IR-Signal bei $\tilde{\nu} = 2051.1 \text{ cm}^{-1}$ nicht verschoben. Dafür traten anstelle der beiden anderen Signale neue IR-Banden^[210] bei $\tilde{\nu} = 1459.7$ und 1448.7 cm^{-1} auf. Dieser Shift ist typisch für SiD-Gruppen.

Das IR-Spektrum des über Tempern erhaltenen **216** weicht ebenfalls etwas von dem IR-Spektrum von **216** ab, das durch Photolyse des Silicium-Formaldehyd-Adduktes erhalten wurde. In Tabelle 46 sind die spektroskopischen Daten des über Temperversuche erzeugten Silylen-CO-Komplexes **216** (diese Arbeit) mit den Ergebnissen der Pyrolyse^[75] von 1,1,1-Trimethyldisilan in Gegenwart von CO und den Cokondensationsversuchen mit Silicium-Atomen und Formaldehyd^[79j,193] (s. 2.3.3.1) zum Vergleich zusammengestellt.

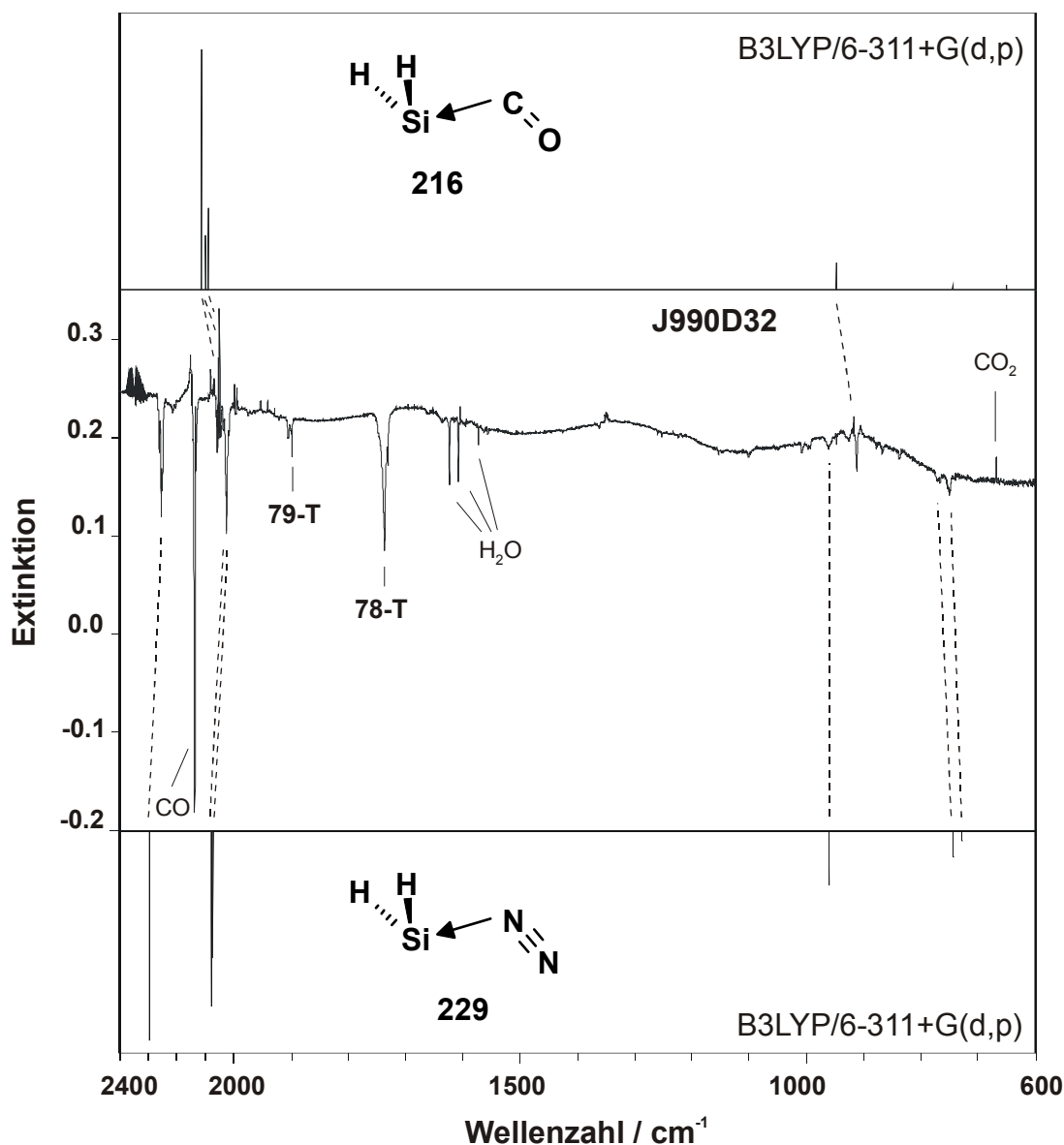


Abbildung 62: Differenzspektrum der Reaktion von Silylen-Stickstoff-Komplex **229** mit CO. Mitte: Die negativen Absorptionen von **229** und CO sind während des Tempervorgangs bei 30 K verschwunden. Die positiven Signale des Silylen-CO-Komplexes **216** sind während des Temperns bei 30 K entstanden. Oben: Berechnetes IR-Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von **216**. Unten: Berechnetes IR-Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von **229**.

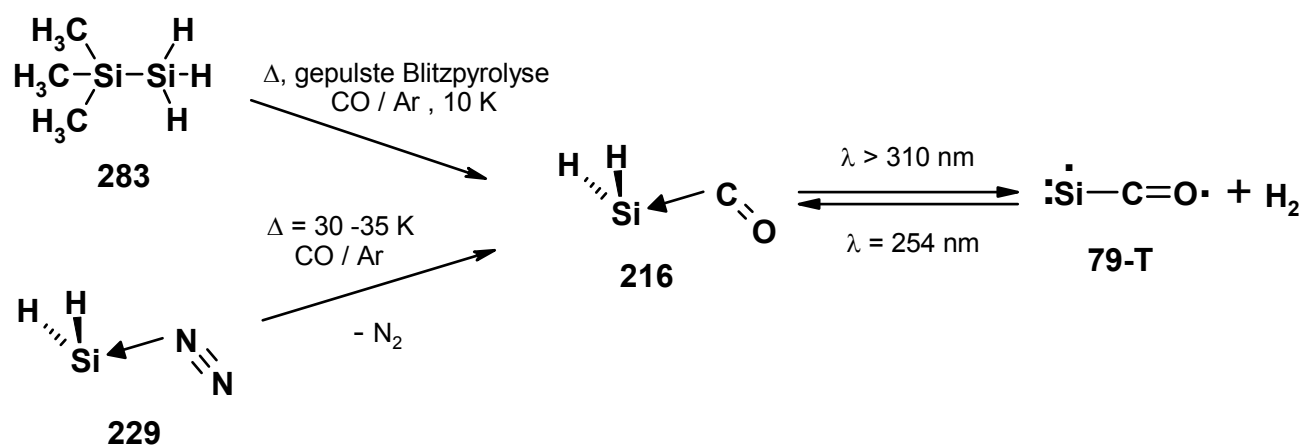
Tabelle 46: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern) und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Silylen-Kohlenmonoxid-Komplex **216**.

Schwingungstyp				aus 98 und	aus 283 und	aus Si und
				CO	CO ^[75]	H ₂ CO ^[79j,193]
Sym.	Mode	Isotop	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
ν_1	A'	$\nu_s\text{CO}$	2114.5 (586.9)	2051.2 (s)	2051.2 -	2049.5 - ¹⁾
ν_2	A''	$\nu_{\text{as}}\text{SiH}$	2099.3 (132.2)	2055.9 (w)	2054.4 -	2046.8 (1.00)
ν_3	A'	$\nu_s\text{SiH}$	2091.4 (200.5)	2054.4 (m)	2054.4 -	2037.9 (0.96)
ν_4	A'	$\delta_s\text{SiH}_2$	947.6 (66.8)	916.3 (w)	- -	925.1 (0.05)
ν_5	A'	$\kappa\text{SiH}_2\text{wag}$	744.4 (11.8)	- -	- -	- -
ν_6	A''	$\tau\text{SiH}_2\text{twist}$	650.6 (12.8)	- -	- -	- -

¹⁾ Wegen Bandenüberlappung mit IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 2046.8 \text{ cm}^{-1}$ war keine Integration möglich.

Weitere berechnete IR-Absorptionen von **216** außerhalb des meßbaren Bereichs: ν_7 , A' (νSiCO): 477.9 (5.5); ν_8 , A' ($\delta_s\text{SiCO}$): 299.7 (5.7); ν_9 , A'' ($\tau\text{H}_2\text{SiCO}$): 269.0 (6.2) cm^{-1} .

Bei diesen Versuchen war es erstmals möglich, die UV-Spektren von H₂SiN₂ **229** und H₂SiCO **216** zu vermessen. Im UV-Spektrum von **229**, hergestellt durch Photolyse von **98**, war tatsächlich ein breites UV-Maximum zwischen 300 und 350 nm sichtbar, genau wie es auf der Grundlage der ab initio-Rechnung postuliert worden war (s. Kap.3.3.3). Die genaue Bestimmung der Lage von λ_{max} bereitete Schwierigkeiten, denn die UV-Bande war übersätt



mit kleinen scharfen UV-Signalen, die wahrscheinlich dem bei der Bestrahlung von **98** ebenfalls gebildeten **78-T** zuzuordnen sind (s. Abb. 63). Nach dem Tempern der Matrix auf 30 K waren diese kleinen UV-Absorptionen nahezu verschwunden und eine etwas weniger intensive, breite UV-Bande blieb zurück. Im gleichzeitig aufgenommenen IR-Spektrum (die beobachteten Absorptionen entsprachen denen in Abb. 62) waren keine Signale von **229** mehr

festzustellen. Dafür waren aber die schon beschriebenen IR-Absorptionen von **216** sichtbar. Dieses breite UV-Signal bei 300 bis 350 nm mit einem λ_{max} bei 310 nm ist deshalb dem Silylen-CO-Komplex **216** zuzuordnen. Wie schon früher ausführlich diskutiert, befindet sich dieser Befund im Einklang mit den Ergebnissen der ab initio-Berechnungen und den experimentellen Ergebnissen über CO-Komplexe^[197] substituierter Silylene. Wurde mit $\lambda > 300$ nm in das UV-Maximum eingestrahlt, verschwand das UV-Maximum von **216** innerhalb kurzer Zeit. Im IR-Spektrum konnte das Auftreten eines neuen Signals bei $\tilde{\nu} = 1899$ cm^{-1} beobachtet werden (dieses Signal hatten auch *H.Egenolf*^[79j,193] und *R.Zetzmann*^[75] bei ihren Belichtungsexperimenten mit **216** gefunden). Nach *Weltner* und *Lemke*^[79a] ist für diese Absorption ³SiCO **79-T** verantwortlich. Wurde die Matrix mit 254 nm erneut bestrahlt, bildete sich ein Teil des CO-Komplexes **216** zurück.

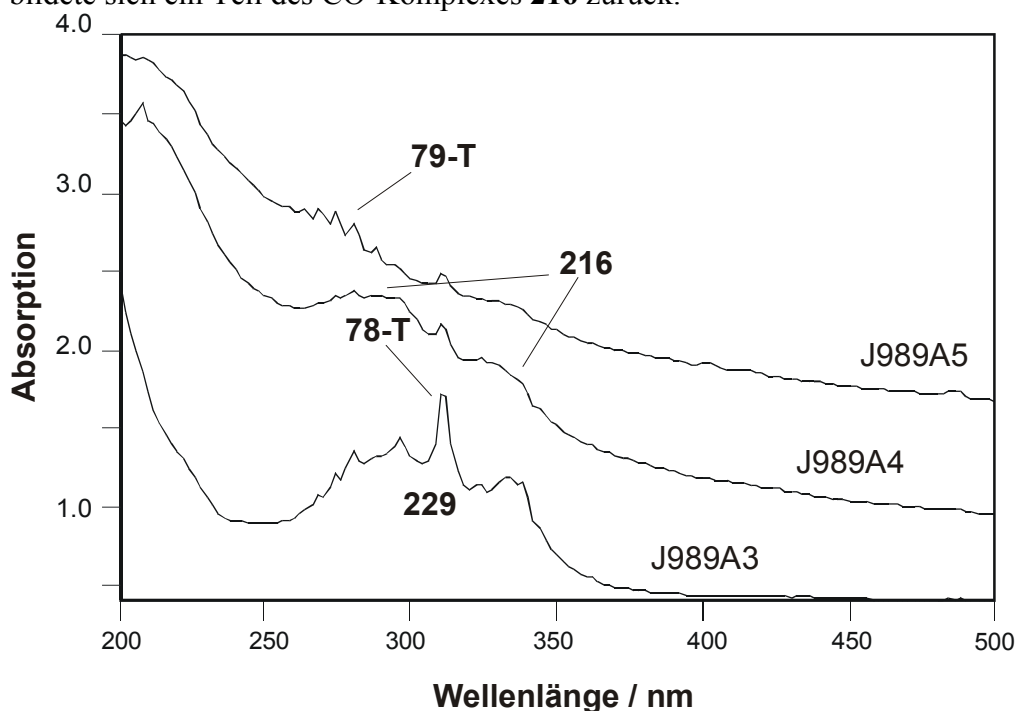
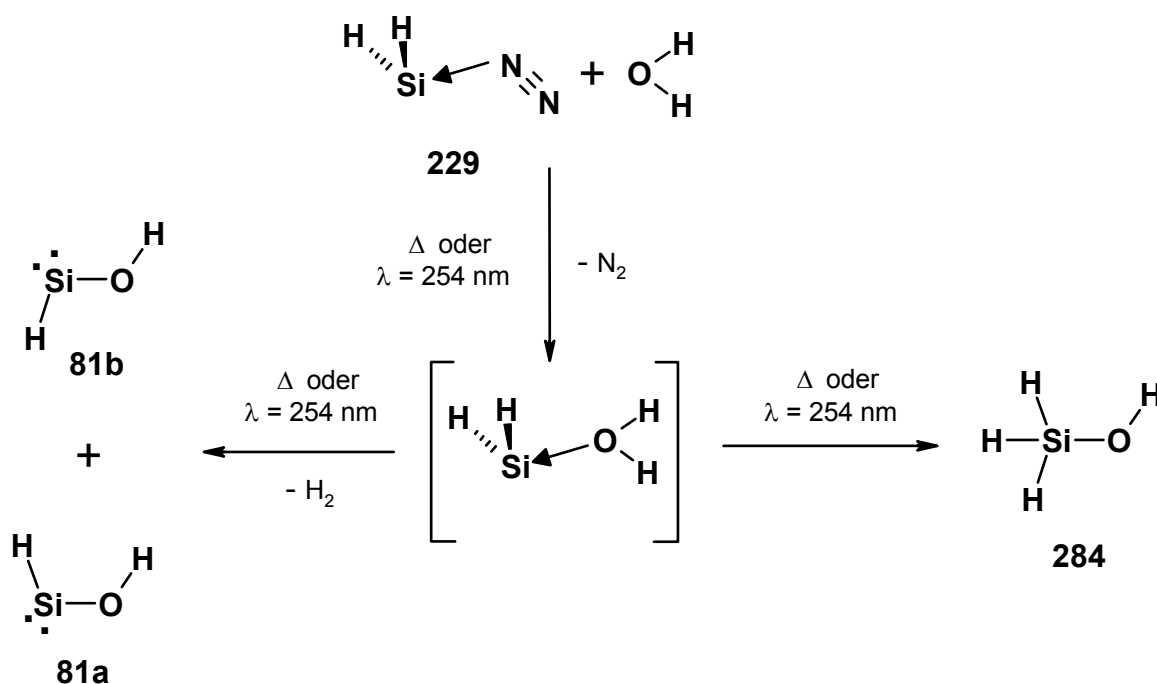


Abbildung 63: UV-Spektren der thermischen Umwandlung des Silylen-Stickstoff-Komplexes **234** in den Silylen-CO-Komplex **216** in einer CO-dotierten Argonmatrix. Untere Kurve: UV-Spektrum von **229**, hergestellt durch Photolyse von Diazidosilan **98**. Mitte: UV-Spektrum von CO-Komplex **216** nach Erwärmen der Matrix auf 30 K. Oben: UV-Spektrum nach Belichtung von **216** mit $\lambda = 254$ nm. Die übriggebliebenen UV-Signale werden von ³SiNN **78-T** und ³SiCO **79-T** verursacht.

Bei Bestrahlung von **98** in Gegenwart größerer Mengen an Wasser entsteht als Hauptprodukt Silanol **284**, neben *s,cis*-**81a** und *s,trans*-Hydroxysilylen **81b**. Neueren ab initio Rechnungen^[210] zufolge reagiert Silylen SiH₂ **70** mit Wasser nicht nur unter Addition

zum Silanol. Daneben existiert ein zweiter Reaktionspfad, der unter H_2 -Abspaltung zur Bildung der Hydroxysilylene **81a** und **81b** führt.



Schema 28: Reaktionen des Silylen-Stickstoff-Komplexes **229** mit H_2O .

Erwies sich der Silylen-Stickstoff-Komplex **229**, in einer Argonmatrix erzeugt, als weitgehend photostabil, zerfiel er in einer Stickstoffmatrix unter fortgesetzter Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ vollständig. Dabei trat eine Vielzahl neuer IR-Signale auf. In den Abbildungen 61, 64 und 65 sind Ausschnitte aus den IR-Spektren der Photolyse von Diazidosilan **98** und **[D₂]-98** dargestellt. Neben der Bildung von Silan **101** ist das Hauptaugenmerk auf zwei relativ wenig intensive IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1912$ und 2044 cm^{-1} und eine Gruppe zum Teil sehr intensiver Signale bei $\tilde{\nu} = 1774, 1768, 1754, 1747, 1743, 1739$ und 1735 cm^{-1} zu richten. Das Verhalten dieser IR-Peaks unter Belichtung mit 254 nm gab zunächst viele Rätsel auf. Zu Beginn der Belichtung von **98** in einer Stickstoff-Matrix konnte parallel zum Anwachsen der IR-Banden des Silylen-Stickstoff-Komplexes **229** das Auftreten eines neues starkes Signals bei $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ und eines wenig intensiven Signals bei $\tilde{\nu} = 1743 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden (s. Abb. 64). Erst bei fortgesetzter Bestrahlung nahmen diese Signale wieder ab und neue IR-Banden, zuerst eine bei $\tilde{\nu} = 1736 \text{ cm}^{-1}$, gefolgt von den intensiven IR-Signalen bei $\tilde{\nu} = 1754$ und 1739 cm^{-1} , wuchsen an. Bei längerem Bestrahlen mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ verschwanden die IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 1747, 1743, 1736$ und 1735 cm^{-1} zugunsten der IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 1754$ und 1739 cm^{-1} und schließlich traten die IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1768$ und 1774 cm^{-1} auf.

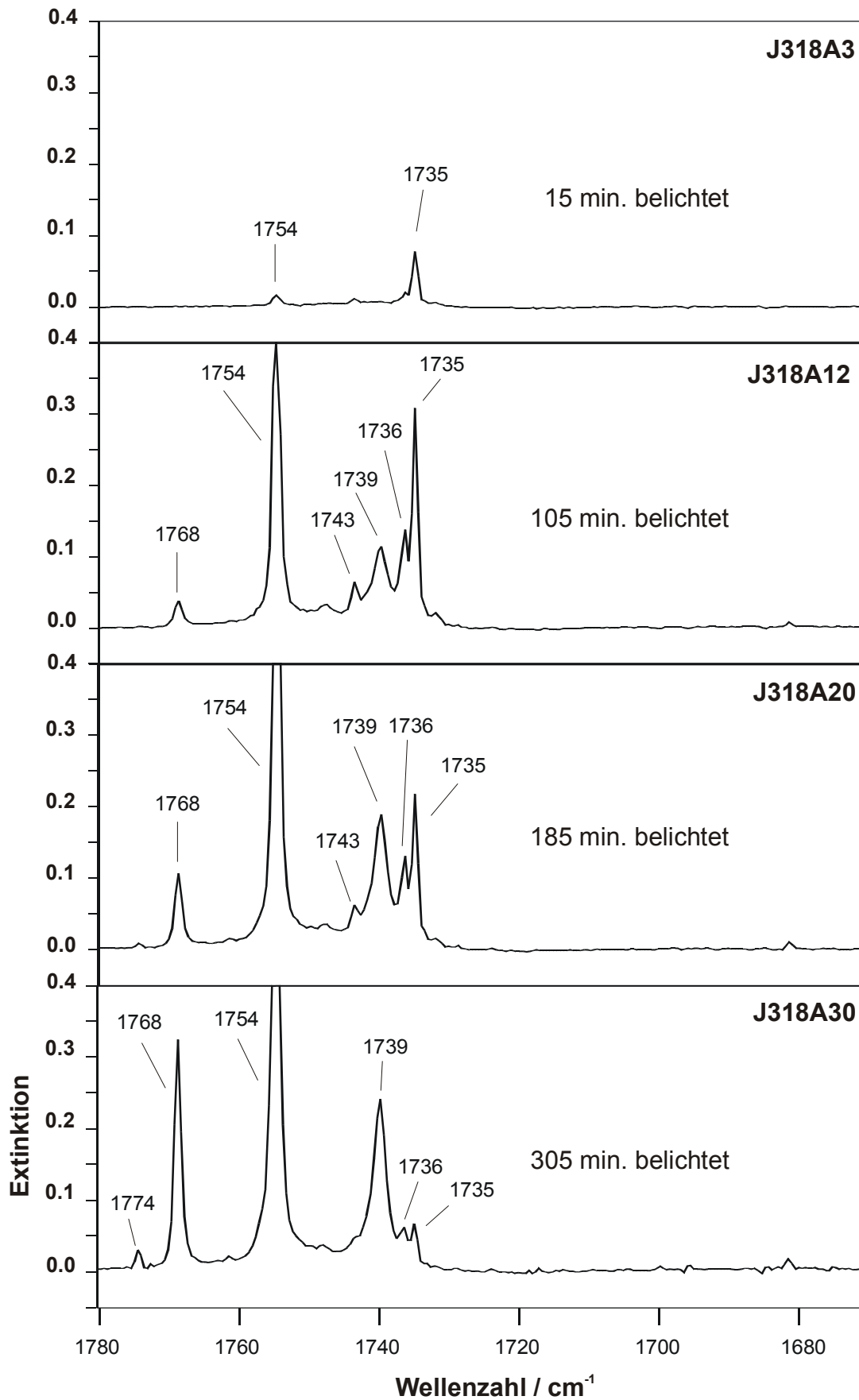
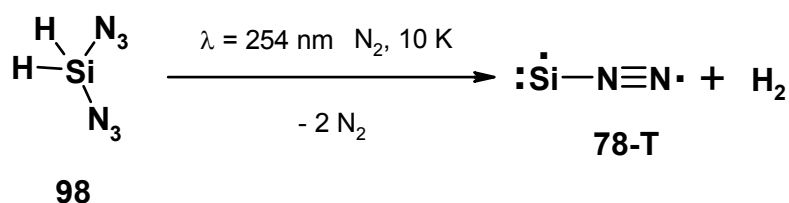
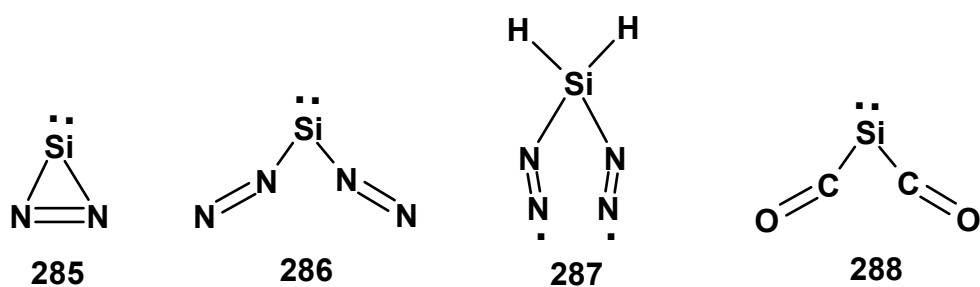


Abbildung 64: Ausschnitte aus dem experimentellen Spektren der Photolyse von Diazidosilan **98** mit $\lambda = 254$ nm.

Schon bei der Photolyse von Methylsilyldiazidosilan **97** in einer Stickstoff-Matrix war das Auftreten der IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1754$ und 1739 cm^{-1} sowie einer zusätzlichen bisher nicht beobachteten IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1736 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet worden. Die Signale bei $\tilde{\nu} = 1912$ und 2044 cm^{-1} wurden in diesen Belichtungsexperimenten nicht beobachtet. Es war zu vermuten, daß alle diese IR-Absorptionen von N_2 -Gruppen-tragenden Verbindungen hervorgerufen werden. In Übereinstimmung mit den Angaben von *Weltner* und *Lembke*^[79a] waren die Signale bei $\tilde{\nu} = 1754$ und 1739 cm^{-1} identisch mit den Signalen des direkten Reaktionsproduktes der Kondensationsreaktion von Siliciumatomen und Stickstoff, dem linearen $^3\text{SiNN}$ **78-T**.



Anmerkung: Die erste Arbeit über die SiN_2 -Energiehyperfläche stammt von *Milligan* und *Jacox*^[211] von 1970. Sie untersuchten die Photochemie von SiH_4 **101** in Ar, N_2 , N_2O und Ar/CO als Matrix-Materialien. Lieferte das Bestrahlen von **101** mit sehr kurzwelligem Licht ($\lambda = 140 \text{ nm}$) in Argon SiH_2 **70** sowie SiH_3 - und SiH -Radikale, konnten diese Produkte bei Belichtung in einer Stickstoff-Matrix nicht beobachtet werden. Es entstanden neben anderen neuen IR-Signalen die schon genannten Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1754$ und 1739 cm^{-1} . Weil diese IR-Banden keinen Isotopen-Shift zeigten, wenn man statt SiH_4 **101** SiD_4 [**D**₄]-**101** einer kurzwelligen Bestrahlung unterzog, folgerten *Milligan* und *Jacox*, daß bei der Belichtung Verbindungen vom Typ $\text{Si}_x(\text{N}_2)_y$ entstanden sein mußten.



Es lag deshalb nahe, anzunehmen, daß auch die anderen neuen Banden Verbindungen entstammen, die aus einem Silicium-Atom und einem oder mehreren Molekülen N_2 zusammengesetzt sind. In Frage kämen das zyklische Isomere Diazasilacylopropen **285**, das Distickstoffaddukt **286** oder der SiH_2 -Komplex **287** mit zwei Molekülen Stickstoff. Die Distickstoffaddukte sind keine Phantasieprodukte; schon *Weltner* und *Lembke*^[79a] hatten bei der Cokondensation von Silicium-Atomen mit CO nach dem Tempern der Matrix ein Zweifach-Addukt $\text{Si}(\text{CO})_2$ **288** erzeugen können. Die Richtigkeit der Zuordnung konnten *Schaefer III* und *Grev*^[212] mit Hilfe von ab initio-Rechnungen bestätigen.

In Laserablations-Experimenten konnten *Zhou et al.*^[79c] weitere IR-Banden von **288** beobachten. Die experimentell gefundenen IR-Absorptionen von **288** bei $\tilde{\nu} = 1995.9$ und 1928.3 cm^{-1} liegen ganz in der Nachbarschaft der IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 2044$ und 1912 cm^{-1} , die bei den Diazidosilan-**98**-Photolysen aufgetreten waren.

Interessant ist auch: Wurde der Komplex **229** auf dem Alternativweg nach *R. Zetzmann*^[75], erzeugt, und mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ belichtet, wurde außer den IR-Banden von **78-T** keine IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet und es traten auch keine IR-Signale von dem vermeintlichen Distickstoffaddukten bei $\tilde{\nu} = 1912$ und 2044 cm^{-1} auf.

3.5.1.1 Photolyse von Dideuteriodiazidosilan [D₂]-**98** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$

Um die IR-Absorptionen, die reinen NN-Schwingungen zuzuordnen sind, von SiH-Schwingungen unterscheiden zu können, wurde Dideuteriodiazidosilan [D₂]-**98** unter gleichen Bedingungen wie **98** in einer Stickstoff-Matrix mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ bestrahlt. Lediglich die Banden von Tetradeuterosilan [D₄]-**101** und des Silylen-Stickstoff Komplexes [D₂]-**229** zeigten wie erwartet eine Bandenverschiebung. Im Bereich der NN-Vibrationen konnte, wie erwartet, dagegen nahezu keine Veränderung der IR-Absorptionen beobachtet werden. Auch die beiden Signale bei $\tilde{\nu} = 2044$ und 1912 cm^{-1} zeigten keine Verschiebung (auf die Zuordnung dieser Signale als Bis(distickstoff)-Addukt **286** wird in Kap. 3.5.5 eingegangen). Lediglich im Absorptionsbereich der Si-D-Streckschwingungen zwischen $\tilde{\nu} = 1650$ und 1550 cm^{-1} wurde ein schwaches Signal bei $\tilde{\nu} = 1651.2 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, das in etwa das gleiche Photoverhalten unter Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ wie die IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1735$ und 1743 cm^{-1} zeigte.

3.5.1.2 Belichtung von Diazidosilan **98** in einer ¹⁵N₂-Matrix und in einer ¹⁵N₂/¹⁴N¹⁵N/¹⁴N₂-Matrix

Wurde **98** in unter den gleichen Bedingungen in reinem ¹⁵N₂ als Matrixmaterial aufgedampft und anschließend belichtet, waren neben den Signalen vom Silylen-Komplex **229** ein intensitätsarmes Signal bei $\tilde{\nu} = 1861 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die dem ³SiNN **78-T** zugeordneten Peaks waren um $\Delta\tilde{\nu} = 59 \text{ cm}^{-1}$ verschoben und wurden bei $\tilde{\nu} = 1697$ und 1685 cm^{-1} beobachtet. Das Signal bei $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ trat nun bei $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Reihenfolge des Auftretens und Verschwindens der Signale zeigte einen ähnlichen Verlauf wie im Fall der Belichtung von **98** in unmarkiertem Stickstoff.

Informationen über die Struktur der beobachteten Spezies und Konnektivität der Atome erhält man am einfachsten, in dem man Isotopomeren-Mischungen zum Beispiel im Verhältnis ¹⁴N₂:¹⁴N¹⁵N:¹⁵N₂ 1:2:1 einsetzt. Bei einer linearen Atomanordnung wie im ³SiNN **78-T** unterscheiden sich die IR-Banden der Isotopomere ²⁸Si¹⁴N¹⁵N und ²⁸Si¹⁵N¹⁴N. Zu erwarten sind 4 Signale gleicher Intensität. Bei einer zyklischen Anordnung oder in einem

linearen Molekül mit der Atomfolge beispielsweise NSiN sind die Isotopomere $^{14}\text{N}^{28}\text{Si}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}^{28}\text{Si}^{14}\text{N}$ identisch. Im IR-Spektrum einer solchen Verbindung sollten nur 3 Signale im Verhältnis 1:2:1 beobachtet werden können.

Durch Mikrowellenentladung eines 1:1 Gemischs von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ kann man auf einfache Art und Weise ein geeignetes Isomerengemisch im Verhältnis 1:2:1 $^{14}\text{N}_2$: $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$: $^{15}\text{N}_2$ erzeugen. Wurde eine Belichtung von **98** in gleicher Weise in diesem Gasgemisch als Matrixumgebung durchgeführt, waren die Signale zwischen $\tilde{\nu} = 1700$ und 1800 cm^{-1} in vier etwa gleich starke Signale aufgespalten. Die Konnektivität der Verbindungen, die diese Signale hervorrufen, *muß* demnach *linear* sein.

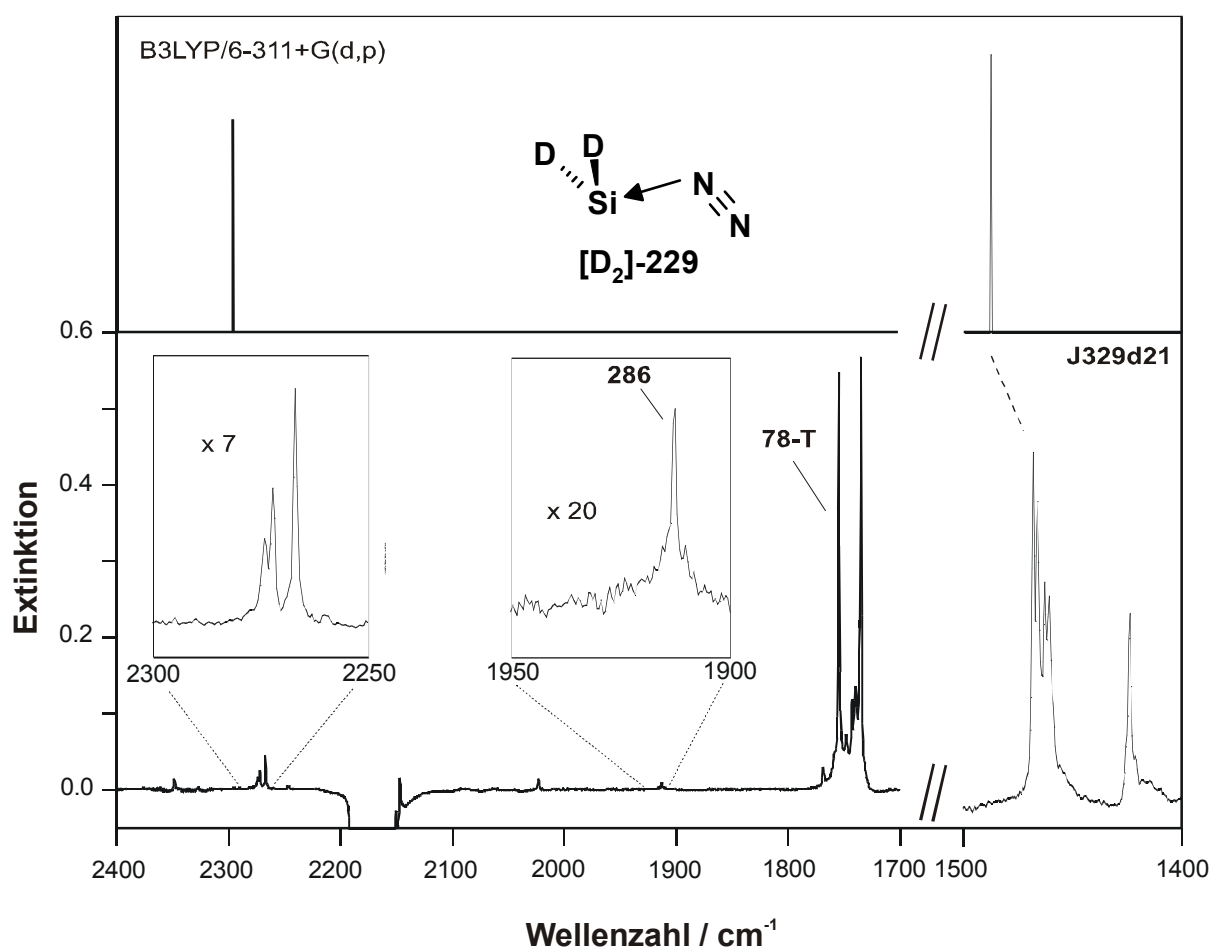
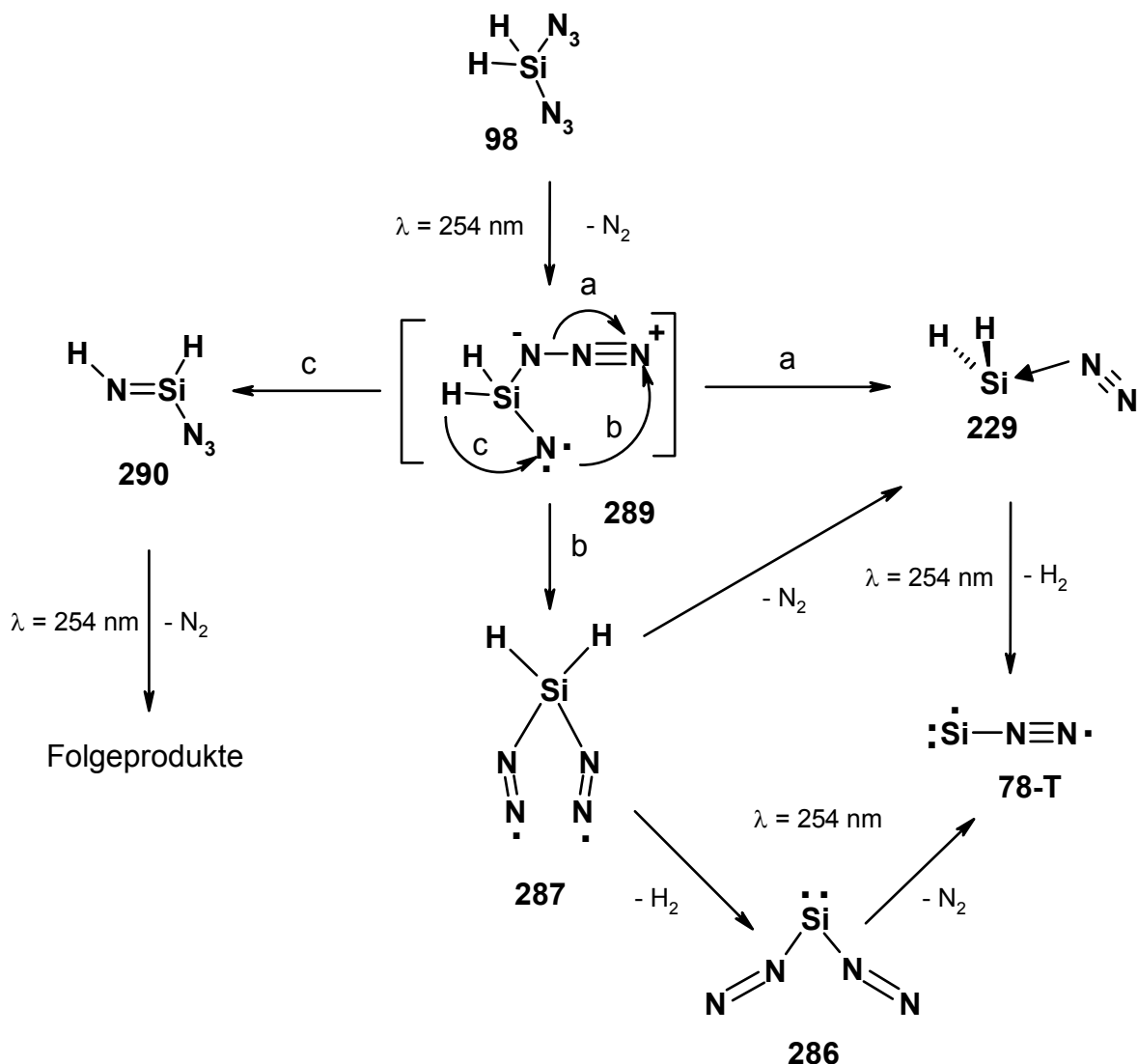


Abbildung 65: Ausschnitt aus dem Differenzspektrum der Bestrahlung von Dideuterodiazidosilan **[D₂]-98** mit $\lambda = 254\text{ nm}$. Mitte: Die positiven IR-Absorptionen des Silylen-Stickstoff-Komplexes **[D₂]-229** nehmen bei der Bestrahlung zu. Oben: Berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von **[D₂]-229**.

Aufgrund der angesammelten Befunde läßt sich eine Hypothese zum Zerfall von Diazidosilan **98** aufstellen. Wie in dem Schema 29 veranschaulicht, sind zumindest folgende Hauptzerfallsrichtungen denkbar:



Schema 29: Zerfallswege von Diazidosilan **98**.

Photochemisch angeregtes Diazid **98** zerfällt im ersten Schritt unter Abspaltung eines Stickstoff-Moleküls. Dabei entsteht das energiereiche Singulett-Nitren **289**, dem drei Reaktionskanäle offen stehen. **289** spaltet ein weiteres Molekül N_2 ab (Weg a) und bildet Silylen **70** (nicht abgebildet), das in einer Stickstoff-Umgebung sofort in einer exothermen Reaktion zu **229** komplexiert wird. Durch Wasserstoff-Abstraktion entsteht daraus direkt $^3\text{SiNN}$ **78-T**. Oder aber der Nitren-Zentrum in **289** insertiert in die Azid-Gruppe (Weg b). Das so erzeugte Tetrazol (nicht abgebildet) existiert laut ab initio-Rechnungen nur als Übergangszustand, der sofort unter NN-Bindungsbruch zum Silylen-Distickstoff-Komplex **287** umlagert. Stickstoff-Abspaltung führt zur Bildung von **229**. Der Komplex **287** kann aber auch unter H_2 -Abstraktion zum Bis(distickstoff)silicium **286** weiterreagieren. Das weitere Schicksal, nämlich Bildung von $^3\text{SiNN}$ **78-T** unter Verlust eines Stickstoff-Moleküls, ist

vorgezeichnet. Weg c skizziert den gängigen Zweistufenmechanismus. Erstes Zwischenprodukt wäre das Z-1-Azidosilanimin **290**.

Möglicherweise gehörten die IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1734.7 \text{ cm}^{-1}$ und das intensitätsarme Signal bei $\tilde{\nu} = 1743 \text{ cm}^{-1}$ zusammen mit der SiH-Absorption bei $\tilde{\nu} = 2259.6 \text{ cm}^{-1}$ (vSiD: $\tilde{\nu} = 1651.2 \text{ cm}^{-1}$) zu dem Silylen-Bis(distickstoff)-Addukt H₂Si(N₂)₂ **287**. Hinweise auf die Stabilität dieser Verbindung liefern quantenmechanische Rechnungen. Während mit B3LYP/6-311+G(d,p) nur ein Übergangszustand resultiert, erhält man bei Verwendung des B3PW91-Dichtefunktionals ein echtes Minimum. Die SiH-Streckschwingung wird im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 2300 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ ($\tilde{\nu} = 1550 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ für vSiD) erwartet. Die NN-Streckschwingung wird bei deutlich tieferen Wellenzahlen (v_s: $\tilde{\nu} = 1910 \text{ cm}^{-1}$ (21 km mol⁻¹), v_{as}: $\tilde{\nu} = 1860 \text{ cm}^{-1}$ (717 km mol⁻¹)) als im Bis(distickstoff)-Addukt **286** vorhergesagt.

Nicht vereinbar mit dieser Hypothese ist die Tatsache, daß die Bande bei $\tilde{\nu} = 1734.7 \text{ cm}^{-1}$ nicht verschoben wird, wenn man das dideuterierte Diazidosilan [**D**₂]-**98** belichtet. Außerdem ist die berechnete Aufspaltung der symmetrischen und der asymmetrischen NN-Streckschwingung in **287** mit $\Delta\tilde{\nu} = 70 \text{ cm}^{-1}$ viel größer als die experimentell beobachtete Differenz von $\Delta\tilde{\nu} = 8 \text{ cm}^{-1}$ ($\tilde{\nu} = 1743$ und 1735 cm^{-1}). Ein weiteres Argument, daß die beobachteten IR-Banden nicht mit der Verbindung **287** vereinbar sind, ist das Ergebnis der Isotopenmarkierungs-Experimente. Es wurden vier IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 1735, 1708, 1704$ und 1678 cm^{-1} im Verhältnis von 1:1:1:1 beobachtet. Der Silylen-Bis(distickstoff)-Komplex besitzt die gleiche Symmetrie C_{2v} wie Bis(distickstoff)silicium **286**. Bei einem eingesetzten Stickstoff-Isotopomeren-Gemisch ¹⁵N₂/¹⁴N¹⁵N/¹⁴N₂ von 1:2:1 ist eine Aufspaltung in 20 verschiedene IR-aktive Isotopomeren-Signale zu erwarten. Alternativ bleibt natürlich immer noch, diese IR-Bande bei 1735 cm^{-1} einem ³SiNN **78-T** zuzuordnen, in dessen Umgebung der verbliebene Wasserstoff eine Störung verursacht.

Die beobachteten intensitätsarmen IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 2259.6$ bzw. 1651.2 cm^{-1} , wenn von [**D**₂]-**98** ausgegangen wurde, sind mit großer Sicherheit SiH- bzw. SiD-Streckschwingungen zuzuordnen. Synchron mit diesen Banden wuchsen und verschwanden zwei IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 3407.3$ bzw. 2528.8 cm^{-1} , wenn von [**D**₂]-**98** ausgegangen wurde. Der Vergleich mit den Ergebnissen der ab initio-Berechnungen legt nahe, daß diese beobachteten Absorptionen von Z-1-Azidosilanimin **290** verursacht werden, dem ersten Zwischenprodukt, das gebildet werden würde, wenn Diazidosilan **98** in einem Zweistufenmechanismus zerfällt.

3.5.2 Einstieg in die N₂Si- Energiehyperfläche

Zwei Punkte ließen Zweifel aufkommen, ob die Identifizierung von ³SiNN **78-T** durch *Weltner* und *Lembke*^[79a] zutreffend ist. Zum einen ist die Bandenvielfalt bei der Photolyse von Diazidosilan **98** und Methyldiazidosilan **97** überraschend. Auch das von *Weltner* und *Lembke*^[79a] gefundene IR-Spektrum von ³SiNN **78-T** zeigt diese Besonderheit: Es variiert drastisch in Abhängigkeit des umgebenden Matrixmaterials. In Argon wurden zwei

IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1731$ (vNN) und 484 cm^{-1} (vSiN) beobachtet. In Stickstoff waren im Bereich der NN-Streckschwingungen drei Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1774, 1754$ und 1739 cm^{-1} und im Bereich der SiN-Streckschwingungen zwei Banden bei $\tilde{\nu} = 481$ und 465 cm^{-1} beschrieben worden. Die Autoren^[79a] begründeten diesen Unterschied mit dem Vorliegen unterschiedlicher Matrix-Umgebungen.

Zum anderen waren nach der Veröffentlichung der Beobachtung von $^3\text{SiNN } \mathbf{78-T}$ aufgrund der Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen (s. Tab. 47) wiederholt Zweifel an der Richtigkeit der Bandenzuordnung laut geworden.

Tabelle 47: Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen zur Struktur und dem IR-Spektrum von $^3\text{SiNN } \mathbf{78-T}$ ($C_{\infty v}$, $^3\Sigma^-$, Atomabstände in [\AA], Frequenzen in Wellenzahlen [cm^{-1}])

Methode / Basis	Bindungslängen		IR-Spektrum			Lit.
	r_{SiN}	r_{NN}	ν_1	ν_2	ν_3	
RHF/6-31g*	3.190	1.080	2715 (0.3)	58 (1)	67 (0.02)	[213]
MP2/6-31G(d)	2.889	1.121	3463 (95)	92 (4)	73 (0)	[220]
CISD/DZP	2.782	1.109	1939 (0.3)	77 (4)	98 (0.2)	[213]
CASSCF/DZP	3.175	1.116	-	-	-	[213]
MRCI/DZP	1.899	1.149	2038	-	476	[217]
CMRCI/cc-pVTZ	1.791	1.149	2024	-	416	[216]
MRCCSD(T)/DZP	1.770	1.168	1726	325	467	[215]
CCSD(T)/6-311G*	1.804	1.142	1853	292	375	[214]
CCSD(T)/cc-pVQZ	1.788	1.135	1859	336	429	[216]
LDF/DGauss/DZP	1.737	1.167	1823	338	605	[218]
UKS/BLYP/DZP	1.760	1.181	1725	332	547	[219]
ROKS/BLYP/DZP	1.767	1.178	1754	333	534	[219]
B3LYP/6-311G(2d)	1.754	1.140	1820 (692)	334 (0)	512 (16)	[220]
B3LYP/6-311+G(d,p)	1.754	1.148	1809 (752)	315 (1)	516 (16)	¹⁾
exp.	-	-	1731.6 (vs)	-	484.3 (vw)	Ar ²⁾
	-	-	1754.7 (vs)	-	461.6 (vw)	N ₂ ²⁾

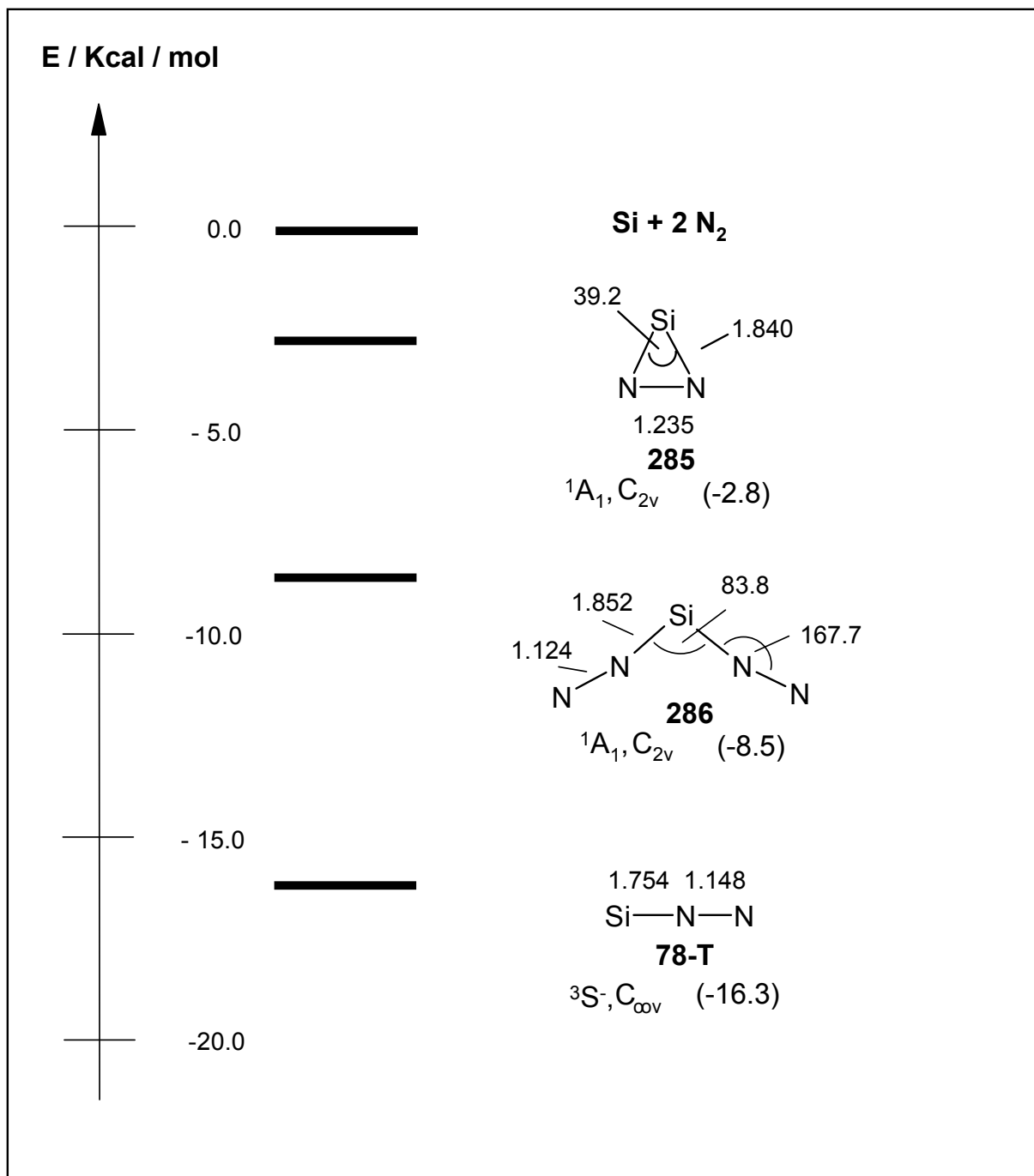
RHF: Restricted Hartree Fock; MP2: Moeller-Plesset-Störungsrechnung 2. Ordnung; CISD: Configuration Interaction, Single and Double Excitation included, DZP: Dunning-Huzinaga (DH) Double-zeta Basis Satz mit d-typ Polarisationsfunktion; CASSCF: Complete Active Space Self Consistent Field; MRCI: Multi Reference Configuration Interaction; CMRCI: Contracted Multi Reference Configuration Interaction, cc-pVTZ: correlated consistent polarized valence triple-zeta MRCCSD(T): Multi Reference Coupled Cluster-Methode, Single, Double and connected Triple Excitations included; CCSD(t): Coupled Cluster-Methode, Double and connected Triple Excitations included, cc-pVQZ: correlated consistent polarized valence quadruple-zeta; LDF/Dgauss/DZP: Localized Density Field, DZP-Basisatz aus Bibliothek des ab initio Programms DGauss; BLYP: dichte functional Methode nach Becke, Lee, Yang und Parr unter Verwendung des ROKS (restricted open) oder unrestricted open (UKS) Kohn-Sham framework; B3LYP: Becke Hybrid Dichtefunktional (Lee, Yang and Parr) und Hartree-Fock Methode.

¹⁾ Diese Arbeit.

²⁾ Angegebene Werte aus dieser Arbeit. Sie entsprechen den Ergebnissen von *Lembke* und *Weltner*^[79a] sowie *Milligan* und *Jacox*^[211].

Wie dieser Aufstellung leicht zu entnehmen ist, wurde im Laufe der letzten 10 Jahre unter Aufbietung der anspruchvollsten Methoden^[213-220] versucht, das ³SiNN **78-T** quantenmechanisch zu behandeln. Es bleibt festzuhalten, daß die von *Schaefer III et al.*^[213] **1988** zunächst angewendeten Standardmethoden wie Hartree Fock, Moeller-Plesset-Störungsrechnungen, einfache CI und selbst CASSCF nicht in der Lage waren, die Geometrie dieses Moleküls wiederzugeben. Die Ergebnisse der später angewandten Coupled Cluster-Rechnungen durch die Arbeitsgruppen um *Schaefer III*^[214] **1992**, *Boyd*^[215] **1994** und *Ornellas*^[216] **1997**, die Multi-Reference-CI-Rechnungen von den Arbeitsgruppen um *Cai*^[217] **1992**, und *Ornellas*^[216] **1997** sowie die Dichtefunktional-Methoden durch *Dixon et al.*^[218] **1992**, *Handy et al.*^[219] **1993** und *Janoschek*^[220] **1997** harmonieren recht gut mit den Ergebnissen aus den bisherigen Matrixversuchen.^[79a,211] Leider wurde bisher in keiner quantenmechanischen Rechnung versucht, die beobachteten starken Matrixeffekte zu erfassen.

Neben dem linearen ³SiNN **78-T** gibt es, wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, noch zwei weitere interessante Spezies, die mit der N₂Si-Energiehyperfläche in Verbindung stehen: Da wäre zum einen das zyklische SiNN-Isomere 1-Sila-2,3-diazacyclopropenylen **285** und zum anderen das Bis(distickstoff)silicium Si(N₂)₂ **286**. Beide Verbindungen sind stabil gegenüber dem Zerfall in ³Si und Stickstoff (**285**: -8.5 kcal mol⁻¹, **286**: -2.8 kcal mol⁻¹) und könnten prinzipiell sowohl thermisch aus Si-Atomen und Stickstoff als auch photochemisch durch Belichtung von ³SiNN **78-T**, Diazidosilan **98** oder Si(N₃)₄ **99** gebildet werden. Globales Minimum mit einer Stabilisierungsenergie von 16.3 kcal mol⁻¹ ist ³SiNN **78-T** (s. Schema 30).



Schema 30: Isomere der N₂Si- und der N₄Si-Energiehyperfläche (B3LYP/6-311+G(d,p), inklusive Nullpunktsenergien)

Das Bisaddukt **286** kann man als Reaktionsprodukt von Stickstoff mit einem angeregten ¹Si-Atom auffassen. Nach Berechnungen von *Janoschek*^[220] ist das π-System stark delokalisiert. Im IR-Spektrum erwartet man im wesentlichen zwei starke IR-Absorptionen zwischen $\tilde{\nu} = 1900$ und 2100 cm^{-1} , also deutlich abgesetzt zum ³SiNN **78**.

Der Dreiring **285** wurde auch schon von anderen Arbeitsgruppen^[213,216,220,221] berechnet. Seine trotz der hohen Ringspannung überraschend große Stabilität läßt sich über eine vergleichbar große zyklische Delokalisierung wie im Silacyclopropenyliden^[77,79i] **74**

erklären. Im IR-Spektrum liegt der Erwartungswert für die NN-Streckschwingung zumindest in einem ähnlichen Bereich wie bei **74** zwischen $\tilde{\nu} = 1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$.

Aus dem Vergleich der berechneten IR-Spektren der im vorherigen Abschnitt besprochenen N_2Si -Isomeren mit den Ergebnissen der ausgehend von Diazidosilan **98** durchgeführten Belichtungsexperimente mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ ließen sich keine Anhaltspunkte für das Auftreten der zyklischen Verbindung **285** finden. Die beiden wenig intensiven IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 2044 \text{ cm}^{-1}$ und 1912 cm^{-1} könnten dagegen durchaus mit dem Bisaddukt **286** in Einklang gebracht werden.

Um die Ergebnisse der Photolyse von Diazidosilan **98** und dem D_2 -Isotopomeren [D_2]-**98** besser interpretieren zu können, wurde das wasserstofffreie Tetraazidosilan **99** untersucht. Außerdem wurden Versuche mit **99** in Stickstoffisotopomeren-dotierten Matrices durchgeführt und die Versuche von *Weltner* und *Lembke*^[79a], die Cokondensation von Siliciumatomen in einer Stickstoffisotopomeren-dotierten Matrix, wiederholt. Schließlich sollte auf der Grundlage des UV-Spektrums von **78-T** nach spezifischen Wellenlängen gesucht werden, mit deren Hilfe eine Isomerisierung von **78-T** zum Dreiring **285** initiiert werden kann.

3.5.3 Die Belichtung von Tetraazidosilan 99 in Argon und Stickstoff

Bei der Bestrahlung von Tetraazidosilan **99** entsteht in beiden Matrixumgebungen $^3\text{SiNN}$ **78-T** als Photoendprodukt. Im Gegensatz zu Bestrahlung von Diazidosilan **98** werden aber bei der Belichtung von **99** neben dem $^3\text{SiNN}$ **78-T** insgesamt 5 Moleküle Stickstoff erzeugt, die offensichtlich in der näheren Matrixumgebung verbleiben. In Argon ist keine scharfe $^3\text{SiNN}$ -Bande bei $\tilde{\nu} = 1731 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten (s. Abb. 66), sondern nur ein sehr breites unstrukturiertes Signal um $\tilde{\nu} = 1739 \text{ cm}^{-1}$. Erst beim Tempern trat das Signal bei $\tilde{\nu} = 1731 \text{ cm}^{-1}$ hervor.

In Stickstoff wurde als erstes Signal ein Peak bei $\tilde{\nu} = 1736 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, genau wie bei der Photolyse von Methyl Diazidosilan **97**, im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Diazidosilan **98** bzw. [D_2]-**98**. Unter den Photolysebedingungen war diese Substanz ebenfalls photolabil und verschwand im Verlauf der weiteren Photolyse relativ schnell. Als nächstes wuchsen die dem $^3\text{SiNN}$ **78** zugeordneten IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1754$ und 1739 cm^{-1} stark an. Bei längerer Belichtung entstanden kleine IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 1768$ und 1774 cm^{-1} . Diese Signale waren auch bei den Photolysen von Diazidosilan **98** bzw. [D_2]-**98** aufgetreten.

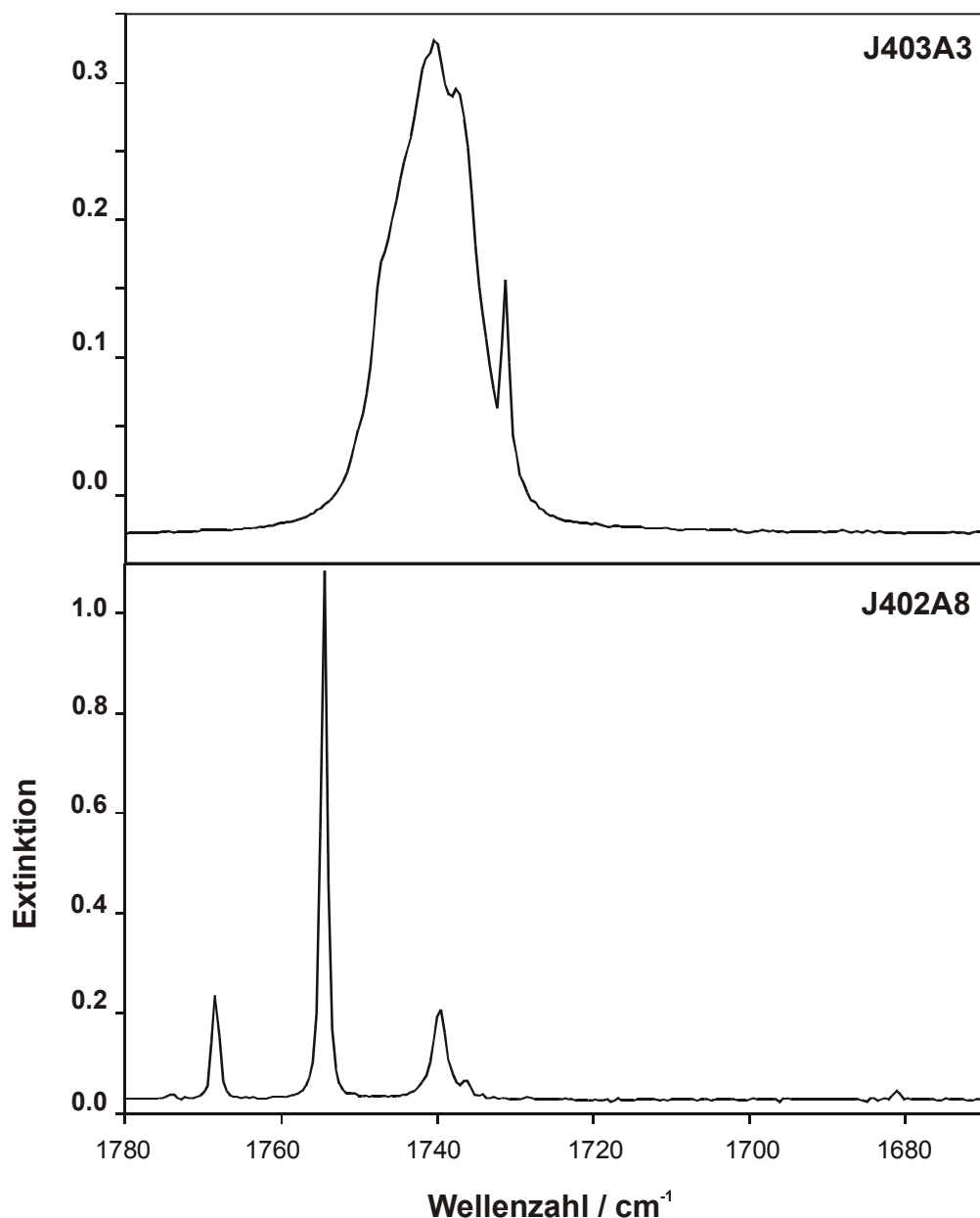


Abbildung 66: IR-Spektren der Photolyse von Tetraazidosilan **99** in unterschiedlichen Matrixumgebungen. Oben: Nach Bestrahlung von **99** mit $\lambda = 254$ nm in einer Argonmatrix bei 10 K und anschließendem Tempern auf 30 K. Unten: Nach Bestrahlung von **99** mit $\lambda = 254$ nm in einer Stickstoffmatrix bei 10 K.

Wurde die Bestrahlung von Tetraazidosilan **99** in gleicher Weise in einem 1:2:1 Gemisch von doppelt, einfach und unmarkiertem Stickstoff als Matrixmaterial wiederholt, waren alle IR-Absorptionen in 4 Signale aufgespalten, die überraschenderweise nun nicht von Beginn an gleich intensiv waren (s. Abb. 67). Das $^{14}\text{N}_2$ -Signal von **78-T** war zu Beginn der Belichtung mit $\lambda = 254$ nm deutlich intensiver. Je länger die Belichtung andauerte, um so mehr glichen sich die Signalintensitäten der IR-Banden der vier Isotopomeren an.

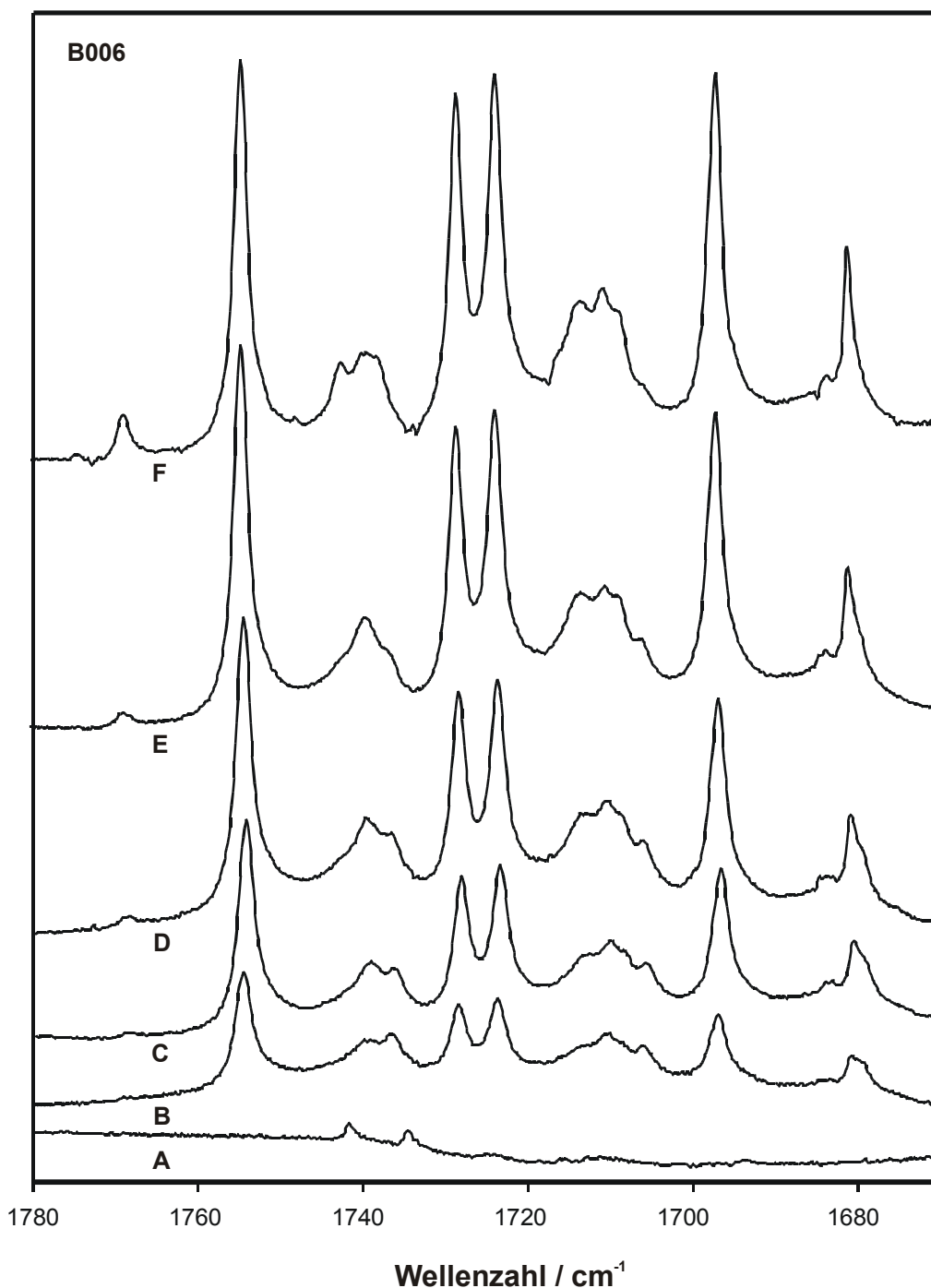


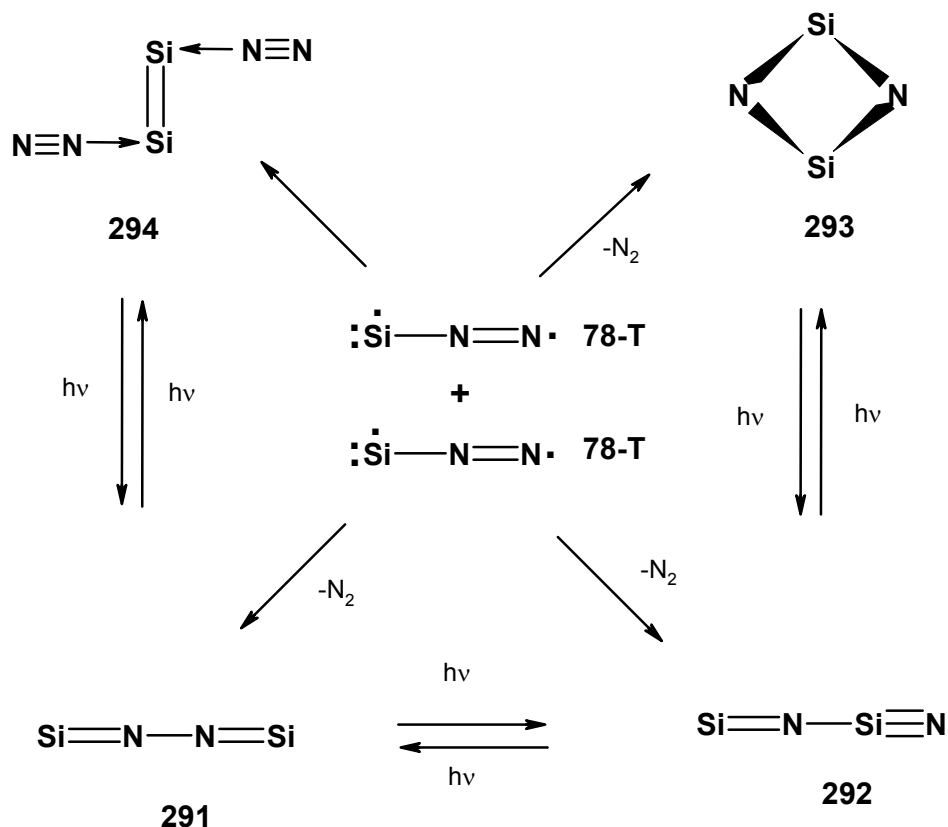
Abbildung 67: Ausschnitt aus den IR-Spektren der Photolyse von Tetraazidosilan **99** in einer Isotopen-markierten Stickstoff-Matrix ($^{15}\text{N}_2/^{15}\text{N}^{14}\text{N}/^{14}\text{N}_2 = 1:2:1$) mit $\lambda = 254$ nm. Die Isotopenaufspaltung der IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1754, 1739$ und 1736 cm^{-1} ist deutlich sichtbar. A: Vor der Bestrahlung. B: 30 min. belichtet. C: 60 min. belichtet. D: 90 min. belichtet. E: 150 min. belichtet. F: 270 min. belichtet.

Dieses Phänomen ist im Grunde keine Überraschung: Im Eduktmolekül war zu Beginn der Photolyse nur $^{14}\text{N}_2$ enthalten. Von den Versuchen in Argon war bekannt, daß der abgespaltene Stickstoff in der näheren Matrixumgebung verbleibt. Durch Einstrahlen von 254 nm-Licht wird die SiN-Bindung in **78** gespalten. $^3\text{SiNN}$ **78** bildet sich durch Rekombination

eines ^3Si -Atoms mit einem der benachbarten Stickstoffmoleküle zurück. Da sich zu Beginn der Photolyse statistisch mehr $^{14}\text{N}_2$ in der näheren Umgebung um das Si-Atom befunden hat, wurde insgesamt mehr $^{28}\text{Si}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ als $^{28}\text{Si}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{28}\text{Si}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ und $^{28}\text{Si}^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ gebildet. Durch Diffusion näherte sich im Verlauf der Belichtung die Zusammensetzung der näheren Matrixumgebung immer mehr einem 1:2:1 Verhältnis der Stickstoffisotopomeren an. Die Signale glichen sich mit ihrer Intensität an. Quantenmechanische Berechnungen^[220] bestätigen die Beobachtungen. Die für den Stickstoff-Austausch im $^3\text{SiNN}$ **78-T** aufzubringende Energie soll etwa 12 kcal mol^{-1} betragen. Ein weiterer Hinweis, daß der umgebende Stickstoff die IR-Bande von **78** stark beeinflusst, ist die große Halbwertsbreite der Isotopomerenpeaks im Vergleich mit den Halbwertsbreiten der Signale von $^3\text{SiNN}$ **78** in reinem $^{14}\text{N}_2$ oder $^{15}\text{N}_2$.

3.5.4 Cokondensations-Versuche zwischen Silicium Atomen und Stickstoff

Die Signalintensitäten aus den Markierungsexperimenten mit den Azidosilanen **98** und **99** waren nicht ausreichend hoch, um eine Isotopenaufspaltung aller Banden beobachten zu können. Um mehr über die Struktur der beobachteten Spezies zu erfahren, wurden deshalb auch Cokondensations-Versuche zwischen atomarem Silicium und reinem Stickstoff (s. Abb. 68), reinem $^{15}\text{N}_2$, einem 1:1-Gemisch aus $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ und einem 1:2:1 Gemisch der Isotopomeren (Abb. 69) durchgeführt.



Schema 31: Thermochemie von Distickstoffsilicium $^3\text{SiNN}$ **78-T**.

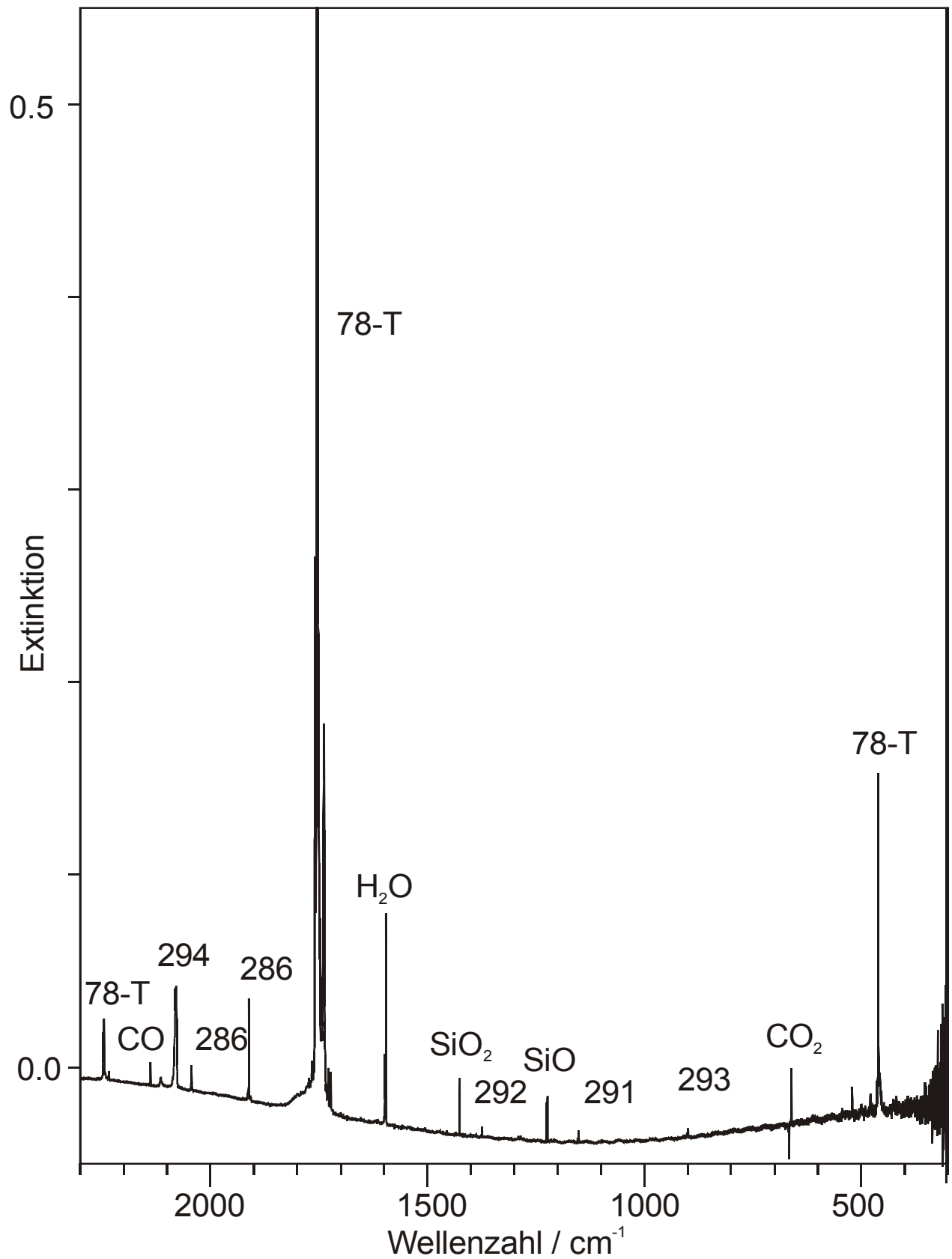


Abbildung 68: IR-Spektrum der Cokondensationsprodukte von Siliciumatomen und Stickstoff bei 10 K.

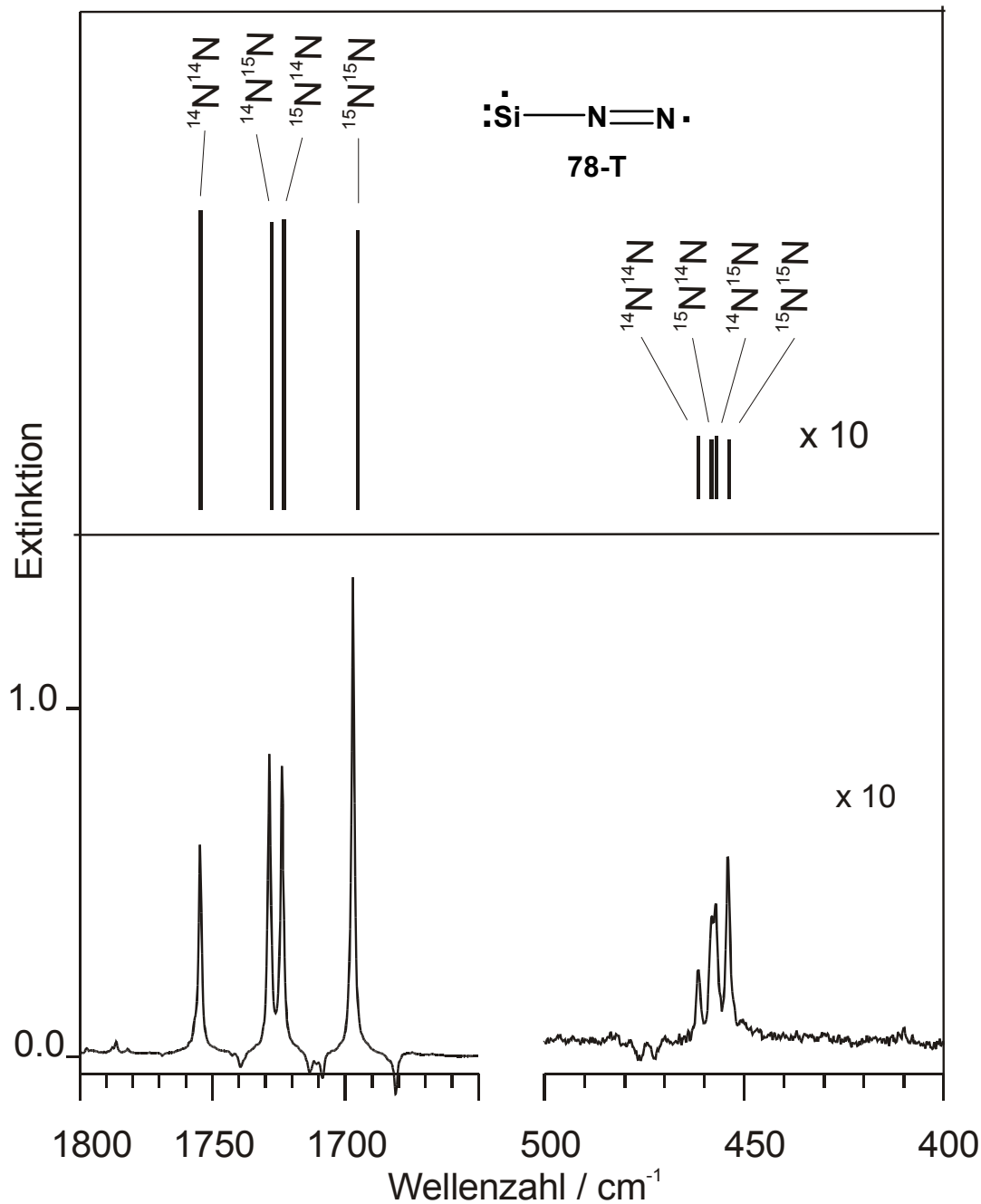


Abbildung 69: Ausschnitt aus dem experimentellen (bevorzugte Lage I) und dem berechneten Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von $^3\text{SiNN}$ **78-T** nach Cokondensation von atomarem Silicium mit einem Stickstoff-Isotopomeren-Gemisch ($^{14}\text{N}_2$: $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$: $^{15}\text{N}_2 = 1:2:1$). Oben: Berechnete Aufspaltungsmuster der NN-Streckschwingung (links) und der SiN-Streckschwingung (rechts). Unten: Beobachtete IR-Bandenaufspaltung der NN-Streckschwingung (links) und der SiN-Streckschwingung (rechts).

Die Siliciumatome wurden durch direktes Aufheizen eines Stabes von hochdotiertem Silicium auf 1350 -1380 °C erzeugt. Die Abscheidungsrate an gasförmigem Silicium wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes^[222] bestimmt. Etwa 3 cm vor dem kalten Matrixfenster wurde der Strom der Siliciumatome mit dem Trägergas Stickstoff gemischt und niedergeschlagen. Abbildung 68 zeigt ein typisches Spektrum aus diesen Cokondensations-Experimenten. Neben den drei von *Weltner* und *Lembke*^[79a] beobachteten Signalen für das ³SiNN **78-T** bei $\tilde{\nu} = 1774, 1754$ und 1739 cm^{-1} im Bereich der NN-Streckschwingungen sowie $\tilde{\nu} = 480$ und 460 cm^{-1} im Bereich der SiN-Streckschwingungen traten auch die beiden Signale bei $\tilde{\nu} = 2044$ und 1912 cm^{-1} auf. Außerdem konnte eine Reihe neuer IR-Signale beobachtet werden, die bei keinem der anderen Belichtungsversuche mit Azidosilanen beobachtet wurden. Durch Variation der Konzentrationsverhältnisse an aufgedampftem Silicium und Stickstoff, durch Tempern der Matrix auf 30 K und abschließende Isotopenmarkierungs-Experimente mit 1:1 Gemischen aus ¹⁴N₂ und ¹⁵N₂ und 1:2:1 Gemischen aus ¹⁴N₂, ¹⁴N¹⁵N und ¹⁵N₂ konnte zweifelsfrei gezeigt werden, daß diese Signale den Reaktionsprodukten zwischen Siliciumatomen und ³SiNN **78-T** (Verbindungen **291**, **292** und **293**) bzw. dem Dimeren von ³SiNN **78-T** (Verbindung **294**) zuzuordnen sind. Eine vollständige Beschreibung der Reaktionsprodukte, die zwei Silicium-Atome enthalten, nämlich des SiNNSi **291**, des SiNSiN **292**, des cyclischen Si₂N₂ **293** und des N₂SiSiN₂ **294** würde den Rahmen dieser Arbeit endgültig sprengen und ist schon an anderer Stelle publiziert.^[223]

Bei den Cokondensations-Versuchen wurden die IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 1768, 1736$ und 1735 cm^{-1} nicht beobachtet. Bei den Temperversuchen sowie in den Matrixexperimenten mit sehr hohen Konzentrationen an Siliciumatomen nahm das Signal bei $\tilde{\nu} = 1774 \text{ cm}^{-1}$ zu, während die beiden schwachen Signale bei $\tilde{\nu} = 2044$ und 1912 cm^{-1} nahezu verschwanden. Beim Bestrahlen der Matrix mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ nahmen die Signale bei $\tilde{\nu} = 1754$ und 461 cm^{-1} stark an Intensität ab, während die Signale bei $\tilde{\nu} = 1739$ und 481 cm^{-1} deutlich an Intensität gewannen. Außerdem entstand wiederum in geringer Intensität der Peak bei $\tilde{\nu} = 1768 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der Aufspaltung jedes der beobachteten Signale in vier etwa gleich intensive Peaks bei Verwendung eines 1:2:1 Gemisches von Stickstoffsotopomeren, (vgl. Abb. 69) bzw. Aufspaltung in zwei Signale bei Verwendung eines 1:1 Gemisches von ¹⁴N₂ und ¹⁵N₂, sind die Signale mit den intensivsten Peaks bei $\tilde{\nu} = 1774, 1768, 1754, 1739$ und 1736 cm^{-1} dem ³SiNN **78-T** in unterschiedlichen Lagen zuzuordnen (s. z. B. Abb. 68 und Tabelle 47). Dieses Molekül zeigt sich erstaunlich stark von der umgebenden Matrix beeinflusst. Neben den beiden bevorzugten Matrixlagen in Stickstoff, denen die beiden Signale bei $\tilde{\nu} = 1754$ und 1739 cm^{-1} zuzuordnen sind, treten noch eine Reihe weiterer metastabiler thermischer und photochemischer ³SiNN-Spezies (s. Tabelle 48) auf, wobei sich das ³SiNN vermutlich auf Zwischengitterplätzen befindet.

Tabelle 48: Theoretische (B3LYP/6-311+G**), korrigierte [$\tilde{\nu}_{\text{kor.}} = \tilde{\nu}_{\text{ber.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp.}}(^{28}\text{Si}^{14}\text{N-78}) / \tilde{\nu}_{\text{ber.}}(^{28}\text{Si}^{14}\text{N-78})$] und experimentelle (Ar und N₂, 12 K; Wellenzahlen in cm⁻¹) IR Absorptionen von Triplet ³SiNN **78-T**, hergestellt durch Cokondensation von Si-Atomen mit N₂ (Lage 1-4) bzw. durch Belichtung von Azidosilanen (**98**: Lagen 1-4; **97** und **99**: Lagen 1-5).

Isotopomer	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{kor.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$				
				Lage 1 ¹⁾	Lage 2 ²⁾	Lage 3 ³⁾	Lage 4 ⁴⁾	Lage 5 ⁵⁾
²⁸ Si ¹⁴ N ¹⁴ N	2vNN	3618.6	-	3456.1	3426.5	3483.9	3494.8	-
	vNN+vSiN	2325.2	-	2246.4	2247.7	2258.3	-	-
	vNN	1809.3	-	1754.7	1739.5	1769.0	1774.7	1736.4
	δSiNN	315.3	-	-	-	-	-	-
	vSiN	515.9	-	461.6	480.4	459.5	-	-
²⁸ Si ¹⁴ N ¹⁵ N	2vNN	3563.2	3403.2	3405.9	3376.6	-	3440.8	-
	vNN+vSiN	2292.3	2214.6	2215.0	2216.6	-	-	-
	vNN	1781.6	1727.8	1728.7	1713.5	1742.7	1748.2	1710.9
	δSiNN	307.9	-	-	-	-	-	-
	vSiN	510.7	456.9	457.1	475.9	-	-	-
²⁸ Si ¹⁵ N ¹⁴ N	2vNN	3553.2	3393.6	3396.7	3368.0	-	3432.3	-
	vNN+vSiN	2288.7	2211.1	2211.5	2213.2	-	-	-
	vNN	1776.6	1723.0	1723.9	1708.7	1738.1	1743.4	1706.0
	δSiNN	312.6	-	-	-	-	-	-
	vSiN	512.1	458.2	458.1	476.8	-	-	-
²⁸ Si ¹⁵ N ¹⁵ N	2vNN	3496.6	3339.6	3344.7	3316.4	3372.3	3387.0	-
	vNN+vSiN	2255.5	2179.0	2179.6	2181.6	-	-	-
	vNN	1748.3	1695.5	1697.1	1681.2	1710.9	1716.6	1679.5
	δSiNN	305.2	-	-	-	-	-	-
	vSiN	507.2	453.8	454.1	472.5	-	-	-

Korrelationsfaktoren: $C(2\tilde{\nu}_{\text{NN}}) = 0.9551$; $C(\tilde{\nu}_{\text{NN}} + \tilde{\nu}_{\text{SiN}}) = 0.9661$; $C(\tilde{\nu}_{\text{NN}}) = 0.9698$; $C(\tilde{\nu}_{\text{SiN}}) = 0.8947$.

¹⁾ Bevorzugte Matrix-Lage. ²⁾ Zweitgünstigste Matrix-Lage. ³⁾ Photochemisch erzeugte Matrix-Lage ($\lambda = 254$ nm). ⁴⁾ Zwischengitterplatz, durch Bestrahlen ($\lambda = 254$ nm) und Tempern bei 27 K erzeugt. ⁵⁾ Anderer Zwischengitterplatz, entsteht beim Bestrahlen ($\lambda = 254$ nm).

3.5.5 Photolyse von Distickstoffsilicium $^3\text{SiNN}$ 78-T

Diese besondere Sensibilität gegenüber Matrixeffekten zeigt sich auch im photochemischen Verhalten von $^3\text{SiNN}$ 78-T. *Weltner* und *Lemke*^[79a] zufolge weist $^3\text{SiNN}$ 78-T im UV-Spektrum zwischen $\lambda = 370$ und 330 nm eine Reihe von Progressionsbanden ($\Delta\nu = 470$ cm^{-1}) und zwei intensivere Absorptionen bei 310.9 und 295.5 nm ($\Delta\nu = 1670$ cm^{-1}) auf. Ähnliche Bandenlagen hatten auch *Margrave et al.*^[79d] bei der Untersuchung der Absorptionsspektren von Siliciumatomen mit Wasser berichtet.

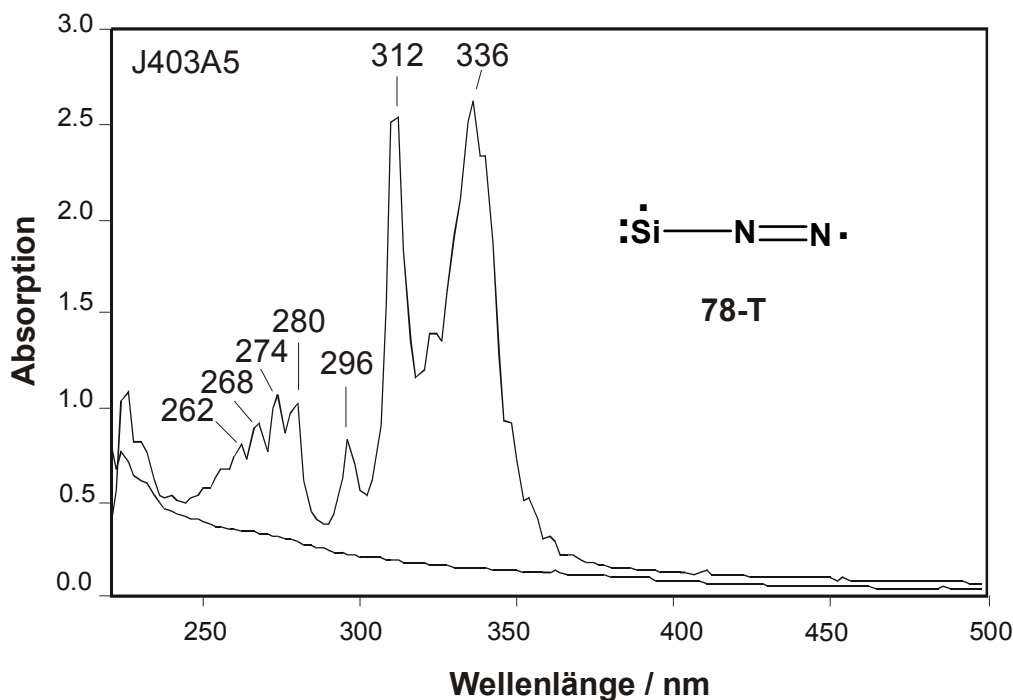


Abbildung 70: UV-Spektrum von Distickstoffsilicium $^3\text{SiNN}$ 78-T.

Bei den durch Belichtung von Diazidosilan **98** oder Tetraazidosilan **99** bzw. durch Cokondensation zwischen Silicium-Atomen und Stickstoff erhaltenen UV-Spektren von $^3\text{SiNN}$ 78-T sind eine Reihe weiterer, bislang nicht beschriebener, kurzweiliger Banden bei $\lambda = 262, 268, 274$ und 280 nm zu beobachten (s. Abb. 70).

Isoliert in einer Argon-Matrix konnte keine photochemische Reaktion durch Einstrahlen von Licht ($\lambda = 185$ bis 500 nm) induziert werden, $^3\text{SiNN}$ 78-T war photostabil. Ganz anders verhielt sich 78-T in einer Stickstoff-Matrix. Bei Einstrahlen von langwelligem Licht $\lambda \geq 310$ nm nahmen die IR-Banden von 78-T langsam ab. Lediglich die $^3\text{SiNN}$ -Spezies mit der IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1768$ cm^{-1} verschwand sehr schnell. Überraschenderweise nahmen zunächst die beiden IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 2044$ und 1912 cm^{-1} deutlich zu. Bei länger andauernder Bestrahlung verschwanden diese IR-Absorptionen wieder vollständig und zwei neue IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 1475$ und 712 cm^{-1} entstanden. Im Iotopenmarkierungs-Experiment spalteten diese beiden Banden nicht in vier gleiche, sondern nur in 3 IR-Signale im Verhältnis 1:2:1 auf. Im Einklang mit den Ergebnissen der ab initio-Berechnungen muß es sich bei dieser

neuen Verbindung um das zyklische SiNN-Isomer, das 1-Sila-2,3-diazacyclopropenyliden **285** handeln. Die Isotopenaufspaltung und die exakte Lage der beobachteten Banden sind in Abbildung 71 und Tabelle 49 wiedergegeben.

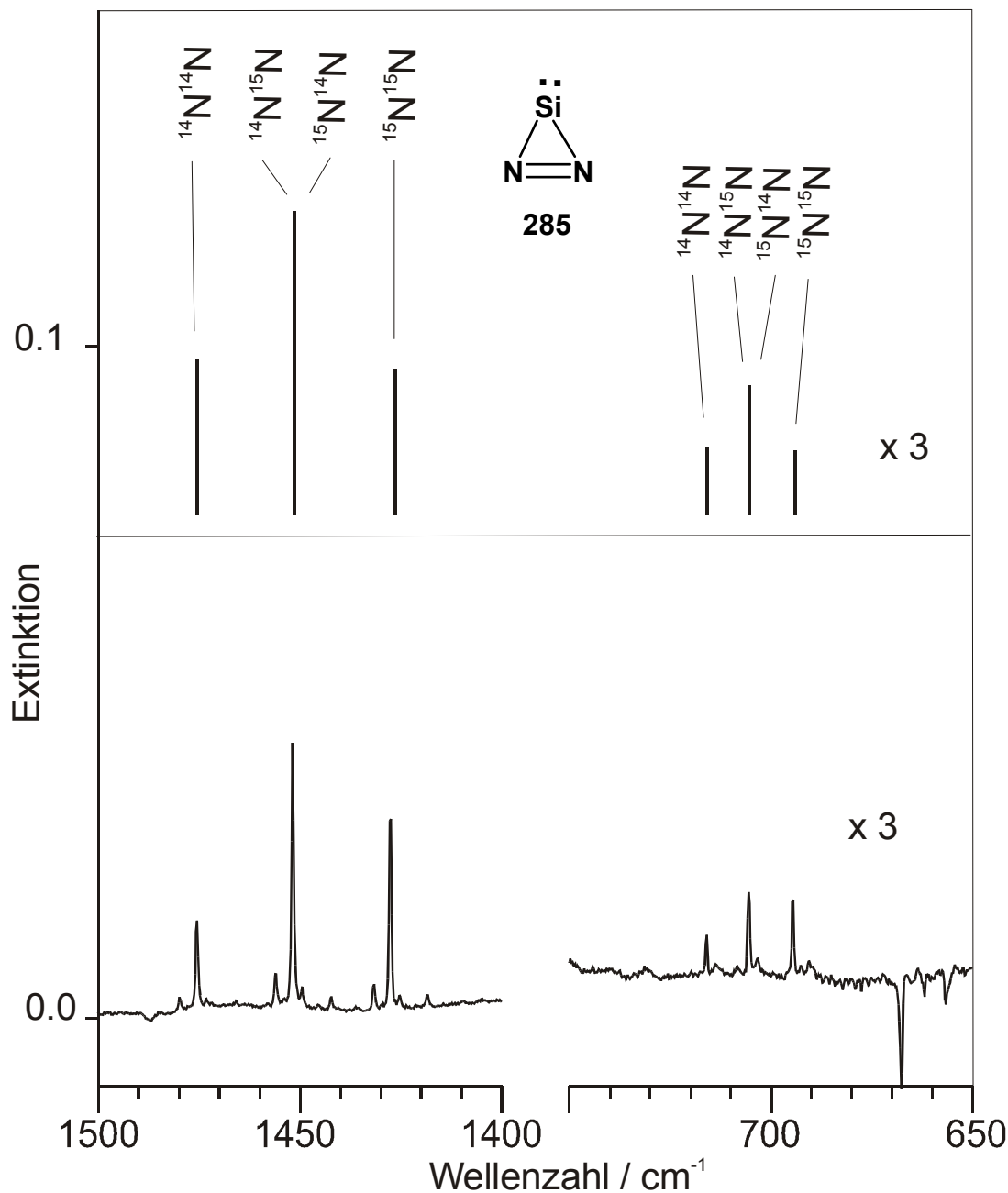


Abbildung 71: Ausschnitt aus dem experimentellen (unten, $^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{15}\text{N}_2 = 1:2:1$, 10 K) und dem berechneten Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von Diazasilacyclopropenyliden **285**. Oben: Berechnete Aufspaltungsmuster der NN-Streckschwingung (links) und der SiN-Streckschwingung (rechts). Unten: Beobachtete IR-Bandenaufspaltung der NN-Streckschwingung (links) und der SiN-Streckschwingung (rechts).

Tabelle 49: Theoretische (B3LYP/6-311+G**), korrigierte and experimentelle (N₂, 12 K; Wellenzahlen in cm⁻¹) IR-Absorptionen von 1-Sila-2,3-diazacyclopropenylden **285**.

Isotopomer	Mode	Sym.	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{korr.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$
²⁸ Si ¹⁴ N ¹⁴ N	vNN	A ₁	1551.8	-	1475.6
	δSiNN	B ₂	585.0	-	-
	vSiN	A ₁	729.9	-	716.0
²⁸ Si ¹⁴ N ¹⁵ N	vNN	A ₁	1526.3	1451.4	1452.0
	δSiNN	A ₁	579.6	-	-
	vSiN	A ₁	719.0	705.3	705.6
²⁸ Si ¹⁵ N ¹⁵ N	vNN	A ₁	1500.2	1426.5	1427.8
	δSiNN	B ₂	574.8	-	-
	vSiN	A ₁	707.7	694.2	694.6

Korrekturfaktoren: $C(\tilde{\nu}_{\text{NN}}) = 0.9509$; $C(\tilde{\nu}_{\text{SiN}}) = 0.9809$.

Belichtung mit $\lambda = 254$ nm führte zur nahezu vollständigen Umwandlung der Ringverbindung **285** in ³SiNN **78-T**. Wiederum war intermediär eine Zunahme der IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 2044$ und 1912 cm⁻¹ zu beobachten. Diese mysteriöse Verbindung gab lange Zeit viele Rätsel auf. Wegen der geringen Bandenintensität konnte das Isotopenaufspaltungsmuster bei den Belichtungsversuchen mit den Azidosilanen **98** und **99** nicht beobachtet werden. Aufgrund der eigenen Rechenergebnisse und der Ergebnisse von *Janoschek*^[220] war schon lange vermutet worden, daß es sich bei dieser Spezies um einen Vertreter der SiN₄-Energiehyperfläche handelt, nämlich das Bis(distickstoff)-Addukt **286**. Wenn dies stimmen sollte, so waren bei einem Isotopenmarkierungs-Experiment mit einem 1:1-Gemisch an ¹⁴N₂ und ¹⁵N₂ nicht zwei, sondern 6 Signale zu erwarten. Im Isotopenmarkierungs-Experiment mit dem Isotopomeren-Verhältnis von 1:2:1 sollten 20 Signale zu beobachten sein. Diese Intensitätsverteilung auf so viele Signale ist auch als Grund anzusehen, warum bei den Azidosilan-Belichtungen das Isotopenmuster nicht beobachtet werden konnte, weil die resultierenden Signale einfach zu intensitätsarm waren. Wie aus Abbildung 72, Spektrum C und Tabelle 50 zu entnehmen ist, wurden überraschenderweise mehr Signale beobachtet. Diese Abweichung von der nach den Berechnungen für die Gasphase zu erwartenden C_{2v}-Symmetrie scheint durch eine Störung durch die Matrixumgebung hervorgerufen zu werden.

Table 50: Theoretisches (B3LYP/6-311+G**), korrigiertes and experimentelles (N_2 , 12 K; Wellenzahlen in cm^{-1}) IR-Spektrum von Bis(distickstoff)silicium **286**.

Isotopomer	Mode	Sym.	$\tilde{\nu}_{ber.}$	$\tilde{\nu}_{korr.}$	$\tilde{\nu}_{exp.}$
$^{14}N^{14}N^{28}Si^{14}N^{14}N$	$\nu_s NN$	A_1	2162.6	-	2045.0
	$\nu_{as} NN$	B_2	2063.1	-	1912.9
$^{14}N^{15}N^{28}Si^{14}N^{14}N$	$\nu_s NN$	A'	2147.3	2030.5	-
	$\nu_{as} NN$	A'	2043.6	1894.8	1897.8/1895.5
$^{15}N^{14}N^{28}Si^{14}N^{14}N$	$\nu_s NN$	A'	2147.7	2030.9	-
	$\nu_{as} NN$	A'	2041.8	1893.2	1894.8/1892.4
$^{14}N^{15}N^{28}Si^{15}N^{14}N$	$\nu_s NN$	A_1	2126.2	2010.6	2011.3
	$\nu_{as} NN$	B_2	2030.1	1882.3	1883.5
$^{14}N^{15}N^{28}Si^{14}N^{15}N$	$\nu_s NN$	A'	2126.3	2010.7	2011.3
	$\nu_{as} NN$	A'	2028.5	1880.8	1881.4
$^{15}N^{14}N^{28}Si^{14}N^{15}N$	$\nu_s NN$	A_1	2126.5	2010.9	2011.3
	$\nu_{as} NN$	B_2	2027.0	1879.4	1879.4
$^{15}N^{15}N^{28}Si^{14}N^{14}N$	$\nu_s NN$	A'	2137.6	2020.7	2021.4/2015.6
	$\nu_{as} NN$	A'	2016.6	1869.8	1876.1/1870.4
$^{14}N^{15}N^{28}Si^{15}N^{15}N$	$\nu_s NN$	A'	2111.2	1996.4	1997.7
	$\nu_{as} NN$	A'	2008.3	1862.1	1865.8/1863.9
$^{15}N^{14}N^{28}Si^{15}N^{15}N$	$\nu_s NN$	A'	2111.1	1996.3	1994.5
	$\nu_{as} NN$	A'	2007.1	1861.0	1862.5/1860.8
$^{15}N^{15}N^{28}Si^{15}N^{15}N$	$\nu_s NN$	A_1	2089.4	1975.8	1977.0
	$\nu_{as} NN$	B_2	1993.4	1848.3	1849.4

Korrekturfaktoren: $C_s = 0.9456$; $C_{as} = 0.9272$.

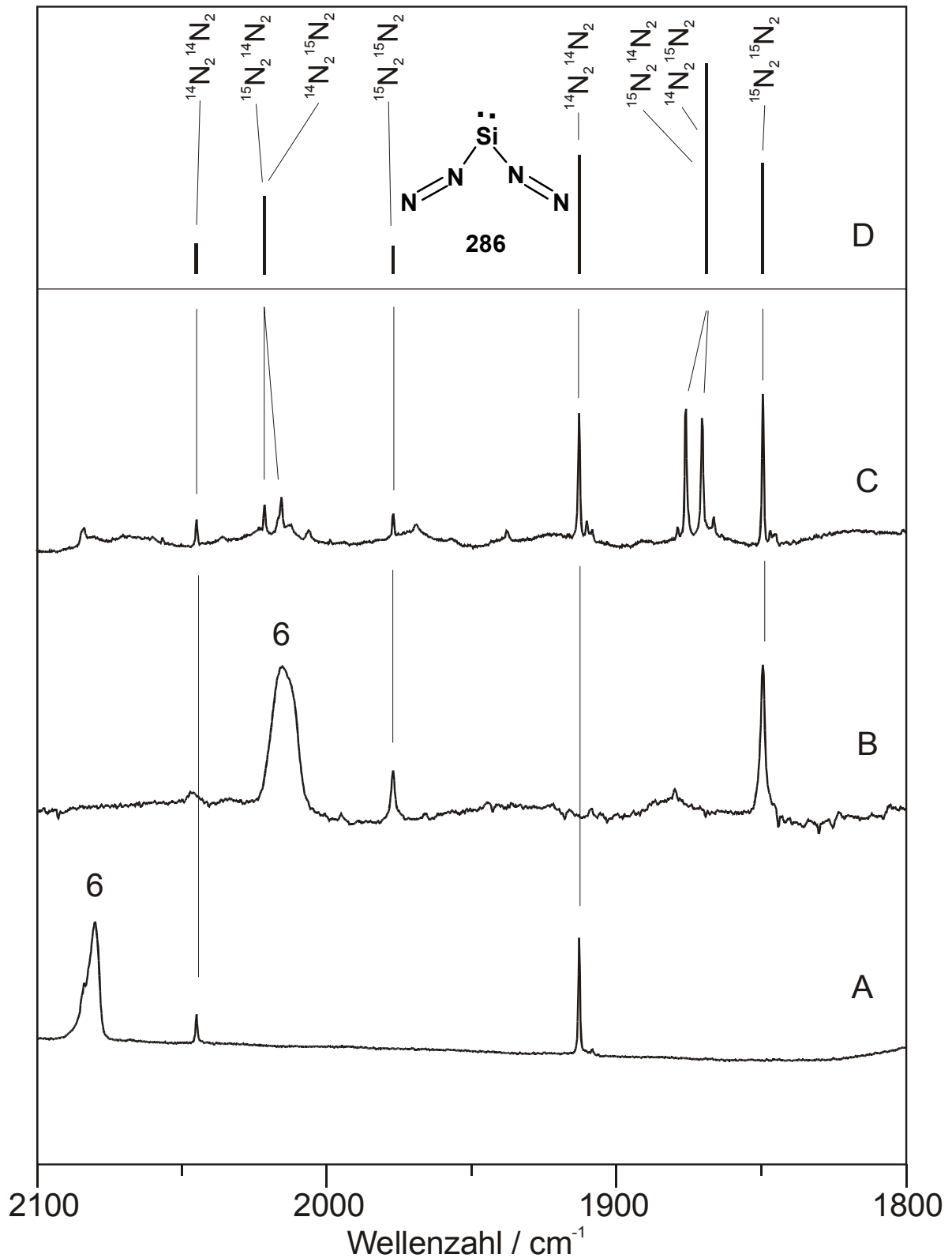


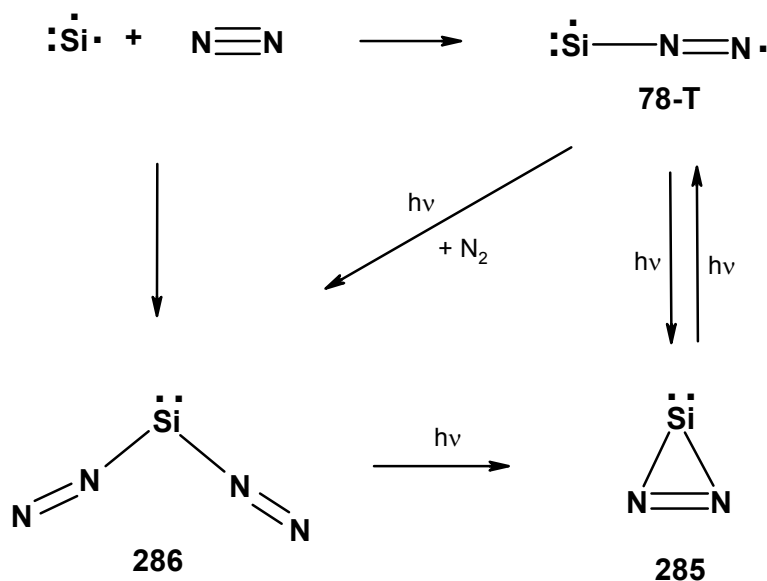
Abbildung 72: Ausschnitt aus den experimentellen (A: $^{14}\text{N}_2$; B: $^{15}\text{N}_2$; C: $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ 1:1) und berechneten Spektren (B3LYP/6-311+G(d,p)) von Bis(dinitrogen)silicium $\text{Si}(\text{N}_2)_2$ **286**. Spektrum D: Berechnetes Spektrum der Isotopomeren ($^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ 1:1).

3.5.6 Resümee

Diazidosilan **98** stellt eine brauchbare Silylenquelle dar. Bemerkenswert ist die thermische Umwandlung von dem Stickstoff-Komplex **229** in den Kohlenmonoxid-Komplex **217**. Ähnlich wie Dimethyldiazidosilan **88** zerfällt auch Diazidosilan **98** überwiegend in das entsprechende Silylen. Der zweistufige Reaktionsweg zum Siladiimid **238** wird nur zu einem geringen Prozentsatz eingeschlagen. In Spuren konnte das Zwischenprodukt **290** nachgewiesen werden.

Der Silylen-Stickstoff-Komplex **229** ist unter den Bestrahlungsbedingungen photolabil und geht unter Abspaltung von Wasserstoff in $^3\text{SiNN}$ **78-T** über. Ein Teil des gebildeten Wasserstoffes reagiert mit **229** unter Bildung von SiH_4 **101**. Die Wasserstoff-Abspaltung erfolgt synchron in einem Schritt. Bei der Photolyse von **98** in Gegenwart von CO wurde keine Bildung von HCO-Radikalen beobachtet. Erstaunlich ist die Tatsache, daß nur bei der Photolyse von Diazidosilan **98** die Signale von dem Bis(distickstoff)-Addukt $\text{Si}(\text{N}_2)_2$ **286** beobachtet wurden, jedoch nicht bei den Belichtungen von Tetraazidosilan **99** und Methyldiazidosilan **97**.

Interessant sind die photochemischen Transformationen des $^3\text{SiNN}$ **78-T**. Offensichtlich erfolgt die Bildung des zyklischen Isomeren **285** unter zwischenzeitlicher Bildung des Bis(distickstoff)-Adduktes **286**. Mechanistisch mag das Ganze so ablaufen, daß das $^3\text{SiNN}$ **78-T** in ein **78-S** angeregt wird, das ein Molekül Stickstoff unter Bildung von **286** einfängt. Oder **78-T** wird photochemisch in ein ^3Si -Atom und Stickstoff gespalten. Anschließend erfolgt Anregung des Si-Atoms in den Singulett-Zustand, gefolgt vom Einfang zweier Stickstoffmoleküle. Anregung von **286** führt zur Abspaltung eines Stickstoffmoleküls und Umlagerung zum 1-Sila-2,3-diazacyclopropenylen **285**.



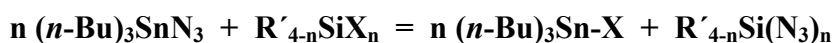
Schema 32: Photochemisches Verhalten von Diazasilen **78-T**.

C ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit umfaßt zwei eng miteinander verknüpfte Themenbereiche, zum einen die Darstellung sogenannter hochempfindlicher Azidosilane und zum anderen die Untersuchung ihres photochemischen Verhaltens unter den Bedingungen der Matrixisolation.

Die Synthese hochempfindlicher Azidosilane

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, für die Synthese hochempfindlicher Azidosilane eine auf die speziellen Anforderungen und Gefahrenpotentiale zugeschnittene Methode unter Verwendung von Tri-*n*-butylzinnazid **116** als Übertragungsreagenz zu entwickeln.



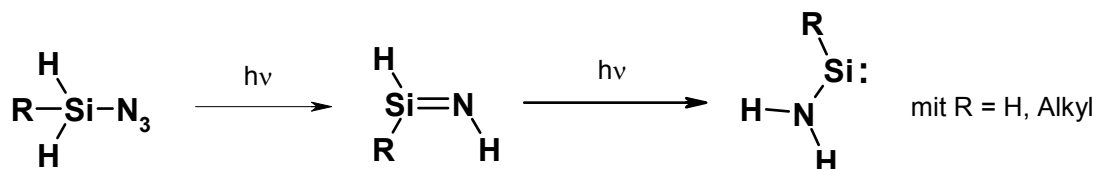
Mit dieser Methode können Wasserstoff-tragende Halogensilane schonend in die entsprechenden Azidosilane umgewandelt werden. Dieses Herstellungsverfahren kann direkt mit der Matrixisolationstechnik gekoppelt werden. Aus dem Reaktionsgemisch können die Azidosilane entweder *direkt* (Methode 1), oder aber erst durch Umkondensation gereinigt und anschließend auf einen gekühlten Matrixträger aufgedampft werden (Methode 2). Die Qualität der so erhaltenen Matrix-Spektren ist sehr gut (wenig störende IR-Signale von Hydrolyse- und Disproportionierungs-Produkten).

Die Photolyse hochempfindlicher Azidosilane

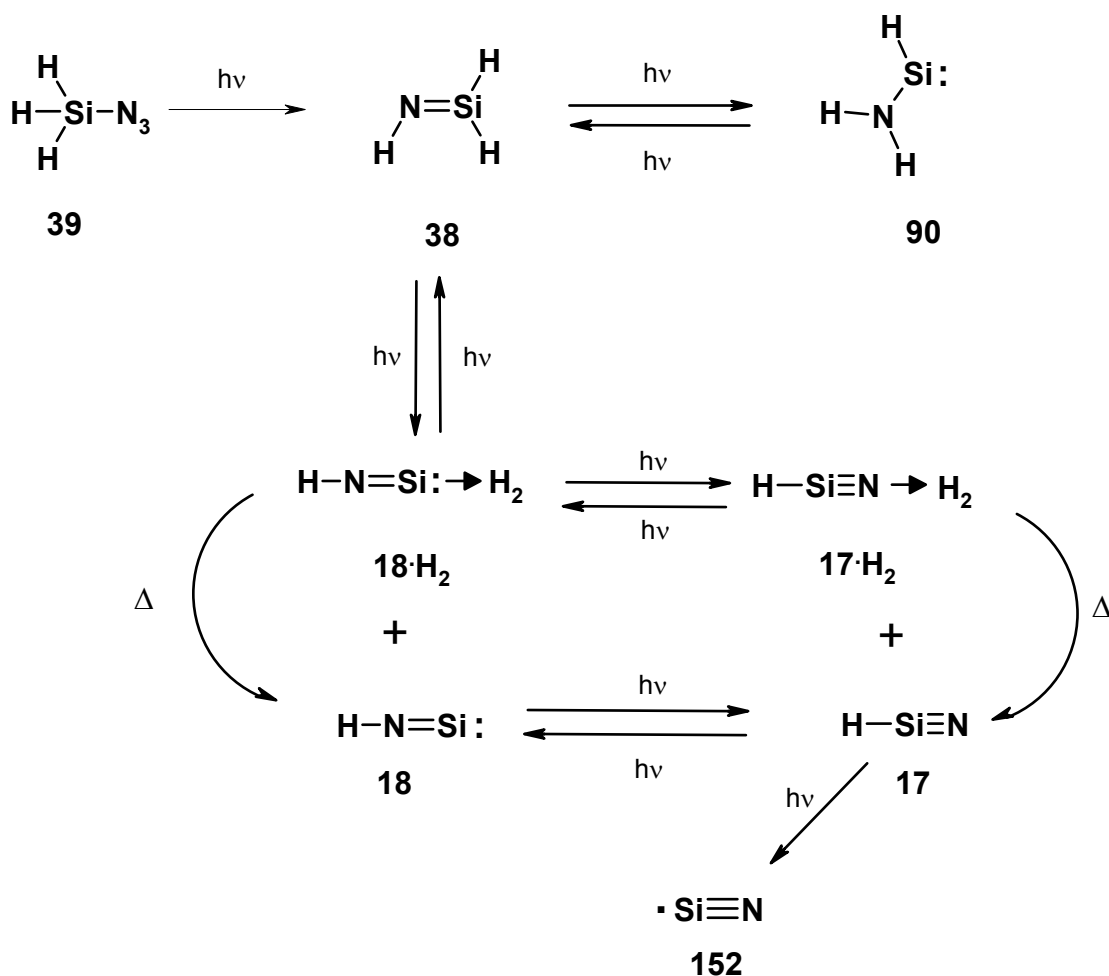
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das photochemische Verhalten der Azidosilane **39**, **91**, **92**, **96**, **97**, **98** und **99** untersucht. Dabei konnten eine Reihe z. T. überraschender, neuer Erkenntnisse über den Zerfall von Mono-, Di-, Triazidosilanen sowie Tetraazidosilan und die Struktur der Spaltprodukte gewonnen werden. Die Ergebnisse konnten mit Hilfe von Isotopenmarkierungs-Techniken und durch Vergleich mit den Ergebnissen aus quantenmechanischen Rechnungen verifiziert werden. Zum ersten Mal werden im Rahmen dieser Arbeit die CH₅NSi-, die CH₃NSi- und die CH₄N₂Si-Energiehyperflächen mit Hilfe von ab initio-Rechenmethoden detailliert beschrieben. Die Erkenntnisse aus den Photolysen der unsubstituierten Grundkörper leisten einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Photochemie substituierter Azidosilane wie z. B. Tri-*tert*-butylazidosilan **164**.

Die Photolyse von Monoazidosilanen

Für monoalkylsubstituierte Azidosilane und Silylazid **39** läßt sich folgendes allgemeines Reaktionsprinzip aufstellen: Liegt im Eduktmolekül eine R-SiH₂-N₃-Einheit vor, kann sie durch Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm gezielt in eine Aminosilylen-Funktion R-Si-NH₂ umgewandelt werden.



Mit gezieltem Bestrahlen von **39** gelang der spektroskopische Nachweis für die bisher fehlenden Vertreter der H₃NSi-Energiehyperfläche, nämlich Aminosilylen **90** und Silanimin **38**. Durch α - oder β -Eliminierung von Wasserstoff gelangt man auf die HNSi-Hyperfläche. Absolutes Highlight ist der Nachweis von Silannitril HSi \equiv N **17**, einer Siliciumstickstoff-Verbindung mit einer formalen Silicium-Stickstoff-Dreifachbindung, sowie der Wasserstoff-Komplexe **17**·H₂ und **18**·H₂, mit deren Entdeckung die im nachfolgenden Schema zusammengefaßten, beobachteten photochemischen Vorgänge abgerundet werden konnten.

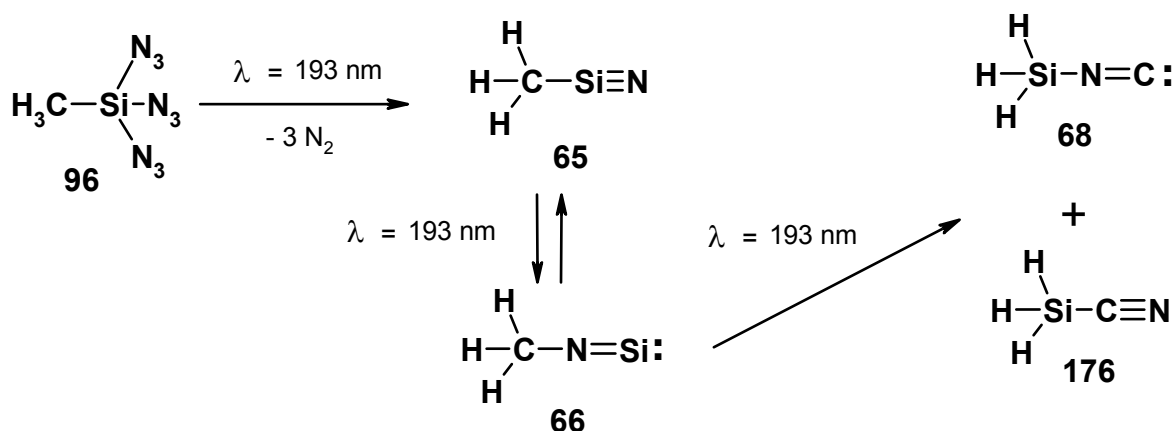


Der drastische Einfluß einer Methylgruppe auf das photochemische Verhalten konnte am Beispiel von Methylazidosilan **92** aufgezeigt werden. Im Gegensatz zu Silanimin **38** ist *E*-Methylsilanimin **94a** schon bei Belichtung mit $\lambda = 254$ nm nachweisbar. Einmal umgewandelt in Methylaminosilylen **95**, kann es durch Belichtung mit anderen Wellenlängen nicht mehr zurückgebildet werden. Statt dessen beobachtet man ein photochemisches Gleichgewicht mit 1-Aminosilen **153**. Weil Methylgruppen langsamer als Wasserstoff-Atome wandern, ist die photochemische Wasserstoff-Abspaltung, die erst im bei der Umlagerung entstehenden *N*-Methylsilanimin **156** erfolgen kann, im Vergleich mit den Ergebnissen der Belichtung von H_3SiN_3 **39** stark in den Hintergrund gedrängt. So kann bei der Photolyse von Methylazidosilan **92** Silylisonitril **68** nur noch in Spuren nachgewiesen werden.

Photolyse von Triazidosilanen

Triazidosilan **91** ist selbst unter den schonenden Darstellungsbedingungen der Zinnazid-Methode nicht stabil. Die Verbindung konnte zwar massenspektroskopisch nachgewiesen werden, aber Aufdampfversuche auf einen gekühlten Matrixträger blieben ohne Erfolg. Bei derartig empfindlichen Substanzen erreicht die Zinnazid-Methode erstmals die Grenze ihrer Anwendungsmöglichkeiten.

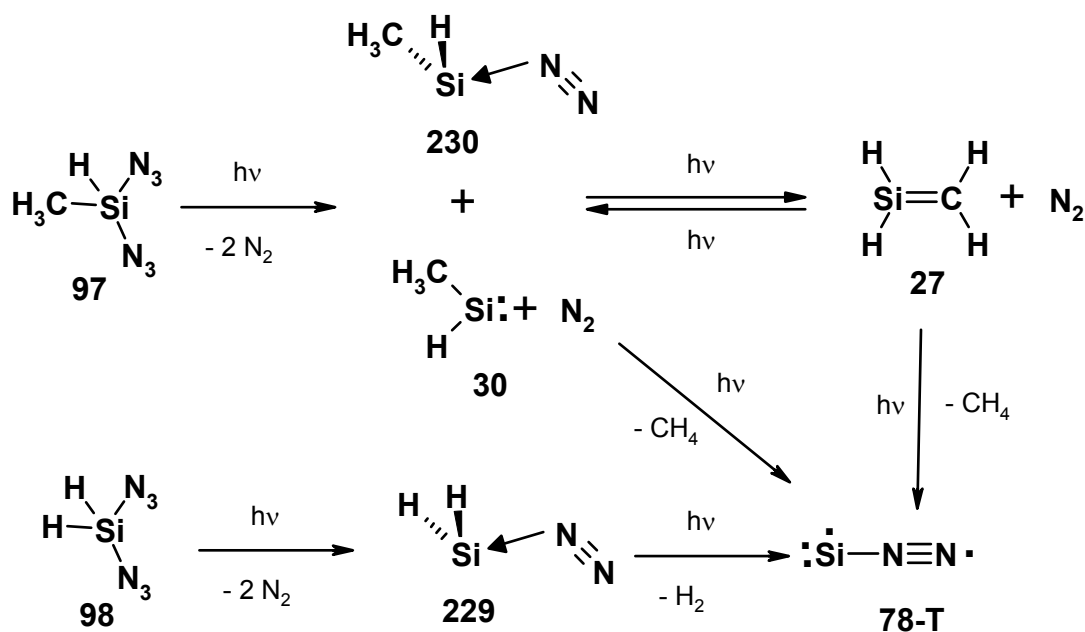
Analog zu den Ergebnissen der Belichtung von Azidosilan **39**, wurde beim Bestrahlen von Methyltriazidosilan **96** als stabilstes reaktives Intermediat Methylsilaisonitril **66** erhalten. Unter Einstrahlen von sehr kurzwelligem Licht ($\lambda \leq 193$ nm) lagerte es in das isomere Methylsilannitril $\text{CH}_3\text{-Si}\equiv\text{N}$ **65** um. Damit konnte ein weiterer Vertreter der bisher unbekannten Substanzklasse der Silannitrile nachgewiesen werden. Mit langwelligerem Licht wurde **66** zum Teil zurückgebildet. Bei längerer Belichtung lagert sich auch **66** in ein Gemisch aus Silylcyanid **176** und Silylisonitril **68** um, den beiden stabilsten Isomeren der CH_3NSi -Energiehyperfläche.



Durch Wasserstoff-Abstraktion entstand beim Belichten Isocyanosilylen **205**, der zweitstabilste Vertreter der HCNSi-Energiehyperfläche. In Zusammenarbeit mit **Heiko Egenolf**^[193], der zur gleichen Zeit die Reaktion zwischen Si-Atomen und HCN **185** untersuchte, konnte durch MSCF-Rechnungen gezeigt werden, daß der Singulett-Zustand von HCNSi **206**, dem Zwischenprodukt auf dem Weg der Entstehung von **205**, energetisch tiefer liegt als der Triplett-Zustand. Diese Prognose steht im Einklang mit dem beobachteten IR-Spektrum.

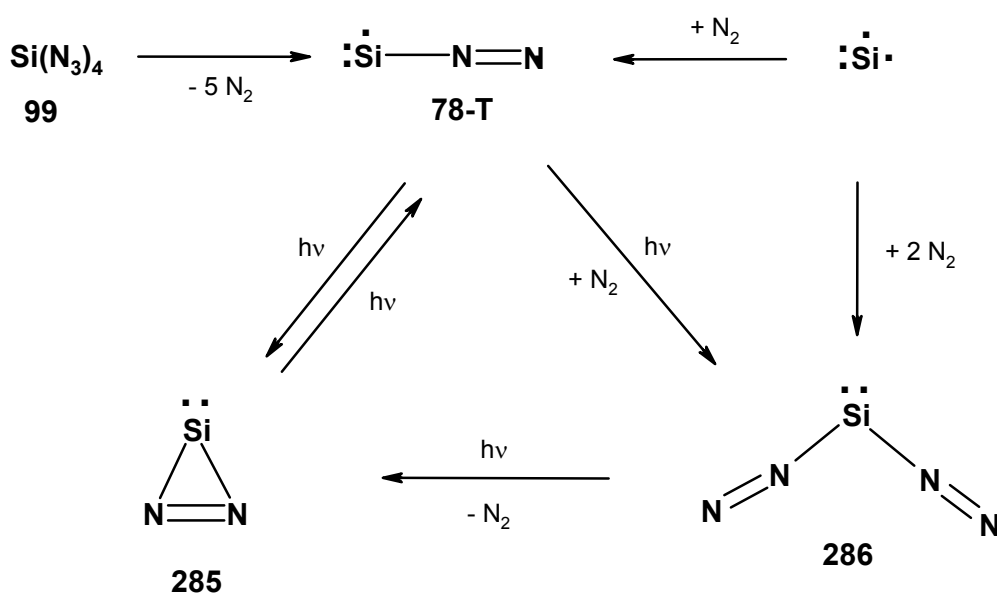
Photolyse der Diazidosilanen **97** und **98**

Die photochemische Spaltung der Diazidosilane **97** und **98** verläuft sehr ähnlich. Beim Belichten mit $\lambda = 254$ nm werden die Stickstoffkomplexe **230** (als Nebenprodukt neben Methylsilylen **30**) und **229** gebildet. Den Silylen-Stickstoff-Komplex **229** hatte parallel **Roland Zetzmann**^[75] bei der Pyrolyse von 1,1,1-Trimethyldisilan **283** mit Stickstoff als Trägergas beobachtet. Im Fall der Pyrolyse von 1,1,1,2-Tetramethyldisilan **282** hatte er in Gegenwart von Stickstoff nur Methylsilylen **30** und keinen Komplex **230** beobachtet. Bei der gepulsten Blitzpyrolyse von 1,2-Dimethyldisilan **270** konnte wiederum der Stickstoffkomplex **230** neben Methylsilylen **30** eindeutig nachgewiesen werden. Die Stickstoffkomplexe, selbst derjenige (**230**) von Methylsilylen **30**, sind photolabil und bilden bei fortgesetzter Belichtung Distickstoffsilicium ³SiNN **78-T**. Diese Ergebnisse wurden durch Cokondensations-Versuche zwischen Stickstoff und Si-Atomen bestätigt.



Photolyse von Tetraazidosilan **99**

Die Bestrahlung von **99** liefert glatt Distickstoffsilicium **78**. Eine detaillierte Analyse der Struktur bestätigte die schon in den vorangegangenen Abschnitten geschilderte Sensitivität der IR-Spektren von **78-T** gegenüber der Matrixumgebung. Die photochemisch induzierte Umwandlung von **78-T** in ein zyklisches Isomeres **285** und das Bisaddukt **286** von Stickstoff an Silicium wird beschrieben.



Bilanz

Trotz aller Gefahren, die der Synthese und Handhabung hochempfindlicher Azidosilane innewohnen, konnte gezeigt werden, daß deren Photolysen sehr wichtige Ergänzungen zu anderen Matrixstudien beisteuern, die den Umgang mit dieser Substanzklasse rechtfertigen. In vielen Fällen eröffnete erst die Azidosilan-Route den Nachweis zu interessanten, bisher unzugänglichen reaktiven Spezies.

D EXPERIMENTELLER TEIL

1 Apparative Grundlagen

1.1 Spektrometer

Kernresonanzspektrometrie

¹H-NMR: *Varian-T60*

Varian -EM360

Bruker-AM400

Bruker -AC200

Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte) der ¹H-NMR-Messungen beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard und sind in ppm angegeben.

¹³C-NMR: *Varian -XL100*

Bruker -AM400

Bruker -AC200

Ebenfalls alle Angaben in ppm bezogen auf TMS oder auf die deuterierten Lösungsmittel als internen Standard.

Massenspektrometrie

MS: *Varian MAT 111*

Varian MAT 311-A

UV-Spektroskopie

UV: *Hewlett-Packard 8452A* Diodenarrayspektrophotometer mit dem spektralen Bereich von $\lambda = 190\text{-}800\text{ nm}$, Auflösung 1 Diode $\times 2\text{ nm}^{-1}$.

IR-Spektroskopie

IR: *Beckman IR 4250*

Bruker IFS 25 mit der Software OPUS 3.1 (build 3.0.16). Messen: Akkumulation von 40 Interferogrammen mit anschließenden Fouriertransformation; Auflösung 2 cm^{-1} ; Zero filling Faktor 4.

Gaschromatographie

Analytisch: *Carlo Erba Fractovap 2900*, 10 m Kapillarsäule, Innendurchmesser 0.3 mm, Dimethylpolysiloxanphase (OV 101), FID.

Hewlett-Packard 428, 10 m Kapillarsäule, Innendurchmesser 0.3 mm, Dimethylpolysiloxanphase (OV 101), FID.

Präparativ: *Carlo Erba* Fractovap 2450 2m Glassäule, Innendurchmesser 6mm, Polydimethylsiloxanphase (OV 101) auf CHROMOSORB GAW-DMCS, WLD.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Analytisch: *Knauer* Refraktometer 2025/2050, *Zeiss* SpektralphotometerPM2,

Pumpe: *Spectra Physics* SP8700.

Stationäre Phase: Lichrosorb Si-100 (7 mm) der Fa. *Merck*.

Säule: l = 250 mm, Innendurchmesser 4.6 mm.

Präparativ: *Knauer* HPLC Pump 64, *Knauer* Differential Refraktometer.

Stationäre Phase: Lichrosorb Si-100 (7 mm) der Fa. *Merck*.

Säule: l = 250 mm, Innendurchmesser 8 mm.

2 Apparative Grundlagen zur Matrixisoliations-Spektroskopie

2.1 Matrixapparaturen

Kryostat

Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Firma *Air Products*, über eine Kompressoreinheit mit einem drehbarer Kaltkopf der Firma *Leybold-Heraeus* zur Erzeugung von Temperaturen $T \approx 10$ K verbunden.

Temperaturmessung

Thermoelement aus Gold (0.07 % Fe)/ Chromel; Anzeige und Steuerung der Temperatur erfolgte mit dem Digital Temperature Indicator/ Controller 3700-ADP-E der Firma *Air Products*.

Vakuum

Pumpenstand TSH 060 der Firma *Vakuum Pfeiffer*, bestehend aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe zur Erzeugung eines Vakuums im Bereich $1.0 - 2.0 \times 10^{-6}$ mbar.

Vakuummessung

Vakuummessstation TPG 300 der Firma *Vakuum Pfeiffer* zusammen mit einer Pirani-Meßröhre TRP 010 für das Vorvakuum bis 5×10^{-3} mbar bzw. einer Kaltkathoden Meßröhre IKR 020 für das Hochvakuum $< 10^{-4}$ mbar.

Optische Materialien

Bei reinen IR-matrixspektroskopischen Versuchen war die Apparatur mit einem Innenfenster aus CsI und zwei Außenfenstern aus KBr (für Belichtungen $\lambda > 200$ nm) und einem Außenfenster aus BaF₂ ($\lambda < 200$ nm) ausgestattet.

Für kombinierte IR/UV-matrixspektroskopische Untersuchungen wurden Innen- und Außenfenster aus BaF₂ bzw. CaF₂ eingesetzt.

2.2 Photolysevorrichtungen

Die im folgenden aufgelisteten Strahlungsquellen wurden bei den Belichtungs-Experimenten eingesetzt:

- 1) Belichtungen mit der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm wurden mit einer 150 W-Quecksilber-Niederdruck-Spirallampe aus Quarzglas der Firma *Grüntzel* zusammen mit einem Vycor-Filter durchgeführt. Bei Belichtungen mit $\lambda = 185$ nm wurde der Vycor-Filter durch einen Interferenzfilter, bei Belichtungen mit $\lambda = 254$ nm durch einen Kantenfilter ersetzt.
- 2) Belichtungen der Wellenlängen $\lambda = 546, 436, 366$ und 313 nm wurden mit einer 200 W-Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 der Firma *Osram* zusammen mit einem Gittermonochromator des Typs "High Intensity" Modell 5 der Firma *Bausch & Lomb* durchgeführt. Belichtungen der Wellenlänge $\lambda > 290$ nm, $\lambda = 240 - 420$ nm wurden ohne Monochromator unter Verwendung von Kantenfiltern durchgeführt.
- 3) Für Belichtungen mit $\lambda = 193$ nm (ArF) und 222 nm (KrF₂) wurde ein Excimer-Laser der Firma *Lambda Physik* (Typ LPX 105 MC) eingesetzt.

2.3 Aufdampftechnik

Herstellung der Gasmischungen

Flüssige Substrate wurden in einem Schlenkrohr an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Über einen mehrfachen (Regelfall 4fach) Zyklus von Ausfrieren des Substrates, gefolgt vom Evakuieren des Schlenkrohres und Auftauen des Substrates im Vakuum entgast. Gasförmige Substrate wurden direkt einem Druckbehälter entnommen, der über einen Schlauch oder eine Edelstahl-Kapillare mit der Vakuumapparatur verbunden war. Vor der Entnahme wurde die Zuleitung über einen längeren Zeitraum evakuiert (bei Verwendung von Edelstahlkapillaren

zusätzlich ausgeheizt) und anschließend mit dem gasförmigen Substrat befüllt. Gasförmige Substrate, die während der Synthese anfielen, wurden in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle einkondensiert und wie oben beschrieben entgast. Zur eigentlichen Herstellung der Gasmischung wurden die so vorbereiteten flüssigen oder gasförmigen Substrate in einen vorher gründlich evakuierten und ausgeheizten Vorratskolben (Volumen 1 - 2 L) auf den gewünschten Druck ins Vakuum expandiert. Die Druckmessung erfolgte dabei mittels eines Pressure Transducers Typ 122 A der Firma *MKS*. Im Anschluß wurde der Vorratskolben mit dem gewünschten Inertgas (Argon 4.8 bzw. Stickstoff 4.6 der Firma *Messer Griesheim*) bis zu einem Gesamtdruck von $p = 1000$ mbar aufgefüllt. Die Druckmessung wurde in diesem Fall durch ein am Vorratsgefäß angebrachtes Bourdon-Feder-Vakuum-Manometer der Firma *Leybold Heräeus* vorgenommen.

Leichtflüchtige Substanzen

Für Substanzen (keine Azidosilane) mit einem Dampfdruck zwischen 5 und 10^{-4} mbar wurde ein Vorratsgefäß aus Glas (Schlenkrohr) mit einem Rotaflohahn und einem Hochvakuumflansch benutzt. Die erforderliche Aufdampf-temperatur erreichte man durch Kühlen oder leichtes Heizen der Vorlage.

Azidosilane

Die Vorratsgefäße mit den Azidosilanen, hergestellt nach den im allg. Teil A, Kap. 2 beschriebenen Methoden, wurden über Verbindungsstücke mit Rotaflohahn und einem Hochvakuumflansch an die Matrixapparaturen angekoppelt. Die erforderliche Aufdampf-temperatur erreichte man durch Kühlen der Vorlage. Die sich auf den Wandoberflächen der Matrixapparatur, insbesondere der Metallkapillaren befindlichen Wasser-Spuren führten zu Beginn des Aufdampfens zur vollständigen Hydrolyse des verdampften Azidosilans (der größte Teil der in den IR-Spektren sichtbaren Verunreinigungen resultiert aus diesem Vorgang). Daher wurde die Matrixapparatur bei jedem Versuch vor dem Abkühlen 2 - 3 h mit reinen Azidosilan-Dampf ($p \sim 2 \times 10^{-5}$ mbar) durchgespült. Nach dem Abkühlen wurde 30 min bis 1 h reines Azidosilan auf das Strahlungsschild aufgedampft. Im Anschluß wurde zur Kontrolle 5 min Azidosilan zusammen mit Inertgas auf das Kaltfenster aufgedampft, ein IR-Spektrum aufgenommen und die Reinheit der Substanz über das rel. Verhältnis der IR-Signale des Azidosilans und der HN_3 **106** bestimmt. Im ungünstigen Fall wurde erneut auf das Strahlungsschild aufgedampft. Dominierten die Azidosilan-Signale deutlich gegenüber den Peaks der HN_3 **106**, wurde mit dem eigentlichen Aufdampfen begonnen.

Zumischung des Inertgases

Die Zumischung von Argon oder Stickstoff erfolgte über eine zweite getrennte Zuleitung aus einem Vorratsgefäß (1L oder 2L) über ein Nadelventil. Die Menge des zugemischten Inertgases wurde über die Druckabnahme am Vakuum-Manometer des Vorratsgefäßes bestimmt.

2.4 Pyrolysevorrichtungen

Hochvakuum-Blitzpyrolyse

Die Pyrolysen wurden mit einem Wasser-gekühlten Röhrenofen aus Stahl durchgeführt, der fest mit dem Vakuum-Mantel der Matrixapparatur verbunden war. Er wurde elektrisch beheizt. Die Regelung der Temperatur erfolgte unter Zuhilfe einer Kalibriergeraden durch entsprechende Wahl des anzulegenden Heizstromes. Die eigentliche Pyrolyse der Substrate fand in einem Quarzrohr (Innendurchmesser $d = 1$ cm, Länge der Heizzone $l = 10$ cm) statt, welches in das innere, mit einer Heizspirale umgebenen Stahlrohr des Röhrenofens eingeschoben wurde. Die tatsächliche Pyrolysezone besaß eine geschätzte Länge von $l \approx 5$ cm. Die Dosierung der Gasmischung aus Substrat und Argon oder Stickstoff erfolgte aus Vorratskolben (1l oder 2l) über Nadelventile. Die Aufdampftrate wurde über die Druckabnahme anhand der Anzeige der beschriebenen Vakuum-Manometern (s. oben) an den Vorratsgefäßen bestimmt. Substrate mit geringeren Dampfdrücken wurden durch ein Schlenkrohr mit Teflonhahn und Hochvakuumflansch direkt in die Pyrolyseapparatur verdampft. Das Pyrolysat wurde über eine getrennt angebrachte Zuleitung mit Argon oder Stickstoff (Abstand zum Kaltfenster ≈ 3 cm) vermischt und auf dem Kaltfenster niedergeschlagen.

Gepulste Hochvakuum-Blitzpyrolyse

Auf die gleiche Weise wurden Gasmischungen aus Argon oder Stickstoff und zu pyrolysierendem Substrat im Verhältnis 1000:1, geregelt durch ein im Pulsbetrieb arbeitendes Magnetventil, durch ein mit einem Wolfram-Widerstandsdraht umwickeltes Korund-Röhrchen (Innendurchmesser: $d = 0.1$ cm, Länge der Heizzone $l = 1$ cm) in das Hochvakuum der Matrixapparatur expandiert. Die jeweils optimierten Versuchsparameter sind bei den entsprechenden Versuchsbeschreibungen angegeben.

2.5 Mikrowellenentladungen

Für die Mikrowellenentladungen stand ein Mikrowellengenerator PGM 10X1 mit einer Eveson Type A quarter-wave coaxial cavity E14C der Firma *Raytheon* zur Verfügung. Die mit Preßluft gekühlte Cavity wurde um ein Quarzrohr angelegt,

durch welches der zu entladende, vorgemischte Gasstrom floß. Die Entladungsfrequenz betrug 2466 MHz.

2.6 Metallverdampfungsapparatur

Die Verdampfung des Siliciums für die Cokondensationsversuche mit Stickstoff erfolgte in einem speziellen Verdampfungs-ofen. Dabei wurde ein 1.5 cm langer und 0.25 cm breite Streifen aus hochreinem Silicium (20 cm Wafer der Firma *Wacker Chemie*, Burghausen), eingespannt zwischen zwei Kupfer-Elektroden, auf eine Temperatur von 1350-1380 °C durch eine stufenlos regelbare, elektrische Widerstandsheizung aufgeheizt. Die Rate des so erzeugten Gasstromes von atomarem Silicium wurde über Schwingquarz (Fa. *Telequarz*) bestimmt. Vor jedem Experiment wurde eine entsprechende Kalibrierkurve ermittelt. Der Gasstrom an atomarem Silicium wurde mit dem Substrat-Gas über eine separate Zuleitung (ca. 2 cm Entfernung zum Kaltfenster) gemischt und auf dem Kaltfenster niedergeschlagen.

2.7 Spektrometer

IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Infrarot-Spektren wurde ein FTIR-Spektrometer des Typs IFS 85 mit dem Computersystem Bruker Aspect 3000 und der Software Adakos 891121.02 bzw. mit der Software OPUS 3.1 (build 3.0.16) der Fa. *Bruker* eingesetzt. Als Auflösung wurde je nach Anforderung 1 cm⁻¹ oder 0.5 cm⁻¹ gewählt. Im Standard-Meßbetrieb wurden die Spektren durch Akummulation von 100 Interferogrammen und anschließende Fourier-Transformation (Zero filling Faktor 2) und Apodisation erhalten. In Spezialfällen, z. B. Spektren von HSiN 17 (s. Allg. Teil B, Kap.2.1) oder von ³SiNN 78-T (s. Allg. Teil B, Kap. 3.5) wurden 400 Interferogramme akummuliert.

UV-Spektroskopie

Die UV-Spektren wurde mit Hilfe der Dioden-Array-Spektrometer HP 8452 und HP 8453 (190 - 1100 nm, Auflösung 1 Diode x 2 nm⁻¹) der Firma *Hewlett-Packard* aufgenommen.

3 Lösungsmittel, Arbeitsmethodik und spezielle Apparaturen

Die folgenden Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung gemäß nachstehender Liste getrocknet bzw. gereinigt:

Acetonitril	Destillation über Sicapent (MERCK); Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
-------------	--

Dichlormethan	Destillation über Sicapent (MERCK); Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
Diethylether	Entfernen der Peroxid-Verbindungen durch Ausschütteln mit wäßriger Eisen-II-Sulfat-Lösung. Zur Vortrocknung Destillation über KOH. Lagerung über Natrium. Vor der Verwendung Destillation über Benzophenon / Natrium.
Di- <i>n</i> -Butylether	Zur Vortrocknung Destillation über KOH. Lagerung über Natrium. Vor der Verwendung Destillation über Benzophenon / Natrium.
<i>n</i> -Heptan	Destillation über KOH; Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
<i>n</i> -Hexan	Destillation über Sicapent (MERCK); Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
Methanol	Kochen über Magnesium; Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
<i>n</i> -Pentan	Destillation über Sicapent (MERCK); Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
3-Methylpentan	Destillation über Sicapent (MERCK); Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
Sulfolan	Destillation über Sicapent (MERCK); Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
Tetrahydrofuran	Zur Vortrocknung Destillation über KOH. Lagerung über Natrium. Vor der Verwendung Destillation über Benzophenon / Natrium.
Toluol	Lagerung über Natrium. Vor der Verwendung Destillation über Benzophenon / Natrium.

Ultraschallbad

Sonorex TK 52 der Firma Bandlein-Elektronic.

Allgemeine Arbeitsmethodik

Wegen der Hydrolyse- und Sauerstoff-Empfindlichkeit der meisten hier beschriebenen Silicium-Verbindungen und der verwendeten Metallorganyle wurden die betreffenden Reaktionen in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon (99,99%) der Fa. *Messer Griesheim*, über Molekularsieb 4 Å getrocknet, verwendet.

Die Reaktionsapparaturen wurden vor der Verwendung im Vakuum mehrfach ausgeheizt und mit Argon gespült. Filtrationen von feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Substanzen erfolgte in speziellen für diesen Zweck konstruierten Schutzgasfritten.

Handhabung empfindlicher Substanzen in Vakuumapparaturen

Zur Herstellung und Isolierung der hochempfindlichen Azido- und Halogensilane wurde eine speziell konstruierte Vakuumapparatur^[223] mit Rotafloteflonhähnen ähnlich der oben beschriebenen Apparatur zur Herstellung der Gasmischungen für die Matrixversuche verwendet. Für die Abdichtung der Schliffverbindungen zu den angeflanschten Schlenkrohren und sonstigen Reaktionskolben wurden ausschließlich die Hochvakuum-Fette N, M, oder L der Firma *Edwards* verwendet. Als Schutzgas wurde Argon (99,99%) der Firma *Messer Griesheim*, über Molekularsieb 4 Å getrocknet, verwendet. Vor jedem Versuch wurden die Rotafloteflonhähne gereinigt und die Sitze der Teflonhähne von Teflon-Abrieb und anhaftenden Substanzspuren befreit. Alle Schliffverbindungen wurden gereinigt und mit wenig Schliff fett neu eingefettet. Vor Versuchsbeginn wurde die gesamte Apparatur evakuiert und mehrfach ausgeheizt. Alle Teflonhähne und sonstigen Schliffverbindungen wurden auf Leckagen untersucht.

Alle Edukte wurden vor Reaktionsbeginn (s. Kap. 2.3) entgast. Gasförmige Edukte und die empfindlichen Silane wurden zur Mengenbestimmung^[224] in ein kalibriertes Schlenkrohr einkondensiert. Die Reinigung der Produkte erfolgte durch „Trap to Trap“-Fraktionierung mittels einer Kette von 3 bis zu 5 hintereinander angeflanschten U-Rohr-Kühlfallen. Als Kältemischungen wurden normalerweise verwendet: fl. N₂ (-196 °C), Methylcyclohexan (-126.6 °C), Ethanol / fl. N₂ (~ -115 °C), Chloroform (-96 °C), Ethanol / Trockeneis (-78.5 °C) Chlorbenzol (-45.2 °C). Die in den U-Rohr-Kühlfallen isolierten Produkte wurden in spezielle Vorratsgefäße umkondensiert und in flüssigem Stickstoff bis zum Einsatz für Matrixexperimente aufbewahrt.

4 Synthesen

(die Nummerierung folgt der im allgemeinen Teil)

B I Synthese der Azidosilane

1.3 Die Synthese hochempfindlicher Azdosilane aus Halogensilanen und Tri-*n*-butylstannylazid 116

Umsetzung von Methylchlorosilan **102** mit Trimethylazidosilan **42**

Zu 1,4 g (12,1 mmol) frisch destillierten und entgastem Trimethylazidosilan **42**, hergestellt durch Reaktion^[65] von Trimethylchlorosilan **108** mit NaN₃ in Di-*n*-butylether (Ausbeute 85%), wurden 0,6 g (5,2 mmol) frisch destilliertes Methylchlorosilan **102** bei Raumtemperatur zugespritzt und das Reaktionsgemisch gerührt. Nach 30 min wurde eine Probe entnommen und ¹H-NMR-spektroskopisch (CD₂Cl₂) untersucht. Neben dem Signal von unumgesetztem Azidosilan **42** (δ: 0.25 ppm, s) wurde ein Signal für das bei der Reaktion entstandene Trimethylchlorosilan **108** sowie die Signale für Methylchlorosilan **102** (δ: 5.59 ppm (q, 1H, SiH, ³J = 2 Hz); δ: 0.89 ppm (d, 3H, CH₃)) Methylchlorazidosilan **109** (δ: 5.26

ppm (q, 1H, SiH, $^3J = 2$ Hz); δ : 0.67 ppm (d, 3H, CH₃) und Methyl-diazidosilan **97** (δ : 4.95 ppm (q, 1H, SiH, $^3J = 2$ Hz), δ : 0.50 ppm (d, 3H, CH₃)) im Verhältnis 1:2:1 beobachtet. Durch weitere Zugabe von **42** (10 mmol), längere Reaktionszeiten und erhöhte Reaktions-temperatur konnte die Menge an **97** nicht wesentlich gesteigert werden. Versuche, Methyl-diazidosilan **97** durch Umkondensation von Chlorazidosilan **109** abzutrennen, waren nicht erfolgreich.

1.3.1 Darstellung von Tri-*n*-butylzinnazid **116**

Gemäß der Vorschrift Krichelsdorf und Leppert^[107] wurden 91,0 g (1,4 mol) NaN₃ in möglichst wenig Wasser gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 250,0 g (0,77 mol) Tri-*n*-butylzinnchlorid **113a** (Fa. *Aldrich*, 96%) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 0 -10 °C gerührt. Anschließend wurden 800 mL kaltes Dichlormethan zugesetzt, die wäßrige Phase abgetrennt und zweimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Die Hauptfraktion (125 °C / 0.2 Torr) enthielt 228,1 g Tri-*n*-butylzinnazid **116** (0,69 mol, 89.6 % Ausbeute). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[108,110] überein.

1.3.2 Experimentelle Ergebnisse

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Azidosilanen mit *n*-Bu₃SnN₃ **116**

Eine äquivalente Menge (1 eq. bei Mono- bzw. 0.5 eq. bei Di-, 0.33 eq. bei Tri- und 0.25 eq. bei Tetrahalogensilanen) an Halogenwasserstoff-freiem, entgastem Halogensilan wurde in ein Schlenkrohr bei -196 °C zu 1.2 Äquivalenten entgastem *n*-Bu₃SnN₃ **116** kondensiert. Weniger hydrolyseempfindliche Halogensilane wurden unter Schutzgas direkt in ein Schlenkrohr zu einer entsprechenden Menge entgastes auf -40 °C vorgekühltes Zinnazid **116** zugespritzt (danach wurde der Inhalt auf -196 °C abgekühlt und evakuiert). Das Reaktionsgemisch wurde zuerst auf -78 °C (10 min), anschließend auf -25 bis -30 °C gebracht und 5 bis maximal 20 min magnetisch gerührt, bis eine klare, gut rührfähige Flüssigkeit vorlag. Während des Auftauens und Rührens kam es in einigen Fällen zu einer langsamen Gasentwicklung. Das so erhaltene Reaktionsgemisch konnte - nach erneutem Abkühlen auf -115 °C (Ethanol / fl. N₂) und Abziehen aller leichtflüchtigen Nebenprodukte im Vakuum (0.001 Torr) - gemäß Methode 1 (s. allg. Teil I, Kap. 2) direkt für Matrix-Versuche verwendet werden.

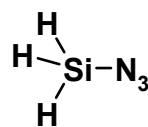
Zur Gewinnung reiner Azidosilanproben (s. allg. Teil I, Kap. 2, Methode 2) wurden alle leichtflüchtigen Produkte bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei den höher siedenden Azidosilanen **96** und **97**) in eine auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehaltene Kühlfalle abkondensiert. Durch weitere Fraktionierung konnte das Rohprodukt von den leichtflüchtigen Nebenprodukten, den Silanen (SiH_4 **101** bzw. Methylsilan **103** oder Dimethylsilan **128**) und HN_3 **106** befreit werden.

H_3SiN_3 **39** bzw. D_3SiN_3 [**D**]**39**

Nach der unter 1.3.2 beschriebenen Versuchsdurchführung wurden aus 0,60 g (5,4 mmol) Bromsilan **111** 0,28 g Azidosilan **39** (3,8 mmol, Ausbeute 71 %) erhalten. Daneben entstanden 8,9 mL (0,4 mmol) gasförmiges SiH_4 **101**. Aus 0,80 g (5,1 mmol) Iodsilan **111a** wurden 0,32 g (4,3 mmol, Ausbeute 85%) **39** erhalten. ^1H -NMR- und UV-Spektren stimmten mit den Literaturangaben^[84] überein. Das IR-Spektrum von **39** wurde im allg. Teil II, Kap.2.1.3 (s. Tab. 12 und Abb. 4) beschrieben.

Monoazidosilan **39**

farblose Flüssigkeit ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$)



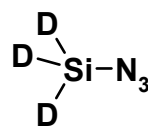
39

MS m/z (%) = 73 (100) [M^+], 72 (94) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 71 (16) [$\text{M}^+ - 2\text{H}$],
(70 eV) 70 (20) [$\text{M}^+ - 3\text{H}$], 44 (38) [$\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{H}$], 43 (94)
[HN_3^+ oder HNSi^+], 42 (16) [NSi^+].

$\text{H}_3\text{N}_3\text{Si}$ Ber. 73.0096
Gef. 73.0097 (hochaufgelöstes MS)

Trideuteroazidosilan [**D**]**39**

farblose Flüssigkeit ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$)



[**D**]**39**

MS m/z (%) = 76 (100) [M^+], 74 (49) [$\text{M}^+ - \text{D}$], 72 (4) [$\text{M}^+ - 2\text{D}$],
(70 eV) 70 (20) [$\text{M}^+ - 3\text{D}$], 46 (36) [$\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{D}$], 44 (54)
[DNSi^+], 42 (27) [NSi^+].

$\text{D}_3\text{N}_3\text{Si}$ Ber. 76.02970
Gef. 76.02856 (hochaufgelöstes MS)

Synthese von Trimethylazidosilan **42**

Aus 0,54 g (5,0 mmol) frisch destilliertem Trimethylchlorsilan **108** wurden nach der in 1.3.2 beschriebenen Methode 0,52 g (4,5 mmol, Ausbeute 90%) Trimethylazidosilan **42** erhalten. Eine weitere Reinigung war nicht erforderlich. Aus 0,77 g (5,0 mmol) Trimethylbromsilan **108a** (Fa. *Aldrich*, 97%) wurden 0,51 g (4,4 mmol, Ausbeute 88%) **42** erhalten. Aus 1,0 g (5,0 mmol) Trimethyljodsilan **108b** (Fa. *Aldrich*, 97%) wurden 0,52 g (4,5 mmol, Ausbeute 90%) **42** erhalten. Aus 0,5 g (5,0 mmol) Cyanotrimethylsilan **117** (Fa. *Aldrich*, 98%) wurden 0,50 g (4,3 mmol, Ausbeute 87%) **42** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturangaben^[82] bzw. mit der durch Umsetzung von **108** mit Natriumazid hergestellten Vergleichssubstanz (s. 1.3.1) überein.

Versuchte Synthese von Trimethylazidosilan **42**

0,52 g (5 mmol) Methoxytrimethylsilan **118** (Fa. *Aldrich*, 98%) bzw. 0,60 g (5 mmol) (Methylmercapto)trimethylsilan **119** (Fa. *Aldrich*, 98%) oder 0,58 g (5 mmol) Isocyanatotrimethylsilan **120** (Fa. *Aldrich*, 98%) wurden nach der oben (s. 1.3.2) beschriebenen Methode mit 2,0 g (6 mmol) Tri-*n*-butylazidostannan **116** umgesetzt. In allen drei Fällen konnte keine Bildung von **42** beobachtet werden. Bei ¹H-NMR-Versuchen wurden nur die unveränderten Signale der Edukt-Moleküle beobachtet. Bei der Umsetzung von 0,59 g (5 mmol) (N,N'-Dimethylamino)trimethylsilan **105** (Fa. *Aldrich*, 97%) mit **116** wurde im ¹H-NMR die Bildung von wenig **42** (5%) bei Raumtemperatur beobachtet. Die geringen Substanzmengen konnten nicht durch Umkondensieren isoliert werden.

Dimethylazidosilan **60**

Aus 0,47 g (5,0 mmol) frischdestilliertem Dimethylchlorsilan **122** (Fa. *Aldrich*, 98%) wurden nach der in 1.3.2 beschriebenen Methode 0,35 g (3,4 mmol, Ausbeute 68%) Dimethylazidosilan **60** isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturwerten^[65] überein.

Methylazidosilan **92**

Durch Umsetzung von 1,00 g (8,0 mmol) Methylbromsilan **121** nach der in 1.3.2 beschriebenen Methode wurden 0,56 g (6,4 mmol, Ausbeute 80%) Methylazidosilan **92** erhalten. Die Umsetzung von 0,64 g (5,0 mmol) Methyldeuterobromsilan [**D**₂]-**122** ergab 0,35 g (4,0 mmol, Ausbeute 80%) [**D**₂]-**92**. Die IR-Spektren wurden im allg. Teil II, Kap.

^{29}Si -NMR: (CDCl_3)	$\delta =$	-32.30
UV: (Ar, 10 K)	$\lambda_{\text{max}} =$	210 nm
MS: (70 eV)	$m/z =$	127 (95) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 85 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}, \text{N}_3$], 70 (35) [$\text{M}^+ - \text{H}, \text{CH}_3, \text{N}_3$], 43 (100).

Diazidosilan **98** und Diazidosilan [D_2]-**98**

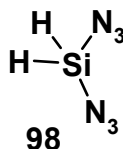
Nach der unter 1.3.2 beschriebenen Methode wurden 0,40 g (4,0 mmol) Dichlorsilan **124** (Fa. *Aldrich*, 97%), 0,75 g (4,0 mmol) Dibromsilan **124a** oder 1,14 g (4,0 mmol) Diiodsilan **124b** mit je 10 mmol **116** umgesetzt. Wegen der sofort einsetzenden Disproportionierung von Diazidosilan **98** im Gemisch mit *n*- Bu_3SnCl **113a**, *n*- Bu_3SnBr **113** bzw. *n*- Bu_3SnI **113b** unter Bildung der Azide **39**, **91** und **99** sowie SiH_4 **101** wurde alle leichtflüchtigen Reaktionsprodukte im Hochvakuum (Kühlung des Schlenkrohrs auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$) in eine auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gehaltene Kühlfalle kondensiert. Im Anschluß wurde das rohe Diazidosilan **98** durch weiteres Fraktionieren bei $-98\text{ }^\circ\text{C}$ von Resten an Monoazidosilan **39** und Silan **101** befreit. Nach der Reinigung verblieben 0,34 g (3,0 mmol, Ausbeute 75% bezogen auf **124a**) Diazidosilan **98**. Bezogen auf Dichlorsilan **124** betrug die Ausbeute an **98** 68%. Ausgehend von **124b** wurde eine Ausbeute von 65% erzielt.

Für die Matrix-Untersuchungen an Dideuterodiazidosilan [D_2]-**98** kamen nur Reaktionsgemische zum Einsatz (Methode 1). Dazu wurden 1,14 g (4,0 mmol) Dideuterodiiiodsilan [D_2]-**124b** mit 10 mmol *n*- Bu_3SnN_3 **116** umgesetzt.

Die IR-Spektren von **98** und [D_2]-**98** wurden im allg. Teil II, Kap.3.5 beschrieben.

Diazidosilan **98**

Farblose Flüssigkeit ($-45\text{ }^\circ\text{C}$)



UV: (Ar, 10 K)	$\lambda_{\text{max}} =$	210 nm
MS: (70 eV)	$m/z =$	113 (29) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 71 (3) [$\text{M}^+ - \text{H}, \text{N}_3$], 43 (100).

HN ₆ Si	Ber.	113,003197
	Gef.	113,003950 (hochaufgelöstes MS)

Versuche zur Synthese von Triazidosilan **91**

Nach der in 1.3.2 beschriebenen Methode wurden 1,30 g (4,8 mmol) Tribromsilan **126** mit 6,0 g (18,0 mmol) Zinnazid **116** umgesetzt. Eine Probe dieses Reaktionsgemisches wurde massenspektrometrisch untersucht. Neben dem intensiven [M⁺-N₃]-Peak von Tetrazidosilan **99** war der Molionen-Peak von **91** erkennbar. Die wenig erfolgreichen Versuche, **91** nach Methode 1 aufzudampfen, sind im allg. Teil II, Kap. 2.1.8 beschrieben.

Methyltriazidosilan **96**

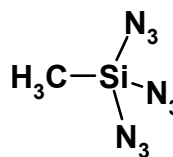
Aus 1,34 g (7,0 mmol) frischdestilliertem Methyltrichlorsilan **125** wurden 0,80 g (4,7 mmol, Ausbeute 68%) Methyltriazidosilan **96** (Fa. Aldrich, 97%) durch Umkondensation isoliert. Vorsicht im Umgang mit Azid **96**. Die Substanz neigt zur spontanen Detonation beim Schmelzen und im flüssigen Zustand.

Methyltriazidosilan **96**

Farblose Flüssigkeit (25 °C)

²⁹Si.NMR: δ = -18.81
(CDCl₃)

UV: λ_{max}= 210 nm
(Ar, 10 K)



96

Die übrigen spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturwerten^[82] überein.

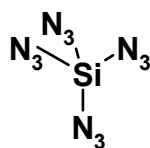
Tetraazidosilan **99**

Nach der unter 1.3.2 beschriebenen Methode wurden 0,80 g (2,3 mmol) Tetrabromsilan **126** in 12,0 mmol **116** umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde ohne weitere Reinigung (Methode 1) für die Matrixversuche verwendet.

1,60 g (3,0 mmol) Tetraiodsilan **126a** wurden in ein Schlenkrohr vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden unter Schutzgas 6,60 g (20,0 mmol) *n*-Bu₃SnN₃ **116** zugespritzt. Die erstarrte Masse wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Beim Einsetzen des Schmelzens von **116** wurde das Gemisch magnetisch gerührt, bis eine klare,

relativ gut rührfähige Flüssigkeit vorlag. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde ohne weitere Reinigung (Methode 1) für die Matrixversuche verwendet.

Tetraazidosilan 99



^{29}Si -NMR: $\delta = -74.20$
(CDCl_3)

99

IR (Matrix, 10 K): 2112 (w), 2184 (vs), 2179 (vs), 2162 (vs), 2149 (vs)
1333 (s), 1326 (s), 1320 (s), 789 (m), 766 (m), 603 (w).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$
(Ar, 10 K)

MS: $m/z = 196 (8) [\text{M}^+]$, $152 (34) [\text{M}^+ - \text{N}_3]$,
(70 eV) $70 (29) [\text{M}^+ - 3\text{N}_3]$, $43 (100)$.

1.3.2.1 Untersuchung des Disproportierungsverhaltens von Dimethylazidosilan **60**, Methyl diazidosilan **97** und Diazidosilan **98**

Aus den (z. Darstellung s. oben) Reaktionsgemischen wurden Proben direkt nach der Umsetzung der Chlorsilane **122** und **102** mit Zinnazid **116** entnommen und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Waren zu Beginn jeweils nur die Signale der Protonen von Dimethylazidosilan **60** (CDCl_3 , Septett bei 4.67 ppm (1 H, SiH, $^3J = 4 \text{ Hz}$) und d bei 0.36 ppm) bzw. die Signale (s. oben) von Methyl diazidosilan **98** zu beobachten, waren beide Azide innerhalb von 24stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur nahezu vollständig zersetzt. Anstelle der Signale für **60** war nun nur noch das für $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ **88** charakteristische Singulett bei $\delta = 0.38 \text{ ppm}$ zu erkennen. Diazidosilan **98** hatte sich vollständig zu Methyltriazidosilan **96** (s bei 0,58 ppm) zersetzt.

Die Zersetzung von Diazidosilan **98** und $[\text{D}_2]$ -**98** setzte schon unter den Entstehungsbedingungen ein. Ein mit Diazidosilan-**98**-Reaktionsgemisch (durch Umsetzung von 5 mmol **124a** mit 12 mmol **116** frisch hergestellt) befülltes, auf $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Schlenkrohr wurde über einen Seitenarm mit dem Massenspektrometer verbunden. Das

Reaktionsgemisch wurde langsam aufgetaut und die im Gasraum über der Lösung befindlichen Substanzen im Massenspektrometer analysiert.

1.3.2.2 Synthesen der Ausgangsmaterialien

H₃SiBr **111** und D₃SiBr [**D₃**]-**111**

Das Verfahren zur Darstellung der genannten Bromsilane ausgehend von Phenylsilan **132a** bzw. [**D₃**]-**132a** von *Fritz* und *Kummer*^[112] läßt sich durch die Verwendung der Tolylsilane **132** und [**D₃**]-**132** abkürzen. Synthesen mit beiden Edukten wurden durchgeführt.

*Phenylsilan 132a und [**D₃**]-132a bzw. von p-Tolylsilan 132 und [**D₃**]-132*

Eine Lösung von 0,4 mol Aryltrichlorsilan (84,6 g Phenyltrichlorsilan **131a** (Fa. Aldrich 97%); 90,2 g *p*-Tolyltrichlorsilan **131**, hergestellt durch Umsetzung von *p*-Tolylmagnesiumbromid mit einem Überschuß SiCl₄ in 75% Ausbeute) in 300 mL Diethylether wurde bei 0 °C zu einer Suspension von 13,8 g (0,364 mol) LiAlH₄ in 200 mL Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt und danach 2 h am Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung auf ein Gemisch aus 400g Eis und 300 mL 2 bis 4 N Salzsäure geschüttet. Der Reaktionskolben wurde mit etwas kalter 2 bis 4 N Salzsäure ausgespült. Die etherische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase mit mehrfach mit je 50 mL Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethers wurde das zurückbleibende rohe Arylsilan im Vakuum fraktioniert.

Die Hauptfraktion (Sdp.: 120 °C) enthielt 39,8 g Phenylsilan **132a** (0,368 mol, Ausbeute 92% bezogen auf Phenyltrichlorsilan **131a**).

Aus 200 mmol *p*-Tolyltrichlorsilan **131** wurden 41,6 g (0,34 mol, Ausbeute 85%) *p*-Tolylsilan **132** mit einem Siedepunkt von 90 °C bei 130 Torr erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[226] überein.

Auf die gleiche Weise wurden aus 21,2 g (100 mmol) Phenyltrichlorsilan **131a** mit 3,82 g (90,8 mmol) LiAlD₄ (Fa. Aldrich, 98%) 9,66 g (87 mmol, Ausbeute 87%) [**D₃**]-**132a** erhalten.

Aus 22,6 g (100 mmol) *p*-Tolyltrichlorsilan **131** wurden mit 3,82 g (90,8 mmol) LiAlD₄ (Fa. Aldrich, 98%) 10,4 g (83 mmol, Ausbeute 83%) [**D₃**]-**132** hergestellt.

Synthese von Bromsilan 111 und Bromsilan [D₃]-111:

Nach der Vorschrift von **Fritz** und **Kummer**^[112] wurden in einem 100 mL Stickstoffkolben mit Schutzgasaufsatz zu 10,0 g (92,0 mmol) Phenylsilan **132a** ein Überschuß von trockenem Bromwasserstoff-Gas bei -196 °C einkondensiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei -78 °C 2 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch einer Trap-to-Trap-Fraktionierung unterzogen. Dazu wurden an das Reaktionsgefäß drei weitere U-Rohr-Kühlfallen angeschlossen. Die erste Kühlfalle wurde auf -115 °C, die zweite auf -126.6 °C und die dritte Kühlfalle auf -196 °C abgekühlt. Danach wurde das Reaktionsgefäß langsam zunächst auf -78 °C und anschließend auf -45 °C gebracht. Die Hauptmenge an entstandenem Benzol verblieb im Reaktionsgefäß und wurde verworfen. In der zweiten Kühlfalle befanden sich Bromsilan **111** und etwas Benzol. In der dritten Kühlfalle kondensierte die Hauptmenge an Bromsilan **111** neben einer kleineren Menge HBr. Die Hauptmenge an HBr wurde in der dritten, auf -196 °C gekühlten Falle aufgefangen und ebenfalls verworfen. Die Inhalte der ersten und zweiten Kühlfalle wurden vereinigt und die gesamte Prozedur so oft wiederholt, bis das Bromsilan **111** ganz von HBr befreit war. Die Reinheit des Bromsilans wurde über die Messung des Dampfdrucks (10 Torr bei -77,3 °C) bestimmt. Nach wiederholter Fraktionierung wurden 5,9 g (53,3 mmol, Ausbeute 58%) H₃SiBr **111** erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprachen den Literaturangaben^[111].

Ausgehend von 9,0 g (80,9 mmol) PhSiD₃ [**D**₃]-**132a** wurden nach dem gleichen Verfahren 6,0 g (52,6 mmol, Ausbeute 65%) D₃SiBr [**D**₃]-**111** isoliert.

Einfacher gelingt die Abtrennung des Toluols wegen seiner günstigeren physikalischen Eigenschaften (Sdp. 110 °C, Smp. -95 °C) als Benzol. Ausgehend von 10,0 g (81,8 mmol) *p*-Tolylsilan **132** wurden 5,7 g (51,3 mmol, Ausbeute 63%) **111** erhalten. Aus 7,0 g (55,9 mmol) *p*-TolSiD₃ [**D**₃]-**132** wurden auf die gleiche Weise 4,1 g (36,3 mmol, Ausbeute 65%) D₃SiBr [**D**₃]-**111** gewonnen.

H₃Si1 111a und **D₃Si1 [D₃]-111a**

Aufgrund der Ähnlichkeit der Siedepunkte von Iodsilan **111a** (45 °C) und Benzol (80 °C) ist die Isolierung von reinem **111a** nach Umsetzung von Phenylsilan **132a**^[112] mit wasserfreier Iodwasserstoffsäure nicht empfehlenswert. Üblicherweise wird von *p*-Chlor-substituiertem Phenylsilan^[111b] ausgegangen. Nicht nur in unserer Arbeitsgruppe hat sich die Verwendung von Tolylsilan **132**^[111c] allgemein bewährt.

Nach der gleichen Vorschrift für die Darstellung von H₃Si1 **111a** aus wasserfreier HI und *p*-Chlorphenylsilan^[111c] wurden zu 10,0 g (81,8 mmol) Tolylsilan **132** ein Überschuß von 15 mL wasserfreier HI, hergestellt durch Entwässern von 67% wäßriger HI mit P₄O₁₀, bei -78 °C einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf -40 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei -45 °C im Vakuum

fraktioniert (Temperatur der Kühlfallen: $-96\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Hauptmenge an **111a** wurde in der ersten Kühlfalle kondensiert. Die dritte Kühlfalle enthielt die Hauptmenge an überschüssiger HI. Die Inhalte der ersten beiden Kühlfallen wurden vereinigt und nochmals nach der gleichen Prozedur fraktioniert. Wiederholtes Umkondensieren ergab 8,0 g (50,7 mmol, Ausbeute 62%) Iodsilan **111a**. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben in der Literatur^[111] überein.

Auf die gleiche Weise wurden ausgehend von 10,0 g (79,8 mmol) *p*-TolSiD₃ [**D**₃]-**132** 7,9 g (47,9 mmol, Ausbeute 60%) D₃SiI [**D**₃]-**111a** gewonnen.

Methylbromsilan **121** und Methyldeuterobromsilan [**D**₂]-**121**

Darstellung von Methylphenylsilan 130:

In gleicher Weise wie bei der Synthese von Phenylsilan **132a** wurde eine Lösung von 38,2 g (0,2 mol) Methylphenyldichlorsilan **129** in 100 mL Diethylether, hergestellt durch Umsetzung von Methyltrichlorsilan **125** mit Phenylmagnesiumbromid (75 % Ausbeute), unter Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 1 h zu einer Suspension von 4,6 g (0,12 mol) LiAlH₄ zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 h am Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung mit eiskalter 2 N HCl wurde die Etherphase abgetrennt, die wäßrige Phase mit Ether extrahiert, mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und die vereinigten Ether-Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter Normaldruck wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 90 Torr) enthielt 21,8 g (0,178 mol, Ausbeute 89%) Methylphenylsilan **130**. Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit den Literaturangaben^[205] überein. Auf dem gleichen Wege wurden durch Umsetzung von 10,0 g (52,3 mmol) **129** mit 1,26 g (30 mmol) LiAlD₄ 5,5 g (44,3 mmol) Dideuteromethylphenylsilan [**D**₂]-**130** erhalten. Dies entsprach einer Ausbeute von 85%.

*Synthese von Methylbromsilan 121 bzw. Methyldeuterobromsilan [**D**₂]-121*

Analog zur Umsetzung von Bromsilan **111** aus *p*-Tolylsilan **132**^[113] wurden 10,0 g (81,8 mol) Methylphenylsilan **130** in einem Überschuß (15 mL) HBr 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Methylbromsilan **121** durch fraktioniertes Umkondensieren von entstandenem Benzol und überschüssiger HBr befreit (siehe Vorgehensweise bei der Reinigung von Iodsilan **111a** (Die Hauptmenge **121** kondensierte in der zweiten Kühlfalle bei $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$). Es wurden 8,1 g (65,4 mmol) **121** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 80%. Die Umsetzung von 5,5 g (44,3 mmol) [**D**₂]-**130** lieferte 4,5 g (35,4 mmol, Ausbeute 80%) [**D**₂]-**121**. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[113] überein.

Methyldibromsilan **102a**

Die Darstellung von Methyldibromsilan **102a** wird am einfachsten über die Diaminosilan-Route erreicht. In Abänderung der Originalvorschrift von *Washburne* und *Peterson*^[227] wurden Amin und Chlorsilan nicht in etherischer Lösung umgesetzt, sondern nach der Variante nach *Cradock et al.*^[114] bzw. nach *Aylett* und *Peterson*^[115] ohne Lösungsmittel direkt in der Gasphase zur Reaktion gebracht.

*Darstellung von Bis(N,N'-dimethylamino)methylsilan **136***

Wasserfreies Dimethylamin **107** (20,3 g (0,45 mol), Fa *Fluka*, 99%) wurde in ein kalibriertes Schlenkrohr einkondensiert. Nach dem Entgasen wurde das Schlenkrohr an einen Seitenarm des zweiarmigen Reaktionsgefäßes (V = 1 L) angeschlossen. In einem Schlenkrohr am anderen Seitenarm befanden sich 11,5 g (100 mmol) entgastes Methyldichlorsilan **102**. Das Dimethylamin **107** enthaltende Schlenkrohr wurde auf -20 °C gebracht und die Verbindung zum auf -45 °C vorgekühlten Reaktionsgefäß geöffnet. Nachdem etwas Amin am Boden des Gefäßes kondensiert war, wurde durch schubweises Öffnen und Schließen des Verbindungs-Hahns zum zweiten Schlenkrohr Methyldichlorsilan **102** mit Dimethylamin **107** (überwiegend in der Gasphase) zur Reaktion gebracht. Sofort bildete sich ein weißer Niederschlag von Dimethylammoniumchlorid. Die im Reaktionsgefäß kondensierten Reaktionsprodukte wurden zur Vervollständigung der Umsetzung magnetisch gerührt. Anschließend wurden alle bei Raumtemperatur leichtflüchtigen Produkte in eine auf -196 °C gehaltene Kühlfalle kondensiert. Das aus überschüssigem Dimethylamin **107**, mitgerissenem Dimethylammoniumchlorid und Bis(dimethylamino)methylsilan **136** bestehendem Kondensat wurde auf -22 °C gebracht und durch Umkondensation (Temperaturen der Kühlfallen: -45 °C; -78 °C; -196 °C) gereinigt. Das sich in den ersten beiden Kühlfällen befindliche **136** wurde vereinigt und noch einmal fraktioniert. Der Rückstand in der Vorlage (-22 °C) sowie das überwiegend aus Dimethylamin **107** bestehende Kondensat in der auf -196 °C gehaltenen Kühlfalle wurden verworfen.

Nach der Reinigung wurden insgesamt 9,4 g (71 mmol, Ausbeute 71%) Bis(N,N'-dimethylamino)methylsilan **136** erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Angaben in der Literatur^[227].

*Darstellung von Methyldibromsilan **102a***

In ein kalibriertes Schlenkrohr wurden 28,3 g (0,35 mol) HBr einkondensiert und entgast. Das Schlenkrohr wurde an das zweiarmige Reaktionsgefäß angeschlossen, in dem 9,0 g (70,0 mmol) entgastes Bis(N,N'-dimethylamino)methylsilan **136** vorgelegt waren. Das Reaktionsgefäß und das Schlenkrohr mit dem Bromwasserstoff (Druck-Kontrolle!) wurden auf -115 °C abgekühlt. Durch anfangs schubweises Öffnen der Verbindung zwischen Schlenkrohr und Reaktionsgefäß wurden HBr mit **136** zur Reaktion gebracht. Sofort bildete sich eine Schicht von weißem Dimethylammoniumbromid. Das Reaktionsgefäß erwärmte

sich sehr rasch und wurde durch Zugabe von Trockeneis auf einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Später, nachdem etwa die Hälfte des Bromwasserstoffs umgesetzt war, ließ man die restliche Menge HBr kontinuierlich in das Reaktionsgefäß einströmen. Alle leichtflüchtigen Produkte wurden anschließend in eine auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehaltene Kühlfalle abkondensiert. Das Methyl dibromsilan **102a** wurde durch weitere Fraktionierung von mitgerissenen Ammonium-Salzen und überschüssiger HBr durch Umkondensieren gereinigt. Dazu wurde die Vorlage zuerst langsam auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, sobald die Hauptmenge HBr abkondensiert war, auf $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht und die flüchtigen Bestandteile in Kühlfallen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgefangen. Die Hauptmenge an **102a** kondensierte in den ersten beiden Kühlfallen. Die Inhalte der beiden Kühlfallen wurden vereinigt und das so gewonnene rohe Dibromsilan **102a** durch Wiederholung der Fraktionierung weiter aufgereinigt. Der Inhalt der auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehaltenen Kühlfalle (überwiegend HBr) und der Rückstand in der Vorlage (überwiegend Ammonium-Salze) wurden verworfen.

Auf diese Weise konnten 11,4 g (56,0 mmol) reines Methyl dibromsilan **102a** gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 80%. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben in der Literatur^[228] überein.

Dibromsilan **124a**

Die Synthese erfolgt nach dem gleichen Verfahren, das zur Synthese von Methyl dibromsilan **102a** erfolgreich angewendet wurde. Zuerst wurde Dichlorsilan **124** durch Umsetzung mit Dimethylamin **107** in Aminosilan **135** umgewandelt. Durch Umsetzung mit HBr wurde aus **135** Dibromsilan **124** hergestellt.

*Herstellung von Bis(N,N'-dimethylamino)silan **135***

Wie bei der Darstellung von Bis(N,N'-dimethylamino)methylsilan **136** wurden 10,1 g (0,1 mol) Dichlorsilan **124** (Fa. Aldrich, 97%) mit 22,5 g (0,5 mol) Dimethylamin **107** in der Gasphase zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung der leichtflüchtigen Reaktionsprodukte durch Umkondensation im Vakuum wurden 10,3 g (87 mmol, Ausbeute 87%) Bis(N,N'-dimethylamino)silan **135** erhalten.

*Herstellung von Dibromsilan **124a***

10,0 g (84,6 mmol) Aminosilan **135** wurden analog zur Darstellung von Methyl dibromsilan **102a** mit einem Überschuß von HBr (32,4 g, 0,4 mol) umgesetzt und durch Umkondensation gereinigt. Insgesamt 13,2 g (69,4 mmol) reines Dibromsilan **124a** wurden hergestellt. Dies entspricht einer Ausbeute von 82%. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[112]

Diiodsilan **124b** und Dideuterodiiodsilan [**D**₂]-**124b**

Auf zwei Synthese-Wegen wurde **124b** dargestellt, durch Umsetzung von Diphenylsilan **134a** mit wasserfreier HI^[112,117] und durch Oxidation von Phenylsilan **132a** mit Iod.^[116]

*Umsetzung von Diphenylsilan **134a** mit Iodwasserstoff^[112,117]*

In einem 100 mL Stickstoffkolben mit Schutzgasaufsatz wurden zu 10,0 g (54,3 mmol) entgastem Diphenylsilan **134a**, hergestellt durch Reduktion von Diphenyldichlorsilan **133a** (Fa. *Fluka*, 98%) mit LiAlH₄ (85% Ausbeute), bei -196 °C 15 mL wasserfreie HI kondensiert und im Anschluß 4 Tage bei -40 °C gerührt. Nach dem Abziehen des Benzols bei 7 °C und 10 Torr wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei wurden 11,8 g (40,7 mmol, Ausbeute 75%) Diiodsilan **124b** erhalten. Auf die gleiche Weise wurden aus 10,0 g (53,7 mmol) [**D**₂]-**134a** nach der Reinigung 11,0 g (37,6 mmol, Ausbeute 69%) [**D**₂]-**124b** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben in der Literatur^[112,116,117] überein.

*Darstellung von Diiodsilan **124b** durch Oxidation von PhSiH₃ **132a***

In einem 25 mL Schutzgaskolben wurden 5,0 g (46,2 mmol) PhSiH₃ **132a** mit 0,1 mL Essigsäureethylester versetzt und bei Raumtemperatur portionsweise mit insgesamt 12,0 g (46,2 mmol) Iod umgesetzt. Nach destillativer Aufarbeitung wurden 7,4 g (25,5 mmol, Ausbeute 55%) **124b** als klare, sich am Licht schnell violett färbende Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 149 - 151 °C erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[112,116,117]

Bei der Umsetzung von 5,0 g (45,0 mmol) PhSiD₃ [**D**₃]-**132a** konnten 7,1 g (24,3 mmol) [**D**₃]-**124b** isoliert werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 54%.

Tribromsilan **100a**

Zur Darstellung von **100a** wurde Trichlorsilan **100** zuerst in das entsprechende Aminosilan **137** umgewandelt. Die Umsetzung von **137** mit HBr lieferte Tribromsilan **100a** in guten Ausbeuten.

*Tris(N,N'-dimethylamino)silan **137***

In Anlehnung an die Vorschrift im *Aylett* und *Peterson*^[115] für die Darstellung von HSiI₃ wurden in dem zweiarmigen Reaktionsgefäß 6,7 g (49,5 mmol) Trichlorsilan **100** mit einem 8-fachen Überschuß an Dimethylamin **107** bei -40 °C umgesetzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Reaktionsprodukte in eine auf -196 °C gehaltene Vorlage abkondensiert und im Vakuum fraktioniert. Dabei konnten 6,2 g (38,4 mmol, Ausbeute 54%) Tris(N,N'-dimethylamino)silan **137** isoliert werden.

Tribromsilan 100a

Zur Umwandlung von Tris(N,N'-dimethylamino)silan **137** mit HBr wurde der gleiche Versuchsaufbau benutzt, mit dem auch die anderen Bromsilane erfolgreich hergestellt werden konnten. Durch langsames Einkondensieren von 24,3g (0,3 mol) entgastem HBr zu 6,0 g (37,2 mmol) **137**, gefolgt von der Reinigung aller leicht flüchtigen Reaktionsprodukte im Vakuum konnten 7,2 g (26,8 mmol, Ausbeute 72%) HSiBr₃ **100a** als bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeit hergestellt werden.

Tetraiodsilan **126a**

Zur Darstellung von Tetraiodsilan **126a** nach der Vorschrift von *Fritz* und *Kummer*^[117] wurden 2,9 g (10,0 mmol) Diiodsilan **124b** mit der stöchiometrischen Menge von 5,2 g Iod (Molverhältnis 1:2) versetzt und unter Rückfluß gekocht. Durch Umkristallisation in Pentan bzw. Sublimation im Hochvakuum wurde **126a** gereinigt. Es wurden 5,1 g (9,3 mmol) **126a** in Form eines schwach grünlichen, stark hygroskopischen Feststoffs erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 93%. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[117] überein.

3 Darstellung von polymergebundenen Di-*n*-butylzinnazid **140**

Synthese von Poly-Dibutyl[2-(*m*-und *p*-vinylphenyl)ethyl]azidostannan **140** durch Modifikation von Poly-Dibutyl[2-(*m*-und *p*-vinylphenyl)ethyl]hydridostannan **138**

Poly-Dibutyl[2-(m-und p-vinylphenyl)ethyl]zinnchlorid 139

Zur Umwandlung der Sn-H in eine Sn-Cl-Gruppe wurden 3 g Poly-Dibutyl[2-(*m*-und *p*-vinylphenyl)ethyl]hydridostannan **138** in 10 mL wasserfreiem Tetrachlormethan 2 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde zur Kontrolle ein IR-Spektrum des gebildeten Poly-Dibutyl[2-(*m*-und *p*-vinylphenyl)ethyl]zinnchlorids **139** aufgenommen. Die intensive IR-Absorption der SnH-Gruppe im Edukt **138** bei $\tilde{\nu} = 1803 \text{ cm}^{-1}$ war komplett verschwunden.

Poly-Dibutyl[2-(m-und p-vinylphenyl)ethyl]azidostannan 140

Chlorid **139** wurde mehrere Stunden mit 10 mL einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumazid (1,5 molar) zuerst gerührt und anschließend gekocht. Nach mehrfachem Auswaschen mit Wasser wurde das Polymer getrocknet und ein IR-Spektrum aufgenommen. Eine im Vergleich zur SnH-Gruppe wenig intensive IR-Bande im für Zinnazide typischen Absorptionsbereich bei 2077 cm^{-1} war zu beobachten. Zur Verbesserung der Umsatz-Rate wurde ein neuer Versuch unter Zusatz von Kronenether unternommen. Nach

12stündigem Kochen unter Rückfluß wurde das Polymer mehrfach mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse des IR-Spektrums ergab, daß die Azid-Bande um 100% an Intensität gewonnen hatte. Der Azid-Gehalt war jedoch immer noch zu niedrig, um das Polymer für die Synthese hochsiedender Azidosilane verwenden zu können.

Darstellung von Poly-Dibutyl(2-[(*m*- und *p*-vinylphenyl)ethyl]azidostannan **140**
durch Hydrostannylierung von Divinylbenzol **144**

Zur Darstellung des Monomeren **141** wird neben Di-*n*-butylzinndichlorid **143** Di-*n*-butylzinndihydrid **142** benötigt. Durch Reduktion von Dichlorid **143** mit LiAlH₄ wurde das Zinnhydrid **142** hergestellt. Das für die Kupplung benötigte *m*- und *p*-Divinylbenzol **144** mußte von Verunreinigungen an *m*- und *p*-Ethylvinylbenzol gereinigt werden.

Di-n-butylzinndihydrid 142

In einem 500 mL Dreihalskolben, der mit Metallkühler und Tropftrichter versehen war, wurden 16,0 g (0,4 mol) LiAlH₄ in 200 mL Diethylether vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden langsam 60,8 g (0,2 mol) Dichlorid **143** zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die resultierende etherische Lösung von Dihydrid **142** durch vorsichtiges Abfiltrieren mit einer Schutzgasfritte von den Feststoffen abgetrennt. Durch Waschen mit mehreren Portionen Diethylether wurden das noch in dem Salzgemenge anhaftende Zinnhydrid **142** herausgelöst. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende rohe Di-*n*-butylstannan **142** von letzten Salzrückständen durch Umkondensieren bei 40 °C und 10⁻³ Torr befreit. Insgesamt wurden 39,9 g (0,17 mol) Di-*n*-butylstannan **142** isoliert. Dies entspricht einer Ausbeute von 85%. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[123c,230] überein. Bis zur weiteren Umsetzung wurde **142** bei -15 °C gelagert.

m- und p-Divinylbenzol 144^[123b]

In einem 2l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 300g technisches Divinylbenzol **144** (Fa. *Fluka*) in 300 mL Toluol gelöst, mit 300g CuCl versetzt und auf 80 °C unter ständigem Rühren langsam erhitzt. Die Suspension wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt (Thermostat). Bei Erreichen einer Temperatur von 45 °C wurden 6 mL Methanol (2% bezogen auf die Divinylbenzol-Menge) zur Beschleunigung der Komplexbildung zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und mehrfach mit Toluol gewaschen.

Zur Freisetzung des Divinylbenzols wurde der feste Kupfer-I-Komplex in 300 mL Toluol suspendiert und erneut 30 min auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde heiß abgesaugt und das Toluol im Vakuum abgezogen. Die Ausbeute an Divinylbenzol lag bei 56 % (80% *p*-Divinylbenzol).

Dibutyl(2-[(m- und p-vinylphenyl)ethyl]zinnchlorid 141

In einem ausgeheizten Rundkolben mit Rührer und Innenthermometer wurden 6,15 g (47 mmol) Toluol-freies *m*- und *p*-Divinylbenzol-Gemisch **144**, Di-*n*-butylzinndichlorid **143** (7,15 g, 23,5 mmol) mit 0,3 g AIBN vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 5,6 g (23,5 mmol) *n*-Bu₂SnH₂ **142** so langsam zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 30 °C anstieg (es bildet sich intermediär *n*-Bu₂SnHCl, das sich an das Divinylbenzol addiert). Nach 12stündiger Rührzeit ist die Reaktion beendet. Das gebildete Monomer wurde direkt für die Polymerisation verwendet.

Poly-Dibutyl(2-[(m- und p-vinylphenyl)ethyl]zinnchlorid 139

Zu einer wäßrigen Lösung aus 125 mg Methylcellulose in 100 mL entgastem Wasser wurden unter starkem Rühren (KPG-Rührer; die vorgeschriebene Rührgeschwindigkeit^[123a] von 200 U min⁻¹ wurde nicht erreicht) 18,4 g (46,0 mmol) Monomer **141** zusammen mit 30,0 g Dodecan und 0,5 g AIBN als Radikalstarter vermischt. Die resultierende Lösung wurde 1 h bei 30 °C und weitere 18 h bei 80 °C gerührt. Anstelle der Polymer-Kugeln wurden hellgelbe Flocken erhalten. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend im Soxhlett-Extraktor zuerst mit Toluol, danach mit Aceton und schließlich mit Methanol ausgekocht und bei 0,01 Torr getrocknet. Die Menge an Polymer **139** betrug 6,0 g (Ausbeute 33%). Wurde anstelle von Dodecan 1-Octanol (17,1 g) verwendet wurden 8,2 g Polymer **139** erhalten (Ausbeute 45%).

Dibutyl(2-[(m- und p-vinylphenyl)ethyl]azidostannan 140

Die Flocken von Polymer **139** wurden mehrere Stunden in 10 mL einer wäßrigen NaN₃-Lösung (1,5 molar) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser und Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen wurde ein IR-Spektrum der Probe aufgenommen. Absorptionen einer Azid-Gruppe wurden nicht beobachtet.

4.1 Matrixuntersuchungen mit Acetylazid 146

In einem Schlenkrohr werden wie unter 1.3.2 beschrieben zu 1,0 g (3,0 mmol) *n*-Bu₃SnN₃ **116** 0,16 g (2,0 mmol) Acetylchlorid **145** zugespritzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Acetylazid **146** enthaltende Gemisch wurde direkt (Methode 1) für die Matrix-Experimente eingesetzt. Zum Aufdampfen wurde das Vorratsgefäß (Schlenkrohr) auf -78 °C abgekühlt. Zuerst wurde 30 min auf das Strahlungsschild aufgedampft, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurde Acetylazid 1h bei -78 °C zusammen mit Argon als Inertgas (über eine getrennte Zuleitung) wie beschrieben aufgedampft.

Wurde Acetylazid **146** enthaltendes Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur magnetisch gerührt, hatte sich ausreichend viel Azid **146** in das wesentlich leichter flüchtige

Methylisocyanat **147** umgelagert. Zur Herstellung einer Gasmischung aus **147** und Argon wurde 1 mbar aus dem Gasraum über dem Schlenkrohr in das Vorratsgefäß (Gaskolben) expandiert und wie beschrieben mit Argon auf 1000 mbar aufgefüllt. Zur Erzeugung einer Matrix wurden 100 mbar Argon zusammen mit dem Substanzstrom auf das Kaltfenster gedampft.

B II Photolyse der Azidosilane

Die Durchführung der einzelnen Bestrahlungsexperimente ist in dem allgemeinen Teil beschrieben.

2.1.3 Belichtungsexperimente mit Azidosilan **39** und Trideuteroazidosilan [**D**₃]-**39**

Ein Schlenkrohr mit reinem Azidosilan **39** bzw. [**D**₃]-**39** wurden an die Matrixapparatur angekoppelt. Die Substanz wurde auf -98 °C gebracht und nach dem Entfernen von Verunreinigungen zusammen mit 150 - 200 mbar Argon auf ein Kaltfenster aufgedampft. Für die Belichtungsversuche wurden die schon beschriebenen Strahlungsquellen verwendet. Für die Temperversuche bei 30 bis 35 K wurde der Kaltkopf über eine interne Heizquelle auf die erforderliche Temperatur erwärmt.

2.1.4 Herstellung von D₂

Zur Darstellung von D₂ wurden zu 0,2 g (4,8 mmol) LiAlD₄ (Fa. *Aldrich*, 98% D-Gehalt) ein Überschuß von 5 mL Methanol-OD bei -196 °C kondensiert. Das feste Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei beide Komponenten kontrolliert unter Bildung von D₂ abreagierten. Das gewonnene Gas wurde durch Umkondensation von CH₃OD-Verunreinigungen befreit und wie beschrieben eine Gasmischung Argon / D₂ im Verhältnis 1000:1 hergestellt. 200 mbar dieser Gasmischung wurden zusammen mit Azid **39** (s. oben) auf ein Kaltfenster niedergeschlagen und anschließend belichtet.

2.1.6 Photolyse der Hydrolyseprodukte von Azidosilan **39** und von Azidosilan [**D**₃]-**39** mit $\lambda = 193$ nm

Eine Gasmischung der Hydrolyseprodukte Disiloxan und HN₃ **106** wurde wie folgt hergestellt: Zu einer Gasmischung von **39** und Argon im Verhältnis 1:1000 (zu 85% hydrolysiert) wurde zur Vervollständigung der Hydrolyse 1 Tropfen H₂O addiert. 100 mbar dieser Gasmischung wurden innerhalb von 1 h auf ein Kaltfenster aufgedampft. Die Matrix des Hydrolysats wurde anschließend mit $\lambda = 193$ nm bestrahlt (4 h). Die IR-Signale von **106** nahmen dabei deutlich schneller ab als die IR-Absorptionen von Disiloxan. Keine der neuen Signale, die bei der Photolyse von Azidosilan **39** mit $\lambda = 193$ nm beobachtet wurden, traten im Verlauf der Bestrahlung der Hydrolyseprodukte auf.

In gleicher Weise wurde eine Gasmischung der Hydrolyseprodukte HN_3 **106** und Disiloxan- $[\text{D}_6]$ von Trideuteroazidosilan $[\text{D}_3]$ -**39** hergestellt, aufgedampft und anschließend mit $\lambda = 193$ nm belichtet. Keine der bei der Laserphotolyse von $[\text{D}_3]$ -**39** mit $\lambda = 193$ nm beobachteten, neuen IR-Banden wurden im Verlauf der Photolyse der Hydrolyseprodukte beobachtet.

2.1.8 Versuche zur Matrixphotolyse von Triazidosilan **91**

Ein Schlenkrohr, befüllt mit einer Mischung aus Triazidosilan **91**, Tri-*n*-butylzinnbromid **113** und überschüssigem Tri-*n*-butylzinnazid **116** wurde an die Matrixapparatur angeschlossen. Aufdampfversuche zwischen -78 und -30 °C wurden abgebrochen, weil zu viele Verunreinigungen (viel **106**) aufgedampft waren. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -24 °C erwärmt und innerhalb von 75 min Substanz zusammen mit 190 mbar Argon auf ein Kaltfenster aufgedampft. Danach wurde die Matrix mit $\lambda = 254$ nm belichtet.

2.2.2 Belichtungsexperimente mit Methylazidosilan **92** und mit Methyldeuteroazidosilan $[\text{D}_2]$ -**92**

Methylazidosilan **92** wurde bei -78 °C aus dem Vorratsgefäß (Schlenkrohr) zusammen mit 145 mbar Argon innerhalb von 45 min auf dem Kaltfenster niedergeschlagen. Anschließend wurde die Matrix mit UV-Licht unterschiedlicher Wellenlängen (s. allg. Teil) bestrahlt.

Methyldeuterodiazidosilan $[\text{D}_2]$ -**92** wurde bei -78 °C aus dem Vorratsgefäß (Schlenkrohr) zusammen mit 155 mbar Argon innerhalb von 1 h auf dem Kaltfenster niedergeschlagen und wie beschrieben belichtet.

2.3 Tri-*tert*-butylazidosilan **164** - Ein Exkurs ins andere Extrem

Die Synthese von Tri-*tert*-butylazidosilan **164**

Di-*tert*-butylchlorsilan **173**

Variante A nach Weidenbruch^[91b]

In der Reaktionsapparatur, bestehend aus einem 2l-Dreihalskolben, KPG-Rührer, Präzisionstropftrichter und Intensivkühler mit aufgesetztem Ammoniak-Kondensator wurden 37 mL (0,28 mol) Trichlorsilan **100** in 300 mL Pentan vorgelegt. Danach wurden innerhalb von 6 h 0,57 mol *tert*-Butyllithium (Lsg. in Pentan, 1,52 molar) unter starkem Rühren zugetropft. Die Lösung begann sofort zu sieden. Um zu verhindern, daß Trichlorsilan **100** (Sdp.: 32°C) zusammen mit Pentan entweicht, wurde der Intensivkühler über einen Kryostaten auf -25°C gekühlt. Schon nach kurzer Zeit bildete sich an der Spitze des

Tropftrichters eine dunkelbraun gefärbte Kruste aus Lithiumchlorid und polymeren Silylverbindungen. Damit war ein kontrolliertes Zutropfen nicht mehr möglich. Auch die Reaktionslösung nahm wegen der Bildung der Polymere eine rötliche Farbe an. Nachdem etwa die Hälfte an *tert*-Butyllithium zugesetzt worden war, hörte die Reaktionslösung auf zu sieden. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 14 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abfritten der Salze unter Schutzgas wurde das Pentan langsam abdestilliert. Aus der zurückbleibenden rotbraunen Lösung wurden alle bei 50°C und 0.05 Torr flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle übergeführt, aufgetaut und anschließend fraktioniert.

Die Hauptfraktion (Sdp.: 60-68 °C / 30 Torr) bestand aus 19.7 g Di-*tert*-butylchlorsilan **173** (GC-Reinheit: 75%); Ausbeute 29.5%. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[91b] überein.

Variante B:

Auf der Basis der Vorschrift von *Trost*^[91c] unter Benutzung der bei A verwendeten Apparatur wurden 0.75 mol *tert*-Butyllithium (Lsg. in Pentan, 1.56 molar) vorgelegt. Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 50.5 g (0.37 mol) Trichlorsilan **100** in 100mL n-Hexan wurde innerhalb von 8 h unter starkem Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung erwärmte sich nur schwach und Lithiumchlorid begann auszufallen. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde die Reaktionslösung 24 h am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung wie unter A ergab 48.7 g Silan **173** (Sdp. 63°C/ 23 Torr), Ausbeute 73 %.

Di-*tert*-butylfluorsilan **173a**

In ein Gemisch aus 15,5g (0,15 mol) ZnF₂ und 50 mL Sulfolan wurden 12,4 g (69 mmol) Chorsilan **173** gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 90°C erhitzt. Nach 6 h wurde das mittlerweile gelb-graue Reaktionsgemisch abgekühlt, mit 20 mL Pentan versetzt und unter Argon vom ZnF₂-haltigen Rückstand abgefrittet. Zur Vervollständigung der Extraktion wurde die gesamte Prozedur noch zweimal mit je 5 mL Pentan wiederholt. Das Pentan wurde abdestilliert und das Rohprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert. Es wurden 7,3 g (45 mmol) Fluorsilan **173a** (Sdp.: 70°C / 50 Torr) erhalten. Ausbeute: 65 %. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[91b] überein.

Tri-*tert*-butylsilan **174**

Zu einer Lösung von 7,3 g (45 mmol) Fluorsilan **173a** in 10 mL n-Hexan wurden langsam 0,05 mol *tert*-Butyllithium (Lsg. in Pentan, 1.54 molar) getropft. Das Lösungsmittelgemisch Hexan/Pentan wurde gegen n-Heptan ausgetauscht und 4 d unter Rückfluß (120°C) erhitzt. Nach Zugabe von Pentan, Abfritten vom gebildeten Lithiumfluorid und Abziehen der Lsgm. wurden 6,2 g (31 mmol) Silan **174** erhalten (GC-Reinheit 85 %, Ausbeute: 69 %). Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[91b] überein.

Tri-*tert*-butylchlorsilan **175**

Zu einer Lösung von 6,2 g (31 mmol) Silan **174** in 50 mL Pentan wird bei -30°C solange Chlor eingeleitet, bis das Reaktionsgemisch anfing, eine gelblich grüne Farbe anzunehmen. Nachdem die Hauptmenge an HCl / Cl₂ durch 30 minütiges Spülen mit Argon aus dem Reaktionsgemisch entfernt worden war, wurde der Rest zusammen mit dem Pentan bei -30°C im Vakuum abgezogen. Es resultierten 7,1 g Chlorsilan **175** (30 mmol, Ausbeute: 98%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[91b] überein.

Tri-*tert*-butylazidosilan **164**

Das Gemisch aus 3,9 g (60 mmol) Natriumazid in 100 mL Acetonitril und 7,1 g (30 mmol) Chlorsilan **175** wurde 48 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurden 50 mL Pentan zugesetzt, um das nicht umgesetzte Natriumazid vollständig auszufällen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Argon vom Salzbrei abgefrittet. Nach dem Vollständigen Abziehen der Lösungsmittel blieb ein hellgelber wachsartiger Feststoff (7,2 g) zurück. Ein analytisches GC des Feststoffes ergab, dass neben 85% Azidosilan **164** nur noch 5 % Chlorsilan **175** enthalten war. Dies entspricht einer Rohausbeute von 90 % Azidosilan **164**. Zur Charakterisierung und für die Matrix-Untersuchungen wurden 0,3 g per präparativer GC (OV 101, 140°C isotherm) gereinigt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[91a,b] überein.

2.3.5 Belichtung von Tri-*tert*-butylazidosilan **164**

Azidosilan **164** wurde bei Raumtemperatur zusammen mit 100 mbar Argon auf ein Kaltfenster aufgedampft und wie beschrieben belichtet.

2.4.3 Belichtung von Silylcyanid **176** und Trideuterosilylcyanid [D₃]-**176** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$

Silylcyanid **176** und Trideuterosilylcyanid [D₃]-**176**

Zu 1,6 g (12,0 mmol) getrocknetem AgCN wurden 1,6 g (10,0 mmol) entgastes HI-freies Iodsilan **111a** aus einem Vorratsgefäß im Vakuum schubweise kondensiert, so daß der einströmende Iodsilan-Dampf mit dem AgCN in einer Gas-Festkörper-Reaktion abreagierte. Nachdem das Iodsilan **111a** abreagiert hatte, wurden alle leichtflüchtigen Produkte in eine auf -196 °C gehaltene Kühlfalle kondensiert. Es resultierten 0,4 g (7,0 mmol, Ausbeute 70%) Silylcyanid **176**. In gleicher Weise wurden aus 1,6 g (9,8 mmol) [D₃]-**111a** 0,4 g (6,7 mmol) D₃SiCN [D₃]-**176** synthetisiert. Alternativ kann auch eine Lösung von **111** bzw. [D₃]-**111** in

Benzol bzw. Toluol eingesetzt werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben aus der Literatur^[180] überein.

2.4.3 Belichtung von Silylcyanid 176 und Trideuterosilylcyanid [D₃]-176

Das Vorratgefäß (Schlenkrohr) mit reinem Silylcyanid **176** bzw. [D₃]-**176** wurde auf -82 °C abgekühlt. Zusammen mit 200 mbar Argon wurde das Silylcyanid **176** bzw. [D₃]-**176** innerhalb von 40 min auf ein Kaltfenster kondensiert und im Anschluß mit $\lambda = 254$ nm belichtet.

2.4.4 Belichtungsexperimente mit Methyltriazidosilan 96

Ein Schlenkrohr mit Methyltriazidosilan **96** wurde nach dem Ankoppeln an die Matrixapparatur und Entfernen von Verunreinigungen bei -78 °C auf -40 °C gebracht. Die Substanz wurde innerhalb von einer Stunde zusammen mit 100 mbar Argon aufgedampft und anschließend wie beschrieben bestrahlt.

3.4 Photolyse von Methyl diazidosilan 97

Ein Schlenkrohr mit Methyl diazidosilan **97** wurde nach dem Ankoppeln an die Matrixapparatur und Entfernen von Verunreinigungen bei -78 °C auf -65 °C gebracht. Die Substanz wurde innerhalb von einer Stunde bei dieser Temperatur zusammen mit 100 mbar Inertgas aufgedampft und anschließend wie beschrieben bestrahlt.

3.4.3. Alternative Erzeugung von Methylsilylen 30

3.4.3.1 1,1,2,3,3-Pentamethyl-1,3-Diphenyltrisilan 276

Die Darstellung von **276** gelang in einer Eintopf-Synthese. In einem ausgeheizten 100 mL Schutzgaskolben wurden 10,9 g (50 mmol) Dimethylphenylchlorsilan, hergestellt durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan **88** mit Phenylmagnesiumbromid in 75% Ausbeute, mit in kleine Stücke geschnittenem, frisch gepreßtem Lithium-Draht (0,4 g (57,6 mmol)) in 60 mL THF gerührt. Schon nach kurzer Zeit nahm die Lösung wegen der Bildung des Lithium-Anions **277** eine tiefdunkelbraune Farbe an. Unter Schutzgas wurde die Anionen-Lösung in einen Tropftrichter überführt und durch Zutropfen zu einer Lösung von 2,9 g (25,2 mmol) Methyl dichlorsilan **102** in 10 mL THF gequentscht. Die Reaktionslösung wurde mit eiskalter 2N HCl in gewohnter Weise aufgearbeitet. Der Rückstand wurde nach Abziehen des Lösungsmittels einer Kugelrohr-Destillation unterworfen. Die Hauptfraktion, die bei 110 °C, 0.2 Torr übergang, enthielt **276** (3,9 g, 12,5 mmol, GC-Reinheit 85%), welches destillativ nicht weiter aufgereinigt werden konnte. Die Ausbeute betrug 50%. Für die Matrix-Experimente

wurden 0,3 g **276** per präp. HPLC gereinigt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[206b] überein.

3.4.3.1.1 Belichtungsversuche mit **276**

Trisilan **276** wurde eine Stunde unter Erwärmen des Vorratsgefäßes bei 50 °C zusammen mit 100 mbar Argon auf das Kaltfenster aufgedampft und anschließend belichtet.

Das gleiche Photoverhalten wurde auch bei der Bestrahlung von **276** in einer 3-Methylpentan-Matrix bei 77 K (fl. N₂) beobachtet. In eine Quarz-Küvette (0,3 mL Inhalt) gab man eine ca. 0,001 molare Lösung von **276** in 3-Methylpentan als Matrixlösungsmittel. Durch Aufschrauben auf ein Metallgefäß konnte nach Evakuieren der mit Quarzfenstern versehenen Stahlummantelung und Abkühlung auf 77 K ein klares Glas erzeugt werden. Nach der Belichtung (254 nm) wurde dieser Einsatz in ein UV-Spektrometer überführt, um ein UV-Spektrum aufzunehmen. Bereits nach 10 min war eine starke Bande bei $\lambda = 310$ nm zu beobachten. Längeres Belichtung mit $\lambda = 254$ nm ließ das UV-Maximum bei 310 nm abnehmen. Gleichzeitig wurde die Zunahme eines breiten UV-Signal bei $\lambda < 300$ nm beobachtet.

3.4.3.2 Thermolysen

Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyldisilan **280** und 1,2-Dimethyldisilan **271** Hexamethyldisilan **278**

Die Darstellung von Hexamethyldisilan **278** erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von *Seitz et al.*^[204c] durch Kupplung von Trimethylchlorsilan **108** mit Lithium in THF als Lösungsmittel. In einem Rundkolben mit Rührer und Kühler wurden 108,6 g (1,0 mol) Trimethylchlorsilan **108** in 150 mL THF vorgelegt. Nach der Zugabe von 10,4 g (1,5 mol) Lithium-Pulver (325 mesh) wurde 24 h am Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren der Lösung von dem ausgefallenen LiCl wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt im Vakuum destillativ gereinigt. Die Hauptfraktion bei 60 °C und 130 Torr enthielt 65,1 g (0,445 mol, 89%) Hexamethyldisilan **278**. Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit den Literaturangaben^[204c] überein.

1,2-Dichlortetramethyldisilan **279**

1,2-Dichlortetramethyldisilan **279** ist auf zwei Synthese-Wegen zugänglich. Neben der Darstellung durch Umsetzung von Hexamethyldisilan **278** mit Acetylchlorid **145** in Gegenwart von AlCl₃^[204d-f] kann **279** auch sehr leicht durch AlCl₃-katalysierte Reaktion von **278** mit Trimethylchlorsilan **108**^[204g] hergestellt werden.

Umsetzung mit Acetylchlorid 145

In einem 250 mL Kolben mit Tropftrichter und Intensivkühler wurden 25,0 g (0,17 mol) Hexamethyldisilan **287** und 50,0 g (0,375 mol) AlCl_3 vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden sehr langsam 25 mL (0,35 mol) Acetylchlorid **145** zugetropft, wobei wegen der starken Erwärmung des Reaktionsgemisches von Zeit zu Zeit mit Eis gekühlt werden mußte. Nach 12stündigem Rühren wurden alle leichtflüchtigen Produkte nach Zusatz von 1 mL Aceton im Vakuum abkondensiert und anschließend destillativ aufgearbeitet. Die Hauptfraktion (68 °C, 20 Torr) enthielt 27,4 g (146 mmol) Dichlorsilan **279**. Dies entspricht einer Ausbeute von 86%. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[204d-g] überein.

Umsetzung mit Trimethylchlorsilan 108

In einem 250 mL Kolben mit aufgesetzter Destillationsapparatur, bestehend aus einer Füllkörperkolonne und Destille mit einer auf 0 °C gekühlten Vorlage, wurden 25,0 g (0,17 mol) Hexamethyldisilan **278** mit 125,0 g (1,15 mol) Trimethylchlorsilan **108** und 0,5 g AlCl_3 als Katalysator vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam hochgeheizt, bis die Lösung zu sieden begann. Bei der Austausch-Reaktion entstandenes Tetramethylsilan TMS (Sdp. 26,6 °C) wurde so destillativ aus dem Gleichgewicht entfernt und in der eisgekühlten Vorlage der Destillationsapparatur aufgefangen. Nach 4 Stunden war die Reaktion beendet. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Trimethylchlorsilans **108** wurde der Rückstand nach Zugabe von 5 mL abs. Aceton im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion (68 °C, 20 Torr) enthielt 29,0 g (155 mmol) 1,2-Dichlortetramethyldisilan in einer Ausbeute von 91%.

1,2-Dimethyltetrachlordisilan 281

In einem 250 mL Kolben mit Rührer und Intensivkühler wurden 25,0 g (0,17 mol) Hexamethyldisilan **278** und 102,7 g (0,77 mol) AlCl_3 vorgelegt. unter starkem Rühren und gelegentlicher Eiskühlung wurden innerhalb von 1 h 61,0 g (0,777 mol) Acetylchlorid **145** zugetropft. Nach beendeter Zugabe von **145** wurde 20 h bei 125 °C und danach 14 h bei 135 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden alle flüchtigen Produkte bei 60 °C im Vakuum abkondensiert.

Durch anschließende destillative Aufarbeitung des Kondensats wurden 24,0 g (105 mmol, Ausbeute 62%) 1,2-Dimethyltetrachlordisilan **281** erhalten. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war weniger schwierig und die Ausbeute etwas höher wenn von 1,2-Dichlortetramethyldisilan **279** ausgegangen wurde. Durch Umsetzung von 25,0g (134 mmol) **279** mit 44,6 g (0,335 mol) AlCl_3 und 26,3 g (0,335 mol) Acetylchlorid **145** wurden 22,4 g (97,8 mmol, Ausbeute 73%) **281** erhalten.

1,1,2,2-Tetramethyldisilan **280**

Zu einer Suspension von 1,2 g (30,0 mmol) LiAlH_4 in 50 mL Diethylether wurden unter Eiskühlung langsam 10,0 g (53,4 mmol) **279** zugetropft. Nach 12stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die etherische Lösung vorsichtig auf eiskalte 2 N HCl gegossen. Nach dem Abtrennen der Etherphase wurde die wäßrige Phase mit kleinen Portionen Ether ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat getrocknet. Langsame Destillation ergab 5,3 g (44,9 mmol, Ausbeute 84%) 1,1,2,2-Tetramethyldisilan **280** mit einem Siedepunkt von 85 °C (86 °C^[229]). Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit den Literaturangaben^[229] überein.

1,2-Dimethyldisilan **271**

Zur Darstellung von **271** wurde eine etwas abgewandelte Vorschrift von *Kumada*^[204a,f] benutzt. Der an einem 250 mL Schutzgaskolben befindliche Intensivkühler wurde mit einer Kühlfalle verbunden, die auf -50 °C gekühlt wurde. Im Reaktionskolben wurden zu einer magnetisch gerührten Suspension von 4,0 g (0,1 mol) LiAlH_4 in 100 mL Di-n-butylether innerhalb von 15 min 20,0 g (87,7 mmol) 1,2-Dimethyltetrachlordisilan **281** getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch langsam bis auf 110 °C (Vorsicht, nicht höher erhitzen) erhitzt. Die Reaktion setzte nun langsam ein und gebildetes 1,2-Dimethylsilan **271** kondensierte in der Kühlfalle. Außerdem wurde wahrscheinlich durch Si-Si-Spaltung Methylsilan **103** (Sdp.: -57 °C) gebildet, das aber bei -50 °C nicht in der Kühlfalle kondensiert wurde. Nach Umkondensieren des fast reinen Kühlfallen-Inhalts (geringe Mengen an Di-n-butylether) wurden 3,2 g (35,1 mmol) 1,2-Dimethyldisilan **271** erhalten. Dies entsprach einer Ausbeute von 40 %.

3.4.3.2.1 Hochvakuum-Blitzpyrolysen

Hochvakuum-Blitzpyrolyse von 1,1,2,2-Tetramethyldisilan **280**

360 mbar einer Gasmischung von 1,1,2,2-Tetramethyldisilan **280** und Argon bzw. Stickstoff im Verhältnis von 1:1000 wurden durch Hochvakuum-Blitzpyrolyse bei 800 °C zersetzt und auf ein Kaltfenster niedergeschlagen. Anschließend wurden die in den Matrices isolierten Reaktionsprodukte wie beschrieben mit UV-Licht bestrahlt.

Hochvakuum-Blitzpyrolyse von 1,2-Dimethyldisilan **271**

360 mbar einer Gasmischung von 1,2-Dimethyldisilan **271** und Argon bzw. Stickstoff im Verhältnis von 1:1000 wurden durch Hochvakuum-Blitzpyrolyse bei 1000 °C (1,95 V, 4,9 A) zersetzt und auf ein Kaltfenster niedergeschlagen.

3.4.3.2.2 Gepulste Hochvakuum-Blitzpyrolyse mit 1,2-Dimethyldisilan 271

200 mbar einer Gasmischung von 1,2-Dimethyldisilan **271** und Argon bzw. Stickstoff im Verhältnis von 1:1000 wurden durch gepulste Blitzpyrolyse bei einer Temperatur von 1200 °C, (16,5 W, Pulsrate 1,4 ms) zersetzt und auf ein Kaltfenster niedergeschlagen. Anschließend wurden die in den Matrices isolierten Reaktionsprodukte wie beschrieben mit UV-Licht bestrahlt.

3.5.1 Matrixversuche mit Diazidosilan 98

Ein Schlenkrohr mit reinem **98** wurde auf -78 °C erwärmt und zusammen mit 120 mbar Inertgas (Ar oder N₂) innerhalb von 2 h auf ein Kaltfenster aufgedampft. Anschließend wurde die Matrix wie beschrieben bestrahlt.

Temperversuche mit Kohlenmonoxid

Ein Schlenkrohr mit reinem **98** wurde auf -78 °C erwärmt und zusammen mit 120 mbar einer Gasmischung von Argon und CO (Konzentrationsverhältnisse von 10:1 bis 1000:1 wurden ausprobiert) innerhalb von 2 h auf ein Kaltfenster aufgedampft. Anschließend wurde die Matrix wie beschrieben bestrahlt und mittels externer Heizung auf 30 bis 35 K erwärmt.

3.5.1.1 Matrixversuche mit Dideuterodiazidosilan [D₂]-98

Aus einem an den Kaltkopf angekoppelten Schlenkrohr, befüllt mit dem Reaktionsgemisch aus [D₂]-**98**, Zinnazid **116** und Zinniodid **113b**, wurde bei -78 °C [D₂]-**98** zusammen mit 120 mbar N₂ innerhalb von 2 h auf ein Kaltfenster aufgedampft. Anschließend wurde die Matrix wie beschrieben bestrahlt.

3.5.1.2 Belichtung von Diazidosilan 98 in ¹⁵N₂ und in ¹⁵N₂/¹⁵N¹⁴N/¹⁴N₂ (1:2:1)- Matrizen

Diazidosilan **98** wurde bei -78 °C zusammen mit einer Gasmischung von ¹⁵N₂/¹⁵N¹⁴N/¹⁴N₂ im Verhältnis von 1:2:1, hergestellt durch Mikrowellen-Entladung einer 1:1-Gasmischung von ¹⁴N₂ und ¹⁵N₂ aufgedampft (100 mbar in 80 min) und anschließend bestrahlt.

3.5.2 Matrixversuche mit Tetraazidosilan 99

Ein Schlenkrohr mit dem Reaktionsgemisch aus SiBr₄ **126** und n-Bu₃SnN₃ **116** wurde nach dem Ankoppeln an die Matrixapparatur und dem Entfernen leichter flüchtiger Reaktionsprodukte auf -17 °C gebracht. Innerhalb von 60 min wurde die Substanz zusammen

mit 120 mbar Argon bzw. N₂ auf das Kaltfenster aufgedampft. Anschließend wurde die Matrix wie beschrieben bestrahlt.

Unter den gleichen Bedingungen wurde eine Matrix aus **99** und ¹⁵N₂/¹⁵N¹⁴N/¹⁴N₂ (1:2:1, durch MW-Entladung einer 1:1-Gasmischung von ¹⁴N₂ und ¹⁵N₂ erzeugt, mbar innerhalb von min aufgedampft) hergestellt.

3.5.3 Cokondensation von atomarem Silicium mit Stickstoff

Atomares Silicium (z. Erzeugung s. Kap. 2.6) wurde zusammen mit 50 mbar Argon und in anderen Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Stickstoff (5 mbar bis 200 mbar) auf ein Kaltfenster niedergeschlagen. Anschließend wurde die Matrix wie beschrieben mit UV-Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt. Durch externes Beheizen der Matrix auf 30 K (N₂) bzw. 35 K (Ar) konnte das Diffusionsverhalten der Reaktionsprodukte untersucht werden.

E ANHANG

1 **Ab initio- Berechnungen**

Alle in dieser Arbeit vorgestellten ab initio-Berechnungen von Molekülgeometrien und -Energien^[160] sowie von IR- und UV-Spektren^[161] wurden mit den Programmpaketen Gaussian 98^[158a] und Gaussian 94^[158b] durchgeführt. In den meisten Fällen wurden Berechnungen unter Anwendung der Dichte-Funktional-Theorie (B3LYP/6-311+G(d,p)) durchgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden im allgemeinen Teil nur die relativen Energien der Isomeren der verschiedenen Hyperflächen und nur ein Teil der berechneten IR- und UV-Spektren aufgeführt. In den jetzt folgenden Tabellen werden deshalb alle Energien und Nullpunktsschwingungsenergien der berechneten Spezies aufgeführt, sowie auch die IR-Spektren der Verbindungen, auf deren Diskussion im allgemeinen Teil verzichtet wurde.

Tabelle 1: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_1 -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Methylisocyanat **147**.

Schwingungstyp			aus CH_3CON_3 146	
	Sym.	Mode	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}^{1)}$
ν_1	A_1	$\nu_s\text{CHstr}$	3119.6 (14.7)	2993.7 (vw)
ν_2	A_1	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2\text{str}$	3087.9 (21.4)	2957.1 (vw)
ν_3	A_1	$\nu_s\text{CH}_3\text{str}$	3028.5 (48.3)	2909.1 (vw)
ν_4	A_1	νNCO	2376.7 (1146.6)	2289.1 (vs)
ν_5	A_1	$\delta_s\text{CH}_2$	1514.8 (0.3)	- -
ν_6	A_1	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	1506.3 (7.8)	- -
ν_7	A_1	$\delta_s\text{CH}_2$	1484.1 (16.5)	1447.3 (vw)
ν_8	A_1	$\delta_s\text{CH}_2$	1456.0 (30.5)	1419.3 (w)
ν_9	A_1	δCH_2 wagg	1153.4 (17.1)	1131.2 (w)
ν_{10}	A_1	$\delta\text{CH}_2\text{rock}$	1129.8 (0.03)	- -
ν_{11}	A_1	νCN	871.4 (33.8)	861.6 (m)
ν_{12}	A_1	δNCO	636.2 (29.5)	- -
ν_{13}	A_1	δNCO	596.2 (25.8)	581.0 (m)
ν_{14}	A_1	δCNC	164.7 (17.7)	- -
ν_{15}	A_1	$\delta\text{CH}_3\text{twist}$	53.5 (2.6)	- -

Tabelle 2: Experimentelles (Ar-Matrix, 10 K, Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), und berechnetes (B3LYP/6-311+G(d,p), C_1 -Symmetrie, absolute Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) IR-Spektrum von Hydroxylamin **151**.

Sym.	Mode	B3LYP/6-311+G(d,p)		CCD/6-311G(d,p)		aus HN ₃ 106
		$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$		$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$		$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}^{1)}$
A ₁	vOHstr	3822.5	(48.9)	3947.8	(37.4)	3637.7 (s)
A ₁	v _{as} NHstr	3527.6	(1.9)	3585.2	(8.2)	- -
A ₁	vsNHstr	3447.7	(2.1)	3505.0	(1.4)	- -
A ₁	δ NH ₂ scissor	1671.6	20.3	1697.5	(15.3)	1680.5 (m)
A ₁	δ OH	1389.8	(29.1)	1454.2	(30.9)	- -
A ₁	vSiNstr	1328.2	(0.02)	1363.3	(0.1)	- -
A ₁	δ NH ₂ wag	1132.9	(131.6)	1192.3	(129.1)	1133.5 (s)
A ₁	vNO	928.7	(14.8)	1015.8	(10.6)	- -
A ₁	δ NH ₂ rock	450.0	(200.2)	431.0	(190.4)	419.5 (m)

Tabelle 3: Berechnete Energien und Nullpunktschwingungsenergien (B3LYP/6-311+G(d,p), Energien in Hartrees) einiger Azidosilane und andere wichtiger Verbindungen.

Nr. / Verbindung	E ₀	$\frac{1}{2} h\nu_0$	E
146	-317.5286308	0.059460	-317.469170
147	-208.0551040	0.050528	-208.004576
39	-455.5810125	0.038153	-455.542860
92	-494.9244301	0.067011	-494.857419
96	-822.2702607	0.078312	-822.191948
97	-658.4709024	0.073297	-658.397605
98	-619.1338718	0.044791	-619.088991
99	-946.3871706	0.055620	-946.331550
30	-329.9818108	0.041598	-329.940213
70	-290.6404306	0.011616	-290.628815
NH₃	-56.5826359	0.034233	-56.548403
CH₃NH₂	-95.8938436	0.063822	-95.830022
H₂C=NH	-94.6624216	0.039780	-94.622641
NH₂OH	-131.7667884	0.040312	-131.726476
H₂	-1.1795710	0.010072	-1.1694990
N₂	-109.5596933	0.005569	-109.554124
CO	-113.3490503	0.005039	-113.344012
²⁸Si	-289.394169	0.000000	-289.394169
HCN	-93.4544944	0.016367	-93.438127

Tabelle 4: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR Absorptionen (nicht skaliert; Wellenzahlen in cm^{-1} , abs. Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) einiger Azidosilane und andere wichtiger Verbindungen.

Spezies	IR-Absorptionen
146	3156 (6) A_1 , 3097 (4) A_1 , 3038 (1) A_1 , 2246 (481) A_1 , 1808 (528) A_1 , 1484 (12) A_1 , 1469 (6) A_1 , 1395 (27) A_1 , 1298 (399) A_1 , 1165 (139) A_1 , 1049 (6) A_1 , 997 (61) A_1 , 797 (10) A_1 , 619 (53) A_1 , 572 (1) A_1 , 538 (11) A_1 , 532 (5) A_1 , 424 (1) A_1 , 181 (3) A_1 , 133 (0) A_1 , 104 (1) A_1 .
147	3120 (15) A_1 , 3088 (21) A_1 , 3028 (48) A_1 , 2377 (1147) A_1 , 1515 (0) A_1 , 1506 (8) A_1 , 1484 (16) A_1 , 1456 (30) A_1 , 1153 (17) A_1 , 1130 (0) A_1 , 871 (34) A_1 , 636 (30) A_1 , 596 (26) A_1 , 165 (18) A_1 , 53 (3) A_1 .
96	3117 (3) A_1 , 3106 (3) A_1 , 3035 (0) A_1 , 2305 (179) A_1 , 2279 (1813) A_1 , 2271 (630) A_1 , 1458 (6) A_1 , 1455 (1) A_1 , 1420 (14) A_1 , 1403 (575) A_1 , 1390 (311) A_1 , 1315 (30) A_1 , 839 (134) A_1 , 830 (243) A_1 , 781 (128) A_1 , 705 (125) A_1 , 704 (103) A_1 , 641 (4) A_1 , 592 (27) A_1 , 581 (30) A_1 , 580 (18) A_1 , 575 (16) A_1 , 570 (44) A_1 , 510 (9) A_1 , 336 (46) A_1 , 312 (35) A_1 , 259 (5) A_1 , 223 (0) A_1 , 213 (0) A_1 , 146 (0) A_1 , 113 (1) A_1 , 102 (1) A_1 , 77 (1) A_1 , 69 (1) A_1 , 35 (0) A_1 , 28 (0) A_1 .
99	2343 (45) A , 2311 (1483) B_3 , 2311 (1477) B_2 , 2304 (0) B_1 , 1417 (0) A , 1412 (23) B_1 , 1398 (584) B_2 , 1398 (586) B_3 , 784 (228) B_1 , 751 (253) B_3 , 750 (253) B_2 , 655 (0) A , 598 (71) B_3 , 598 (70) B_2 , 588 (24) B_2 , 588 (24) B_3 , 587 (0) A , 578 (0) B_1 , 576 (0) B_1 , 498 (0) A , 345 (55) B_3 , 344 (55) B_2 , 276 (5) B_1 , 238 (0) A , 234 (0) A , 118 (3) B_2 , 118 (3) B_3 , 88 (1) B_1 , 61 (0) A , 53 (0) B_1 , 34 (0) B_3 , 34 (0) B_2 , 25 (0) A .
30	3103 (13) A' , 3043 (15) A'' , 2991 (4) A' , 2009 (332) A' , 1449 (15) A'' , 1434 (6) A' , 1264 (27) A' , 951 (84) A' , 663 (57) A' , 629 (10) A' , 572 (5) A'' , 153 (1) A'' .
70	2037 /290) A_1 , 2036 (303) B_2 , 1026 (110) A_1 .
NH₃	3607 (4) E , 3480 (3) A_1 , 1666 (27) E , 1000 (218) A_1 .
CH₃NH₂	3584 (2) A'' , 3507 (0) A' , 3092 (33) A' , 3056 (35) A' , 2961 (101) A' , 1669 (31) A' , 1517 (5) A'' , 1498 (8) A' , 1460 (2) A' , 1343 (0) A'' , 1164 (6) A' , 1057 (13) A' , 975 (1) A'' , 823 (177) A' , 308 (39) A'' .
H₂C=NH	3429 (1) A' , 3111 (32) A' , 3011 (52) A' , 1707 (25) A' , 1493 (7) A' , 1372 (35) A' , 1164 (50) A'' , 1101 (17) A' , 1075 (34) A'' .
NH₂OH	3823 (48) A_1 , 3528 (2) A_1 , 3448 (2) A_1 , 1672 (20) A_1 , 1390 (29) A_1 , 1328 (0) A_1 , 1133 (132) A_1 , 929 (15) A_1 , 446 (200) A_1 .
H₂	4421 (0) Σ_g .
N₂	2444 (0) Σ_g .
CO	2212 (89) Σ .
HCN	3453 (68) Σ , 2196 (14) Σ , 768 (43) Π .

Tabelle 5: Berechnete Energien und Nullpunktschwingungsenergien (B3LYP/6-311+G(d,p), Energien in Hartrees) der H₃NSi- und der HNSi-Isomeren.

Nr.	E ₀	½ hv ₀	E	ΔE
90-S	-346.0809830	0.033402	-346.047581	0.0
38	-346.0511828	0.029336	-346.021847	14.1
18	-344.8700240	0.013810	-344.856214	16.2
90-T	-346.0159713	0.031911	-345.984060	39.3
149-T	-346.011381	0.037677	-345.973711	46.4
89-T	-345.9735886	0.025703	-345.947886	62.6
Si + NH₃	-345.9768049	0.040312	-345.936493	65.9
149-S	-345.9736333	0.037638	-345.935996	70.0
17	-344.7551132	0.009083	-344.746030	83.5
89-S	-345.9167981	0.022329	-345.894469	103.0
TS(149-T→90-T)	-345.9621129	0.029465	-345.932648	72.1
TS(149-S→90-S)	-345.9494061	0.030934	-345.917473	81.6

Tabelle 6: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p) IR Absorptionen (nicht skaliert; Wellenzahlen in cm⁻¹, abs. Intensitäten [km mol⁻¹] in Klammern) der H₃NSi- und der HNSi-Isomeren.

Spezies	IR-Absorptionen
90-S	3645 (37) A', 3553 (16) A', 2002 (374) A', 1603 (40) A', 970 (124) A', 844 (77) A', 740 (1) A'', 704 (2) A', 601 (249) A''.
38	3587 (23) A', 2290 (73) A', 2197 (117) A', 1122 (50) A', 1000 (56) A', 767 (44) A'', 743 (97) A', 603 (63) A'', 568 (78) A'.
18	3742 (95) Σ, 1230 (69) Σ, 545 (217) Π.
90-T	3629 (53) A ₁ , 3545 (28) A ₁ , 2063 (75) A ₁ , 1588 (31) A ₁ , 823 (19) A ₁ , 820 (47) A ₁ , 650 (5) A ₁ , 446 (0) A ₁ , 444 (195) A ₁ .
149-T	3569 (69) E, 3459 (13) A ₁ , 1652 (34) E, 1216 (98) A ₁ , 547 (7) E, 329 (37) A ₁ .
89-T	2224 (94) E, 2216 (19) A ₁ , 933 (50) E, 923 (170) A ₁ , 712 (0) A ₁ , 559 (61) E.
149-S	3543 (47) A ₁ , 3541 (220) A ₁ , 3443 (14) A ₁ , 1661 (51) A ₁ , 1608 (10) A ₁ , 1246 (93) A ₁ , 578 (47) A ₁ , 568 (2) A ₁ , 334 (26) A ₁ .
17	2223 (15) Σ, 1236 (1) Σ, 264 (4) Π.
89-S	2222 (102) A ₁ , 2187 (45) A ₁ , 1864 (1) A ₁ , 893 (76) A ₁ , 754 (13) A ₁ , 742 (0) A ₁ , 657 (36) A ₁ , 481 (51) A ₁ , 1774i (440) A ₁ .
TS(149-T→90-T)	3591 (45) A'', 3479 (11) A', 1606 (54) A', 1522 (12) A', 902 (0) A'', 689 (197) A', 643 (11) A'', 500 (110) A', 1367i (458) A'.
TS(149-S→90-S)	3507 (135) A ₁ , 3383 (27) A ₁ , 1741 (114) A ₁ , 1633 (25) A ₁ , 1358 (2) A ₁ , 823 (175) A ₁ , 639 (135) A ₁ , 495 (119) A ₁ , 1508i (1894) A ₁ .

Tabelle 7: Berechnete Energien und Nullpunktschwingungsenergien (B3LYP/6-311+G(d,p), Energien in Hartrees) der CH₅NSi-Isomeren.

Nr.	E ₀	½ hv ₀	E	ΔE
95-S	-385.4210807	0.062041	-385.359039	0.0
95-T	-385.3529318	0.061694	-385.291238	42.6
160	-385.3955401	0.055114	-385.340426	11.7
[D₂]-160	-385.3955401	0.045127	-385.350413	5.4
94a	-385.3959387	0.058383	-385.337556	13.5
94b	-385.3950580	0.058444	-385.336614	14.1
153	-385.3950971	0.058359	-385.336738	14.0
154a	-385.3948951	0.061928	-385.332967	16.4
154b	-385.3948119	0.061957	-385.332855	16.5
154-T	-385.3290309	0.060394	-385.268637	56.7
161a	-385.3805021	0.055240	-385.325263	21.2
161b	-385.3803499	0.055540	-385.324810	21.5
155	-385.3713643	0.058458	-385.312906	28.9
156	-385.3649021	0.057545	-385.307357	32.5
157	-385.3567253	0.057974	-385.298751	37.8
162a	-385.3391038	0.054732	-385.284371	46.9
162b	-385.3380258	0.054963	-385.283063	47.6
162-T	-385.2940467	0.052671	-385.241375	73.8
158-S	-385.3416610	0.059630	-385.282031	48.3
158-T	-385.3042835	0.060164	-385.244119	72.1
163-S	-385.3295983	0.055578	-385.274021	53.3
163-T	-385.2933968	0.053595	-385.239802	74.8
159-S	-385.3275480	0.066752	-385.260796	61.6
159-T	-385.2917911	0.066054	-385.225737	83.6
93-T	-385.3155082	0.055044	-385.260464	61.9
93-S	-385.2511443	0.052965	-385.198179	100.8
TS(94a→154a)	-385.2906128	0.057014	-385.233598	78.7
TS(94a→94b)	-385.3885418	0.057421	-385.331121	17.5
TS(94b→95)	-385.3134617	0.054862	-385.258600	63.0
TS(95→153)	-385.3377887	0.056605	-385.281183	48.9
TS(156→160)	-385.2948201	0.052763	-385.242057	73.4
TS(156→154b)	-385.2858956	0.055040	-385.230855	80.4
TS(154a→154b)	-385.3503043	0.058883	-385.291422	42.4
TS(154a→155)	-385.3375576	0.057007	-385.280550	49.3
TS(156→66)	-385.2375404	0.052143	-385.185397	109.0
TS(160→68)	-385.2594345	0.045868	-385.213567	91.3
TS(93-T→95-T)	-385.2852057	0.060269	-385.224936	84.2
TS(93-S→95-S)	-385.2500409	0.061721	-385.166320	120.9
TS(93-T→154-T)	-385.2798834	0.058277	-385.221606	86.2
TS(93s→154b)	-385.2672806	0.059581	-385.207700	95.0

Tabelle 8: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p) IR Absorptionen (nicht skaliert; Wellenzahlen in cm^{-1} , abs. Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) der CH_5NSi -Isomeren.

Spezies	IR-Absorptionen
95-S	3637 (32) A_1 , 3530 (3) A_1 , 3079 (20) A_1 , 3057 (15) A_1 , 2993 (13) A_1 , 1596 (57) A_1 , 1458 (10) A_1 , 1440 (15) A_1 , 1275 (31) A_1 , 879 (90) A_1 , 820 (67) A_1 , 733 (2) A_1 , 715 (2) A_1 , 620 (32) A_1 , 570 (195) A_1 , 503 (18) A_1 , 287 (3) A_1 , 41 (1) A_1 .
95-T	3622 (50) A_1 , 3541 (22) A_1 , 3117 (6) A_1 , 3098 (2) A_1 , 3021 (14) A_1 , 1588 (29) A_1 , 1450 (12) A_1 , 1449 (6) A_1 , 1246 (0) A_1 , 844 (28) A_1 , 824 (53) A_1 , 797 (33) A_1 , 774 (1) A_1 , 598 (8) A_1 , 450 (174) A_1 , 333 (3) A_1 , 215 (0) A_1 , 114 (0) A_1 .
160	3046 (54) A_1 , 2938 (82) A_1 , 2251 (118) A_1 , 2251 (87) A_1 , 2181 (138) A_1 , 1733 (111) A_1 , 1521 (14) A_1 , 1216 (8) A_1 , 1117 (16) A_1 , 960 (184) A_1 , 954 (65) A_1 , 953 (178) A_1 , 743 (63) A_1 , 718 (63) A_1 , 685 (46) A_1 , 509 (6) A_1 , 248 (5) A_1 , 166 (6) A_1 .
[D₂]-160	3046 (55) A_1 , 2938 (82) A_1 , 2253 (104) A_1 , 1733 (109) A_1 , 1620 (70) A_1 , 1568 (75) A_1 , 1520 (20) A_1 , 1216 (8) A_1 , 1117 (15) A_1 , 866 (72) A_1 , 855 (184) A_1 , 709 (68) A_1 , 688 (52) A_1 , 644 (25) A_1 , 567 (34) A_1 , 469 (16) A_1 , 232 (5) A_1 , 148 (7) A_1 .
94°	3590 (20) A_1 , 3127 () A_1 , 3091 (4) A_1 , 3028 (1) A_1 , 2183 (157) A_1 , 1453 (8) A_1 , 1453 (9) A_1 , 1295 (30) A_1 , 1133 (96) A_1 , 912 (39) A_1 , 812 (0) A_1 , 782 (84) A_1 , 683 (14) A_1 , 668 (109) A_1 , 610 (106) A_1 , 447 (0) A_1 , 265 (18) A_1 , 97 (1) A_1 .
94b	3586 (19) A_1 , 3118 (3) A_1 , 3085 (3) A_1 , 3021 (2) A_1 , 2271 (92) A_1 , 1450 (7) A_1 , 1450 (10) A_1 , 1290 (26) A_1 , 1132 (70) A_1 , 934 (62) A_1 , 784 (106) A_1 , 765 (0) A_1 , 749 (57) A_1 , 648 (17) A_1 , 623 (74) A_1 , 404 (66) A_1 , 258 (19) A_1 , 84 (0) A_1 .
153	3699 (48) A' , 3603 (57) A' , 3234 (7) A' , 3146 (0) A' , 2292 (73) A' , 1586 (71) A' , 1382 (25) A' , 1052 (154) A' , 905 (21) A' , 875 (130) A' , 792 (13) A' , 691 (48) A'' , 622 (1) A' , 597 (38) A'' , 377 (1) A' , 305 (169) A' , 249 (5) A' , 212 (54) A' .
154a	3566 (17) A' , 3092 (13) A' , 3058 (30) A'' , 3008 (65) A' , 1991 (374) A' , 1515 (12) A' , 1490 (6) A'' , 1456 (5) A' , 1402 (8) A' , 1138 (1) A' , 1126 (63) A' , 1102 (13) A' , 875 (122) A' , 737 (17) A' , 713 (126) A' , 413 (21) A' , 311 (0) A' , 189 (1) A' .
154b	3548 (19) A' , 3117 (9) A' , 3055 (31) A'' , 3007 (69) A' , 1983 (332) A' , 1511 (13) A' , 1494 (6) A'' , 1449 (6) A' , 1432 (38) A' , 1131 (6) A'' , 1123 (114) A' , 1106 (4) A' , 873 (50) A' , 737 (43) A'' , 728 (43) A' , 395 (32) A' , 343 (0) A' , 166 (0) A' .
154-T	3553 (27) A_1 , 3104 (12) A_1 , 3048 (30) A_1 , 2999 (76) A_1 , 2054 (88) A_1 , 1511 (10) A_1 , 1487 (6) A_1 , 1452 (12) A_1 , 1395 (3) A_1 , 1124 (4) A_1 , 1096 (37) A_1 , 1086 (18) A_1 , 731 (23) A_1 , 616 (6) A_1 , 536 (71) A_1 , 315 (14) A_1 , 279 (3) A_1 , 126 (1) A_1 .
161a	3397 (3) A_1 , 2944 (66) A_1 , 2267 (77) A_1 , 2225 (121) A_1 , 2224 (76) A_1 , 1652 (27) A_1 , 1408 (27) A_1 , 1209 (32) A_1 , 1142 (10) A_1 , 958 (53) A_1 , 946 (37) A_1 , 923 (228) A_1 , 775 (150) A_1 , 724 (44) A_1 , 584 (16) A_1 , 474 (5) A_1 , 298 (14) A_1 , 93 (6) A_1 .
161b	3395 (2) A_1 , 3013 (34) A_1 , 2239 (111) A_1 , 2234 (109) A_1 , 2226 (51) A_1 , 1645 (26) A_1 , 1417 (28) A_1 , 1229 (82) A_1 , 1168 (50) A_1 , 956 (46) A_1 , 946 (52) A_1 , 924 (245) A_1 , 776 (11) A_1 , 744 (11) A_1 , 572 (20) A_1 , 479 (45) A_1 , 292 (13) A_1 , 123 (0) A_1 .
155	3579 (16) A_1 , 3140 (14) A_1 , 3062 (32) A_1 , 2275 (109) A_1 , 2249 (85) A_1 , 1473 (2) A_1 , 1225 (10) A_1 , 1094 (10) A_1 , 1033 (64) A_1 , 1002 (13) A_1 , 944 (49) A_1 , 821 (42) A_1 , 764 (18) A_1 , 720 (70) A_1 , 650 (55) A_1 , 614 (16) A_1 , 542 (46) A_1 , 473 (70) A_1 .
156	3032 (25) A'' , 3018 (38) A' , 2956 (118) A' , 2295 (73) A' , 2183 (125) A' , 1495 (37) A' , 1489 (4) A'' , 1447 (2) A' , 1335 (55) A' , 1138 (3) A' , 1122 (0) A'' , 995 (80) A' , 802 (17) A' , 672 (65) A' , 565 (18) A' , 386 (9) A'' , 172 (13) A' , 159 (10) A' .
157	3687 (34) A_1 , 3576 (76) A_1 , 3125 (5) A_1 , 2218 (125) A_1 , 2177 (100) A_1 , 1668 (88) A_1 , 1438 (129) A_1 , 1299 (205) A_1 , 1105 (14) A_1 , 945 (59) A_1 , 871 (70) A_1 , 769 (26) A_1 , 651 (22) A_1 , 514 (4) A_1 , 446 (105) A_1 , 402 (7) A_1 , 294 (334) A_1 , 262 (11) A_1 .

162a	3317 (33) A ₁ , 2904 (136) A ₁ , 2283 (100) A ₁ , 2274 (52) A ₁ , 2226 (141) A ₁ , 1491 (65) A ₁ , 1383 (11) A ₁ , 1239 (18) A ₁ , 1062 (6) A ₁ , 958 (85) A ₁ , 954 (87) A ₁ , 950 (217) A ₁ , 766 (39) A ₁ , 705 (61) A ₁ , 649 (49) A ₁ , 473 (83) A ₁ , 275 (50) A ₁ , 114 (17) A ₁ .
162b	3453 (13) A', 2875 (96) A', 2279 (67) A', 2245 (115) A'', 2237 (95) A', 1485 (9) A', 1402 (76) A', 1270 (30) A', 1108 (54) A'', 971 (119) A', 941 (72) A'', 936 (227) A', 754 (23) A', 714 (48) A'', 622 (21) A', 456 (8) A'', 340 (15) A', 38 (2) A''.
162-T	3462 (18) A ₁ , 3055 (33) A ₁ , 2246 (118) A ₁ , 2238 (110) A ₁ , 2233 (116) A ₁ , 1330 (105) A ₁ , 1275 (7) A ₁ , 1036 (35) A ₁ , 982 (120) A ₁ , 956 (225) A ₁ , 937 (82) A ₁ , 797 (42) A ₁ , 696 (30) A ₁ , 666 (44) A ₁ , 538 (73) A ₁ , 289 (47) A ₁ , 257 (4) A ₁ , 126 (4) A ₁ .
158-S	3583 (5) A ₁ , 3504 (1) A ₁ , 2997 (21) A ₁ , 2849 (77) A ₁ , 2016 (289) A ₁ , 1666 (45) A ₁ , 1439 (21) A ₁ , 1313 (6) A ₁ , 1206 (8) A ₁ , 1105 (5) A ₁ , 1070 (10) A ₁ , 821 (82) A ₁ , 777 (198) A ₁ , 593 (30) A ₁ , 494 (15) A ₁ , 302 (14) A ₁ , 269 (1) A ₁ , 171 (21) A ₁ .
158-T	3588 (4) A ₁ , 3496 (8) A ₁ , 3067 (9) A ₁ , 2902 (46) A ₁ , 2140 (108) A ₁ , 1655 (35) A ₁ , 1466 (3) A ₁ , 1326 (6) A ₁ , 1218 (39) A ₁ , 1097 (2) A ₁ , 1058 (37) A ₁ , 850 (40) A ₁ , 744 (180) A ₁ , 600 (11) A ₁ , 524 (33) A ₁ , 305 (17) A ₁ , 253 (48) A ₁ , 121 (1) A ₁ .
163-S	3461 (11) A ₁ , 3267 (54) A ₁ , 2238 (103) A ₁ , 2236 (65) A ₁ , 2123 (195) A ₁ , 1704 (7) A ₁ , 1484 (6) A ₁ , 1222 (4) A ₁ , 949 (68) A ₁ , 945 (89) A ₁ , 918 (205) A ₁ , 862 (127) A ₁ , 780 (24) A ₁ , 684 (67) A ₁ , 597 (19) A ₁ , 532 (49) A ₁ , 237 (19) A ₁ , 158 (7) A ₁ .
163-T	3551 (25) A ₁ , 3474 (12) A ₁ , 2245 () A ₁ , 2178 (108) A ₁ , 2176 (146) A ₁ , 1615 (28) A ₁ , 1348 (16) A ₁ , 1082 (0) A ₁ , 948 (56) A ₁ , 945 (89) A ₁ , 942 (238) A ₁ , 687 (4) A ₁ , 633 (60) A ₁ , 632 (134) A ₁ , 589 (158) A ₁ , 221 (12) A ₁ , 193 (16) A ₁ , 67 (0) A ₁ .
159-S	3542 (50) A ₁ , 3477 (20) A ₁ , 3140 (6) A ₁ , 3113 (10) A ₁ , 3031 (59) A ₁ , 1644 (28) A ₁ , 1500 (16) A ₁ , 1499 (7) A ₁ , 1455 (3) A ₁ , 1331 (1) A ₁ , 1222 (10) A ₁ , 1012 (26) A ₁ , 1000 (63) A ₁ , 987 (3) A ₁ , 576 (5) A ₁ , 361 (32) A ₁ , 211 (2) A ₁ , 200 (1) A ₁ .
159-T	3498 (23) A ₁ , 3460 (39) A ₁ , 3148 (4) A ₁ , 3117 (13) A ₁ , 3014 (113) A ₁ , 1628 (13) A ₁ , 1489 (8) A ₁ , 1476 (15) A ₁ , 1452 (5) A ₁ , 1310 (1) A ₁ , 1216 (29) A ₁ , 1008 (77) A ₁ , 977 (5) A ₁ , 962 (2) A ₁ , 450 (1) A ₁ , 380 (15) A ₁ , 246 (1) A ₁ , 164 (1) A ₁ .
93-T	3115 (5) A ₁ , 3103 (5) A ₁ , 3031 (4) A ₁ , 2209 (117) A ₁ , 2207 (72) A ₁ , 1462 (4) A ₁ , 1457 (6) A ₁ , 1294 (11) A ₁ , 942 (87) A ₁ , 910 (147) A ₁ , 890 (34) A ₁ , 727 (32) A ₁ , 707 (42) A ₁ , 658 (1) A ₁ , 615 (21) A ₁ , 472 (33) A ₁ , 211 (13) A ₁ , 151 (1) A ₁ .
93-S	3106 (6) A'', 3094 (6) A', 3024 (3) A', 2132 (40) A'', 2131 (51) A', 1458 (7) A', 1455 (5) A', 1301 (29) A', 916 (153) A', 870 (33) A'', 813 (20) A', 786 (43) A', 662 (15) A', 655 (21) A', 489 (9) A'', 226 (9) A', 133 (1) A'', 769i (2) A''.
TS(94a→154a)	3387 (2) A ₁ , 3216 (1) A ₁ , 3140 (6) A ₁ , 3009 (4) A ₁ , 1960 (370) A ₁ , 1472 (7) A ₁ , 1409 (24) A ₁ , 1201 (17) A ₁ , 981 (145) A ₁ , 883 (11) A ₁ , 875 (43) A ₁ , 841 (41) A ₁ , 818 (71) A ₁ , 627 (36) A ₁ , 523 (4) A ₁ , 426 (2) A ₁ , 252 (2) A ₁ , 608i (177) A ₁ .
TS(94a→94b)	3838 (162) A ₁ , 3128 (2) A ₁ , 3082 (4) A ₁ , 3020 (2) A ₁ , 2207 (148) A ₁ , 1452 (9) A ₁ , 1450 (6) A ₁ , 1291 (65) A ₁ , 1249 (97) A ₁ , 946 (57) A ₁ , 791 (2) A ₁ , 765 (47) A ₁ , 661 (9) A ₁ , 561 (51) A ₁ , 409 (97) A ₁ , 283 (2) A ₁ , 71 (0) A ₁ , 497i (163) A ₁ .
TS(94b→95)	3386 (5) A ₁ , 3101 (7) A ₁ , 3077 (7) A ₁ , 3003 (5) A ₁ , 1932 (14) A ₁ , 1453 (11) A ₁ , 1435 (11) A ₁ , 1261 (26) A ₁ , 1016 (180) A ₁ , 930 (32) A ₁ , 799 (79) A ₁ , 718 (72) A ₁ , 659 (67) A ₁ , 617 (6) A ₁ , 384 (42) A ₁ , 223 (8) A ₁ , 88 (0) A ₁ , 1403i (581) A ₁ .
TS(95→153)	3676 (38) A ₁ , 3570 (12) A ₁ , 3168 (3) A ₁ , 3062 (18) A ₁ , 1865 (26) A ₁ , 1592 (51) A ₁ , 1422 (16) A ₁ , 980 (60) A ₁ , 929 (84) A ₁ , 862 (88) A ₁ , 852 (36) A ₁ , 767 (22) A ₁ , 685 (5) A ₁ , 492 (4) A ₁ , 354 (44) A ₁ , 314 (165) A ₁ , 256 (4) A ₁ , 1026i (219) A ₁ .
TS(156→160)	2950 (61) A ₁ , 2918 (99) A ₁ , 2225 (71) A ₁ , 2224 (154) A ₁ , 1687 (110) A ₁ , 1526 (8) A ₁ , 1364 (76) A ₁ , 1187 (62) A ₁ , 1147 (6) A ₁ , 1096 (3) A ₁ , 1029 (283) A ₁ , 973 (91) A ₁ , 81 (69) A ₁ , 641 (26) A ₁ , 594 (19) A ₁ , 483 (16) A ₁ , 305 (0) A ₁ , 749i (249) A ₁ .
TS(156→154b)	3052 (12) A ₁ , 3035 (11) A ₁ , 2937 (83) A ₁ , 2081 (274) A ₁ , 1959 (5) A ₁ , 1491 (25) A ₁ , 1457 (6) A ₁ , 1418 (2) A ₁ , 1156 (2) A ₁ , 1128 (13) A ₁ , 1069 (18) A ₁ , 863 (70) A ₁ , 750 (39) A ₁ , 728 (19) A ₁ , 502 (1) A ₁ , 272 (9) A ₁ , 260 (4) A ₁ , 1225i (226) A ₁ .

TS(154a→154b)	3495 (2) A ₁ , 3052 (26) A ₁ , 3032 (38) A ₁ , 2980 (84) A ₁ , 1859 (475) A ₁ , 1510 (11) A ₁ , 1496 (10) A ₁ , 1457 (4) A ₁ , 1358 (12) A ₁ , 1129 (5) A ₁ , 105 (15) A ₁ , 1029 (84) A ₁ , 862 (163) A ₁ , 688 (77) A ₁ , 493 (111) A ₁ , 178 (2) A ₁ , 172 (1) A ₁ , 653i (14) A ₁ .
TS(154a→155)	3531 (32) A ₁ , 2335 (5) A ₁ , 3112 (7) A ₁ , 2211 (118) A ₁ , 2143 (96) A ₁ , 1516 (3) A ₁ , 1327 (26) A ₁ , 1244 (48) A ₁ , 1072 (10) A ₁ , 969 (128) A ₁ , 915 (47) A ₁ , 848 (3) A ₁ , 724 (29) A ₁ , 684 (8) A ₁ , 630 (42) A ₁ , 472 (25) A ₁ , 400 (5) A ₁ , 291 (117) A ₁ .
TS(156→66)	3041 (18) A ₁ , 3034 (28) A ₁ , 2975 (117) A ₁ , 2269 (38) A ₁ , 1493 (16) A ₁ , 1481 (2) A ₁ , 1447 (18) A ₁ , 1403 (590) A ₁ , 1175 (76) A ₁ , 1152 (5) A ₁ , 1096 (3) A ₁ , 784 (3) A ₁ , 630 (11) A ₁ , 377 (1) A ₁ , 257 (7) A ₁ , 199 (22) A ₁ , 74 (7) A ₁ , 1703i (959) A ₁ .
TS(160→68)	3109 (9) A ₁ , 2272 (89) A ₁ , 2254 (93) A ₁ , 2240 (123) A ₁ , 1864 (396) A ₁ , 1299 (807) A ₁ , 961 (219) A ₁ , 957 (65) A ₁ , 948 (153) A ₁ , 877 (48) A ₁ , 743 (260) A ₁ , 720 (56) A ₁ , 681 (37) A ₁ , 589 (670) A ₁ , 330 (16) A ₁ , 151 (10) A ₁ , 140 (10) A ₁ , 1657i (363) A ₁ .
TS(93-T→95-T)	3571 (58) A ₁ , 3492 (24) A ₁ , 3248 (5) A ₁ , 3234 (5) A ₁ , 3081 (6) A ₁ , 176 (29) A ₁ , 1431 (3) A ₁ , 1423 (8) A ₁ , 986 (4) A ₁ , 858 (25) A ₁ , 849 (0) A ₁ , 701 (4) A ₁ , 666 (8) A ₁ , 556 (2) A ₁ , 522 (7) A ₁ , 175 (2) A ₁ , 86 (2) A ₁ , 604i (630) A ₁ .
TS(93-S→95-S)	3449 (167) A ₁ , 367 (66) A ₁ , 3148 (10) A ₁ , 3101 (12) A ₁ , 2970 (15) A ₁ , 1621 (12) A ₁ , 1464 (6) A ₁ , 1356 (17) A ₁ , 1223 (4) A ₁ , 1061 (18) A ₁ , 914 (189) A ₁ , 814 (12) A ₁ , 772 (64) A ₁ , 694 (25) A ₁ , 609 (23) A ₁ , 316 (1) A ₁ , 213 (5) A ₁ , 839i (817) A ₁ .
TS(93-T→154-T)	3514 (16) A ₁ , 3097 (12) A ₁ , 3070 (30) A ₁ , 3009 (57) A ₁ , 1625 (64) A ₁ , 1499 (8) A ₁ , 1487 (7) A ₁ , 1444 (7) A ₁ , 1338 (1) A ₁ , 1122 (12) A ₁ , 1070 (19) A ₁ , 1037 (21) A ₁ , 869 (65) A ₁ , 553 (60) A ₁ , 449 (37) A ₁ , 252 (1) A ₁ , 147 (0) A ₁ , 1431i (398) A ₁ .
TS(93s→154b)	3509 (55) A ₁ , 3106 (7) A ₁ , 3090 (21) A ₁ , 3009 (86) A ₁ , 1706 (83) A ₁ , 1619 (33) A ₁ , 1503 (6) A ₁ , 1473 (12) A ₁ , 1428 (8) A ₁ , 1205 (3) A ₁ , 1128 (10) A ₁ , 994 (33) A ₁ , 926 (31) A ₁ , 572 (118) A ₁ , 496 (29) A ₁ , 297 (2) A ₁ , 91 (1) A ₁ , 1480i (1421) A ₁ .

Tabelle 9: Berechnete Energien und Nullpunktschwingungsenergien (B3LYP/6-311+G(d,p), Energien in Hartrees) einiger höher substituierter Aminosilylene und Silanimine.

Nr.	E ₀	½ hv ₀	E
43	-464.0499647	0.115249	-463.934716
62	-424.7383563	0.087274	-424.651082
63a	-424.7085185	0.086324	-424.622194
63b	-424.7075980	0.086492	-424.621106
165	-817.4384948	0.361122	-817.077372
167	-817.3952682	0.362714	-817.032554
170a	-424.7341888	0.090341	-424.643848
170b	-424.7325368	0.090641	-424.641895
171	-424.7094643	0.089883	-424.619561
172	-464.0468329	0.118460	-463.928373

Tabelle 10: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p) IR Absorptionen (nicht skaliert; Wellenzahlen in cm^{-1} , abs. Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) einiger höher substituierter Aminosilylene und Silanimine.

Spezies	IR-Absorptionen
43	3130 (2) A_1 , 3114 (6) A_1 , 3087 (9) A_1 , 3084 (2) A_1 , 3028 (5) A_1 , 3021 (5) A_1 , 3019 (34) A_1 , 3002 (64) A_1 , 2936 (145) A_1 , 1496 (31) A_1 , 1492 (3) A_1 , 1464 (18) A_1 , 1461 (7) A_1 , 1453 (1) A_1 , 1451 (4) A_1 , 1449 (0) A_1 , 1344 (164) A_1 , 1295 (9) A_1 , 1287 (29) A_1 , 1137 (3) A_1 , 1125 (0) A_1 , 914 (69) A_1 , 802 (60) A_1 , 800 (11) A_1 , 798 (53) A_1 , 725 (1) A_1 , 696 (11) A_1 , 588 (5) A_1 , 315 (30) A_1 , 260 (24) A_1 , 213 (0) A_1 , 180 (2) A_1 , 125 (0) A_1 , 116 (4) A_1 , 100 (0) A_1 , 80 (0) A_1 .
62	3579 (14) A_1 , 3128 (1) A_1 , 3118 (5) A_1 , 3088 (6) A_1 , 3083 (3) A_1 , 3028 (4) A_1 , 3021 (3) A_1 , 1461 (20) A_1 , 1460 (7) A_1 , 1451 (3) A_1 , 1447 (0) A_1 , 1296 (25) A_1 , 1290 (32) A_1 , 1134 (104) A_1 , 860 (22) A_1 , 819 (135) A_1 , 813 (0) A_1 , 750 (29) A_1 , 699 (8) A_1 , 657 (104) A_1 , 615 (1) A_1 , 614 (69) A_1 , 276 (28) A_1 , 234 (7) A_1 , 215 (1) A_1 , 100 (0) A_1 , 71 (0) A_1 .
63a	3129 (1) A_1 , 3090 (4) A_1 , 3028 (3) A_1 , 3027 (30) A_1 , 3011 (49) A_1 , 2950 (141) A_1 , 2160 (162) A_1 , 1495 (36) A_1 , 1491 (3) A_1 , 1455 (9) A_1 , 1453 (10) A_1 , 1450 (3) A_1 , 1342 (132) A_1 , 1291 (10) A_1 , 1137 (3) A_1 , 1124 (0) A_1 , 937 (87) A_1 , 820 (2) A_1 , 785 (10) A_1 , 750 (98) A_1 , 650 (3) A_1 , 474 (15) A_1 , 276 (16) A_1 , 204 (15) A_1 , 145 (1) A_1 , 133 (8) A_1 , 86 (0) A_1 .
63b	3116 (4) A_1 , 3086 (4) A_1 , 3026 (31) A_1 , 3022 (3) A_1 , 3010 (50) A_1 , 2947 (128) A_1 , 2266 (96) A_1 , 1495 (34) A_1 , 1490 (3) A_1 , 1453 (6) A_1 , 1451 (9) A_1 , 1450 (4) A_1 , 1352 (100) A_1 , 1287 (21) A_1 , 1135 (2) A_1 , 1124 (0) A_1 , 941 (96) A_1 , 817 (33) A_1 , 755 (8) A_1 , 752 (45) A_1 , 629 (5) A_1 , 478 (4) A_1 , 310 (26) A_1 , 263 (28) A_1 , 121 (1) A_1 , 105 (4) A_1 , 85 (0) A_1 .
165	3063 (16) A_1 , 3048 (41) A_1 , 3046 (33) A_1 , 3045 (22) A_1 , 3043 (57) A_1 , 3040 (14) A_1 , 3038 (8) A_1 , 3035 (102) A_1 , 3035 (28) A_1 , 3035 (26) A_1 , 3027 (5) A_1 , 3025 (3) A_1 , 3019 (37) A_1 , 3016 (50) A_1 , 3009 (12) A_1 , 3007 (25) A_1 , 3004 (49) A_1 , 3003 (6) A_1 , 2968 (48) A_1 , 2960 (28) A_1 , 2957 (31) A_1 , 2948 (55) A_1 , 2946 (135) A_1 , 2941 (27) A_1 , 2940 (21) A_1 , 2939 (24) A_1 , 2938 (21) A_1 , 1493 (8) A_1 , 1491 (10) A_1 , 1490 (6) A_1 , 1488 (7) A_1 , 1483 (1) A_1 , 1478 (1) A_1 , 1477 (3) A_1 , 1474 (5) A_1 , 1473 (3) A_1 , 1464 (0) A_1 , 1463 (0) A_1 , 1462 (2) A_1 , 1462 (1) A_1 , 1460 (1) A_1 , 1459 (3) A_1 , 1456 (0) A_1 , 1454 (1) A_1 , 1450 (0) A_1 , 1409 (5) A_1 , 1400 (1) A_1 , 1394 (5) A_1 , 1376 (0) A_1 , 1374 (3) A_1 , 1372 (1) A_1 , 1369 (2) A_1 , 1363 (12) A_1 , 1360 (3) A_1 , 1340 (226) A_1 , 1192 (9) A_1 , 1188 (18) A_1 , 1186 (4) A_1 , 1181 (11) A_1 , 1177 (3) A_1 , 1173 (20) A_1 , 1170 (7) A_1 , 1167 (13) A_1 , 1165 (4) A_1 , 1021 (0) A_1 , 1020 (0) A_1 , 1013 (5) A_1 , 1003 (1) A_1 , 1002 (3) A_1 , 997 (0) A_1 , 944 (0) A_1 , 942 (0) A_1 , 934 (0) A_1 , 917 (3) A_1 , 913 (2) A_1 , 908 (1) A_1 , 906 (2) A_1 , 880 (0) A_1 , 870 (1) A_1 , 807 (3) A_1 , 786 (31) A_1 , 775 (12) A_1 , 646 (7) A_1 , 590 (45) A_1 , 510 (2) A_1 , 478 (7) A_1 , 446 (7) A_1 , 426 (6) A_1 , 408 (20) A_1 , 388 (1) A_1 , 374 (0) A_1 , 365 (0) A_1 , 361 (2) A_1 , 347 (1) A_1 , 332 (2) A_1 , 316 (1) A_1 , 287 (0) A_1 , 283 (0) A_1 , 281 (0) A_1 , 280 (0) A_1 , 279 (0) A_1 , 275 (0) A_1 , 249 (1) A_1 , 236 (0) A_1 , 234 (0) A_1 , 232 (0) A_1 , 224 (0) A_1 , 212 (0) A_1 , 199 (0) A_1 , 150 (6) A_1 , 138 (2) A_1 , 136 (0) A_1 , 93 (0) A_1 , 70 (0) A_1 , 63 (1) A_1 , 32 (0) A_1 , 22 (0) A_1 .
167	3136 (7) A_1 , 3098 (41) A_1 , 3092 (7) A_1 , 3086 (6) A_1 , 3081 (30) A_1 , 3068 (17) A_1 , 3055 (20) A_1 , 3041 (45) A_1 , 3040 (82) A_1 , 3035 (40) A_1 , 3035 (3) A_1 , 3026 (11) A_1 , 3021 (32) A_1 , 3017 (24) A_1 , 3017 (27) A_1 , 2992 (69) A_1 , 2988 (9) A_1 , 2985 (42) A_1 , 2983 (19) A_1 , 2981 (42) A_1 , 2975 (8) A_1 , 2973 (29) A_1 , 2972 (16) A_1 , 2956 (16) A_1 , 2933 (80) A_1 , 2926 (49) A_1 , 2919 (46) A_1 , 1505 (5) A_1 , 1501 (7) A_1 , 1493 (6) A_1 , 1488 (5) A_1 , 1486 (6) A_1 , 1484 (2) A_1 , 1481 (4) A_1 , 1478 (3) A_1 , 1474 (6) A_1 , 1470 (2) A_1 , 1467 (1) A_1 , 1466 (3) A_1 , 1461 (2) A_1 , 1459 (2) A_1 , 1456 (0) A_1 , 1455 (0) A_1 , 1454 (3) A_1 , 1447 (2) A_1 , 1407 (2) A_1 , 1404 (1) A_1 , 1398 (19) A_1 , 1377 (1) A_1 , 1373 (4) A_1 , 1371 (11) A_1 , 1369 (3) A_1 , 1367 (2) A_1 , 1364 (1) A_1 , 1227 (21) A_1 , 1194 (20) A_1 , 1194 (6) A_1 , 1187 (9) A_1 , 1183 (4) A_1 , 1174 (34) A_1 , 1166 (6) A_1 , 1153 (76) A_1 , 1150 (17) A_1 , 1040 (4) A_1 , 1023 (2) A_1 , 1022 (2) A_1 , 1020 (1) A_1 , 1002 (4) A_1 , 974 (1) A_1 , 942 (0) A_1 , 937 (0) A_1 , 933 (0) A_1 , 920 (2) A_1 , 902 (11) A_1 , 897 (27) A_1 , 889 (11) A_1 , 886 (1) A_1 , 877 (6) A_1 , 876 (9) A_1 , 843 (72) A_1 , 777 (6) A_1 , 750 (24) A_1 , 737 (6) A_1 , 571 (0) A_1 , 522 (13) A_1 , 500 (21) A_1 , 490 (10) A_1 , 457 (7) A_1 , 424 (4) A_1 , 412 (9) A_1 , 403 (0) A_1 , 384 (1) A_1 , 374 (0) A_1 , 235 (3) A_1 , 346 (4) A_1 , 333 (4) A_1 , 322 (1) A_1 , 314 (1) A_1 , 302 (0) A_1 , 295 (1) A_1 , 292 (0) A_1 , 272 (0) A_1 , 265 (0) A_1 , 261 (0) A_1 , 247 (0) A_1 , 228 (0) A_1 , 218 (0) A_1 , 208 (0) A_1 , 204 (1) A_1 , 180 (0) A_1 , 176 (0) A_1 , 171 (0) A_1 , 144 (0) A_1 , 124 (0) A_1 , 72 (0) A_1 , 55 (1) A_1 , 26 (0) A_1 .

-
- 170a** 3532 (1) A₁, 3093 (12) A₁, 3073 (25) A₁, 3059 (11) A₁, 3054 (33) A₁, 3007 (79) A₁, 2994 (18) A₁, 1516 (11) A₁, 1491 (5) A₁, 1460 (16) A₁, 1456 (2) A₁, 1439 (17) A₁, 1402 (12) A₁, 1276 (31) A₁, 1139 (1) A₁, 1116 (81) A₁, 1099 (6) A₁, 816 (67) A₁, 719 (29) A₁, 716 (32) A₁, 623 (40) A₁, 599 (89) A₁, 364 (5) A₁, 204 (1) A₁, 193 (1) A₁, 181 (0) A₁, 35 (0) A₁.
- 170b** 3556 (21) A₁, 3126 (14) A₁, 3088 (15) A₁, 3063 (14) A₁, 3051 (33) A₁, 3008 (72) A₁, 2998 (11) A₁, 1515 (11) A₁, 1500 (1) A₁, 1464 (17) A₁, 1459 (6) A₁, 1442 (1) A₁, 1431 (39) A₁, 1270 (30) A₁, 1128 (5) A₁, 1112 (103) A₁, 1102 (6) A₁, 792 (19) A₁, 718 (53) A₁, 700 (36) A₁, 624 (40) A₁, 583 (23) A₁, 390 (4) A₁, 218 (3) A₁, 217 (1) A₁, 123 (0) A₁, 106 (0) A₁.
- 171** 3134 (8) A₁, 3105 (13) A₁, 3038 (17) A₁, 3030 (56) A₁, 2995 (109) A₁, 2988 (43) A₁, 1997 (346) A₁, 1518 (6) A₁, 1496 (19) A₁, 1494 (18) A₁, 1481 (0) A₁, 1463 (4) A₁, 1437 (2) A₁, 1300 (20) A₁, 1189 (56) A₁, 1163 (7) A₁, 1109 (1) A₁, 1060 (12) A₁, 1008 (92) A₁, 872 (62) A₁, 658 (14) A₁, 459 (1) A₁, 388 (1) A₁, 335 (10) A₁, 331 (0) A₁, 220 (1) A₁, 189 (0) A₁.
- 172** 3144 (14) A₁, 3099 (12) A₁, 3085 (16) A₁, 3064 (13) A₁, 3031 (9) A₁, 3025 (71) A₁, 2998 (13) A₁, 2991 (128) A₁, 2986 (40) A₁, 1519 (4) A₁, 1500 (11) A₁, 1499 (11) A₁, 1483 (6) A₁, 1468 (5) A₁, 1462 (16) A₁, 1447 (3) A₁, 1438 (2) A₁, 1300 (25) A₁, 1268 (33) A₁, 1184 (41) A₁, 1162 (6) A₁, 1107 (1) A₁, 1066 (13) A₁, 995 (117) A₁, 792 (19) A₁, 656 (47) A₁, 640 (1) A₁, 620 (29) A₁, 390 (2) A₁, 351 (2) A₁, 324 (7) A₁, 234 (1) A₁, 226 (1) A₁, 178 (0) A₁, 141 (0) A₁, 124 (0) A₁.
-

Tabelle 11: Berechnete Energien und Nullpunktschwingungsenergien (B3LYP/6-311+G(d,p), Energien in Hartrees) der CH₃NSi-Isomeren sowie einiger weiterer in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen.

Nr.	E ₀	½ hv ₀	E	ΔE
176	-384.1923106	0.032916	-384.159394	0.0
68	-384.1844841	0.032693	-384.151791	4.8
66	-384.1900927	0.042192	-384.147901	7.2
67	-384.1595427	0.041312	-384.122374	23.2
177	-384.1545898	0.041303	-384.113287	28.9
178	-384.1389526	0.035199	-384.103754	34.9
179	-384.1280818	0.033136	-384.094946	40.4
180-S	-384.1252773	0.032637	-384.092640	41.9
180-T	-384.081221	0.031725	-384.049496	69.0
<i>E</i> -181	-384.1197004	0.037002	-384.082698	48.1
<i>s,trans-Z</i> -181	-384.111741	0.036726	-384.075015	52.9
<i>s,cis-Z</i> -181	-384.1106355	0.037044	-384.073592	53.8
182	-384.1146732	0.036990	-384.077884	51.1
183-T	-384.1177053	0.040650	-384.077055	51.7
183-S	-384.0966225	0.040675	-384.055948	64.9
184	-384.1141269	0.038022	-384.076105	52.3
185 + 70	-384.0949250	0.027983	-384.066942	58.0
186-S	-384.0982120	0.034781	-384.063431	60.2
168-T	-384.0319516	0.033288	-383.998664	100.9
65	-384.1017976	0.039138	-384.062659	60.7
187-T	-384.0900533	0.031954	-384.058100	63.6
188	-384.0875573	0.037884	-384.049674	70.5
189-T	-384.0599836	0.034006	-384.025977	83.7
189-S	-384.0117958	0.033790	-383.978006	113.8
190	-384.0607940	0.035772	-384.025022	84.3
203	-712.7021589	0.069607	-712.632552	-
204	-493.6725983	0.048512	-493.624086	-
TS(65→66)	-384.0747839	0.038409	-384.036375	77.2
TS(66→67)	-384.0826035	0.035908	-384.046696	70.7
TS(67→181)	-384.1009579	0.031846	-384.069112	56.7
TS(179→176)	-384.0748821	0.029690	-384.045192	71.7
TS(179→68)	-384.0702211	0.027888	-384.042333	73.4
TS(68→176)	-384.1446224	0.031367	-384.113256	29.0
TS(67→205)	-384.0228720	0.027561	-383.995312	103.0

Tabelle 12: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p) IR Absorptionen (nicht skaliert; Wellenzahlen in cm^{-1} , abs. Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) der CH_3NSi -Isomeren.

Spezies	IR-Absorptionen
176	2308 (9) A_1 , 2281 (72) E, 2268 (39) A_1 , 951 (50) E, 928 (249) A_1 , 686 (44) E, 593 (42) A_1 , 259 (3) E.
68	2282 (90) E, 2272 (24) A_1 , 2158 (344) A_1 , 957 (64) E, 954 (297) A_1 , 713 (55) E, 662 (81) A_1 , 201 (0) E.
66	3041 (6) E, 2990 (75) A_1 , 1503 (50) A_1 , 1485 (8) E, 1438 (45) A_1 , 1124 (2) E, 770 (1) A_1 , 260 (34) E.
67	3079 (30) A'' , 3010 (35) A' , 2010 (279) A' , 1774 (7) A' , 1500 (0) A' , 1167 (12) A'' , 1033 (23) A' , 835 (105) A' , 713 (12) A' , 678 (8) A'' , 295 (14) A' , 222 (27) A'' .
177	3599 (33) A_1 , 3113 (38) A_1 , 3043 (54) A_1 , 1506 (4) A_1 , 1135 (1) A_1 , 1133 (21) A_1 , 1076 (41) A_1 , 974 (16) A_1 , 830 (53) A_1 , 805 (0) A_1 , 546 (49) A_1 , 369 (136) A_1 .
178	3086 (21) A' , 2298 (103) A'' , 2276 (37) A' , 1589 (47) A' , 1162 (30) A' , 969 (65) A' , 825 (42) A'' , 811 (22) A' , 660 (17) A' , 646 (36) A'' , 575 (0) A'' , 552 (27) A' .
179	3552 (129) A_1 , 2163 (130) A_1 , 2149 (68) A_1 , 1968 (577) A_1 , 946 (120) A_1 , 781 (275) A_1 , 724 (71) A_1 , 646 (93) A_1 , 601 (9) A_1 , 422 (327) A_1 , 312 (81) A_1 , 281 (3) A_1 .
180-S	3456 (349) A_1 , 2151 (163) A_1 , 2063 (260) A_1 , 2058 (215) A_1 , 955 (84) A_1 , 772 (17) A_1 , 748 (51) A_1 , 746 (30) A_1 , 506 (39) A_1 , 365 (5) A_1 , 274 (36) A_1 , 232 (13) A_1 .
180-T	2830 (120) A_1 , 2234 (112) A_1 , 2198 (55) A_1 , 1848 (152) A_1 , 1015 (78) A_1 , 912 (106) A_1 , 738 (107) A_1 , 721 (18) A_1 , 663 (50) A_1 , 529 (49) A_1 , 234 (2) A_1 , 4i (9) A_1 .
E-181	3468 (20) A_1 , 3082 (29) A_1 , 1962 (398) A_1 , 1624 (47) A_1 , 1263 (81) A_1 , 1043 (8) A_1 , 1017 (15) A_1 , 830 (90) A_1 , 667 (50) A_1 , 592 (46) A_1 , 401 (57) A_1 , 291 (107) A_1 .
S,cis-Z-181	3327 (7) A_1 , 3030 (48) A_1 , 2026 (246) A_1 , 1587 (14) A_1 , 1398 (49) A_1 , 1208 (80) A_1 , 1151 (54) A_1 , 848 (78) A_1 , 624 (14) A_1 , 560 (33) A_1 , 241 (16) A_1 , 121 (7) A_1 .
S,cis-Z-181	3384 (7) A' , 3009 (47) A' , 2007 (239) A' , 1601 (1) A' , 1416 (26) A' , 1227 (104) A' , 1175 (73) A'' , 853 (51) A' , 601 (60) A' , 573 (56) A'' , 352 (10) A' , 63 (23) A'' .
182	3627 (77) A' , 3240 (4) A'' , 3142 (6) A' , 1348 (19) A' , 1237 (64) A' , 857 (10) A' , 724 (3) A'' , 562 (73) A'' , 561 (184) A' , 532 (57) A' , 227 (0) A' , 179 (14) A' .
183-T	3499 (34) A' , 3264 (4) A' , 3143 (2) A' , 1491 (30) A' , 1409 (0) A' , 1185 (248) A' , 1083 (5) A' , 807 (98) A'' , 640 (21) A'' , 614 (6) A' , 391 (29) A'' , 317 (1) A' .
183-S	3416 (0) A' , 3286 (6) A' , 3171 (8) A' , 1506 (57) A' , 1418 (26) A' , 1310 (372) A' , 1084 (3) A' , 748 (47) A'' , 611 (22) A' , 566 (28) A'' , 451 (96) A'' , 284 (5) A' .
184	3499 (29) A_1 , 3431 (6) A_1 , 2039 (138) A_1 , 1669 (85) A_1 , 1612 (75) A_1 , 1159 (0) A_1 , 728 (8) A_1 , 727 (24) A_1 , 673 (138) A_1 , 648 (83) A_1 , 263 (10) A_1 , 242 (57) A_1 .
186-S	3421 (8) A_1 , 2284 (113) A_1 , 2258 (45) A_1 , 1452 (70) A_1 , 1167 (28) A_1 , 950 (74) A_1 , 747 (139) A_1 , 744 (7) A_1 , 665 (8) A_1 , 657 (33) A_1 , 473 (1) A_1 , 448 (29) A_1 .
186-T	3240 (15) A_1 , 2286 (84) A_1 , 2250 (73) A_1 , 1246 (91) A_1 , 1059 (55) A_1 , 965 (58) A_1 , 795 (167) A_1 , 748 (81) A_1 , 611 (35) A_1 , 587 (3) A_1 , 475 (17) A_1 , 349 (13).
65	3113 (6) E, 3042 (6) A_1 , 1444 (14) E, 1275 (0) A_1 , 1273 (8) A_1 , 78 (1) E, 617 (7) A_1 , 123 (7) E.
187-T	2893 (13) A_1 , 2270 (73) A_1 , 2225 (60) A_1 , 1607 (5) A_1 , 1125 (19) A_1 , 914 (91) A_1 , 727 (42) A_1 , 693 (8) A_1 , 587 (17) A_1 , 506 (7) A_1 , 273 (19) A_1 , 204 (5) A_1 .
188	3670 (64) A_1 , 3595 (56) A_1 , 3282 (6) A_1 , 1574 (40) A_1 , 1098 (66) A_1 , 826 (27) A_1 , 811 (82) A_1 , 738 (65) A_1 , 449 (89) A_1 , 204 (23) A_1 , 193 (200) A_1 , 160 (49) A_1 .
189-T	3233 (0) A' , 3136 (1) A' , 2266 (57) A' , 1390 (3) A' , 860 (20) A' , 823 (87) A' , 794 (8) A' , 698 (46) A'' , 640 (18) A' , 524 (3) A' , 337 (11) A' , 226 (26) A' .
189-S	3215 (1) A' , 3113 (2) A' , 2228 (116) A' , 1408 (3) A' , 944 (61) A' , 876 (32) A' , 817 (14) A' , 807 (19) A' , 672 (4) A' , 506 (14) A' , 247 (13) A' , 867i (53) A' .

190	3509 (78) A ₁ , 3158 (6) A ₁ , 1998 (282) A ₁ , 1350 (2) A ₁ , 1241 (382) A ₁ , 1023 (101) A ₁ , 819 (6) A ₁ , 790 (80) A ₁ , 544 (1) A ₁ , 535 (15) A ₁ , 419 (18) A ₁ , 316 (9) A ₁ .
203	3040 (26) A ₁ , 3035 (35) A ₁ , 2985 (125) A ₁ , 2302 (1247) A ₁ , 2263 (371) A ₁ , 1496 (9) A ₁ , 1494 (30) A ₁ , 1471 (37) A ₁ , 1418 (507) A ₁ , 1412 (71) A ₁ , 1396 (113) A ₁ , 1137 (3) A ₁ , 1129 (1) A ₁ , 870 (40) A ₁ , 723 (223) A ₁ , 630 (2) A ₁ , 588 (5) A ₁ , 574 (5) A ₁ , 571 (20) A ₁ , 508 (20) A ₁ , 325 (24) A ₁ , 275 (29) A ₁ , 251 (38) A ₁ , 188 (3) A ₁ , 188 (3) A ₁ , 94 (1) A ₁ , 83 (2) A ₁ , 71 (2) A ₁ , 55 (0) A ₁ , 52 (0) A ₁ .
204	3092 (10) A ₁ , 3055 (8) A ₁ , 2994 (2) A ₁ , 2234 (592) A ₁ , 1452 (16) A ₁ , 1435 (7) A ₁ , 1336 (267) A ₁ , 1271 (35) A ₁ , 783 (51) A ₁ , 670 (71) A ₁ , 630 (45) A ₁ , 615 (3) A ₁ , 574 (13) A ₁ , 539 (71) A ₁ , 291 (10) A ₁ , 154 (2) A ₁ , 105 (0) A ₁ , 64 (0) A ₁ .
TS(65→66)	3199 (1) A', 3156 (0) A'', 3060 (4) A', 1463 (11) A'', 1437 (16) A', 1220 (14) A', 1084 (12) A', 816 (1) A', 777 (3) A'', 539 (1) A', 117 (2) A'', 292i (22) A'.
TS(66→67)	3237 (10) A ₁ , 3130 (0) A ₁ , 2286 (3) A ₁ , 1481 (36) A ₁ , 1418 (147) A ₁ , 1158 (33) A ₁ , 1022 (52) A ₁ , 715 (21) A ₁ , 575 (112) A ₁ , 432 (26) A ₁ , 307 (21) A ₁ , 781i (102) A ₁ .
TS(67→181)	3255 (28) A ₁ , 2025 (332) A ₁ , 1901 (48) A ₁ , 1783 (40) A ₁ , 1050 (41) A ₁ , 929 (57) A ₁ , 800 (19) A ₁ , 721 (31) A ₁ , 624 (54) A ₁ , 480 (95) A ₁ , 411 (3) A ₁ , 614i (164) A ₁ .
TS(179→176)	2484 (13) A ₁ , 2244 (100) A ₁ , 2197 (57) A ₁ , 1875 (183) A ₁ , 913 (111) A ₁ , 840 (11) A ₁ , 675 (1) A ₁ , 654 (6) A ₁ , 584 (9) A ₁ , 377 (1) A ₁ , 190 (41) A ₁ , 864i (931) A ₁ .
TS(179→68)	2073 (248) A ₁ , 1979 (47) A ₁ , 1720 (69) A ₁ , 1545 (14) A ₁ , 1149 (37) A ₁ , 941 (31) A ₁ , 818 (41) A ₁ , 754 (24) A ₁ , 512 (14) A ₁ , 429 (44) A ₁ , 321 (2) A ₁ , 1149i (315) A ₁ .
TS(68→176)	2293 (80) A'', 2282 (70) A', 2270 (33) A', 2087 (7) A', 970 (55) A'', 947 (65) A', 933 (228) A', 687 (15) A', 654 (30) A'', 510 (111) A', 134 (0) A'', 328 (8) A'.
TS(67→205)	3010 (35) A ₁ , 205 (257) A ₁ , 1891 (75) A ₁ , 1237 (695) A ₁ , 852 (108) A ₁ , 789 (26) A ₁ , 723 (146) A ₁ , 547 (420) A ₁ , 516 (34) A ₁ , 271 (6) A ₁ , 227 (9) A ₁ , 1551i (550) A ₁ .

Tabelle 13: Berechnete Energien und Nullpunktschwingungsenergien (B3LYP/6-311+G(d,p), Energien in Hartrees) der CHNSi-Isomeren.

Nr.	E ₀	½ hv ₀	E	ΔE
208-S	-382.9275123	0.014406	-382.913451	0.0
208-T	-382.8880686	0.014291	-382.873778	24.9
205-S	-382.9240682	0.013730	-382.910338	2.0
205-T	-328.8744435	0.013763	-382.860681	33.1
207-S	-328.9222654	0.018186	-382.904080	5.9
207-T	-382.8631442	0.016074	-382.847070	41.7
206-T	-382.8951423	0.015442	-382.879701	21.2
206-S	-382.8885238	0.015608	-382.872915	25.4
210-T	-382.8942358	0.016619	-382.877617	22.5
210-S	-382.8860161	0.016937	-382.869080	27.8
211-S	-382.8770770	0.018194	-382.858883	34.2
211-T	-382.8631442	0.016074	-382.847070	54.0
212-T	-382.7794481	0.014411	-382.765037	93.1
212-S	-382.7403960	0.014248	-382.726148	117.5
213	-382.7400140	0.013452	-382.726562	117.3
TS(210-S→207-S)	-382.8534623	0.015509	-382.837954	47.4
TS(207-S→205-S)	-382.8603483	0.015389	-382.844959	43.0

Tabelle 14: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR Absorptionen (nicht skaliert; Wellenzahlen in cm^{-1} , abs. Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) der CHNSi-Isomeren.

Spezies	IR-Absorptionen
208-S	2232 (31) A', 2070 (198) A', 837 (93) A', 551 (72) A', 271 (1) A', 211 (4) A''.
208-T	2201 (23) A', 2178 (33) A', 691 (43) A', 621 (19) A', 318 (0) A'', 263 (2) A'.
205-S	2088 (325) A', 2045 (300) A', 871 (106) A', 621 (113) A', 224 (0) A', 178 (0) A''.
205-T	2156 (20) A', 2042 (157) A', 696 (63) A', 670 (22) A', 265 (0) A'', 212 (0) A'.
207-S	3074 (20) A', 1531 (11) A', 1144 (33) A', 831 (17) A'', 770 (38) A', 633 (38) A'.
207-T	3128 (5) A', 1827 (51) A', 855 (49) A', 700 (29) A'', 387 (4) A', 159 (68) A'.
206-T	3212 (32) A', 1655 (529) A', 719 (116) A', 562 (303) A', 329 (15) A'', 301 (30) A'.
cas-24	3239 (23) A', 1923 (5) A', 1119 (119) A', 731 (18) A', 333 (11), 245 (20).
cas-46	3263 (11) A', 1602 (69) A', 1149 (99) A', 759 (0) A', 345 (10) A', 271 (22) A''.
206-S	2912 (83) A', 1578 (121) A', 1007 (507) A', 757 (29) A', 361 (35) A', 237 (3) A''.
cas-24	3028 (208) A', 1493 (11) A', 1219 (260) A', 929 (6) A', 382 (30) A', 245 (4) A''.
cas-46	3085 (143) A', 1506 (11) A', 1193 (258) A', 845 (1) A', 343 (19) A', 232 (3) A''.
210-T	3626 (209) A', 1871 (604) A', 623 (130) A', 554 (313) A', 322 (10) A'', 299 (25) A'.
210-S	3343 (10) A', 1800 (212) A', 1033 (298) A', 667 (2) A', 341 (39) A', 250 (0) A''.
211-S	3381 (5) A', 1386 (29) A', 1168 (34) A', 744 (52) A'', 724 (26) A', 583 (10) A'.
211-T	3128 (5) A', 1827 (51) A', 855 (49) A', 700 (29) A'', 387 (4) A', 159 (68) A'.
212-S	3775 (205) A', 1275 (50) A', 645 (14) A', 301 (122) A', 297 (121) A'', 33 (37) A'.
212-S	3596 (75) A', 1133 (0) A', 744 (35) A', 497 (116) A', 147 (4) A', 136 (8) A''.
213	3078 (2) A', 1119 (80) A', 790 (58) A', 591 (8) A', 190 (12) A', 138 (10) A''.
TS(210-S→207-S)	2874 (98) A ₁ , 1439 (111) A ₁ , 1110 (292) A ₁ , 755 (118) A ₁ , 630 (42) A ₁ , 702i (20) A ₁ .
TS(207-S→205-S)	3189 (25) A ₁ , 1513 (157) A ₁ , 827 (23) A ₁ , 688 (10) A ₁ , 538 (6) A ₁ , 1022i (537) A ₁ .

Tabelle 15: Berechnete Energien und Nullpunktschwingungsenergien (B3LYP/6-311+G(d,p), Energien in Hartrees) der H₂N₂Si-Isomeren und von einigen N₂Si-, N₄Si- und H₂N₄Si-Isomeren sowie einiger Silylene und Silylen-Komplexe.

Nr.	E ₀	½ hv ₀	E	ΔE
229	-400.2134600	0.022066	-400.191394	0.0
70 + N₂	-400.2001230	0.017194	-400.182929	5.3
237-S	-400.2038126	0.031054	-400.172759	11.7
237-T	-400.1362973	0.029461	-400.106836	53.1
238	-400.1979583	0.262920	-400.171667	12.4
239-S	-400.1825998	0.029719	-400.152881	24.2
239-T	-400.0760213	0.029498	-400.046523	55.5
235	-400.1756085	0.023016	-400.152593	24.3
231	-400.1710539	0.022014	-400.149040	26.6
240-S	-400.1736348	0.025690	-400.147945	27.3
240-T	-400.1392623	0.024306	-400.114956	48.0
241	-400.1642812	0.027864	-400.136417	34.5
242	-400.1525305	0.025583	-400.126947	40.4
243-T	-400.1465977	0.030105	-400.116493	47.0
243-S	-400.1321676	0.029860	-400.102307	55.9
244-T	-400.1409319	0.029540	-400.111391	50.2
244-S	-400.1301786	0.029215	-400.100964	56.7
31	-789.6794644	0.036668	-789.642796	-
32	-369.3226446	0.070445	-369.252200	-
266	-439.5476182	0.051220	-439.496398	-
267	-899.2399061	0.042777	-899.197129	-
78-T	-398.9809855	0.06734	-398.974252	
285	-398.9592717	0.06531	-398.952741	
286	-508.5310627	0.015135	-508.515928	
287	-509.7137834	0.030029	-509.683755	
287(B3PW91)	-509.5646728	0.030701	-509.533972	
Z-1-290	-509.6346604	0.035937	-509.598724	
[D₂]-Z-1-290	-509.6346604	0.030677	-509.603984	

Tabelle 16: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p) IR Absorptionen (nicht skaliert; Wellenzahlen in cm⁻¹, abs. Intensitäten [km mol⁻¹] in Klammern) der H₂N₂Si-Isomeren.

Spezies	IR-Absorptionen
229	2296 (255) A', 2079 (214) A'', 2073 (156) A', 960 (67) A', 744 (32) A', 729 (12) A'', 302 (1) A', 260 (3) A', 242 (1) A''.
237-S	3546 (11) A'', 3457 (2) A', 1662 (17) A', 1501 (13) A', 1298 (6) A'', 842 (97) A', 749 (189) A', 320 (56) A', 255 (42) A''.
237-T	3552 (36) A', 3329 (17) A', 1658 (39) A', 1342 (37) A', 1234 (8) A', 681 (79) A', 521 (127) A'', 317 (4) A'', 298 (17) A'.

238	3673 (9) A, 3673 (198) B, 1357 (111) B, 972 (2) A, 521 (78) A, 431 (218) B, 383 (27) A, 326 (18) B, 206 (58) A.
239-S	3511 (11) B, 3509 (13) A, 1296 (5) A, 1131 (51) B, 945 (26) A, 803 (95) A, 765 (24) B, 636 (62) A, 446 (133) B.
239-T	3470 (6) A ₁ , 3448 (0) A ₁ , 1344 (87) A ₁ , 1286 (11) A ₁ , 1125 (5) A ₁ , 705 (14) A ₁ , 587 (55) A ₁ , 573 (193) A ₁ , 410 (59) A ₁ .
235	2357 (61) B ₁ , 2315 (9) A ₁ , 1591 (182) A ₁ , 921 (27) A ₁ , 757 (12) B ₂ , 664 (1) A ₁ , 648 (58) B ₁ , 567 (0) A ₂ , 282 (0) B ₂ .
231	2395 (15) B ₂ , 2336 (2) A ₁ , 2037 (687) A ₁ , 824 (9) A ₁ , 683 (3) A ₁ , 654 (48) B ₂ , 436 (8) B ₁ , 299 (1) B ₂ , 738i (99) B ₁ .
240-S	3159 (15) A ₁ , 2050 (166) A ₁ , 1740 (160) A ₁ , 1366 (130) A ₁ , 860 (83) A ₁ , 797 (52) A ₁ , 694 (3) A ₁ , 329 (5) A ₁ , 282 (36) A ₁ .
240-T	3286 (7) A', 2035 (220) A', 1482 (257) A', 1160 (322) A', 763 (49) A', 685 (127) A'', 601 (17) A', 370 (28) A'', 287 (11) A'.
241	3667 (90) A ₁ , 3569 (75) A ₁ , 1563 (51) A ₁ , 1290 (44) A ₁ , 804 (51) A ₁ , 771 (3) A ₁ , 274 (231) A ₁ , 167 (10) A ₁ , 126 (3) A ₁ .
242	3238 (7) A ₁ , 1997 (395) A ₁ , 1642 (18) A ₁ , 1333 (48) A ₁ , 866 (78) A ₁ , 764 (42) A ₁ , 569 (32) A ₁ , 512 (51) A ₁ , 310 (48) A ₁ .
243-T	3472 (25) A', 3333 (7) A', 1537 (12) A', 1315 (54) A', 1117 (81) A', 939 (142) A'', 682 (20) A', 490 (2) A'', 329 (8) A'.
243-S	3393 (24) A', 3343 (24) A', 1545 (22) A', 1319 (10) A', 1177 (462) A', 863 (113) A'', 661 (2) A', 577 (0) A'', 229 (28) A'.
244-T	3412 (7) A', 3362 (7) A', 1508 (19) A', 1361 (14) A', 1119 (68) A', 789 (20) A'', 686 (14) A', 449 (138) A'', 326 (9) A'.
244-S	3446 (12) A', 3227 (18) A', 1535 (5) A', 1304 (42) A', 1169 (475) A', 694 (18) A'', 674 (2) A', 537 (165) A'', 238 (16) A'.
31	3092 (10) A ₁ , 3067 (4) A ₁ , 3000 (1) A ₁ , 1440 (18) A ₁ , 1428 (9) A ₁ , 1270 (41) A ₁ , 784 (23) A ₁ , 648 (64) A ₁ , 585 (3) A ₁ , 462 (112) A ₁ , 231 (5) A ₁ , 88 (0) A ₁ .
32	3101 (16) A', 3082 (23) A', 3043 (10) A'', 3038 (10) A'', 2990 (7) A', 2983 (7) A', 1451 (13) A'', 1447 (9) A', 1439 (25) A', 1432 (4) A', 1271 (31) A', 1258 (35) A', 856 (52) A', 735 (5) A', 644 (65) A', 625 (1) A'', 614 (23) A', 559 (7) A'', 252 (4) A', 102 (0) A', 112i (0) A'.
266	3111 (10) A ₁ , 3080 (11) A ₁ , 3015 (15) A ₁ , 2282 (316) A ₁ , 2055 (211) A ₁ , 1466 (11) A ₁ , 1459 (8) A ₁ , 1282 (7) A ₁ , 910 (65) A ₁ , 769 (20) A ₁ , 729 (18) A ₁ , 623 (7) A ₁ , 619 (31) A ₁ , 360 (3) A ₁ , 250 (1) A ₁ , 215 (4) A ₁ , 140 (1) A ₁ , 118 (0) A ₁ .
267	3095 (8) A ₁ , 3069 (7) A ₁ , 3000 (1) A ₁ , 2446 (49) A ₁ , 1442 (17) A ₁ , 1430 (9) A ₁ , 1269 (41) A ₁ , 785 (23) A ₁ , 650 (58) A ₁ , 591 (4) A ₁ , 459 (110) A ₁ , 231 (4) A ₁ , 99 (0) A ₁ , 70 (0) A ₁ , 62 (0) A ₁ , 34 (0) A ₁ , 26 (1) A ₁ , 18 (1) A ₁ .
287	2254 (102) B ₁ , 2214 (91) A ₁ , 1904 (41) A ₁ , 1851 (789) B ₂ , 946 (123) A ₁ , 780 (23) B ₂ , 560 (1) B ₂ , 558 (55) A ₁ , 557 (0) A ₂ , 419 (40) B ₁ , 365 (1) A ₁ , 339 (0) A ₂ , 218 (3) A ₁ , 213 (3) B ₁ , 135i (1) B ₂ .
287 (B3PW91)	2252 (90) B ₁ , 2215 (81) A ₁ , 1912 (21) A ₁ , 1859 (717) B ₂ , 940 (116) A ₁ , 784 (24) B ₂ , 585 (2) B ₂ , 567 (0) A ₂ , 565 (53) A ₁ , 441 (43) B ₁ , 412 (0) A ₁ , 351 (0) A ₂ , 243 (1) A ₁ , 218 (2) B ₁ , 132 (0) B ₂ .
Z-1-290	3628 (37) A ₁ , 2312 (263) A ₁ , 2299 (509) A ₁ , 1381 (267) A ₁ , 1170 (51) A ₁ , 881 (132) A ₁ , 719 (163) A ₁ , 798 (41) A ₁ , 637 (88) A ₁ , 582 (16) A ₁ , 556 (6) A ₁ , 416 (74) A ₁ , 295 (25) A ₁ , 118 (4) A ₁ , 75 (1) A ₁ .
[D₂]-Z-1-290	2659 (28) A ₁ , 2302 (727) A ₁ , 1664 (35) A ₁ , 1381 (270) A ₁ , 1134 (85) A ₁ , 709 (126) A ₁ , 652 (69) A ₁ , 583 (8) A ₁ , 550 (12) A ₁ , 515 (32) A ₁ , 508 (48) A ₁ , 351 (54) A ₁ , 272 (23) A ₁ , 114 (4) A ₁ , 72 (1) A ₁ .

Tabelle 17: Berechnete Energien und Nullpunktschwingungsenergien (B3LYP/6-311+G(d,p), Energien in Hartrees) der CH₄N₂Si-Isomeren.

Nr.	E ₀	½ hv ₀	E	ΔE
245	-439.6025540	0.051527	-439.551027	0.0
246	-439.5982099	0.051316	-439.546894	2.6
247-S	-439.5815889	0.056033	-439.525556	16.0
247-T	-439.5108901	0.053510	-439.457381	58.8
248-S	-439.5746209	0.059463	-439.515158	22.5
248-T	-439.4617523	0.059014	-439.402739	93.1
230	-439.5476182	0.051220	-439.496398	34.3
30 + N ₂	-439.5415041	0.047167	-439.494337	35.6
249	-439.5372949	0.050940	-439.486355	40.6
250a	-439.5383895	0.052532	-439.485857	40.9
250b	-439.5356964	0.052315	-439.483382	42.4
236	-439.5171028	0.052213	-439.464890	54.1
251-S	-439.5234273	0.059372	-439.464056	54.6
<i>E</i> -251-T	-439.4605229	0.057405	-439.403121	92.8
<i>Z</i> -251-T	-439.4566953	0.057707	-439.398988	95.4
252	-439.512887	0.055124	-439.457763	58.5
253-S	-439.5099397	0.054933	-439.455007	60.3
253-T	-439.4781334	0.053381	-439.424753	79.2
232	-439.5074223	0.051565	-439.455770	59.8
254	-439.5094727	0.055227	-439.454246	60.7
255-S	-439.501224	0.053837	-439.447387	65.0
255-T	-439.4638875	0.052397	-439.411490	87.6
256-S	-439.5014804	0.057596	-439.443884	67.2
256-T	-439.4583452	0.057293	-439.401053	94.1
257	-439.4932619	0.051351	-439.441911	68.5
258	-439.4917903	0.054032	-439.437759	71.1
259	-439.4846689	0.053891	-439.430778	75.5
260	-439.4770423	0.057083	-439.419959	82.2
261	-439.4712295	0.052470	-439.418760	83.0
262-T	-439.4686955	0.057604	-439.411091	87.8
262-S	-439.4637104	0.057080	-439.406630	90.6
263-T	-439.4662413	0.056594	-439.409647	88.7
263-S	-439.4521358	0.056257	-439.395878	97.4
264-S	-439.4097184	0.046765	-439.362954	118.0
264-T	-439.4086179	0.046217	-439.362401	118.4
265-S	-439.4099161	0.047290	-439.362626	118.2
265-T	-439.4086701	0.046724	-439.361946	118.7
TS(252→250a)	-439.3660241	0.050597	-439.315427	147.8
TS(250a→247)	-439.4683046	0.049508	-439.418769	83.0
TS(247→249)	-439.4662887	0.047773	-439.418515	83.1

Tabelle 18: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p) IR Absorptionen (nicht skaliert; Wellenzahlen in cm^{-1} , abs. Intensitäten [km mol^{-1}] in Klammern) der Isomeren der $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Si}$ -Energiehyperfläche.

Spezies	IR-Absorptionen
245	3672 (43) A_1 , 3584 (37) A_1 , 2297 (11) A_1 , 2282 (92) A_1 , 2272 (66) A_1 , 1596 (56) A_1 , 933(126) A_1 , 924 (55) A_1 , 906 (266) A_1 , 861 (20) A_1 , 776 (14) A_1 , 565 (88) A_1 , 560 (29) A_1 , 397 (187) A_1 , 377 (32) A_1 , 265 (0) A_1 , 198 (17) A_1 , 152 (10) A_1 .
246	3674 (43) A_1 , 3586 (36) A_1 , 2292 (105) A_1 , 2284 (57) A_1 , 2152 (349) A_1 , 1596 (59) A_1 , 945 (161) A_1 , 922 (67) A_1 , 919 (277) A_1 , 870 (30) A_1 , 794 (21) A_1 , 626 (135) A_1 , 564 (33) A_1 , 396 (213) A_1 , 327 (18) A_1 , 253 (8) A_1 , 181 (5) A_1 , 144 (5) A_1 .
247-S	3669 (34) A_1 , 3562 (10) A_1 , 3019 (61) A_1 , 2964 (99) A_1 , 1796 (118) A_1 , 1585 (62) A_1 , 1518 (0) A_1 , 1183 (11) A_1 , 1080 (17) A_1 , 834 (122) A_1 , 805 (102) A_1 , 662 (32) A_1 , 479 (2) A_1 , 420 (167) A_1 , 403 (27) A_1 , 373 (61) A_1 , 165 (4) A_1 , 80 (13) A_1 .
247-T	3692.5 (45.4) A_1 , 3580.7 (48.7) A_1 , 3159.0 (10.3) A_1 , 3068.4 (5.8) A_1 , 1559.7, (58.7) A_1 , 1460.2 (16.8) A_1 , 1349.8 (162.6) A_1 , 1082.4 (6.5) A_1 , 856.9 (175.1) A_1 , 767.0 (3.3) A_1 , 677.6 (23.2) A_1 , 623.2 (52.7) A_1 , 475.5 (10.7) A_1 , 297.5 (11.5) A_1 , 292.5 (12.3) A_1 , 235.8 (40.8) A_1 , 159.7 (12.2) A_1 , 149.6 (163.2) A_1 .
248-S	3667 (49) A_1 , 3663 (7) A_1 , 3000 (42) A_1 , 2973 (111) A_1 , 1525 (3) A_1 , 1363 (1) A_1 , 1293 (128) A_1 , 1164 (3) A_1 , 1145 (1) A_1 , 1070 (8) A_1 , 1023 (15) A_1 , 1013 (0) A_1 , 870 (9) A_1 , 695 (74) A_1 , 658 (67) A_1 , 484 (183) A_1 , 278 (96) A_1 , 219 (3) A_1 .
248-T	3565 (47) B, 3562 (3) A, 3037 (28) B, 2993 (61) A, 1517 (15) A, 1334 (4) B, 1261 (54) A, 1243 (7) B, 1157 (16) A, 980 (14) B, 959 (9) A, 919 (47) B, 869 (15) A, 719 (46) B, 651 (59) A, 533 (186) B, 511 (0) A, 94 (16) B.
230	3111 (10) A_1 , 3080 (11) A_1 , 3015 (15) A_1 , 2282 (316) A_1 , 2055 (211) A_1 , 1466 (11) A_1 , 1459 (8) A_1 , 1282 (7) A_1 , 910 (65) A_1 , 769 (20) A_1 , 729 (18) A_1 , 623 (7) A_1 , 619 (31) A_1 , 360 (3) A_1 , 250 (1) A_1 , 215 (4) A_1 , 140 (1) A_1 , 119 (0) A_1 .
249	3651 (31) A_1 , 3557 (10) A_1 , 3452 (97) A_1 , 2200 (14) A_1 , 2009 (370) A_1 , 1598 (38) A_1 , 961 (115) A_1 , 829 (94) A_1 , 773 (34) A_1 , 762 (36) A_1 , 735 (13) A_1 , 688 (2) A_1 , 546 (252) A_1 , 322 (2) A_1 , 125 (6) A_1 , 64 (23) A_1 , 52 (12) A_1 , 35 (19) A_1 .
250a	3604 (35) A' , 3066 (36) A' , 2946(67) A' , 2247 (78) A' , 1699 (115) A' , 1512 (31) A' , 1216 (6) A' , 1154 (65) A' , 1125 (15) A'' , 864 (101) A' , 731 (44) A'' , 708 (143) A' , 632 (52) A' , 548 (40) A'' , 397 (58) A'' , 354 (25) A' , 181 (10) A' , 75 (1) A'' .
250b	3598 (35) A' , 3069 (34) A' , 2944 (65) A' , 2163 (130) A' , 1705 (97) A' , 1513 (27) A' , 1218 (8) A' , 1145 (91) A' , 1124 (15) A'' , 840 (55) A' , 728 (73) A' , 664 (53) A'' , 605 (147) A' , 574 (35) A'' , 430 (1) A'' , 359 (27) A' , 203 (1) A' , 81 (2) A'' .
236	3116 (2) A_1 , 3102 (3) A_1 , 3032 (3) A_1 , 2309 (63) A_1 , 1559 (149) A_1 , 1462 (18) A_1 , 1453 (9) A_1 , 1305 (9) A_1 , 894 (44) A_1 , 817 (9) A_1 , 773 (12) A_1 , 761 (7) A_1 , 745 (56) A_1 , 603 (1) A_1 , 493 (0) A_1 , 231 (13) A_1 , 184 (0) A_1 , 80 (0) A_1 .
251-S	3496 (6) A_1 , 3114 (19) A_1 , 3075 (34) A_1 , 2979 (92) A_1 , 1516 (6) A_1 , 1512 (24) A_1 , 1481 (10) A_1 , 1465 (6) A_1 , 1430 (19) A_1 , 1192 (5) A_1 , 1132 (31) A_1 , 1040 (24) A_1 , 801 (23) A_1 , 655 (155) A_1 , 468 (30) A_1 , 336 (38) A_1 , 209 (8) A_1 , 162 (11) A_1 .
E-251-T	3301 (33) A_1 , 3137 (6) A_1 , 3095 (17) A_1 , 3021 (37) A_1 , 1526 (22) A_1 , 1488 (4) A_1 , 1470 (10) A_1 , 1444 (4) A_1 , 1321 (38) A_1 , 1184 (2) A_1 , 1108 (9) A_1 , 984 (6) A_1 , 749 (94) A_1 , 554 (54) A_1 , 427 (2) A_1 , 218 (4) A_1 , 111 (0) A_1 , 60 (6) A_1 .
Z-251-T	3495 (24) A_1 , 3127 (18) A_1 , 3090 (8) A_1 , 3028 (16) A_1 , 1521 (11) A_1 , 1488 (18) A_1 , 1463 (14) A_1 , 1447 (1) A_1 , 1360 (37) A_1 , 1158 (1) A_1 , 1098 (0) A_1 , 947 (2) A_1 , 657 (75) A_1 , 520 (6) A_1 , 455 (35) A_1 , 198 (3) A_1 , 193 (6) A_1 , 86 (0) A_1 .
252	3629 (82) A_1 , 3052 (31) A_1 , 3051 (27) A_1 , 2999 (106) A_1 , 1620 (237) A_1 , 1494 (6) A_1 , 1489 (4) A_1 , 1450 (73) A_1 , 1142 (11) A_1 , 1134 (0) A_1 , 1124 (0) A_1 , 714 (2) A_1 , 575 (141) A_1 , 282 (15) A_1 , 208 (19) A_1 , 118 (26) A_1 , 77 (46) A_1 , 37 (56) A_1 .

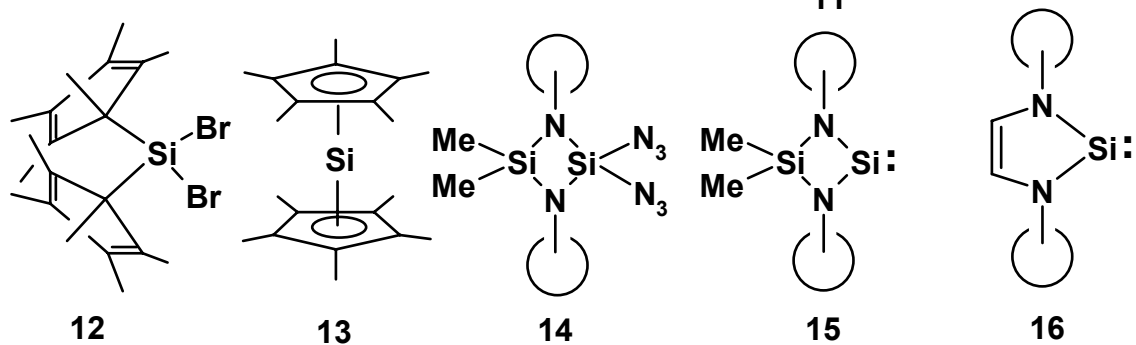
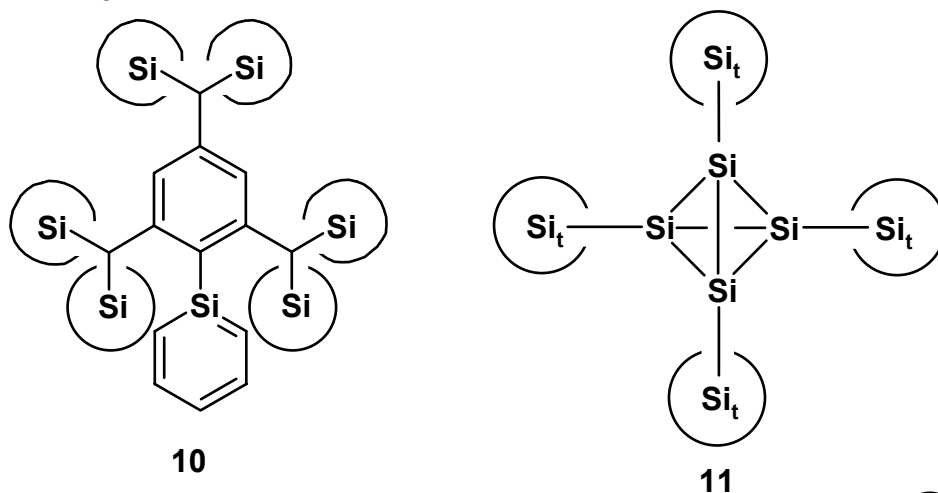
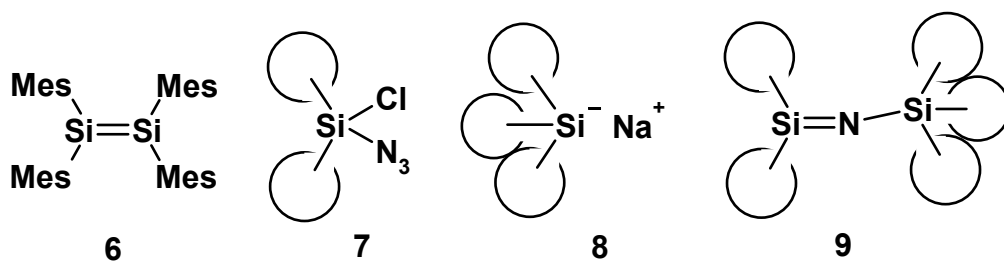
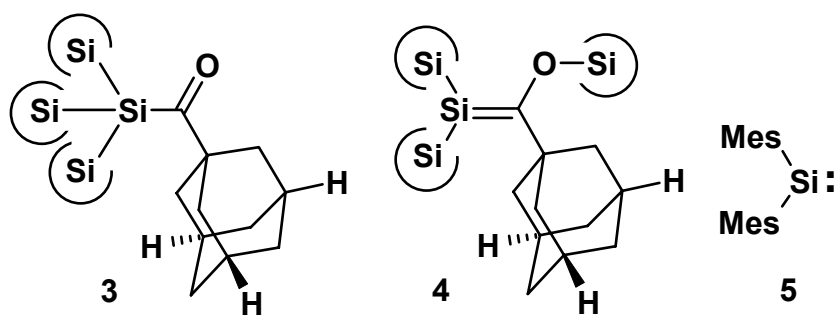
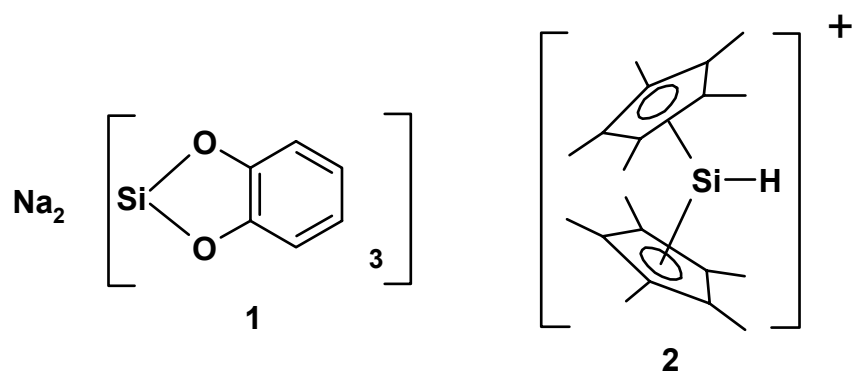
-
- 253-S** 3138 (27) A₁, 3115 (7) A₁, 3093 (10) A₁, 3022 (13) A₁, 1721 (138) A₁, 1463 (11) A₁, 1453 (7) A₁, 1387 (110) A₁, 1267 (14) A₁, 820 (8) A₁, 818 (74) A₁, 681 (6) A₁, 625 (7) A₁, 614 (74) A₁, 447 (15) A₁, 247 (24) A₁, 150 (1) A₁, 51 (0) A₁.
- 253-T** 3301 (5) A₁, 3103 (9) A₁, 3087 (8) A₁, 3015 (10) A₁, 1477 (212) A₁, 1455 (10) A₁, 1445 (1) A₁, 1264 (19) A₁, 1141 (387) A₁, 788 (39) A₁, 706 (30) A₁, 641 (35) A₁, 594 (31) A₁, 551 (128) A₁, 345 (24) A₁, 260 (0) A₁, 177 (1) A₁, 79 (0) A₁.
- 254** 3614 (16) A₁, 3061 (17) A₁, 3016 (53) A₁, 2271 (72) A₁, 1496 (2) A₁, 1294 (26) A₁, 1182 (30) A₁, 1121 (5) A₁, 1043 (11) A₁, 1026 (4) A₁, 955 (139) A₁, 925 (26) A₁, 822 (5) A₁, 674 (3) A₁, 622 (46) A₁, 433 (3) A₁, 386 (7) A₁, 302 (163) A₁.
- 232** 3115 (3) A', 3110 (0) A'', 3037 (9) A', 2351 (24) A', 1997 (698) A', 1473 (16) A', 1448 (10) A'', 1302 (5) A', 878 (31) A', 833 (0) A'', 755 (26) A', 727 (28) A', 622 (4) A', 417 (6) A'', 375 (2) A', 156 (3) A', 76 (0) A'', 567i (58) A'.
- 255-S** 3110 (11) A₁, 3105 (7) A₁, 3014 (30) A₁, 2042 (201) A₁, 1760 (154) A₁, 1475 (28) A₁, 1466 (9) A₁, 1400 (17) A₁, 1148 (4) A₁, 1074 (3) A₁, 928 (2) A₁, 805 (69) A₁, 699 (30) A₁, 539 (5) A₁, 489 (10) A₁, 297 (1) A₁, 157 (10) A₁, 122 (1) A₁.
- 255-T** 3145 (14) A₁, 3074 (17) A₁, 3011 (53) A₁, 2029 (240) A₁, 1506 (252) A₁, 1483 (12) A₁, 1465 (35) A₁, 1390 (219) A₁, 1138 (24) A₁, 1067 (4) A₁, 948 (0) A₁, 771 (31) A₁, 678 (19) A₁, 473 (1) A₁, 386 (33) A₁, 187 (6) A₁, 176 (9) A₁, 72 (0) A₁.
- 256-S** 3440 (0) A₁, 3080 (23) A₁, 3048 (38) A₁, 2992 (76) A₁, 1508 (8) A₁, 1476 (3) A₁, 1432 (9) A₁, 1274 (82) A₁, 1234 (24) A₁, 1133 (17) A₁, 1126 (4) A₁, 861 (17) A₁, 802 (31) A₁, 670 (43) A₁, 525 (36) A₁, 325 (32) A₁, 215 (2) A₁, 141 (23) A₁.
- 256-T** 3425 (4) A₁, 3122 (11) A₁, 3047 (24) A₁, 2980 (45) A₁, 1484 (10) A₁, 1480 (9) A₁, 1433 (8) A₁, 1347 (24) A₁, 1289 (44) A₁, 1130 (11) A₁, 1092 (2) A₁, 966 (48) A₁, 645 (74) A₁, 550 (105) A₁, 508 (20) A₁, 307 (18) A₁, 198 (4) A₁, 144 (0) A₁.
- 257** 3110 (3) A'', 3059 (8) A', 2228 (121) A'', 2208 (125) A', 1543 (11) A', 1428 (17) A', 1194 (7) A', 1075 (10) A'', 965 (104) A', 896 (46) A', 848 (25) A', 814 (29) A'', 773 (85) A', 612 (1) A', 609 (13) A'', 514 (11) A', 482 (10) A'', 180 (9) A''.
- 258** 3221 (4) A₁, 3090 (13) A₁, 3058 (12) A₁, 2998 (10) A₁, 1627 (13) A₁, 1455 (11) A₁, 1447 (15) A₁, 1341 (48) A₁, 1278 (27) A₁, 799 (101) A₁, 751 (7) A₁, 693 (28) A₁, 612 (30) A₁, 510 (58) A₁, 315 (54) A₁, 260 (4) A₁, 223 (8) A₁, 39 (0) A₁.
- 259** 3132 (5) A₁, 3117 (4) A₁, 3032 (16) A₁, 1982 (410) A₁, 1687 (12) A₁, 1471 (20) A₁, 1465 (14) A₁, 1403 (1) A₁, 1176 (3) A₁, 1092 (1) A₁, 951 (18) A₁, 859 (70) A₁, 613 (17) A₁, 559 (3) A₁, 498 (51) A₁, 266 (0) A₁, 195 (12) A₁, 158 (0) A₁.
- 260** 3582 (47) A₁, 3118 (10) A₁, 3092 (19) A₁, 3030 (51) A₁, 1518 (12) A₁, 1491 (7) A₁, 1466 (4) A₁, 1403 (41) A₁, 1283 (60) A₁, 1132 (1) A₁, 1101 (18) A₁, 1078 (78) A₁, 715 (24) A₁, 398 (100) A₁, 300 (0) A₁, 164 (10) A₁, 100 (9) A₁, 88 (0) A₁.
- 261** 3131 (21) A', 3008 (51) A', 2307 (83) A', 2248 (74) A', 1545 (3) A', 1202 (4) A'', 1189 (30) A', 1154 (8) A', 1061 (0) A'', 969 (119) A', 877 (6) A', 854 (44) A'', 697 (41) A'', 688 (76) A', 663 (0) A'', 562 (9) A', 540 (3) A'', 336 (5) A'.
- 262-T** 3473 (31) A', 3122 (23) A', 3015 (21) A'', 2972 (10) A', 1475 (4) A', 1474 (18) A'', 1456 (8) A', 1417 (21) A', 1205 (66) A', 1103 (4) A', 1044 (11) A'', 938 (48) A', 742 (55) A'', 67 (4) A', 521 (8) A', 279 (5) A'', 230 (0) A', 145 (0) A''.
- 262-S** 3474 (25) A', 3125 (9) A', 2700 (13) A', 2673 (65) A'', 1471 (20) A', 1426 (12) A', 1424 (16) A'', 1411 (1) A', 1257 (276) A', 1143 (0) A', 1086 (2) A'', 1017 (74) A', 750 (82) A'', 727 (9) A', 565 (7) A', 479 (2) A'', 204 (0) A'', 124 (1) A'.
- 263-T** 3346 (10) A₁, 3123 (17) A₁, 3004 (34) A₁, 2959 (52) A₁, 1483 (10) A₁, 1472 (6) A₁, 1445 (16) A₁, 1411 (4) A₁, 1190 (51) A₁, 1112 (5) A₁, 1039 (0) A₁, 949 (5) A₁, 773 (28) A₁, 701 (69) A₁, 418 (2) A₁, 240 (1) A₁, 148 (3) A₁, 27 (4) A₁.
- 263-S** 3125 (23) A₁, 3105 (21) A₁, 2947 (87) A₁, 2911 (184) A₁, 1486 (16) A₁, 1469 (11) A₁, 1466 (5) A₁, 1421 (19) A₁, 1272 (497) A₁, 1145 (8) A₁, 1082 (27) A₁, 997 (53) A₁, 702 (10) A₁, 682 (48) A₁, 432 (4) A₁, 183 (3) A₁, 167 (2) A₁, 101 (9) A₁.
- 264-S** 4411 (3) A₁, 3594 (38) A₁, 3459 (3) A₁, 1629 (26) A₁, 1458 (27) A₁, 1326 (27) A₁, 1082 (3) A₁, 777 (163) A₁, 674 (4) A₁, 621 (116) A₁, 426 (23) A₁, 327 (11) A₁, 310 (17) A₁, 231 (3) A₁, 94 (1) A₁, 53 (0) A₁, 35 (2) A₁, 22 (6) A₁.
-

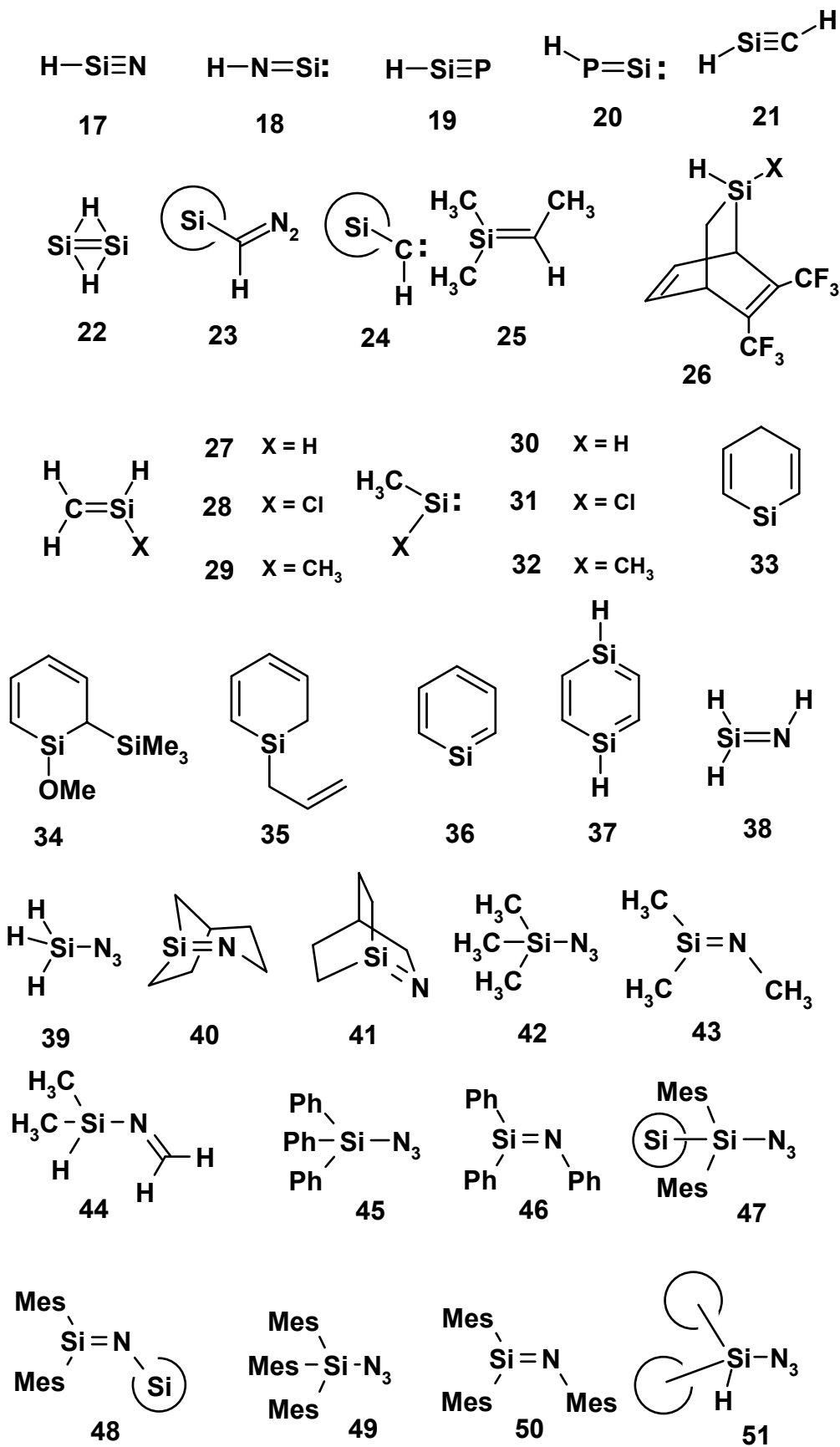
264-T	4409 (11) A ₁ , 3588 (65) A ₁ , 3450 (1) A ₁ , 1849 (173) A ₁ , 1657 (23) A ₁ , 1316 (50) A ₁ , 1086 (55) A ₁ , 799 (221) A ₁ , 575 (90) A ₁ , 411 (48) A ₁ , 346 (14) A ₁ , 260 (5) A ₁ , 209 (18) A ₁ , 150 (20) A ₁ , 85 (1) A ₁ , 56 (2) A ₁ , 28 (4) A ₁ , 12 (0) A ₁ .
265-S	4393 (14) A ₁ , 3588 (21) A ₁ , 3453 (2) A ₁ , 1624 (29) A ₁ , 1458 (26) A ₁ , 1323 (24) A ₁ , 1079 (4) A ₁ , 788 (179) A ₁ , 672 (4) A ₁ , 621 (110) A ₁ , 419 (22) A ₁ , 331 (9) A ₁ , 306 (15) A ₁ , 275 (1) A ₁ , 257 (4) A ₁ , 117 (0) A ₁ , 36 (6) A ₁ , 17 (0) A ₁ .
265-T	4396 (14) A ₁ , 3583 (35) A ₁ , 3446 (0) A ₁ , 1847 (176) A ₁ , 1653 (24) A ₁ , 1314 (47) A ₁ , 1084 (54) A ₁ , 805 (237) A ₁ , 575 (90) A ₁ , 413 (46) A ₁ , 344 (12) A ₁ , 271 (3) A ₁ , 253 (0) A ₁ , 207 (17) A ₁ , 147 (18) A ₁ , 107 (1) A ₁ , 42 (9) A ₁ , 24 (0) A ₁ .
TS(252→250)	3530 (28) A ₁ , 3039 (35) A ₁ , 2984 (96) A ₁ , 1705 (165) A ₁ , 1563 (7) A ₁ , 1366 (54) A ₁ , 1244 (220) A ₁ , 1199 (29) A ₁ , 1147 (0) A ₁ , 944 (2) A ₁ , 921 (138) A ₁ , 698 (46) A ₁ , 565 (15) A ₁ , 458 (23) A ₁ , 388 (32) A ₁ , 333 (67) A ₁ , 125 (7) A ₁ , 881i (310) A ₁ .
TS(250a→247)	3421 (2) A ₁ , 3043 (45) A ₁ , 2973 (103) A ₁ , 1972 (18) A ₁ , 1748 (117) A ₁ , 1520 (4) A ₁ , 1191 (7) A ₁ , 1100 (15) A ₁ , 997 (161) A ₁ , 928 (34) A ₁ , 712 (173) A ₁ , 647 (24) A ₁ , 495 (39) A ₁ , 445 (40) A ₁ , 253 (25) A ₁ , 166 (8) A ₁ , 123 (5) A ₁ , 1285i (506) A ₁ .
TS(247→249)	3694 (91) A ₁ , 2905 (136) A ₁ , 2298 (79) A ₁ , 1914 (138) A ₁ , 1397 (10) A ₁ , 1291 (10) A ₁ , 1177 (21) A ₁ , 1113 (304) A ₁ , 875 (135) A ₁ , 806 (59) A ₁ , 701 (2) A ₁ , 660 (72) A ₁ , 602 (11) A ₁ , 475 (95) A ₁ , 448 (75) A ₁ , 385 (5) A ₁ , 228 (26) A ₁ , 1193i (1144) A ₁ .

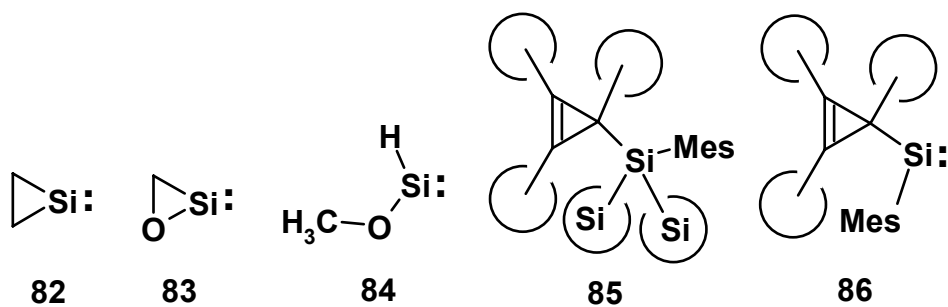
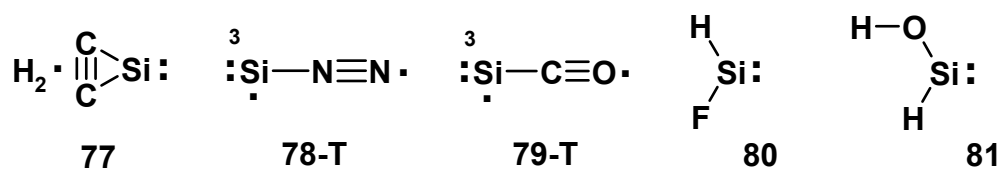
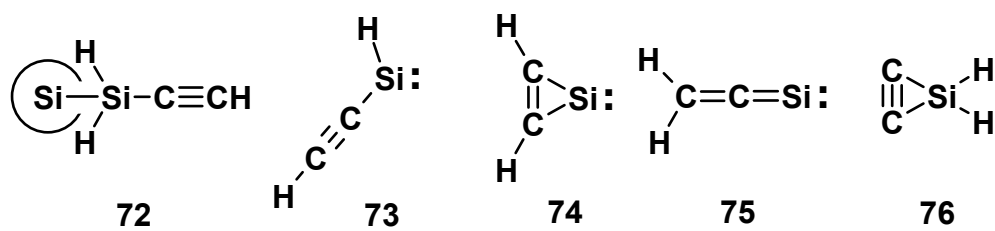
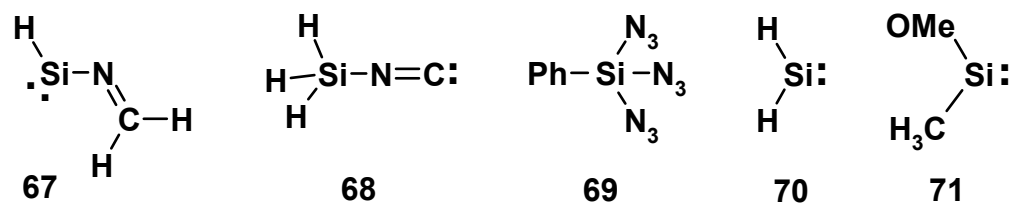
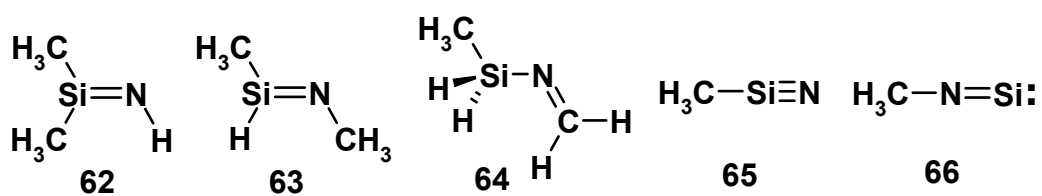
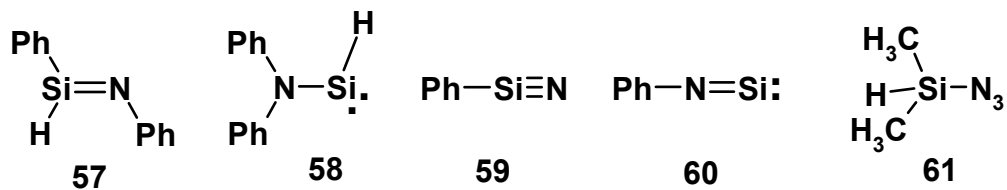
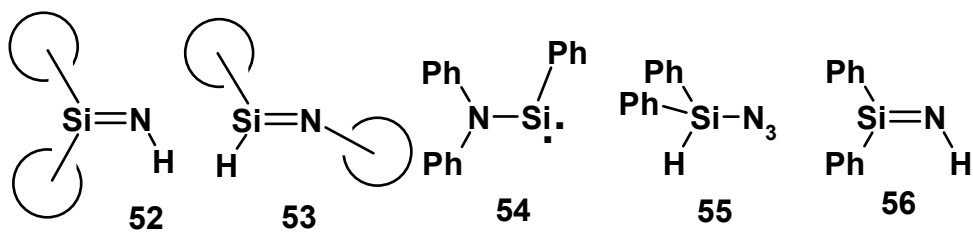
Tabelle 19: Berechnete (TD//B3LYP/6-311+G(d,p), Wellenlängen in Nm, Oszillatorenstärken in Klammern) elektronische Anregungsspektren.

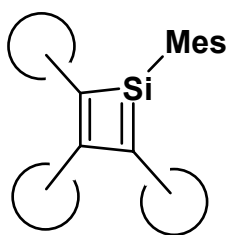
Spezies	UV-Absorptionen
17	320 (0.0465), 300 (0.0018), 260 (0.0024), 230 (0.0246),
38	309 (0.0013), 233 (0.0693), 201 (0.1177).
43	313 (0.0010), 275 (0.0174), 252 (0.0233), 231 (0.1425), 222 (0.0740), 210 (0.0007), 210 (0.0129), 200 (0.0003).
62	270 (0.0012), 241 (0.0426), 231 (0.0528), 210 (0.1445).
63a	337 (0.0003), 248 (0.0836), 240 (0.0459), 223 (0.0458), 219 (0.0518), 208 (0.0036), 204 (0.1916).
63b	337 (0.0016), 259 (0.0130), 232 (0.0336), 232 (0.2414), 212 (0.0121), 207 (0.0351), 202 (0.0232).
65	342 (0.0437), 267 (0.0194), 221 (0.0240).
66	274 (0.0005).
67	335 (0.0359), 286 (0.0633), 280 (0.0002), 226 (0.2084), 219 (0.2681), 202 (0.1222).
78-T	293 (0.2843), 290 (0.0173), 265 (0.0472), 244 (0.0265).
90	346 (0.0423), 246 (0.0639), 206 (0.0378), 203 (0.2018).
94a	288 (0.0007), 228 (0.0596), 212 (0.0568), 207 (0.0972).
94b	288 (0.0023), 233 (0.0370), 213 (0.0788), 206 (0.2206).
95	328 (0.0542), 244 (0.0474), 227 (0.1734), 204 (0.2507).
153	295 (0.0175), 249 (0.0650), 242 (0.2485), 238 (0.0186), 205 (0.0586).
154a	346 (0.0383), 242 (0.0450), 227 (0.0850), 212 (0.1769).
154b	344 (0.0425), 242 (0.0280), 226 (0.1948), 208 (0.0823), 203 (0.0221), 202 (0.0095).
156	253 (0.1243), 224 (0.0716), 212 (0.0949), 208 (0.0496), 201 (0.0002).
170	354 (0.0356), 250 (0.1307), 234 (0.0694), 213 (0.1501), 206 (0.0003), 202 (0.0036).
171a	338 (0.0488), 241 (0.1278), 224 (0.1329), 208 (0.0347), 203 (0.2816), 202 (0.0312).
171b	327 (0.0560), 242 (0.0147), 231 (0.1382), 221 (0.2596), 211 (0.0914).
172	345 (0.0462), 250 (0.1100), 243 (0.0306), 231 (0.1635), 211 (0.1369), 208 (0.001), 207 (0.0692), 203 (0.0221).
181	341 (0.2084), 280 (0.0279), 273 (0.0082), 242 (0.0614), 220 (0.0131), 214 (0.0224), 212 (0.0847).
205	472 (0.203), 300 (0.0090), 218 (0.0091), 209 (0.0193).
217	394 (0.0016), 272 (0.1911), 227 (0.1410), 211 (0.0045).
247	285 (0.0810), 239 (0.1008), 233 (0.2697), 222 (0.0333), 216 (0.0018), 212 (0.0664), 211 (0.0008), 210 (0.0741), 206 (0.0575).
285	549 (0.0004), 254 (0.1611), 239 (0.0005).
286	751 (0.0016), 358 (0.1674), 300 (0.1069).

F FORMELVERZEICHNIS

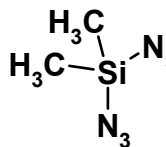




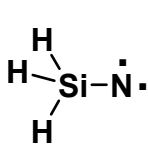




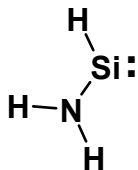
87



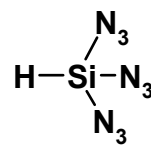
88



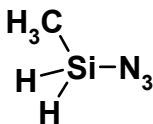
89



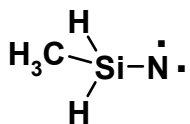
90



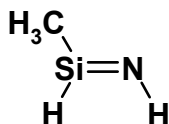
91



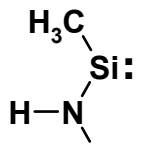
92



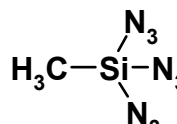
93



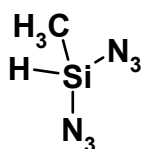
94



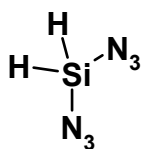
95



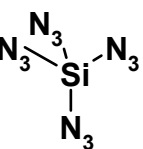
96



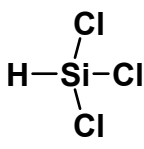
97



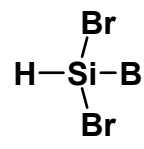
98



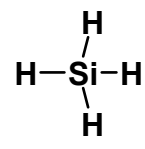
99



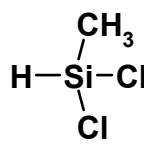
100



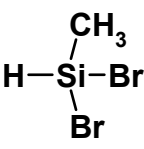
100a



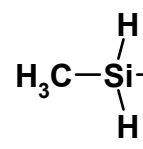
101



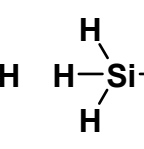
102



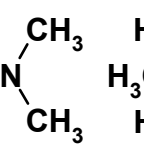
102a



103



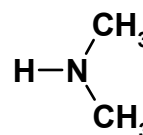
104



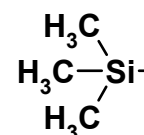
105



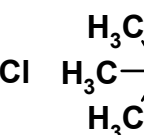
106



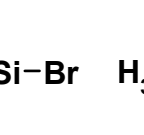
107



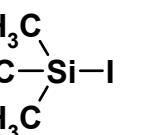
108



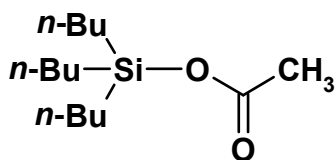
108a



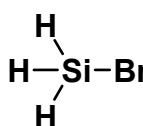
108b



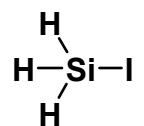
109



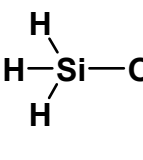
110



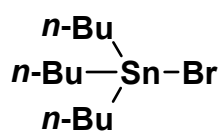
111



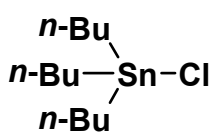
111a



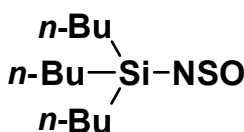
112



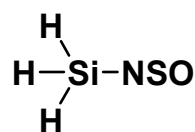
113



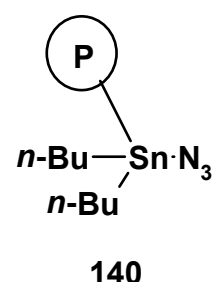
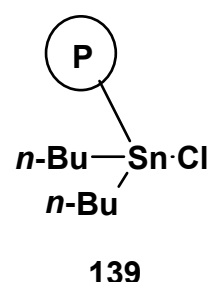
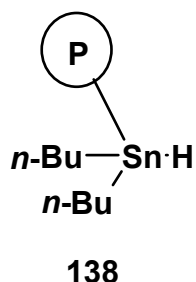
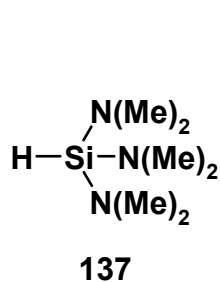
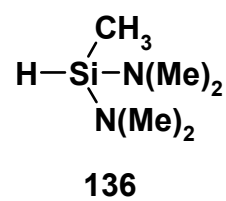
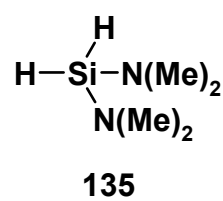
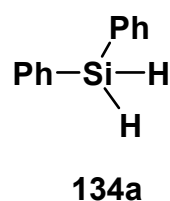
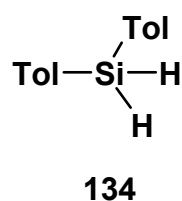
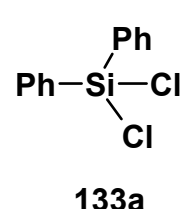
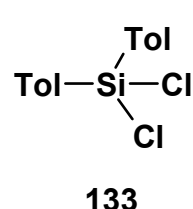
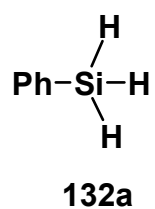
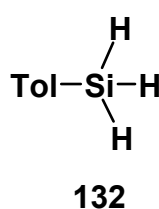
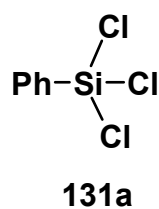
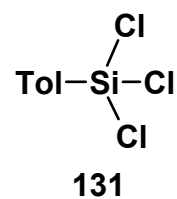
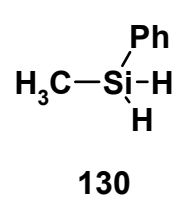
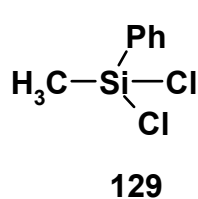
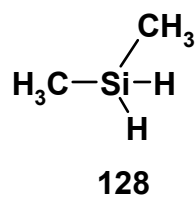
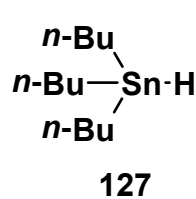
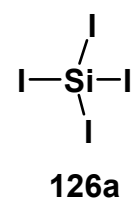
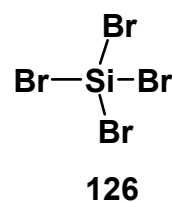
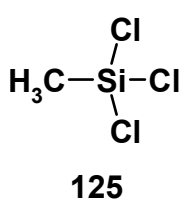
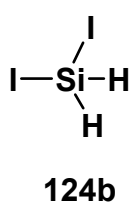
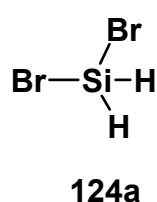
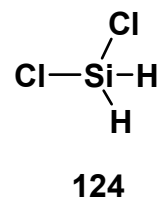
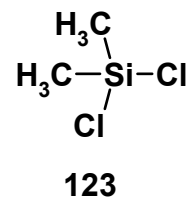
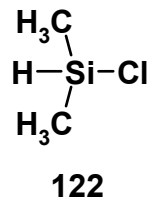
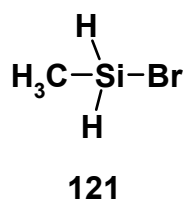
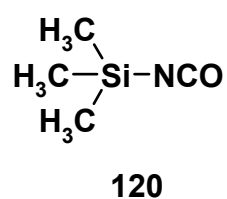
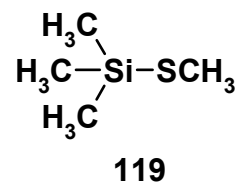
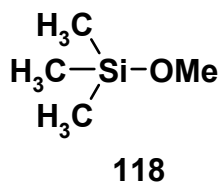
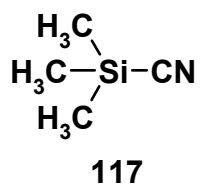
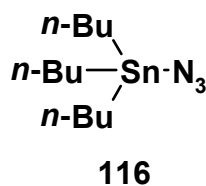
113a

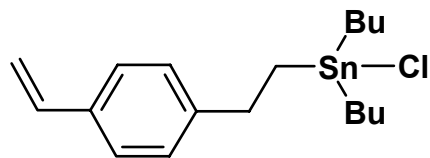


114

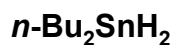


115





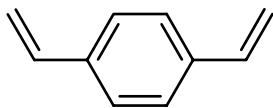
141



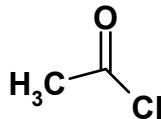
142



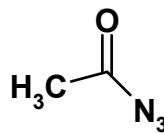
143



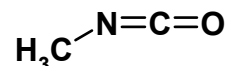
144



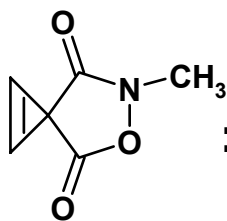
145



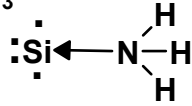
146



147



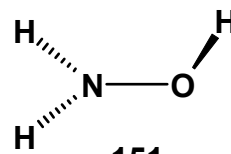
148



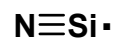
149



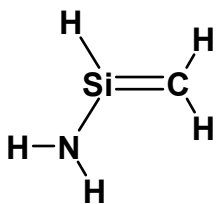
150-T



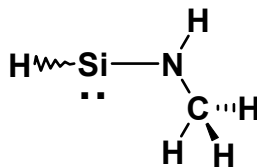
151



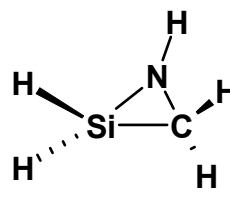
152



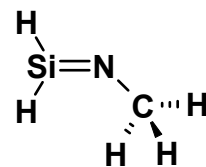
153



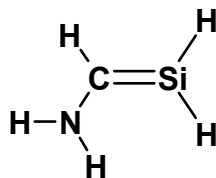
154



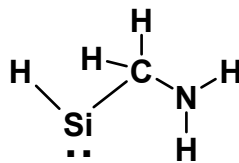
155



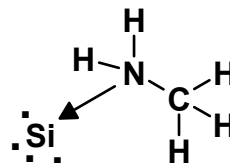
156



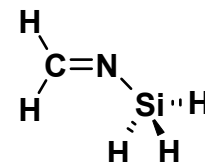
157



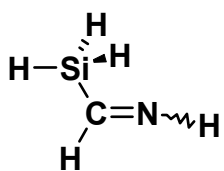
158



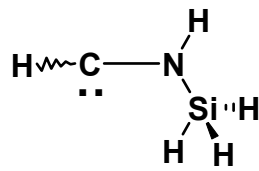
159



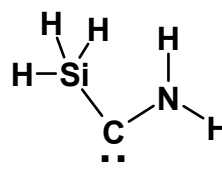
160



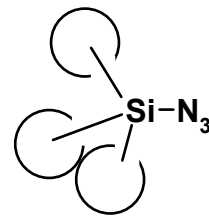
161



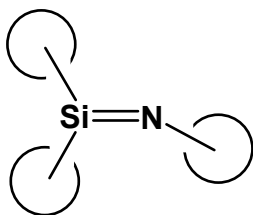
162



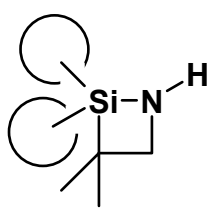
163



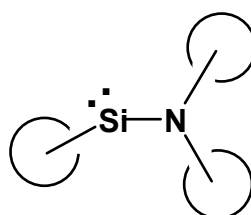
164



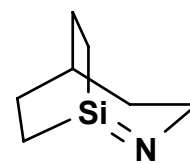
165



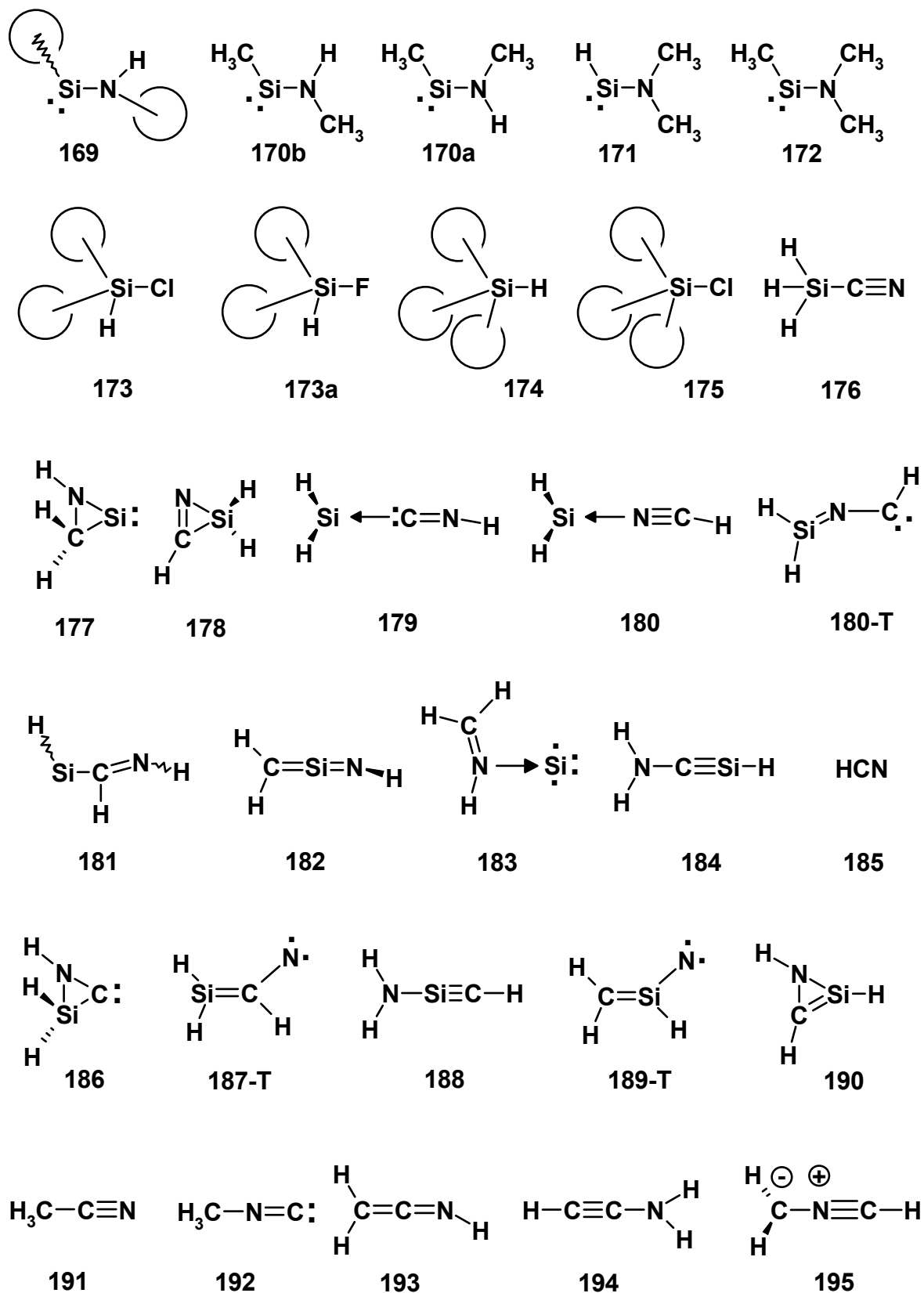
166

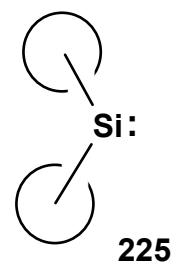
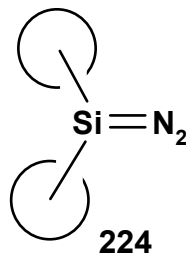
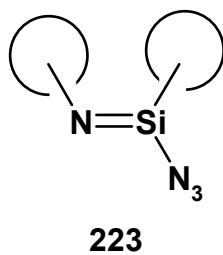
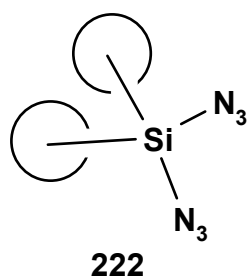
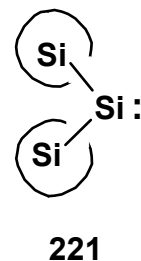
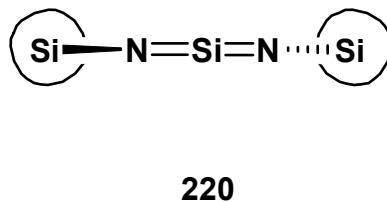
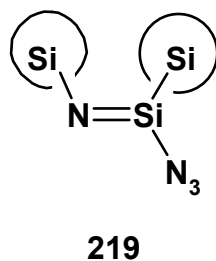
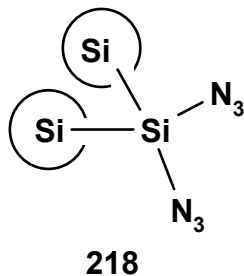
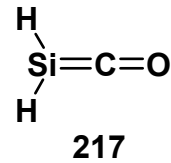
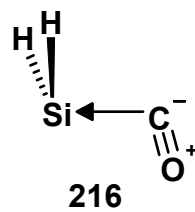
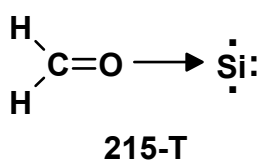
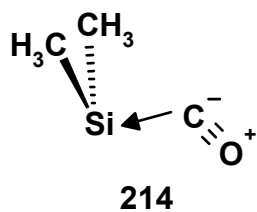
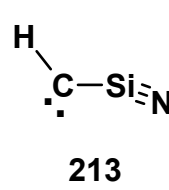
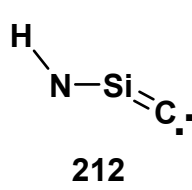
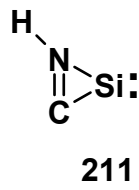
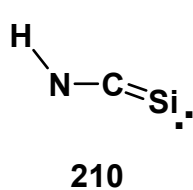
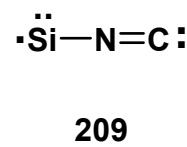
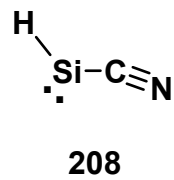
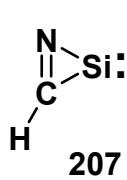
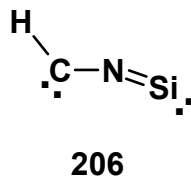
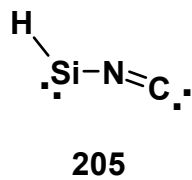
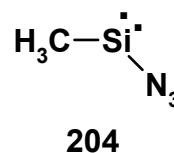
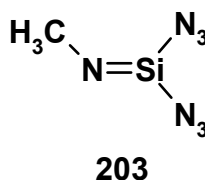
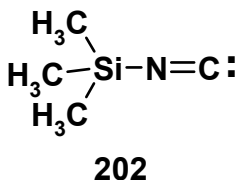
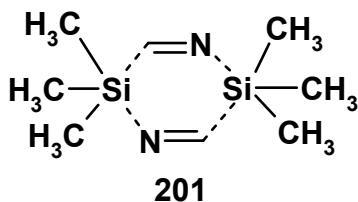
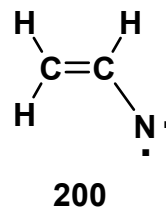
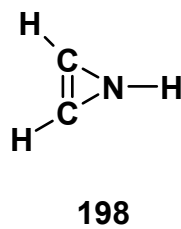
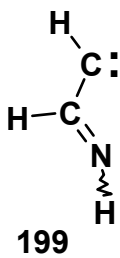
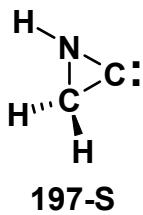
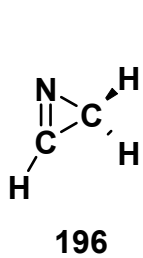


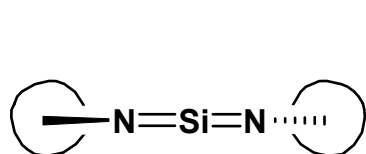
167



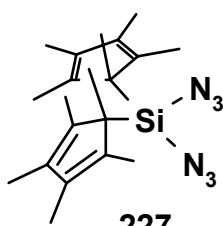
168



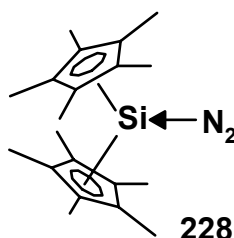




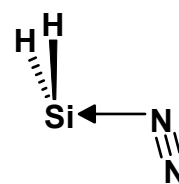
226



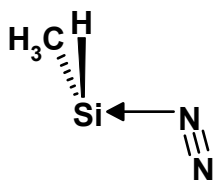
227



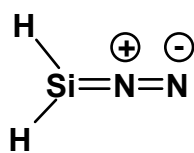
228



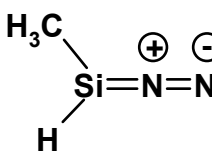
229



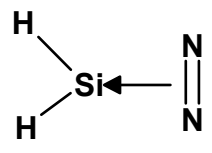
230



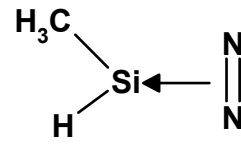
231



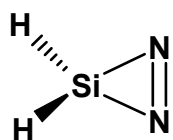
232



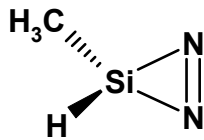
233



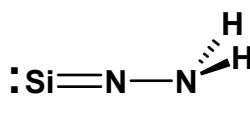
234



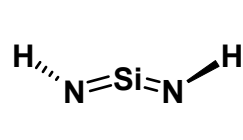
235



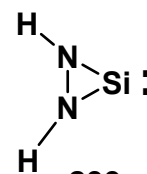
236



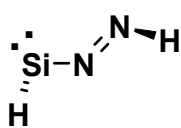
237



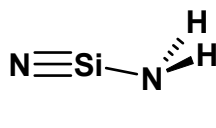
238



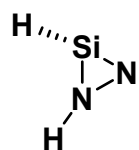
239



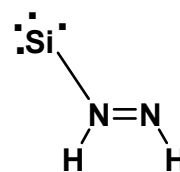
240



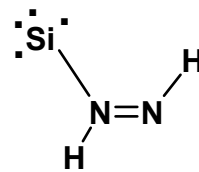
241



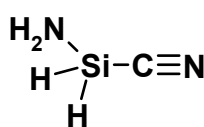
242



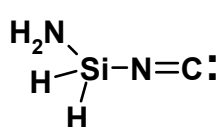
243



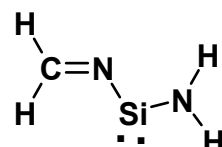
244



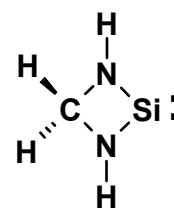
245



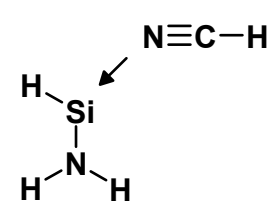
246



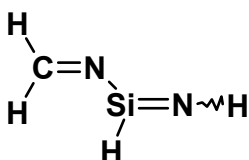
247



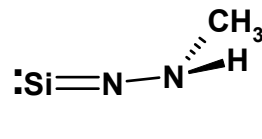
248



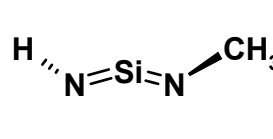
249



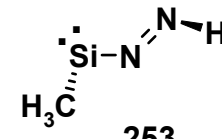
250



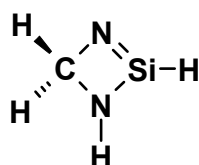
251



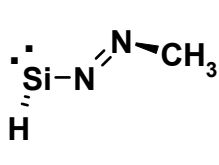
252



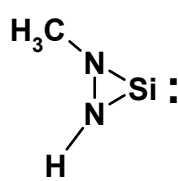
253



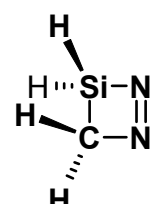
254



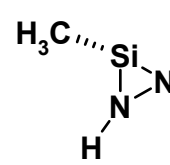
255



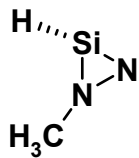
256



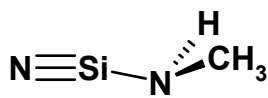
257



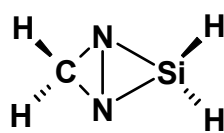
258



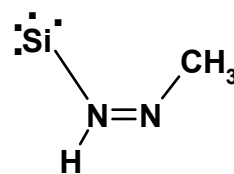
259



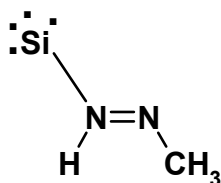
260



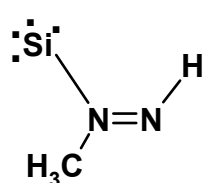
261



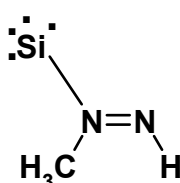
262



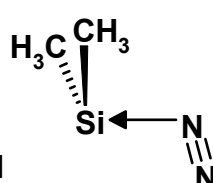
263



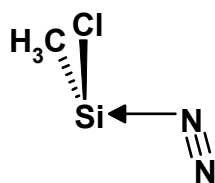
264



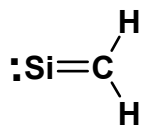
265



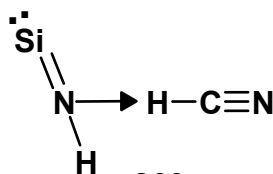
266



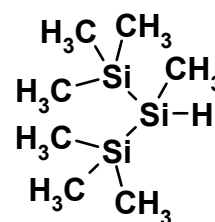
267



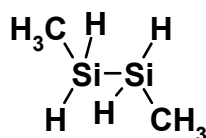
268



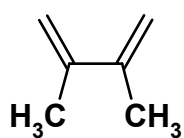
269



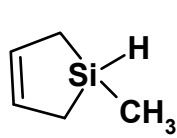
270



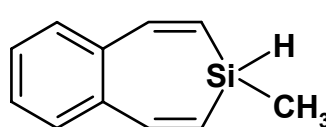
271



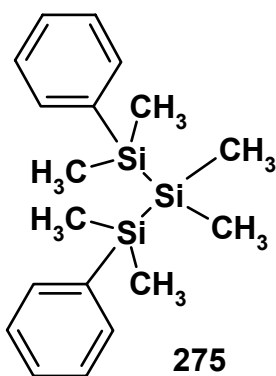
272



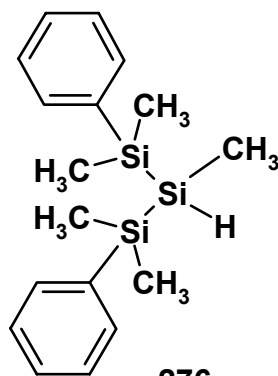
273



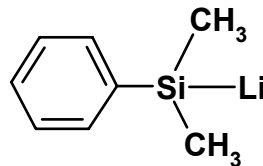
274



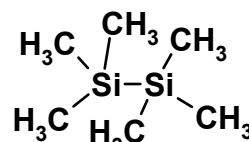
275



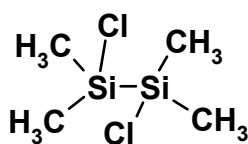
276



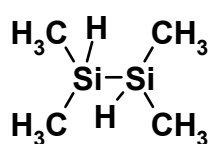
277



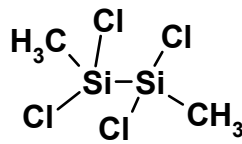
278



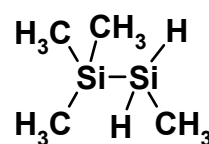
279



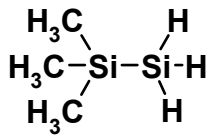
280



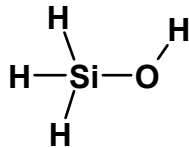
281



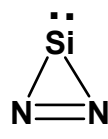
282



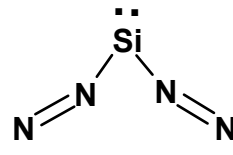
283



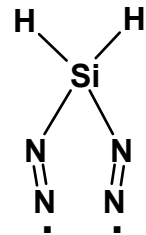
284



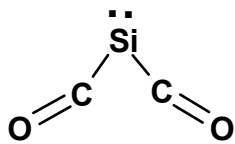
285



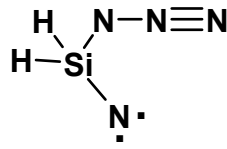
286



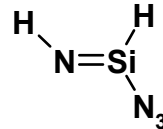
287



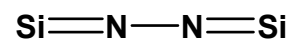
288



289



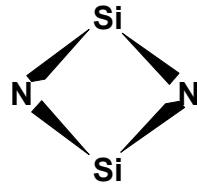
290



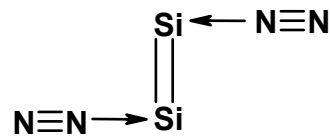
291



292



293



294

G LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *Gmelin Handbuch für Anorganische Chemie*, Si Vol. A1, 8. Ausgabe, Springer Verlag Berlin **1984**

Zusammenstellung der Frühgeschichte des Siliciums. Die in diesem Abschnitt der Einleitung beschriebene Darstellung ist dieser Ausgabe entnommen. Die Originalquellen sind nachfolgend dargestellt.

Hat *Berzelius* das Silicium entdeckt? Das bei Reduktionsversuchen von *Thenard* und *Gay-Lussac*^[1c] **1808** erhaltene amorphe Pulver stuft *Ampere* schon **1812** in einer Mitteilung als das höhere Homologe des Kohlenstoffs ein (Veröffentlicht durch *Joubert* erst **1885**^[1d]).

b) J. J. Berzelius, *Ann. Phys. Chim.* **1824**, *1*, 169 und 204.

c) L. J. Gay-Lussac, L. J. Thenard *Rech. Phys. Chim.* **1811**, *1*, 240 u. 313; *2*, 265.

d) Joubert, *Ann. Chim. Phys.* **1885**, *4*, 5.

- [2] H. Buff, F. Wöhler, *Liebig's Ann. Chem.* **1857**, *104*, 94.

- [3] C. Friedel, J. M. Crafts, *Ann.* **1863**, *127*, 28-33.

- [4] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 707-747.

- [5] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 963-965.

- [6] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371-1448.

- [7] R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. Moreau in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1989**, Kap. 4, 305-370.

- [8] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606-1625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1578-1597.

- [9] R. M. Laine, A. Sellinger in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*, (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1998**, Band 3 Kapitel 39, 2245-2316.

- [10] a) *Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)*: E. Unger, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 148-159.

- b) *Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)*: F. Hamelmann, G. Haindl, U. Kleineberg, U. Heinzmann, A. Klipp, H. A. Petri, P. Jutzi in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim **2000**, 798-805.
- [11] a) F. J. Lovas, *Astrophys. J.* **1974**, *193*, 265-272.
- b) R. P. A. Bettens, H.-H. Lee, E. Herbst, *Astrophys. J.* **1995**, *224*, 507-508.
- c) K. Willacy, I. Cherchneff, *Astron. Astrophys.* **1998**, *330*, 676-684.
- d) D. D. S. MacKay, S. B. Charnley, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **1999**, *302*, 793-800.
- [12] a) C. Maerker, P. v. R. Schleyer in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*, (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1998**, Band 1 Kapitel 10, 513-555.
- b) P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*, (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1998**, Band 1 Kapitel 10, 557-594.
- c) N. Goldberg, H. Schwarz in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*, (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1998**, Band 2 Kapitel 18, 1105-1142.
- d) H. Schwarz in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1989**, Band 1, Kapitel 4, 445-510.
- [13] a) P.P. Gaspar, B. West in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*, (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1998**, Band 3 Kapitel 39, 2463-2568.
- b) P.P. Gaspar in *Reactive Intermediates, Volume 1*, (Hrsg.: M. Jones Jr., R. Moss), Wiley & Sons, New York, **1978**, 229-277.
- c) P. P. Gaspar in *Reactive Intermediates, Volume 2*, (Hrsg.: M. Jones Jr., R. Moss), Wiley & Sons, New York, **1981**, 335-385.
- d) Y.-N. Tang in *Reactive Intermediates, Volume 2*, (Hrsg.: R. A. Abramovitch), Plenum Press, New York, **1982**, 297-366.
- e) P.P. Gaspar in *Reactive Intermediates, Volume 3*, (Hrsg.: M. Jones Jr., R. Moss), Wiley & Sons, New York, **1985**, 333-427.

- [14] a) T. Müller, W. Ziche, N. Auner in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*, (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1998**, Band 2 Kapitel 16, 857-1062.
- b) N. Tokitoh, R. Okazaki in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*, (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1998**, Band 2 Kapitel 17, 1063-1103.
- c) G. Raabe, J. Michl, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1989**, Band 2, Kapitel 4, 1015-1141.
- d) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419-509.
- e) L. E. Gusel'nikow, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 529-577.
- [15] P. Jutzi, E.-A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1636-1638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1605-1606.
- [16] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, 13, 2430-2443.
- [17] Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, 14, 3933-3944.
- [18] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 389-391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 400-401.
- [19] P. Lebeau, *Compt. Rend.* **1909**, 43, 148.
- [20] Beispiel: F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 830-847, 848-851.
- [21] N. W. Cusa, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1932**, 130, 2205-2209.
- [22] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2140-2145.
- [23] I. R. Beattle, T. Gilson, *Nature* **1962**, 1041-1042.
- [24] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4493-4503; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 884-887.
- [25] a) G. Müller, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1986**, 34, 778-781.
- b) P. Jutzi, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 269-283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 232-245.
- c) P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 149-154.

- [26] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191-192.
- [27] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343-1344.
- [28] a) N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1058-1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1053-1054.
b) N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 591-592.
- [29] K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11336-11344.
- [30] P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3953-3956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3797-3800.
- [31] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Pohlborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1141-1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1054.
- [32] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629-1639.
- [33] M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1375-1377.
- [34] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691-2692.
b) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [35] a) M. Drieß, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, *27*, 141-148.
b) M. Drieß, H. Grützenmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900-929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828-856.
c) R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *21*, 128-138.
d) G. Trinquier, J.-P. Malrieu in *The Chemistry of functional Groups, Suppl. A: The Chemistry of double-bonded functional Groups Volume 2*, (Hrsg.: S. Patai) Wiley, Chichester **1989**, Band 1 I, 1-52.
e) C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1039-1041.
f) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130-2137.

- g) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303-5315.
- h) J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916-5921.
- i) G. Trinquier, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9121-9130.
- j) E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998-1001.
- k) H. Jacobson, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667-3679.
- [36] a) O. Parisel, M. Hanus, Y. Ellinger, *Chem. Phys.* **1996**, *212*, 331-351.
- b) K. J. Dykema, T. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4535-4541.
- c) R. Stegmann, G. Frenking, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 781-789.
- d) B. S. Jurcic, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *491*, 1-9.
- e) M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 413-416.
- f) G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Meudt, H. Egenolf, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1043-1046.
- [37] a) I. Dubois, *Can. J. Phys.* **1968**, *46*, 2485-2490.
- b) J.S. Francisco, R. Barnes, J. W. Thomas, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2334-2341.
- c) J. F. O. O'Keefe, W. Lampe, *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *42*, 217-219.
- d) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume III Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* Krieger Publishing Comp. Malabar, Florida **1991**, 853-854.
- [38] a) Y. Apeloig, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1989**, Band 1, Kap. 4, 57-225.
- b) B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 270-284.
- [39] a) H. A. Bent, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1258-1260.
- b) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.
- [40] R. S. Grev, H. F. Schaeffer III, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5638-5643.

- [41] K. Mitsuo, H. Sakurai, *Kagaku (Kyoto)* **1994**, *49*, 876-877.
- [42] a) B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier, New York, **1971**.
- b) H. E. Hallam (Hrsg.), *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, John Wiley & Sons, London, **1973**.
- c) S. Cradock, A. J. Hinchcliffe, *Matrix Isolation*, Cambridge University Press, Cambridge, **1975**.
- d) M. Moskovits, G. A. Ozin, *Cryochemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1976**.
- e) L. Andrews, M. Moskovits (Hrsg.), *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- f) M. J. Almond, A. J. Downs in *Spectroscopy of Matrix Isolated Species* (Hrsg.: R. J. H. Clark, R. E. Hester), Band 17 von *Advances in Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester **1989**.
- g) I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques — A Practical Approach*, Band 6 von *Practical Approach in Chemistry* (Hrsg.: L. M. Harwood, C. J. Moody), Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- h) I. R. Dunkin, *Chem Soc. Rev.* **1980**, *9*, 1-23.
- i) R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 77-96 und 97-127.
- j) H. Schnöckel, S. Schunk, *Chem. unserer Zeit* **1987**, *21*, 73-81.
- k) G. M. Lask, R. Schlachta, V. E. Bondebey, *Chem. unserer Zeit* **1994**, *28*, 241-252.
- [43] a) G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2801-2808.
- b) G. C. Pimentel, E. Whittle, D. A. Downs, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- c) I. Norman, G. Porter, *Nature* **1954**, *174*, 508-509.
- [44] A. Reiser, V. Fraser, *Nature* **1965**, 682-683.
- [45] P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 616-618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 598-600.
- [46] B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 56-57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 51-52.

- [47] G. Maier, A. Meudt, J. Jung, H. Pacl, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*, (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester **1998**, Band 2 Kap. 39, 1144-1185.
- [48] a) O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kole, M. E. Jung, J. A. Loewe, T. J. Barton, M. L. Tuney, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7844-7846.
- b) M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7846-7848.
- [49] a) T. J. Barton, E. Kline, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, C21-C23.
- b) G. Hussmann, W. D. Wolf, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1263-1269.
- [50] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 615-616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 597-598.
- [51] a) H. P. Reisenauer, G. Mihm, G. Maier, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 864-865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *21*, 854-855; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1785-1791; *Angew. Chem. Suppl. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 1785-1791.
- b) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2351-2368.
- c) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, D. Littmann, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2369-2381.
- [52] a) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 801-803.
- b) G. Maier, G. Mihm, R. O. W. Baumgärtner, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2337-2350.
- c) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 58-59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 52-53.
- [53] G. Maier, K. Schöttler, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4079-4082.
- [54] a) J. F. Ogilvie, S. Craddock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 364-365.
- [54] b) J. F. Ogilvie, M. J. Newlands, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1969**, *65*, 2602-2606.
- [55] a) G. Bertrand, J.-P. Majoral, A. Baceiredo, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 17-23.
- b) I. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 159-192.

- c) A. Chive, V. Lefevre, A. Systemans, J.-L. Ripoll, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994**, *91*, 281-284.
- d) H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659-1682; *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627-1650.
- e) H. Bock, B. Solouki, „Photoelectron-Spectra of Silicon Compounds“ in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester, **1989**, Band 1, 555-653.
- [56] L. Birkhofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2750-2757.
- [57] W. T. Reichle, *Inorg. Chem.* **1964**, 402-406.
- [58] D. R. Parker, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 618-620.
- [59] M. Elsheikh, N. R. Pearson, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2491-2492.
- [60] A. Bacereido, G. Bertrand, J. Majoral, P. Mazerolles, *ACS Symp. Ser. A* **1981**, *171*, 597-600.
- [61] M. Elsheikh, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 301-308.
- [62] J. G. Radziszewski, P. Kaszynski, D. Littmann, V. Balaji, L. B. A. Hess, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8401-8408.
- [63] R. W. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 762-763.
- [64] a) S. S. Zigler, L. M. Johnson, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 187-198.
b) L. Fabry, J. Michl, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [65] a) A. Kuhn, W. Sander, *Organometallics* **1998**, *17*, 4776-4783.
b) A. Kuhn, W. Sander, *Organometallics* **1998**, *17*, 248-254.
- [66] a) Ein umfassende Übersicht über SiN findet sich in *Gmelins Handbuch Silicium Ergänzungsband B 4*, **1989**, 17-36.
b) W. Jevons, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1913**, *89*, 187-93.
c) R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1925**, *26*, 319-338.
d) S. Saito, Y. Endo, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1993**, *78*, 6447-50.
e) S. C. Foster, K. G. Lubic, T. Amano, *J. Chem. Phys.* **1984**, *82*, 709-713.

- f) C. Yamada, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 2547-2552.
- g) C. Yamada, E. Hirota, S. Yamamoto, S. Saito *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 46-51.
- [67] a) N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 347-352.
- b) N. Goldberg, J. Hrusak, M. Iraqi, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10687-10693.
- c) N. Goldberg, J. Hrusak, M. Iraqi, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectr. Ion Processes* **1993**, *125*, 267-270.
- [68] a) M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, A. Walters, *Astron. Astrophys.* **1991**, *94*, L47-L40.
- b) P. Botschwina, M. Tommek, P. Seebald, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, A. Walters, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7769-7770.
- [69] a) M. Elhanine, R. Farreng, G. Guelachvili, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2529-2531.
- b) M. Elhanine, B. Hanoune, G. Guelachvili, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4970-4974.
- [70] a) H. Bock, G. Dammel, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 128-129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 111-112.
- b) D. Littmann, *private Mitteilung*.
- c) J. G. Radziszewski, D. Littmann, V. Balaji, L. Fabry, G. Gross, J. Michl, *Organometallics* **1993**, *12*, 4816-4824.
- [71] a) L. Troost, P. Hautefeullie, *Ann. Chim. Phys.* **1876**, *7*, 452-476.
- b) D. C. Pease, *US Patent* 2840586 **1958** nach *Chem. Abstracts* **1958**, 19245.
- c) H. Schäfer, J. Nickl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *274*, 250.
- d) P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2824-2826.
- [72] J. J. O'Brien, G. H. Atkinson, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5782-5787.
- [73] a) B. Mayer, W. P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4887-4890.
- b) H. Sakurai, Y. Kobayashi, Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, C1-C5.

- c) L. Birkhofer, H. Haddad, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 432-434; *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2101-2103; *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3314-3318.
- [74] a) C. Friedel, A. Ladenburg, *Liebig's Ann. Chem.* **1880**, *203*, 241-255.
- b) M. Schmeißer, K.-P. Ehlers, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 781-782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 700.
- c) R. B. Baird, M. D. Sefcik, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 883-886.
- d) W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Intra-Science Chem. Rept.* **1973**, *7*, 139-145.
- [75] R. Zetzmann, *Dissertation* **2000**, Justus-Liebig-Universität Giessen.
- [76] G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Schöttler, U. Wessolek-Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 25-38.
- [77] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Pacl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1347-1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1248-1250.
- b) G. Maier, H. Pacl, H. P. Reisenauer, A. Meudt, R. Janoschek, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12712-12720.
- [78] R. A. Shepherd, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3399-3401.
- [79] a) R. R. Lembke, R. F. Ferrante, W. Weltner, Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 416-423.
- b) J., W. Kauffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *ACS Symp. Ser.* **1982**, *179*, 355-362.
- c) L. Zhang, J. Dong, M. Zhou, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8700-8705.
- d) L. Fredin, R. H. Hauge, Z. H. Kafafi, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3542-3545.
- e) Z. K. Ismail, L. Fredin, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1626-1631.
- f) Z. K. Ismail, R. H. Hauge, L. Fredin, J. W. Kauffman, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1617-1625.
- g) M. A. Douglas, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *High Temp. Sci.* **1986**, *22*, 47-68.
- h) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1313-1317.

- i) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials Band III, [Muench. Siliconage]* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, New York, Basel, Tokio, **1997**, 31-35.
- j) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, *Organometallics* **1999**, *18*, 2155-2161.
- k) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 227-235.
- l) V. N. Khabashesku, K. N. Kudin, J. L. Margrave, L. Fredin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 248-260.
- [80] a) T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5427-5428.
- b) M. J. Fink, D. B. Puranik, M. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1315-1316.
- [81] a) L. Barash, E. Wasserman, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3931-3932.
- b) G. Raabe, H. Vancik, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 671-677.
- c) A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 920-922.
- d) S. Zigler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4393-4395.
- [82] W. R. Peterson Jr., *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Comp.* **1974**, *1*, 193-234.
- [83] S. S. Washburne, W. R. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 153-156.
- [84] E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3450-3454.
- [85] a) E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch. Ser. B* **1954**, *9*, 500.
- [86] *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1970**, *18*, 26-27.
- [87] R. Herges, F. Starck, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12752-12757.
- [88] W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1293-1297.
- [89] a) J. S. Thayer, R. West, *Inorg. Chem.* **1964**, 406-409.
- b) N. Wiberg, B. Neruda, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 740-749.
- [90] K. Sukata, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4867-4869.
- [91] a) A. Hassner, M. Stern, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 479-480.

- b) M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Steinchen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 9-21
- c) B. M. Trost, C. G. Caldwell, E. Murayama, D. Heissler, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3252-3265.
- [92] R. Fessenden, J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 361-388.
- [93] a) L. Birkhofer, A. Ritter, P. Richter, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 267.
- b) L. Birkhofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2750-2757.
- [94] A. Hassner in (*Houben-Weyl*) *Methoden der organischen Chemie Erweiterungsband E16A Organische Stickstoffverbindungen I Teil 2*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, 1243-1245.
- [95] a) K. Rühlmann, A. Reiche, M. Becker, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1814-1818.
- b) E. Ettenhuber, K. Rühlmann, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 743-750.
- [96] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 595.
- [97] H. Müller, J. R. VanWazer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 395-402.
- [98] a) M. J. Barrow, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1988-1993.
- b) D. G. Anderson, S. Cradock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 113-117.
- [99] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, G. D. Meikle, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 805-809.
- [100] andere Austauschreaktionen zwischen Silicium- und Germaniumverbindungen s. z. B. S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1226-1229.
- [101] J. J. P. Stewart, *J. Computer-Aided Mol. Design* **1990**, *4*, 1-105.
- [102] V. I. Tel'noi, I. B. Rabinovich, *Russ. Chem. Rev.* **1980**, *49*, 1137-1173.
- [103] a) J. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. A. Treverton, *J. Chem. Soc. Ser. A* **1967**, 1980-1984.

- b) J. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. S. Poland, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1943-1947.
- [104] a) G. Leroy, D. Riffi Tamsamani, C. Wilante, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1994**, 306, 21-39.
- b) A. M. Doncaster, R. Walsh, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 3037-3040.
- [105] S. O. Adeosun, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* **1976**, 12, 301-305.
- [106] T. S. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 1-20.
- [107] a) H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis* **1976**, 329-330.
- b) R. Müller, *Z. Naturforsch. 34b* **1979**, 536-540.
- [108] J. G. A. Luijten, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim.* **1962**, 81, 202-205.
- [109] J. Lorberth, H. Krapf, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3511-3519.
- [110] *Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, Organotin Compounds Part 8*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1981**, 194-205.
- [111] a) C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 43-57.
- b) P. W. Schenk, F. Huber, M. Schmeisser, in *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie Band II*, Hrsg.: G. Brauer, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1978**, 11, 654-749.
- c) N. Auner in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer) Volume 2*, Hrsg.: W. A. Herrmann, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1996**, 3, 143-237.
- d) *Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, Silicon Compounds Part B* Springer-Verlag, Heidelberg, **1959**, 693-702, 716-722, 724-728, 736-741.
- e) *Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, Silicon Compounds Part C* Springer-Verlag, Heidelberg, **1965**, 132-137, 141, 160-165, 170-177, 194-205.
- [112] G. Fritz, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 308, 105-121.
- [113] J. Zech, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2087-2091.

- [114] D. G. Anderson, J. Armstrong, S. Cradock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 3029-3034.
- [115]) B. J. Aylett, L. K. Peterson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3429-3430.
- [116] E. Keinan, D. Perez, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4846-4851.
- [117] D. Kummer, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *306*, 191-195.
- [118] M. J. Leleu, *Can. Notes Doc.* **1978**, *91*, 319-324.
- [119] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 301-305.
- [120] Junker, *Dissertation 1999*, Universität Karlsruhe.
- [121] a) S. V. Ley, I. R. Basendale, R. M. Bream, P. S. Jackson, A. G. Leach, D. A. Longbottom, M. Nesi, J. S. Scott, R. L. Storer, S. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, *1*, 3815-4195.
- b) S. J. Shuttleworth, S. M. Allin, R. D. Wilson, D. Nasturica, *Synthesis*, **2000**, 1035-1074.
- [122] a) B. Delmond, G. Dumartin in *Solid State Organometallic Chemistry, Methods and Applications* (Hrsg.: M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer), John Wiley & Sons, Chichester, **1999**, 445-471.
- b) F. A. G. Mercier, M. Biesemans, R. Altmann, R. Willem, *Organometallics* **2001**, *20*, 958-962.
- [123] a) U. Gerikh, M. Gerlach, W. P. Neumann, R. Vieler, V. Weintritt, *Synthesis*, **1990**, 448-452.
- b) G. Popov, G. Schwachula, *Chem. Techn.* **1978**, *30*, 144-146 u. 363-364.
- c) W. P. Neumann, H. Niermann, *Liebig's Ann. Chem.* **1962**, 164-172.
- d) W. P. Neumann, J. Pedain, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2461-2465.
- e) C. Kliche, *Dissertation 1991*, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- [124] Matthias Naumann, *Dissertation 2001*, Justus-Liebig-Universität, Giessen.
- [125] Marc Haider, *Dissertation 1993*, Justus-Liebig-Universität, Giessen.

- [126] Ein umfassende Übersicht über die HNSi- und die H₃NSi-Energiehyperflächen findet sich in *Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, Silicon Compounds Part B 4*, **1989**, 65-70 und 73-78.
- [127] C.-B. Liu, H.-B. Sun, D. Lu, C.-H. Deng, *Sci. in China Ser. B* **1994**, *37*, 1161-1166.
- [128] J. N. Murrell, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 619-620.
- [129] L. Scheire, R. Rothier, P. Phariseau, *Int. J. Quantum Chem.* **1981**, *20*, 879-885.
- [130] F.F. Roelandt, D. F. van de Vondel, G. P. van de Kelen, *J. Mol. Struct.* **1979**, *54*, 221-229.
- [131] M. T. Nguyen, M. Faul, N. J. Fitzpatrick, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1289-1292.
- [132] T. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1775-1778.
- [133] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217-5227.
- [134] C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, *Organometallics* **1987**, *6*, 1387-1392.
- [135] D. P. Chong, D. Papousek, Y. T. Chen, P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1352-1357.
- [136] C. F. Melius, P. Ho, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1410-1419.
- [137] M. Driess, R. Janoschek, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1994**, *313*, 129-139.
- [138] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146*, 148-150.
- [139] a) G. Maier, J. Glatthaar, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2403-2405.
b) G. Maier, J. Glatthaar, *Organosilicon Chem. II, [Muench. Silicontage]* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Verlag: VCH, Weinheim, Deutschland **1994**, 131-138.
c) G. Maier, J. Glatthaar, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 486-488; *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 473-475.
- [140] P. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 493-498.
- [141] R. Preuss, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *62*, 21-25.
- [142] R. Preuss, R. J. Buenker, *J. Mol. Struct.* **1978**, *49*, 171-179.
- [143] P. J. Bruna, V. Krumbach, S. D. Peyerimhoff, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1594-1608.

- [144] a) Y. Apeloig, K. Ahlbrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7263-7364.
- b) Y. Apeloig, K. Ahlbrecht, *Organosilicon Chem. II, [Muench. Silicontage]*(Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Verlag: Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland **1996**, 321-327.
- [145] G. I. Csonka, L. Nemes, J. F. Ogilvie, *J. Mol. Struct.* **1993**, *297*, 243-253.
- [146] P. Botschwina, Vortrag beim 49th *Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, **1994**.
- [147] B. S. Jursic, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, *455*, 77-83.
- [148] B. S. Jursic, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *460*, 11-18.
- [149] O. Kwon, Y. Kwon, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *460*, 213-220.
- [150] J. Sauer, P. Carsky, R. Zahradnik, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1982**, *47*, 1149-1168.
- [151] J. P. Davis, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2010-2012.
- [152] G. Maier, H. P. Reisenauer, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [153] J. R. Flores, J. Largo-Cabrerizo, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1989**, *52*, 17-28.
- [154] J. R. Flores, P. Redondo, S. Azpeleta, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *240*, 193-198.
- [155] O. Parisel, M. Hanus, Y. Ellinger, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1979-1988.
- [156] O. Parisel, M. Hanus, Y. Ellinger, *J. Phys. Chem. (A)* **1997**, *101*, 299-309.
- [157] O. Parisel, M. Hanus, Y. Ellinger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2926-2933.
- [158] a) **Gaussian 94** Rev. B 1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, A. Pople, *Gaussian 94*, Revision D. 3, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **1995**.
- b) **Gaussian 98** Rev. A 7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli,

C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

[159] a) C. Lee, E. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.

b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

[160] a) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.

b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.

[161] a) R. Bauerschnitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464.

b) M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahab, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439-4449.

[162] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 451-454.

[163] a) E. Goldstein, B. Beno, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036-6043.

b) W. T. Borden, E. R. Davidson, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 67-75.

[164] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Glatthaar, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

[165] R. F. Ferrante, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3502-3508.

[166] a) G. C. Pimentel, M. van Thiel, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 133-140.

[167] A. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2838-2841.

[168] I. Dubois, G. Herzberg, R. D. Verma, *Can. Chem. Phys.* **1967**, *45*, 4262-4263.

[169] Y. Apeloig, M. Karni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1048-1049.

[170]) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume I Electronic Spectra and Electronic Structure of Diatomic Molecules* Krieger Publishing Comp. Malabar, Florida **1989**, 569.

[171] a) R. D. Hunt, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3781-3786.

- b) R. D. Hunt, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4442-4448.
- c) J. A. Warren, G. R. Smith, W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4901-4908.
- [172] a) H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin **1966**.
- b) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim **1964**.
- [173] A. A. Korkin, *Int. J. Quantum Chem.* **1990**, *38*, 245-252.
- [174] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2201-2209.
- [175] V. Metail, S. Joanteguy, A. Chrostowska-Senio, G. Pfister-Guillouzo, A. Systemans, J. L. Ripoll, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1482-1487.
- [176] a) T. Taketsugu, N. Watanabe, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3410-3419.
- b) Y. Guo, Y. Quin, D. C. Sorescu, D. L. Thompson, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4041-4048.
- c) A. Tachibana, H. Fueno, T. Yamabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4346-4352.
- [177] Gegen einen quantenmechanischen Tunneleffekt votiert J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1394-1404.
- [178] Y. Apeloig, M. Karni, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6676-6682.
- [179] a) P. M. Nowakowski, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 95-103.
- b) M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Steinchen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 9-21.
- [180] P. D. Blair, A. J. Blake, R. W. Cockman, S. Cradock, E.A.V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *J. Mol. Struct.* **1989**, *193*, 279-294.
- Für CH₃SiH₂CN wurde ebenfalls nur die Nitril-Form beobachtet, s. J. M. Bellama, S. K. Tandom, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *102*, 23-27.
- [181] a) J. A. Seckar, J. S. Thayer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 501-504.
- b) M. R. Booth, S. G. Frankiss, *Spectrochim. Acta. Part A* **1970**, *26*, 859-869.
- c) D. Seyferth, N. Kahlen, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1080-1082.

- [182] W. R. Hertler, D. A. Dixon, E. W. Metthews, F. Favidson, F. G. Kitson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6532-6533.
- [183] M. S. El-Shall, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 21-25.
- [184] a) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates, I. G. Csizmadia, *Int. Quant. Chem.* **1977**, *12*, 355-368.
b) E. U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2971-2978.
- [185] a) C. Schmidt, *Dissertation* **1995**, Justus-Liebig-Universität Giessen.
b) J. Eckwert, *Diplomarbeit* **1990**, Justus-Liebig-Universität Giessen.
- [186] G. Maier, C. Schmidt, H. P. Reisenauer, E. Endlein, D. Becker, J. Eckwert, B. A. Hess Jr., L. J. Schaad, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2337-2352.
- [187] a) E. Endlein, *Dissertation* **1991**, Justus-Liebig-Universität Giessen.
b) D. Becker, *Dissertation* **1987**., Justus-Liebig-Universität Giessen.
c) erster Nachweis: R. G. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2389-2390.
- [188] I. S. Ignatyev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5776-5779.
- [189] J. J. Eisch, A. A. Aradi, K. I. Han, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2073-2076.
- [190] H. J. Emeleus, A. G. Maddock, C. Reich, *J. Chem. Soc.* **1941**, 353-358.
- [191] a) H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, 3. neubearbeitete Auflage, VCH Weinheim, **1996**, *8*, 262-266.
b) K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy - Practical* - Holden Day Inc., San Francisco and Nankodo Comp. Lim., Tokio 2. Aufl. **1964**, *2*, 38-41.
- [192] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, San Francisco, London **1975**, *1*, 28-30.
- [193] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, J. Glatthaar, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1307-1311.
b) H. Egenolf, *Dissertation* **1998**, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- [194] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Meudt, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1285-1290.

- b) G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Meudt, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1291-1295.
- c) G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Jung, H. Pacl, H. Egenolf, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1297-1305.
- [195] G. Maas, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 395, 292-302.
- [196] a) J. O. Chu, D. B. Beach, R. P. Estes, J. M. Jasinski, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 135-139.
- b) R. Becerra, J. P. Cannady, R. Walsh, *J. Phys. Chem.* **2000**, 105, 1897-1901.
- c) R. Becerra, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3246-3247.
- [197] a) M.-A. Pearsall, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7228-7229.
- b) M. Tacke, C. Klein, D. J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E. A. Bunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 865-868.
- c) M. Tacke in *Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materiales* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, New York, Basel, Tokio, **1997**, 70-75.
- d) C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6240-6241.
- [198] T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1031-1035.
- [199] a) S. S. Zigler, K. M. Welsh, R. J. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4392-4393.
- b) K. M. Welsh, J. Michl, R. J. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6689-6696.
- [200] a) W. Ando, H. Tsumaki, M. J. Ikeno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 597-598.
- b) A. Sekiguchi, W. Ando, J. Honda, *J. Chem. Lett.* **1986**, 1029-1032.
- [201] C. Thomson, C. Glidewell, *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 1-8.
- [202] a) S. Kawauchi, A. Tachibana, M. Mori, Y. Shibusu, T Yamabe, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1994**, 310, 247-254.
- b) R. Janoschek, *persönliche Mitteilung*, **1993**.
- [203] Zum Beispiel A. D. Allen, C. V. Senoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 621-622.
- [204] G. Mihm, *Dissertation* **1982**, Justus-Liebig-Universität Gießen.

- [205] a) D. Littmann, *Dissertation* **1985**, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- b) K. Schöttler, *Dissertation* **1989**, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- c) D. E. Seitz, L. Ferreira, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 451-456.
- d) H. Sakurai, T. Watanabe, M. Kumada, K. Tominaga, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5493-5497.
- e) H. Sakurai, T. Watanabe, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, P14-P15.
- f) M. Kumada, M. Ishikawa, S. Maeda, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 478-484.
- g) M. Ishikawa, M. Kumada, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 63-69.
- [206] a) H. Vancik, G. Raabe, M. J. Michalzyk, R. J. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4097-4098.
- b) M. Nanjo, A. Sekiguchi, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1999**, *72*, 1387-1393.
- [207] H. Büttner, *Dissertation* **1993**, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- [208] G. Seybold, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 377-385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 365-373.
- [209] a) H. Clauberg, D. W. Minsek, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 99-107.
- b) J. A. Blush, H. Clauburg, D. W. Kohn, D. W. Minsek, Y. Zhang, P. Chen, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 385-392.
- [210] M. W. Heaven, G. F. Metha, M. A. Buntine, *J. Chem. Phys. A* **2001**, *105*, 1185-1196.
- [211] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2594-2607.
- [212] H. F. Schaefer III, R. S. Grev, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5687-5691.
- [213] R. L. DeKock, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3016-3027.
- [214] I. S. Ignatyev, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7632-7634.
- [215] J. Wang, A. Eriksson, R. J. Boyd, Z. Shi, B. G. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1844-1850.
- [216] a) R. F. Ornellas, S. Iwata, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10919-10927.
- b) F. R. Ornellas, L. T. Ueno, S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 151-157.

- c) F. R. Ornellas, S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100* 16155-16161.
- [217] Z-L. Cai, Y-F. Wang, H-M. Xiao, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1611-1613.
- [218] R. L. DeKock, D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1157-1161.
- [219] C. W. Murray, G. J. Laming, N. C. Handy, R. D. Amos, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1868-1871.
- [220] R. Janoschek, *Adv. Quantum Chem.* **1997**, *28*, 235-245.
- [221] R. D. Davy, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 171-178.
- [222] W. E. Klotzbücher, *Cryogenics* **1983**, 554-556.
- [223] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Glatthaar, *Organometallics* **2000**, *19*, 4775-4783.
- [224] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, „*The Manipulation of Air-sensitive Compounds*“, 2.Aufl. Wiley-Interscience New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **1986**.
- [225] Die Mengenbestimmung erfolgte bei der Temperatur, für die in der Literatur^[111d,e] definierte Dichten angegeben sind. Bei den Azidosilanen, wurde in den Fällen eine Dichte von 1,0 g cm⁻¹ angenommen, wo keine Dichten beschrieben sind.
- [226] T. G. Selin, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1856-1859.
- [227] S. S. Washburne, W. R. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 59-64.
- [228] G. Fritz, I. Arnason, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 213-248.
- [229] K. Triplett, T. D. Kurtis, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 23-32.
- [230] G. Bähr, S. Pawlenko in (*Houben / Weyl Methoden der Organischen Chemie, Metallorganische Verbindungen: Germanium, Zinn*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1978**, 181-521.
- [231] S. Pawlenko in (*Houben / Weyl Methoden der Organischen Chemie, Organo-Silicium-Verbindungen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1980**, 1-422.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

G. Maier, J. Glatthaar, H. P. Reisenauer, „Aminosilylen (Aminosilandiyl)“, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2403-2405.

b) G. Maier, J. Glatthaar, *Organosilicon Chem. II, [Muench. Silicontage]* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Verlag: VCH, Weinheim, Deutschland **1994**, 131-138.

c) G. Maier, J. Glatthaar, „Silannitril: Matrix Isolation, Addukt mit Wasserstoff“, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 486-488; *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 473-475.

G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, J. Glatthaar, „Reactions of Silicon Atoms with Hydrogen Cyanide: Generation and Matrix-Spectroscopic Identification of CHNSi and CNSi Isomers“, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1307-1311.

G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Glatthaar, „Reactions of Silicon Atoms with Nitrogen: A Combined Matrix Spectroscopy and Density Functional Theory Study“, *Organometallics* **2000**, *19*, 4775-4783.

Posterpräsentationen:

J. Glatthaar, H. P. Reisenauer, G. Maier, „Die Photolyse einfacher Azidosilane“, *Tagung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft zum 100. Jahrestag der Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure durch Theodor Curtius*, Heidelberg **1990**.

J. Glatthaar, G. Maier, H. P. Reisenauer, „The Matrix-Isolation of Complexes of Silylenes and Nitrogen and 1-Sila-2,3-silacyclopropene“, *Gordon Research Conference on Chemistry and Physics of Matrix isolated Species*, Plymouth, New Hampshire, USA, 30. Juli - 4. August **1995**.

J. Glatthaar, G. Maier, H. P. Reisenauer, „Reactions of Silicon Atoms with Nitrogen: A Combined Matrix Spectroscopy and Density Functional Theory Study“, *Berichtskolloquium des Schwerpunktprogramms Silicium der deutschen Forschungsgemeinschaft*, Werfenweg, Österreich, 28. September - 1. Oktober **2000**.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1988 bis Dezember 1993, vom März 1995 bis August 1996, vom September 1999 bis Januar 2000 und schließlich vom Mai 2001 bis zum Dezember 2001 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Günther Maier, bin ich in vielfältiger Weise zu Dank verpflichtet; ich habe viel von ihm gelernt. Dankbar bin ich vor allem sein Vertrauen, für die außergewöhnliche, interessante Themenstellung, für die Möglichkeiten, diese Chemie konsequent in die Tat umsetzen zu können, für die vielen lehrreichen Diskussionen, seinen Rat und das immerwährende Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Askani danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Koreferats.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Hans Peter Reisenauer für das Erlernen der Matrix-Isolationstechnik, für die vielen kleinen Tricks und Kniffe, für die zahlreichen, interessanten Diskussionen über die Versuchsergebnisse und die kritische Durchsicht eines Teils der vorliegenden Arbeit. Darin eingeschlossen ist natürlich auch das Team des Matrix-Labors, allen voran Frau Brigitte Weini-Boulakhrouf, Frau Dr. Christiane Schmidt, Herrn Dr. Stefan Senger und Herrn Dr. Jürgen Eckwert.

Herrn Dr. Jörg Neudert danke ich für die kritische Durchsicht eines Teils der vorliegenden Arbeit und seine vielen Anregungen.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Frank Jakob für seine Unterstützung beim Kühlhalten der Azidcontainer, sowie Herrn Dr. Thomas Stumpf und Herrn Dipl. Chem. Frank Schilha für ihre Hilfe bei besonders gefährlichen Versuchen. Nicht unerwähnt lassen möchte ich meine „mutigen“ Laborkolleginnen und Kollegen Frau Dr. Christine Kliche-Spory, Herrn Dr. Hans Josef Wolf, Herrn Dr. Harald Büttner, Herrn Dr. Matthias Lohe und Herrn Dr. Andreas Fuß.

Mein Dank gilt allen Freunden der GLATTER CHEMIE, insbesondere den Mitarbeitern der AG Gruehn im 1. und 2. Stock für ihre dauerhafte Unterstützung und Aufmunterung.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen des Institutes für die vielen kleinen und größeren Hilfen, ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zu guter Letzt danke ich den Mitarbeitern der Unfallchirurgie der Justus-Liebig Universität in Gießen für die erfolgreiche Behandlung der Verletzungen nach meinem Laborunfall.