

Synthese, Kernresonanzspektren und Schwingungsspektren der Hexamethyltrisilane und Pentamethyltrisilane $(XMe_2Si)_2SiMe_2$ und $(XMe_2Si)_2SiMeX$ ($X = H, F, Cl, Br, I, Ph, OMe$)

KARLA SCHENZEL

Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, FB Chemie, Institut für Analytische Chemie, PSF 8,
06120 Halle, Germany

und

KARL HASSLER

T. U. Graz, Institut für Anorganische Chemie, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria

(Received 13 October 1992; in final form 18 December 1992; accepted 8 February 1993)

Zusammenfassung—Synthese, IR, RAMAN und ^{29}Si -Spektren der o. g. Verbindungen werden beschrieben. SiSi-Kraftkonstanten, die mittels Normalkoordinatenanalyse berechnet wurden, werden mit den $^{29}Si^{29}Si$ -Kopplungskonstanten verglichen.

Abstract—The syntheses, IR, Raman and ^{29}Si spectra of the title compounds are reported. SiSi force constants, calculated with the aid of normal coordinate analyses, are compared with $^{29}Si^{29}Si$ coupling constants.

EINLEITUNG

IN MEHREREN Arbeiten haben wir uns mit der Synthese, Schwingungs-, Kernresonanz- und Photoelektronenspektroskopie methylierter Trisilane beschäftigt [1–5]. Uns interessieren dabei (neben synthetischen Fragestellungen) vor allem Beziehungen zwischen Struktur (z.B. Art und Anzahl der Substituenten an den Si-Atomen) und Bindungsstärken oder SiSi-Kopplungskonstanten bzw. chemischen Verschiebungen der Si-Atome. So konnten wir einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen $f(SiSi)$ und $J(^{29}Si^{29}Si)$ nachweisen, der eine Vorzeichenumkehr der Kopplungskonstante $J(SiSi)$ bei Molekülen mit kleiner SiSi-Kraftkonstante vorhersagt [4]. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für die CC-Bindung [6]. Interessanterweise weisen aber Silane mit langen SiSi-Bindungen (z.B. $IBu_2SiSiBu_2SiBu_2I$) durchaus nicht immer kleine SiSi-Kopplungskonstanten auf [7]. Am effektivsten können SiSi-Kraftkonstanten (und damit auch Kopplungskonstanten) durch Ladungen an den Si-Atomen beeinflusst werden, wie das Beispiel $LiSi(SiMe_3)_3$ [$J(SiSi) = 14$ Hz [8], $f(SiSi) \approx 100$ – 120 Nm^{-1} [9]] zeigt. In dieser Arbeit sollen die Trisilane $(Me_2XSi)_2SiMe_2$ und $(Me_2XSi)_2SiMeX$ eingehend untersucht werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Substanzen

Die Darstellung halogener Silane ausgehend von phenylierten Derivaten nach:



verläuft im allgemeinen in sehr guten Ausbeuten [10] und ist ohne größeren experimentellen Aufwand (kein Arbeiten unter Druck) durchführbar. 1,3-Diphenylhexamethyltrisilan und 1,2,3-Triphenylpentamethyltrisilan sind zudem bequem nach

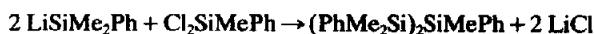
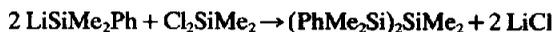


Tabelle 1. Ergebnisse der Elementaranalysen der Trisilane $(XMe_2Si)_2SiMe_2$ und $(XMe_2Si)_2SiMeX$

X	%C _{ber.}	%C _{gem.}	%H _{ber.}	%H _{gem.}	%C _{ber.}	%C _{gem.}	%H _{ber.}	%H _{gem.}
	$(XMe_2Si)_2SiMe_2$				$(XMe_2Si)_2SiMeX$			
H					36,97	36,65	11,17	11,80
F	33,92	33,68	8,54	8,48	27,75	27,87	6,99	7,0
Cl					22,59	22,54	5,69	5,65
Br	21,56	31,20	5,43	5,28	15,05	15,40	3,79	3,79
I	16,83	16,54	4,24	4,05	11,12	11,60	2,80	2,76
Ph	65,78	65,57	8,59	8,44	70,70	70,82	7,74	7,75
OMe	40,62	40,22	10,23	10,34	18,05	38,01	9,58	9,50

in größeren Mengen zugänglich. Einen zweiten Syntheseweg zu den 1,3-Disubstituierten Trisilanen bietet die Chlorierung von Si_3Me_8 mit $ClSiMe_3/AlCl_3$ zu $(ClMe_2Si)_2SiMe_2$, das mit $LiAlH_4$ zu $(HMe_2Si)_2SiMe_2$ umgesetzt werden kann. Die nachfolgende Bromierung mit $HCBBr_3$ bzw. Iodierung mit $HClI_3$ gelingt mit nahezu 100% Ausbeute. Nachfolgend sind die Synthesen der einzelnen Verbindungen beschrieben, die Ergebnisse der Elementaranalysen finden sich in Tabelle 1.

$(PhMe_2Si)_2SiMe_2$ und $(PhMe_2Si)_2SiMePh$

100 g (370 mmol) $(Me_2PhSi)_2$, gelöst in 1000 ml THF, werden mit etwa 8 g Li (867 mmol) zu $Me_2PhSiLi$ umgesetzt (12 h). Man filtriert vom nicht umgesetzten Li über Glaswolle und tropft die dunkelblaue Lösung im Verlauf einiger Stunden zu 47,7 g (370 mmol) Me_2SiCl_2 bzw. 70,6 g (370 mmol) $MePhSiCl_2$, gelöst in etwa 800 ml THF. Während dieser Zeit wird mit einem Eisbad gekühlt (0°C). Nach Beendigung der Reaktion wird von den entstandenen Salzen filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i.V. fraktioniert. $Kp_{0,05} = 117-120^\circ C$ für $(Me_2PhSi)_2SiMe_2$ (Ausbeute 90 g = 74%); $Kp_{0,05} = 170^\circ C$ für $(Me_2PhSi)_2SiMePh$ (Ausbeute 110 g = 76%).

$(ClMe_2Si)_2SiMe_2$ und $(ClMe_2Si)_2SiMeCl$

15 g $(PhMe_2Si)_2SiMe_2$ (45,7 mmol) bzw. $(PhMe_2Si)_2SiMePh$ (38,5 mmol), werden in etwa 20 ml trockenem Benzol gelöst und mit einer Spatelspitze $AlCl_3$ versetzt. Dann wird über zwei Stunden in mäßigem Strom trockener, gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet und das Reaktionsgemisch anschließend fraktioniert. Man erhält etwa 8,5 g (77%) $(ClMe_2Si)_2SiMe_2$ ($Kp_{30} = 108^\circ C$) bzw. 7 g (68%) $(ClMe_2Si)_2SiMeCl$ ($Kp_4 = 65-68^\circ C$).

1,3-Dichlorhexamethyltrisilan ist in der Literatur bereits beschrieben [11].

$(BrMe_2Si)_2SiMe_2$, $(IMe_2Si)_2SiMe_2$, $(BrMe_2Si)_2SiMeBr$ und $(IMe_2Si)_2SiMeI$

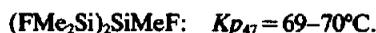
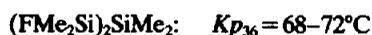
Die Reaktion von $Ph_2Si_3Me_6$ und $Ph_3Si_3Me_5$ mit $HBr/AlBr_3$ bzw. HI/AlI_3 liefert in etwa 70–80% igen Ausbeuten die entsprechenden Brom- und Iodderivate, die destillativ gereinigt werden können.



$(FMe_2Si)_2SiMe_2$ und $(FMe_2Si)_2SiMeF$

5 g (15 mmol) $(BrMe_2Si)_2SiMe_2$ bzw. $(BrMe_2Si)_2SiMeBr$ (12,5 mmol), gelöst in 10 ml trockenem Hexachlorbutadien, werden zu etwa 5 g ZnF_2 , suspendiert in 20 ml C_4Cl_6 , langsam zugetropft. Die

in etwa 80% igen Ausbeuten isolierbaren Fluorderivate werden aus dem Reaktionsgemisch destillativ entfernt.



$(\text{MeOMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ und $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeOMe}$

5 g (15 mmol) $(\text{BrMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ bzw. $(\text{BrMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeBr}$ (12,5 mmol) werden in etwa 300 ml trockenem Diethylether gelöst und bei -80°C , langsam mit einer Lösung von 0,96 g (30 mmol) MeOH und 3,0 g (30 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [0,8 g (25 mmol) MeOH und 2,5 g (25 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ für $\text{Br}_3\text{Si}_3\text{Me}_3$] in etwa 50 ml Et_2O versetzt. Man rührt noch über Nacht, filtriert und fraktioniert i. V. Die Ausbeuten liegen bei 60–80%.



$(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ und $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeH}$

Die Hydrierung von $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ und $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeCl}$ mit LiAlH_4 unter Standardbedingungen liefert in praktisch quantitativen Ausbeuten $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeH}$ ($Kp_{55} = 70^\circ\text{C}$) und $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ ($Kp_{100} = 80^\circ\text{C}$) ist in der Literatur bereits beschrieben [12].

Apparatives

Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 883-Spektrometer registriert (Reinsubstanzen als Film zwischen CsBr-Scheiben). Die FT-Raman-Messungen wurden am IFS 66 mit Raman-Modul (Firma Bruker) durchgeführt. Zur Anregung diente hier ein Nd-YAG Laser (1046 Å, LP 100–200 mW). Die Substanzen wurden für die Messungen in 1 mm Kapillarröhrchen eindestilliert bzw. kondensiert.

Die ^{29}Si -Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker MSL 300 Spektrometer (59, 627 MHz für ^{29}Si) ausgerüstet mit einem ^{29}Si -Selektiv-Probenkopf (10 mm) registriert. Alle Proben wurden in C_6D_6 als Lösungsmittel gemessen. Die Konzentrationen lagen bei ca 50%. Die Meßtemperatur war in allen Fällen 22°C . Für die Messung der SiSi-Kopplungskonstanten wurde die INEPT-INADEQUATE-Pulsfolge [13] verwendet.

KERNRESONANZSPEKTREN

Tabelle 2 faßt die gemessenen chemischen Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ (an Protonenspektren bestand im Rahmen dieser Arbeit kein Interesse) und SiSi-Kopplungskonstanten aller Trisilane zusammen. Die ^{29}Si -Signale des zentralen Si-Atoms [$\delta(\text{SiMe}_2)$] der Derivate $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ werden durch zunehmende Elektronegativität der Substituenten X zu höherem Feld verschoben. Nach ERNST *et al.* [14] gleicht die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Ladung des betrachteten Si-Atoms einer Glockenkurve. Wenn die Summe der Elektronegativitäten (ΣEN) der Substituenten etwa den Wert 10,8 erreicht, so entspricht dies dem Scheitelpunkt der Kurve. Sowohl eine Verminderung als auch eine Erhöhung der Substituentenelektronegativitäten sollten dann zusätzliche Abschirmung bewirken.

Für das mittlere Si-Atom der Hexamethylderivate $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ liegt ΣEN aber sicher unter 10, so daß nach dem von Ernst gefundenen Zusammenhang zunehmende Elektronegativität von X (und damit zunehmende EN der Me_2XSi -Gruppe) einen entschirmenden Effekt ausüben sollte. Offenbar spielen hier Anisotropieeffekte (obwohl die Anisotropieparameter für den ^{29}Si -Kern im Vergleich zum ^{13}C -Isotop klein sind [15]) und Änderung der SiSiSi-Bindungswinkel eine Rolle.

Der Trend für die SiMeX-Gruppe verläuft parallel hierzu, wie ein Vergleich zwischen $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeX}$ (Tabelle 2) und der Heptamethylverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeX}$ [16]

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen (ppm gegen TMS) und Kopplungskonstanten (Hz) der Hexamethyl- und Pentamethyltrisilane $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ und $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeX}$

X	$\delta(\text{SiMe}_2)$	$\delta(\text{SiMe}_2\text{X})$	$^1J(\text{SiSi})$	$\delta(\text{SiMe}_2)$	$\delta(\text{SiMe}_2\text{X})$	$^1J(\text{SiSi})$
	$(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$			$(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeX}$		
H	-47,5	-36,8	72,3*	-76,4	-40,2	70,4†
F	-53,7	+36,9	85,9‡	+24,2	+30,2	96,8§
Cl	-43,9	25,0	81,5	-0,3	+19,8	89,3
Br	-42,6	19,64	78,7	-11,0	+11,9	84,4
I	-41,6	-1,8	74,6	-38,9	-12,7	76,8
OMe	-53,7	+18,7	85,1	+6,5	+14,0	94,9
Ph	-47,9	-18,5	72,7	-46,4	-18,6	72,1

* $^1J(\text{SiH}) = 173,6$.

† SiMeH : $^1J(\text{SiH}) = 168,6$; SiMe_2H : $^1J(\text{SiH}) = 180,7$.

‡ $^1J(\text{SiF}) = 309,9$; $^2J(\text{SiF}) = 25,1$; $^3J(\text{SiF}) = 3,45$.

§ SiMeF : $^1J(\text{SiF}) = 322,2$; $^2J(\text{SiF}) = 33,2$.

SiMe_2F : $^1J(\text{SiF}) = 319,3$; $^2J(\text{SiF}) = 25,6$; $^3J(\text{SiF}) = 2,7$.

zeigt. Hier führt der Ersatz zweier Methylgruppen durch X ebenfalls zu einer erhöhten Abschirmung des zentralen Si-Atoms. Vergleicht man aber $\delta(\text{SiMe}_2)$ von Oktamethyltrisilan (-487 ppm) mit den Werten für die Hexamethylderivate, so ist das Verhalten gerade entgegengesetzt. Der Ersatz zweier äußerer Methylgruppen des Si_3Me_8 durch elektronegative Substituenten X verschiebt $\delta(\text{SiMe}_2)$ zu niedrigerem Feld (ausgenommen $\text{X} = \text{F}$ und OMe . In diesen Fällen tritt Abschirmung ein).

Wie eine Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen der SiMe_2X -Endgruppen für $\text{XMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$, $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ und $(\text{XMe}_2\text{Si})_3\text{SiMeX}$ zeigt, wirken sich Substituenteneinflüsse auch über zwei SiSi-Bindungen hinweg deutlich aus (bis zu 4 ppm). Ein empirisches Modell zur Vorhersage der ^{29}Si -Verschiebungen von Polysilanen hat dieser Tatsache Rechnung zu tragen. Wir hoffen, durch Vermessung weiterer Trisilanderivate [über die Penta- und Tetramethylverbindungen $\text{X}_3\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$ und $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiX}_2$ wird in Kürze berichtet werden [17]] genügend Datenmaterial zusammenzutragen, um ein derartiges Modell (etwa auf Basis von gegenseitigen Wechselwirkungsparametern der Substituenten) entwickeln zu können. Es wäre für präparative Fragestellungen von großem Interesse.

Die gemessenen SiSi-Kopplungskonstanten (Tabelle 2) lassen klar erkennen, daß elektronegative Substituenten $J(\text{SiSi})$ erhöhen. Trägt man J gegen die Summe der Elektronegativitäten der Substituenten (ΣEN) an einer SiSi-Bindung auf (Abb. 1; die Elektronegativität der SiMe_2X -Endgruppe wird näherungsweise als konstant angenommen und ist in ΣEN nicht berücksichtigt), so ergibt sich ein weitgehend linearer Zusammenhang. Die Verwendung verschiedener Elektronegativitätsskalen ändert nur

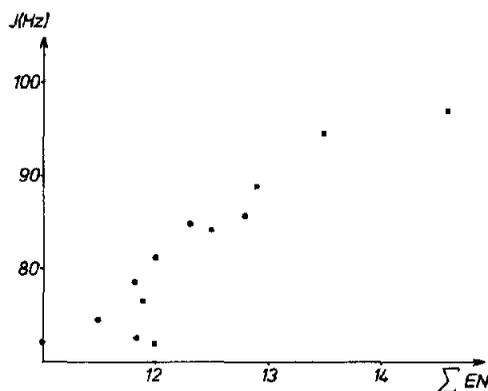


Abb. 1. Abhängigkeit der SiSi-Kopplungskonstante von der Summe der Elektronegativitäten an der SiSi-Bindung: (●) Hexamethyltrisilane $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$; (■) Pentamethyltrisilane $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeX}$.

Details, nichts aber am grundsätzlichen Bild. Erwähnenswert ist freilich, daß die Kopplungskonstanten der Phenylderivate niedriger liegen, als es der Gruppenelektronegativität des C_6H_5 -Substituenten entspricht. Gegenüber Polysilanylgerüsten weist der Phenylsubstituent offenbar eine geringere Elektronegativität auf als an Monosilanen ermittelt. Ähnliches gilt auch für die Trifluorsulfonsäuregruppe [3].

SCHWINGUNGSSPEKTREN

Legt man den 1,3-Hexamethyltrisilanen die höchstmögliche C_{2v} -Symmetrie zugrunde, so verteilen sich die Grundschnwingungen (ohne Torsionen) nach:

$$\Gamma_{C_{2v}} = 22A_1 + 15A_2 + 18B_1 + 18B_2$$

auf die einzelnen irreduziblen Darstellungen. Dies gilt für einatomige Substituenten X, für das Phenyl- und Methoxyderivat erhöht sich die Anzahl der Schwingungen.

Die höchstmögliche Symmetrie der Pentamethylderivate $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeX}$ ist C_s mit folgender Verteilung der Grundschnwingungen (wiederum ohne die Torsionskoordinaten)

$$\Gamma_{C_s} = 35A' + 30A''.$$

Von wenigen Ausnahmen (z.B. νSiH oder νCO) abgesehen, liegen oberhalb von 1000 cm^{-1} nur weitgehend lagekonstante Schwingungen der Methylgruppen ($\nu_s, \nu_{as}, \delta_s, \delta_{as}\text{CH}_3$), an denen im Rahmen dieser Arbeit kein Interesse besteht. Die Tabellen 3 und 4 geben daher die gemessenen Infrarot- und Ramanspektren unterhalb 1000 cm^{-1} wieder. Die Spektren sind mit Hilfe von Normalkoordinatenanalysen (siehe Abschnitt NCA) zugeordnet. Im Bereich der Gerüstdeformationen erfolgte die Zuordnung nur summarisch, da sich hier die potentielle Energie meist gleichmäßig über mehrere Koordinaten erstreckt. Bereits kleine Änderungen in einzelnen Kraftkonstanten können zur Zuordnungsumkehr führen.

Läßt man die oberhalb 1200 cm^{-1} liegenden praktisch lagekonstanten Schwingungen $\nu_{as}, \nu_s, \delta_{as}$ und δ_s außer Betracht (sie werden im Rahmen der NCA nach einem von WILSON [19] angegebenen Verfahren abgespalten), so reduzieren sich die Dimensionen der irreduziblen Darstellungen beträchtlich (X einatomig)

$$(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2: \Gamma_{C_{2v}} = 12A_1 + 7A_2 + 8B_1 + 10B_2$$

$$(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMeX}: \Gamma_{C_s} = 19A' + 16A''.$$

Hierzu kommen für die Phenyl- und Methoxyderivate innere Schwingungen der Substituenten.

Die Spektren aller Trisilane lassen sich zwanglos in mehrere Bereiche unterteilen und sind aufgrund zahlreicher zufälliger Entartungen relativ linienarm.

ρCH_2 -Schwingungen liegen lagekonstant als sehr intensive IR-Banden zwischen 860 und 760 cm^{-1} . Sie weisen nur sehr geringe Intensitäten in den Ramanspektren auf. Knapp darüber (~ 880 und 930 cm^{-1}) liegen SiH-Deformationsschwingungen der Wasserstofftrisilane. Sind sie noch deutlich vom Bereich der ρCH_3 -Schwingungen abgegrenzt, so gilt dies für die SiF-Valenzschwingungen der Fluorderivate nicht mehr. Sie können daher nur mit Hilfe der NCA nach 850 – 860 cm^{-1} zugeordnet werden.

Zum längerwelligen Bereich schließen sich die SiC-Valenzschwingungen ($\nu_{as}\text{SiC}_2$: 750 – 700 cm^{-1} ; $\nu_s\text{SiC}_2$: 675 – 630 cm^{-1}), ebenfalls mit weitgehendem Gruppenschwingungscharakter, an. Sie verdecken die SiO-Valenzschwingungen der Methoxyderivate und erschweren so die Zuordnung. Allgemein kann gesagt werden, daß sich die einzelnen Verbindungen im Gebiet der $\rho\text{CH}_3, \nu_s$ und $\nu_{as}\text{SiC}_2$ -Schwingungen kaum unterscheiden.

Dies gilt nicht mehr für den langwellig folgenden Bereich der SiX (X = Cl, Br, I, Ph) und SiSi-Valenzschwingungen (500 – 300 cm^{-1}). Er ist gekennzeichnet durch kinetische Kopplungseffekte zwischen SiSi- und SiX-Valenzkoordinaten (siehe Abschnitt NCA)

Tabelle 3. Infrarot- und Ramanspektren ($<950\text{ cm}^{-1}$) Hexamethyltrisilan (XMe_2Si)₂SiMe₂ und ihre Zuordnung

(HMe ₂ Si) ₂ SiMe ₂ IR(f)	(FMe ₂ Si) ₂ SiMe ₂ IR(f)	(CMe ₂ Si) ₂ SiMe ₂ IR(f)	(BrMe ₂ Si) ₂ SiMe ₂ IR(f)	(IMe ₂ Si) ₂ SiMe ₂ IR(f)	(PhMe ₂ Si) ₂ SiMe ₂ IR(f)	(OMeMe ₂ Si) ₂ SiMe ₂ IR(f)	Zuordnung
932							
881 vs	852 vs, b	836 vs	835 vs	837 s	831 s	832 vs, b	νOCH ₃ νCO b
838 s	776 vs, b	781 vs	768 vs	780 s	781 s	770 vs, b	
794 s	730 w, sh	730 mw	733 s	735 m	730 s	720 s	p f δSiH δSiH
734 s						689 vs	
698 s	694 m	698 w	697 s	696 ms	698 vs	684 m	νCH ₃
664 s	668 s	669 m	669 vs	673 s	646 m	658 s	
649 s	654 vs	645 m	644 vs	643 ms	635 w	635 vs	ν _{as} SiC ₂
635 w	636 s	623 mw	636 s	621 w	635 w	625 w	
620 mw	620 m, sh	620 mw			618 vw		ν _s SiC ₂
596 m							
449 m	478 w	510 sh	469 vs	475 sh	483 m	491 s	δSiH
	461 w	429 ms		462 s		455 w, sh	
2092 s	852 vs, b	430 vvw		399 s		486 w	ν _{as} SiSi ₂
		499 vs		371 s		450 vw, b	
380 vvw	394 m	485 sh	417 vs	322 vs	367 m	720 s	νSiX
370 vvw		375 w	365 vs	322 vs	345 v, sh	396 m	
		368 sh	358 sh	310 sh	471 m	375 w, sh	ν _s SiSi ₂
					455 sh	~375 vw, sh	
	357 w				422 w		γ
	322 vw				415 w, sh	300 w	
				280 vvw	295 w		δSiSiX δXSiC δSiSiC δCsiC
	276 s	254 m	246 w		250 w	289 w	
	260 s		233 w		215 vw	220 sh, b	δSiSiX δXSiC δSiSiC δCsiC
			197 m		189 ms	182 sh	
	195 sh	212 m	182 m		171 ms	168 s	δSiSiX δXSiC δSiSiC δCsiC
	171 s	178 sh	153 m, b		120 s	109 w	
	107 w, b	107 w	95 w		88 vs		δSiSiX δXSiC δSiSiC δCsiC
	82 w, sh						

* Benennung der inneren Phenylschwingungen nach WHIFFEN [18].

und durch Aufspaltungen einzelner Linien wegen des Vorliegens verschiedener Rotamerer. So tritt etwa $\nu_3\text{SiSi}_2$ bei fast allen Verbindungen verdoppelt auf (typische Aufspaltung $10\text{--}25\text{ cm}^{-1}$), ein deutlicher Hinweis auf eine gegenüber kT nicht vernachlässigbare Rotationsbarriere. Daß es sich bei den Bandenverdoppelungen nicht um Verunreinigungen handelt, geht eindeutig aus den NMR-Spektren hervor. Wir planen die Untersuchung der Rotamerengleichgewichte einzelner ausgewählter Verbindungen mittels Tieftemperatur Raman-Spektroskopie und force field Berechnungen (MM2).

Der Bereich der Gerüstdeformationsschwingungen ($<300\text{ cm}^{-1}$) ist geprägt durch zufällige Entartung sehr vieler Linien (zumindest innerhalb des Auflösungsvermögens des Raman-Spektrometers; FIR-Spektren wurden nicht angefertigt) und daher recht linienarm. Eine Zuordnung ist selbst mit den Methoden der NCA (siehe nächster Abschnitt) nicht immer möglich.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß wegen der Fülle des vorliegenden Datenmaterials nicht auf jedes Zuordnungsproblem einzeln eingegangen werden kann. Nähere Informationen können jederzeit von den Autoren angefordert werden.

NORMALKOORDINATENANALYSE (NCA)

Die Schwingungsberechnungen wurden nach der FG-Methode [19] durchgeführt, wobei die Geometrie des Oktamethyltrisilans [20] für das Si_3C_3 - bzw. Si_3C_6 -Gerüst zugrunde gelegt werden. An den Kohlenstoffatomen wurde Tetraedergeometrie angenommen. Die verwendeten Bindungslängen zum Substituenten X waren (pm):

$$d(\text{SiF}) = 154, \quad d(\text{SiCl}) = 201, \quad d(\text{SiBr}) = 214, \quad d(\text{SiI}) = 243$$

$$d(\text{SiO}) = 164, \quad d(\text{SiH}) = 234, \quad d(\text{SiC}_{\text{Phenyl}}) = 190.$$

$d(\text{CO})$ der methoxylierten Derivate wurde zu 141 pm, der SiOC-Winkel zu 120° gewählt. Für die Phenylgruppe verwendeten wir ein einfaches Dreimassenmodell [21].

Bei der Aufstellung der F-Matrizen konnten wir auf unsere Ergebnisse an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiX}_2$ [4], $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeX}$ [4], Si_3Me_8 [2], $\text{XMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$ [1] und $\text{X}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{SiMe}_3$ [3] zurückgreifen und ganze Kraftkonstantenblöcke nach dem Prinzip des lokalen Symmetriekraftfeldes übertragen. Die dabei getroffenen Näherungen und Vorgangsweisen sind z.B. in [4] beschrieben, so daß hier auf eine detaillierte Erläuterung verzichtet werden kann.

Tabelle 5 gibt die beobachteten und berechneten Frequenzen der Hexamethyltrisilane, Tabelle 6 jene der Pentamethyltrisilane wieder. Die berechneten Valenzkraftkonstanten finden sich in Tabelle 7. Innerhalb der Genauigkeit der NCA konnten keine Unterschiede in den SiC-Kraftkonstanten an den einzelnen Si-Atomen festgestellt werden, so daß $f(\text{SiC})$ über alle Rassen gemittelt wurde.

Die gefundenen SiSi-Valenzkraftkonstanten sind für die hier betrachteten Trisilane mit relativ großen Unsicherheiten behaftet (etwa $\pm 10\%$), die nicht zuletzt auf das Vorliegen verschiedener Rotamerer zurückgehen. So sind für die Hexamethyltrisilane $\text{XMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{X}$ vier spektroskopisch unterscheidbare Konformationen möglich, die alle zu verschiedenen Punktgruppen gehören (von der inneren Rotation der Methylgruppen sei hier abgesehen). Die vier Konformationen lassen sich durch die Torsionswinkel an den zwei SiSi-Bindungen unterscheiden (Tabelle 8). Über ihre energetische Abfolge und Barrieren für die gegenseitige Umwandlung liegen keinerlei experimentelle Daten vor, so daß wir die Normalkoordinatenanalyse auf das Konformer mit der höchstmöglichen Symmetrie beschränkten. Für die Hexamethyltrisilane entspricht die Symmetrie C_{2v} (Anti-Anti-Konformation) einer ebenen, W-förmigen Anordnung der Atome XSiSiSiX . Bei den Pentamethylderivaten sind grundsätzlich sechs Konformere spektroskopisch unterscheidbar (Tabelle 8).

Die Bezeichnung *A* (*anti*) und *G* (*gauche*) bezieht sich hier auf die Position der vicinalen X-Substituenten, das Vorzeichen gibt den Torsionswinkel (≤ 0) an. Auch hier liegen keine experimentellen Daten über die energetische Reihenfolge der Konformer vor, so daß wir (weitgehend willkürlich) das G^+ G^+ -Rotamere der NCA zugrunde

Tabelle 5. Berechnete und beobachtete Grundschnwingungen (cm⁻¹, ohne ρCH₃) der Hexamethyltrisilane (Me₂XSi)₂SiMe₂ (X = H, F, Cl, Br, I, Ph, OMe)

Schwingung	(Me ₂ HSi) ₂ SiMe ₂		(Me ₂ FSi) ₂ SiMe ₂		(Me ₂ ClSi) ₂ SiMe ₂		(Me ₂ BrSi) ₂ SiMe ₂		(Me ₂ ISi) ₂ SiMe ₂		(Me ₂ PhSi) ₂ SiMe ₂		(Me ₂ MeOSi) ₂ SiMe ₂	
	ν _{beob.}	ν _{ber.}	ν _{beob.}	ν _{ber.}	ν _{beob.}	ν _{ber.}	ν _{beob.}	ν _{ber.}	ν _{beob.}	ν _{ber.}	ν _{beob.}	ν _{ber.}	ν _{beob.}	ν _{ber.}
A ₁														
ν _s SiC ₂	690	685	668	672	675	680	673	677	670	673	688	691	658	632
δ _s SiC ₂	200	200	195	200	178	188	182	169	150	153	171	159	168	193
ν _s SiC ₂	649	659	653	654	645	666	644	663	670	662	657	646	684	685
δSiSiC	263	264	259	254	254	270	—	270	280	269	250	269	—	262
γ _s SiSiC	—	274	278	269	254	232	233	214	227	214	250	234	220	244
ν _s SiX	2092	2094	852	880	500	501	418	441	399	416	345	352	721	713
δSiSiX	596	601	171	175	107	123	95	86	84	73	189	181	—	92
ν _s SiSi ₂	370	358	394	384	358	369	342	346	310	315	456	454	375	399
δSiSiSi	82	74	83	68	—	61	—	49	—	37	—	65	—	56
ν _s SiC ₂	176	158	171	156	161	152	153	148	150	144	171	156	168	156
ν _{as} SiC ₂	738	745	730	732	730	731	733	731	735	730	735	731	721	728
δSiSiC	200	199	195	194	212	218	197	208	227	204	250	261	—	266
δCSiX	885	886	278	270	178	189	182	183	185	180	189	196	182	194
ν _{as} SiC ₂	734	748	730	726	730	725	733	725	735	724	735	725	721	726
δSiC ₂	125	112	107	109	107	107	95	106	91	105	120	108	—	109
ν _{as} SiC ₂	698	712	730	748	730	748	733	748	735	747	755	748	738	748
δSiSiC	253	240	195	219	178	192	182	176	150	167	215	222	220	220
δCSiX	932	943	278	273	254	241	233	238	238	236	250	264	—	269
ν _s SiC ₂	200	219	195	184	170	170	153	157	150	145	120	147	168	169
ν _s SiC ₂	667	668	653	645	675	674	673	668	670	665	688	688	684	670
δSiSiC	253	265	259	248	212	229	233	215	227	207	250	237	220	227
γ _s SiSiC	176	184	171	162	—	134	95	104	84	85	189	180	—	105
ν _s SiX	2092	2094	852	878	430	413	358	346	323	314	360	373	721	735
δSiSiX	596	603	325	301	—	286	—	280	274	273	296	294	220	239
ν _{as} SiSi ₂	451	447	456	459	510	518	469	482	485	484	483	497	486	476

Tabelle 6. Berechnete und beobachtete Grundschnwingungen (cm^{-1} , ohne $\rho\text{-CH}_3$) der Pentamethyltrisilane (Me_2XSi)₂SiMeX (X = H, F, Cl, Br, I, Ph, OMe)

Schwingung	$(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{SiMeH}$		$(\text{Me}_2\text{FSi})_2\text{SiMeF}$		$(\text{Me}_2\text{ClSi})_2\text{SiMeCl}$		$(\text{Me}_2\text{BrSi})_2\text{SiMeBr}$		$(\text{Me}_2\text{ISi})_2\text{SiMeI}$		$(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{SiMePh}$		$(\text{Me}_2\text{MeOSi})_2\text{SiMeOMe}$	
	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$
A'	νSiC	701	706	691	704	716	700	713	696	712	731	715	666	678
	νSiX	2098	2098	862	476	497	448	442	419	419	448	433	721	720
	δCSiSi	107	111	100	—	77	—	61	—	37	—	118	100	112
	δSiSiX	590	563	100	100	108	100	101	94	96	170	177	100	99
	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$	753	731	730	736	733	735	731	735	730	735	733	721	727
	$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_2$	649	660	652	671	675	667	669	663	666	670	662	630	643
	δSiSiC	253	262	265	250	250	240	246	228	240	245	255	—	264
	δSiSiC	234	222	220	211	202	199	200	185	199	179	244	220	242
	δSiSiC	234	237	220	230	234	199	176	153	163	214	212	220	225
	δCSiX	933	946	299	163	186	155	159	153	145	170	178	—	274
	δSiSiX	590	645	180	131	124	380	410	80	371	476	462	768	773
	$\nu_{\text{s}}\text{SiSi}_2$	379	364	396	363	350	321	321	308	306	329	341	396	393
	δSiSiSi	—	73	—	—	61	—	48	—	54	—	64	100	98
	δSiSiC	234	212	180	163	160	155	155	153	150	—	148	163	151
	δSiSiX	933	942	220	100	115	—	69	—	53	255	265	100	92
	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}$	701	708	730	736	727	735	727	735	726	735	727	726	727
	$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_2$	677	650	652	672	693	669	682	664	678	646	646	629	643
δSiSiC	—	289	265	250	242	230	224	228	215	214	212	220	232	
δSiSiC	171	157	299	230	220	211	199	185	187	255	263	—	262	
δSiSiC	171	178	166	163	174	163	163	153	158	—	152	189	171	
δCSiX	886	881	166	131	141	131	121	94	109	196	178	100	93	
νSiX	2098	2098	860	443	427	370	356	324	329	369	380	769	767	
δSiSiX	—	695	265	—	288	—	276	—	265	293	299	—	270	
$\nu_{\text{as}}\text{SiSi}_2$	448	445	479	510	540	488	503	478	492	500	509	478	460	

A''

Tabelle 7. Berechnete Valenzkraftkonstanten (Nm⁻¹) der Hexa- und Pentamethyltrisilane

	H	F	Cl	Br	I	Ph	OMe	H	F	Cl	Br	I	Ph	OMe
	(XMe ₂ Si) ₂ SiMe ₂							(XMe ₂ Si) ₂ SiMeX						
<i>f</i> (SiC)*	282	282	282	282	282	282	282	280	280	280	280	280	280	280
<i>f</i> (SiX)	251	460	215	160	120	310	380	252	460	215	160	120	310	388
<i>f</i> (SiSi)	160	170	170	165	160	160	170	160	170	170	160	160	160	170
<i>f</i> (SiSi/SiSi)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<i>f</i> (SiSi/SiX)	0	10	10	10	7	10	15	0	10	10	10	7	10	15

* Gemittelt über alle SiC-Schwingungen und Rassen.

legten. Es besitzt ebenfalls die W-förmige, ebene Anordnung XSiSiSiX. Die experimentell gefundenen Bandenverdoppelungen im Bereich der SiSi-Schwingungen (die für die Chlor, Brom- und Iodderivate stark mit Si-Halogen-schwingungen verkoppelt sind), zeigen sowohl für die Hexa- als auch für die Pentamethyl-derivate das Vorliegen zumindest zweier Konformerer an. Die Zuordnung der Valenzschwingungen zu den für die NCA gewählten Konformeren ist weitgehend willkürlich, so daß die berechneten SiSi- (und teilweise auch SiX-) Valenzkraftkonstanten mit größeren Fehlerbreiten als üblich behaftet sind. Wir werden aber über Tieftemperatur-spektralen und empirische Kraftfeldberechnungen in Kürze berichten [24] und hoffen, auf diese Weise die wichtigsten Konformeren identifizieren zu können.

Genauere Einzelheiten der NCA wie etwa Potentialenergieverteilungen oder die im wesentlichen von ähnlichen Trisilanen [1-4] unverändert übertragenen Winkeldeformationskraftkonstanten können jederzeit von den Autoren angefordert werden.

DISKUSSION

Die berechneten SiSi-Valenzkraftkonstanten liegen zwischen 160 und 170 Nm⁻¹. Nach allen bisherigen Erfahrungen sollten sie mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten X and deren Anzahl im Molekül zunehmen, wie dies für die Kopplungskonstanten auch klar beobachtet wird. Das Vorliegen mindestens zweier Konformerer bei allen hier behandelten Trisilanen und die dadurch bedingten Unsicherheiten in den Zuordnungen der SiSi- und SiX-Schwingungen reduzieren allerdings die erreichbare Genauigkeit für die SiSi-Kraftkonstanten beträchtlich. Es ist nicht klar, welchen Rotameren die beobachteten Schwingungen zuzuordnen sind.

Abbildung 2 zeigt den an einer großen Anzahl von Silanen gefundenen Zusammenhang zwischen SiSi-Kraftkonstanten und Kopplungskonstanten [4] und wie sich die hier behandelten Trisilane in diese Korrelation einfügen. Im Bereich großer SiSi-Kopplungskonstanten liegt noch vergleichsweise wenig Datenmaterial vor. Wir

Tabelle 8. Spektroskopisch unterscheidbare Konformere* der Hexa- und Pentamethyltrisilane

(XMe ₂ Si) ₂ SiMe ₂		(XMe ₂ Si) ₂ SiMeX	
Konformer	Punktgruppe	Konformere	Punktgruppe
AA	C _{2v}	AA	C _s
AG	C ₁	AG+	C ₁
G-G-	C ₂	AG-	C ₁
G+G-	C ₁	G+G+	C _s
		G+G-	C ₁
		G-G-	C _s

* Die Bezeichnungsweise für die einzelnen Konformeren wurde nach [22, 23] gewählt.

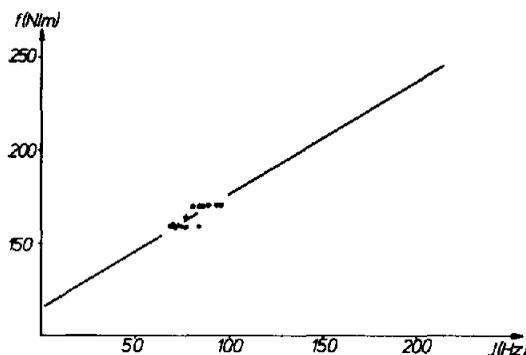


Abb. 2. Der an einer grösseren Anzahl von Silanen gefundene Zusammenhang zwischen Si-Si-Kopplungskonstanten und Kraftkonstanten ($f [\text{Nm}^{-1}] = 0,64 J [\text{Hz}] + 115 [4]$). (●) Werte für die in dieser Arbeit untersuchten Trisilane.

hoffen, das Informationsdefizit durch die geplante Vermessung der Tetramethyl- und Dimethyltrisilane ($\text{XMe}_2\text{Si})\text{SiMe}_2$ und $(\text{X}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ zu beseitigen.

LITERATUR

- [1] K. Hassler und G. Bauer, *Spektrochim. Acta* **43A**, 1325 (1987).
- [2] K. Hassler, *Spektrochim. Acta* **40A**, 775 (1984).
- [3] K. Hassler und R. Neuböck, *Spektrochim. Acta* (im Druck).
- [4] K. Hassler, *Spektrochim. Acta* **41A**, 729 (1985).
- [5] T. Veszpremi, L. Nyulaszi, G. Zsombok, J. Reffy und K. Hassler, *Period. Polytechn., Acta Chem. Hung.* **128**, 293 (1991).
- [6] K. Kamienska-Trela, *Spektrochim. Acta* **36A**, 239 (1979).
- [7] K. Hassler, E. Hengge, F. Schrank und M. Weidenbruch, *Spektrochim. Acta* **47A**, 57 (1991).
- [8] W. Biffar und H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1509 (1981).
- [9] K. Schenzel und K. Hassler, in Vorbereitung.
- [10] vgl. z. B. E. Hengge und D. Kovar, *J. Organomet. Chem.* **125**, C29 (1977).
- [11] M. Ishikawa, M. Kumada und H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **23**, 63 (1970).
- [12] K. Kumada, M. Ishikawa und S. Maeda, *J. Organomet. Chem.* **2**, 478 (1964).
- [13] E. Hengge und F. Schrank, *J. Organomet. Chem.* **362**, 11 (1989).
- [14] C. R. Ernst, L. Spialter, G. R. Buell und D. L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5375 (1974).
- [15] M. G. Gibby, A. Pines und J. S. Waugh, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6231 (1972).
- [16] K. Hassler und M. Marsmann, unpublished.
- [17] K. Schenzel und K. Hassler, in Vorbereitung.
- [18] D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 1350 (1956).
- [19] E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, *Molecular Vibrations*. McGraw Hill, New York (1955).
- [20] A. Almenningen, F. Fjeldberg und E. Hengge, *J. Molec. Struct.* **112**, 239 (1984).
- [21] H. J. Becher und F. Höfler, *Spektrochim. Acta* **25A**, 1703 (1969).
- [22] J. Thorbjørnsrud, O. H. Ellestad, P. Klaboe, T. Torprimsen und D. H. Christensen, *J. Molec. Struct.* **17**, 5 (1973).
- [23] P. E. Farup und R. Stølevik, *Acta Chem. Scand.* **A28**, 680 (1974).
- [24] K. Schenzel und K. Hassler, in Vorbereitung.