

Die Schwingungsspektren einiger Bis(trideuteromethyl)silane $(CD_3)_2SiX_2$ ($X = H, F, Cl, Br, J, Ph$) und ihre Verwendung zur Berechnung von Valenzkraftkonstanten

K. HASSLER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Österreich

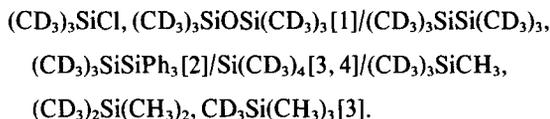
(Received 8 December 1980)

Abstract—Infrared- and Raman vibrational spectra of the bis(trideuteromethyl)silanes $(CD_3)_2SiX_2$ ($X = H, F, Cl, Br, J, Ph$) have been recorded and assigned. H/D-isotopic shift data are used for a normal coordinate analysis, resulting in improved SiC and SiX-valence-force-constants. The spectra of (*p*-Tol) $_2Si(CD_3)_2$ are reported without assignments.

EINLEITUNG

Unzweifelhaft gehört die Methylgruppe zu den wichtigsten Substituenten in der metallorganischen Chemie des Siliciums. Einer der Gründe liegt sicherlich darin, daß Methylverbindungen des Siliciums i.a. leichter zugänglich sind als z.B. die entsprechenden Hydride, in schwingungsspektroskopischen Untersuchungen aber noch zu überschaubaren Spektren führen. Wenn man von den *p*-Methylschwingungen absieht, die oft mit Gerüstschwingungen verkoppelt sind, so führen die verbleibenden inneren Freiheitsgrade ($\nu_s, \nu_{as}, \delta_s$ und δ_{as} CH_3) zu lagekonstanten Linien, die keinen Einfluß auf die übrigen Gerüstschwingungen ausüben.

Die Isotopensubstitution mit CD_3 -Gruppen ist eine häufig angewandte Methode, genauere Kenntnis über das Schwingungsverhalten von Methylverbindungen zu erhalten (z.B. Potentialenergien oder Kraftkonstanten). Während über Si- CH_3 -Verbindungen umfangreiches Literaturmaterial vorliegt, sind Si- CD_3 -Verbindungen erstaunlicherweise kaum bearbeitet worden. Im Folgenden sind einige Arbeiten angeführt, in denen experimentelle Daten über CD_3 -Si-Verbindungen angegeben werden.



EXPERIMENTELLER TEIL

Substanzen

$(CD_3)_2SiCl_2$. Reines (*p*-Tol) $_2Si(CD_3)_2$ (aus (*p*-Tol) $_2SiCl_2$ und CD_3MgBr) wird mit einer Spatelspitze $AlCl_3$ versetzt und sodann ein mäßiger Strom trockener HCl durchgeleitet. Nach Beendigung der anfänglich stark exothermen Reaktion führt man einige Stunden bei Raumtemperatur und destilliert schließlich das gebildete $(CD_3)_2SiCl_2$ vom entstandenen Toluol ab.

$(CD_3)_2SiBr_2$ und $(CD_3)_2SiJ_2$. Die Darstellung (mit $HBr/AlBr_3$ bzw. HJ/AlJ_3) folgt jener der Chlorverbindung, wobei als Ausgangsprodukt besser $Ph_2Si(CD_3)_2$ verwendet wird.

$(CD_3)_2SiF_2$. Zu einer Suspension von ZnF_2 in Hexachlorbutadien wird $(CD_3)_2SiCl_2$ unter leichtem Erwärmen

zugetroppt. Das gasförmige $(CD_3)_2SiF_2$ wird in einer Kühlfalle gesammelt und durch mehrmaliges Fraktionieren gereinigt.

$(CD_3)_2SiH_2$. Zu einer Lösung von $LiAlH_4$ in Di-*n*-butyläther wird langsam $(CD_3)_2SiCl_2$ zugetroppt und das entstehende $(CD_3)_2SiH_2$ in einer Kühlfalle gesammelt. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Fraktionieren.

$Ph_2Si(CD_3)_2$ und (*p*-Tol) $_2Si(CD_3)_2$. Zu einer Lösung von Ph_2SiCl_2 bzw. (*p*-Tol) $_2SiCl_2$ in Diäthyläther wird die äquivalente Menge der Grignard-Verbindung CD_3MgBr zugetroppt. Danach wird 24 Stunden unter Rückfluß gekocht, filtriert und das Silan durch Vakuumdestillation gereinigt.

Spektren.

Die IR-Spektren der gasförmigen Substanzen wurden in 10 cm CsBr-Küvetten, jene der Flüssigkeiten als Film zwischen CsBr-Scheiben mit einem Perkin-Elmer-325-Spektrometer im Bereich von 4000–250 cm^{-1} gemessen. Für den FIR-Bereich stand ein Beckman FS 725-Fourier-Spektrometer zur Verfügung, wobei die Silane in etwa 10% iger benzolischer Lösung vermessen wurden (auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel dürfte der teilweise recht große Frequenzunterschied zwischen FIR- und Raman-Spektren zurückgehen). Von $(CD_3)_2SiH_2$ und $(CD_3)_2SiF_2$ wurden keine FIR-Spektren angefertigt. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Spex-Ramalog, He/Ne-Anregung, 6328 Å, 50 mW Ausgangsleistung. Sämtliche Substanzen wurden als Flüssigkeiten im 1 mm Kapillarrohrchen vermessen.

ERGEBNISSE

Unter Annahme von C_{2v} -Symmetrie verteilen sich die 27 Normalschwingungen des Moleküls $(CD_3)_2SiX_2$ (X einatomig) gemäß Tabelle 1 auf die einzelnen Schwingungscharaktere. Die Rassen a_1, b_1 und b_2 sind sowohl IR- als auch Raman aktiv, während die a_2 -Übergänge nur im Raman-Spektrum in Erscheinung treten sollten.

Da nach allen bisherigen Erfahrungen an CD_3Si -Verbindungen sowohl ν_s, ν_{as} CD_3 als auch δ_s und δ_{as} CD_3 lagekonstant sind und mit den übrigen Molekülschwingungen kaum koppeln, werden sie aus der folgenden Diskussion ausgeklammert. Aufgrund ähnlicher Argumente werden auch die Methyl-Torsionsschwingungen nicht berücksichtigt. Tabelle 2 faßt die gemessenen Grundschiebungen der einzelnen Verbindungen sowie ihre geschätzten IR/Ra-Intensitäten zusammen. Die Zuordnungen wurden aufgrund der Normalkoordinatenanalyse (siehe Abschnitt NCA)

Tabelle 1. Verteilung und Notation der Grundschwingungen von $(\text{CD}_3)_2\text{-SiX}_2$ -Molekülen

Schwingung	Rasse				Schwingung	Rasse			
	a_1	a_2	b_1	b_2		a_1	a_2	b_1	b_2
$\nu_{\text{as}}\text{CD}_3$	ν_1	ν_{10}	ν_{15}	ν_{22}	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$			ν_{20}	
$\nu_s\text{CD}_3$	ν_2		ν_{16}		$\nu_s\text{SiC}_2$	ν_6			
$\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$	ν_3	ν_{11}	ν_{17}	ν_{23}	$\nu_{\text{as}}\text{SiX}_2$				ν_{25}
$\delta_s\text{CD}_3$	ν_4		ν_{18}		$\nu_s\text{SiX}_2$	ν_7			
ρCD_3	ν_5	ν_{12}	ν_{19}	ν_{24}	δSiC_2	ν_8			
τCD_3		ν_{14}		ν_{27}	δSiX_2	ν_9			
					δCSiX	ν_{13}	ν_{21}	ν_{26}	
IR	a	—	a	a		a	—	a	a
Ra	p	dp	dp	dp		p	dp	dp	dp

getoffen. Im folgenden werden die Verbindungen einzeln kurz diskutiert.

$(\text{CD}_3)_2\text{SiH}_2$

Die a_1 -Grundschwingungen sind aufgrund ihrer Raman-Intensitäten und Polarisationsgrade zweifelsfrei zu lokalisieren. ν_{13} der Rasse a_2 (die für $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ bei 591 cm^{-1} gefunden wird [5]), dürfte mit ν_6 zusammenfallen. Diese Interpretation wird auch durch die NCA gestützt: es ist nicht möglich, für ν_{13} sinnvoll einen Wert $\leq 520\text{ cm}^{-1}$ zu berechnen, so daß eine sehr schwache Raman-Bande bei 487 cm^{-1} wohl als Kombinationston anzusehen ist. Ähnliches gilt für ν_5 und ν_{24} (ρCD_3 der Rassen a_1 und b_2), die gleichfalls koinzidieren. Die von MCKEAN [5] für $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ getroffenen Zuordnungen werden durch die Spektren des $(\text{CD}_3)_2\text{SiH}_2$ bestätigt. Die CSiH -Deformationen sind teilweise mit $\rho\text{CH}_3/\rho\text{CD}_3$ -Schwingungen verkoppelt, worauf im Abschnitt NCA noch kurz eingegangen werden wird.

$(\text{CD}_3)_2\text{SiF}_2$

Ähnlich wie für $(\text{CD}_3)_2\text{SiH}_2$ sind die a_1 -Grundschwingungen des $(\text{CD}_3)_2\text{SiF}_2$ über das Raman-Spektrum leicht zu lokalisieren. Die von KRIEGSMANN [6] angegebene Zuordnung von $\nu_s\text{SiF}_2$ (ν_7) des $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ nach 828 cm^{-1} , der a_1 - ρ -Schwingung (ν_5) nach 860 cm^{-1} ist danach zu vertauschen, da sich ν_7 der Deuteriumverbindung bei 870 cm^{-1} (IR) findet, eine Erhöhung von 828 cm^{-1} auf 870 cm^{-1} bei Deuteriumsubstitution aber durch die NCA nicht simuliert werden kann (im IR-Spektrum der SiH_2F_2 findet sich $\nu_s\text{SiF}_2$ ebenfalls bei 870 cm^{-1} [7]). Ebenso dürften ν_{12} und ν_{24} (ρCH_3 der Rassen a_2 und b_2) mit $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$ (ν_{20}) koinzidieren, da bei Zuordnung nach 828 cm^{-1} [6] zu hohe ρ -F-Hauptdiagonalelemente resultieren. Aufgrund der NCA sind auch im Bereich der CSiF -Deformationen die von KRIEGSMANN angegebenen Zuordnungen zu vertauschen, wie aus Tabelle 3 (s.a. Abschnitt NCA) hervorgeht.

$(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$

Während δSiC_2 (ν_8) vom Substituenten X wenig beeinflusst wird, kommt es mit wachsender Masse

von X zu einer zunehmenden Entartung der CSiX -Deformationen (ν_{13} , ν_{21} , ν_{26}), was sich durch teilweise verbreiterte Banden in den Spektren äußert. So dürften für das Cl-Derivat ν_9 mit ν_{13} , ν_{21} mit ν_{26} zusammenfallen (s. Tabelle 2). Von den Valenzschwingungen sind $\nu_s\text{SiC}_2$, $\nu_s\text{SiCl}_2$ und $\nu_{\text{as}}\text{SiCl}_2$ zweifelsfrei zu lokalisieren, $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$ kann einer der starken IR-Banden um 700 cm^{-1} (700 cm^{-1} , 718 cm^{-1}) zugeordnet werden, die Zuordnung nach 700 cm^{-1} korreliert besser mit der NCA.

Diese Zuordnung beim $(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$ erzwingt auch für $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ eine Änderung der in der Literatur mit 805 cm^{-1} [8] angegebenen Zuordnung für $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$: Die damit errechnete Kraftkonstante $F(\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2)$ liegt mit $3.2\text{--}3.3 \cdot 10^2\text{ N/m}$ über jener für $F(\nu_s\text{SiC}_2)$, was einer negativen Wechselwirkungskraftkonstante zweier benachbarter SiC -Bindungen entsprechen würde. Zum zweiten sollte danach $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$ des Deuterium-Derivates bei etwa $770\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ liegen; das IR-Spektrum zwischen 720 cm^{-1} und 900 cm^{-1} ist aber frei von Absorptionen. Wir deuten daher die starke IR-Bande des Me_2SiCl_2 bei 695 cm^{-1} nicht als ν_s , sondern als $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$, die Bande bei 805 cm^{-1} kann einer ρ -Methylschwingung ($\nu_{12,24}$) zugeschrieben werden. Die Bandenkontur der 695 cm^{-1} -Linie könnte durchaus dem Typ A (wie er für $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$ erwartet wird) entsprechen, allerdings ist das zentrale Maximum nicht so ausgeprägt scharf wie bei den ρCH_3 -Banden (805 cm^{-1} , 823 cm^{-1}). $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$ der H-Verbindung liegt damit tiefer als jene der Deuteriumverbindung. Dies kann durch kinetische Kopplung mit $\rho\text{CH}_3/\rho\text{CD}_3$ erklärt werden, die in einem Fall über ν_{as} , für $(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$ dagegen tiefer als $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$ liegt. Ähnliche Verhältnisse findet man auch für $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ ($\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ bei 695 cm^{-1} (H) und 705 cm^{-1} (D)) [1]. Die Zuordnung wird noch durch die Spektren des $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CD}_3)_2$ gestützt; auch für diese Verbindung fallen ν_s , $\nu_{\text{as}}\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ zusammen (714.8 cm^{-1}) [3].

$(\text{CD}_3)_2\text{SiBr}_2$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SiJ}_2$

Wie für Me_2SiCl_2 ist aufgrund der Spektren der Deuteriumderivate (und der NCA) auch für Me_2SiBr_2 die in der Literatur [6] angegebene

Zuordnung von $\nu_{as}SiC_2$ (798 cm^{-1}) nicht richtig, sie liegt (ähnlich wie in der Chlorverbindung) bei 680 cm^{-1} . In Me_2SiJ_2 findet sie sich bei 670 cm^{-1} (eigene Messung). Bis auf Bandenüberlagerungen im Bereich der Gerüstdeformationen sind die Spektren der deuterierten Br- und J-Spezies jedoch sehr einfach, so daß auf eine Diskussion weitgehend verzichtet werden kann. Die getroffenen Zuordnungen ergeben sich aus Tabelle 2.

$(Ph)_2Si(CD_3)_2$ und $(p-Tol)_2Si(CD_3)_2$

Da die Interpretation der Spektren des $(Ph)_2Si(CD_3)_2$ durch die inneren Schwingungen der Phenylgruppen erschwert wird, sind in Tabelle 3 die vollständigen Spektren, auch der H-Verbindung, angegeben, weil sich nur durch Vergleich einigermaßen sinnvolle Zuordnungen angeben lassen. Bei der Diskussion der Spektren einfacher Phenylverbindungen hat es sich bewährt, diese als Monosubstitutionsprodukte des Benzols aufzufassen. Mit der Vereinfachung, daß der Substituent X in C_6H_5X anfangs als einatomig angesehen wird, ergeben sich für das Molekül (C_{2v} -Symmetrie) 21 ebene ($11 A_1, 10 B_1$) und 9 nicht ebene ($3 A_2, 6 B_2$) Grundschnwingungen, die nach WHIFFEN[9] mit Buchstaben bezeichnet werden. 24 dieser 30 Schwingungen sind praktisch lagekonstant, die verbleibenden sechs variieren mit dem Substituenten X . Sie werden mit den Buchstaben q, r, t, u, x, y bezeichnet. Für $X = Si$ liegen sie in folgenden Bereichen (cm^{-1}):

q : 1070–1120, r : 690–700, t : 420–440,

u : um 250, x : 150–200, y : um 500.

Am stärksten dem Charakter einer "Si-Ph"-Valenz-Schwingung entspricht Schwingungsform t .

Liegen mehrere Phenylgruppen im Molekül vor, so kommt es naturgemäß zu einer Aufspaltung (vor allem) der substituentenabhängigen Schwingungen in (je nach Molekülsymmetrie) symmetrische und unsymmetrische Komponenten, die z.B. als t und t' bezeichnet werden ($\nu_s Si(Ph)_2, \nu_{as} Si(Ph)_2$).

Ist der Substituent X nicht mehr einatomig, so können dessen innere Schwingungen mit q, r, t, u, x, y verkoppelt sein. Für eine eingehende Diskussion der Spektren phenylierter Si-Verbindungen sei auf [10, 11] verwiesen.

Die in Tabelle 3 angeführten Zuordnungen der lagekonstanten Linien gehen auf WHIFFEN zurück; naturgemäß sind mehrere Schwingungen der CH_3/CD_3 Gruppen dadurch verdeckt (z.B. $\delta_s CD_3$ durch p , $\delta_{as} CD_3$ durch b). Im Bereich der Gerüstvalenzschwingungen lassen sich Koinzidenzen aber zuverlässig durch den Vergleich beider Derivate erkennen.

Unterhalb 300 cm^{-1} liegen dagegen komplizierte

Kopplungsverhältnisse zwischen u und x sowie den Ph-Si- CH_3 -Deformationen vor, da sich kaum lagekonstante Linien finden lassen. Die angeführten Zuordnungen sind daher als nicht gesichert anzusehen.

Da im Verlauf der experimentellen Arbeit auch $(p-Tol)_2Si(CD_3)_2$ dargestellt wurde, seien der Vollständigkeit halber auch dessen Spektren (ohne Zuordnung) angegeben:

IR (fl.)

3060 m; 3030 m; 3010 s; 2960 s; 2910 s; 2860 m; 2210 m; 1910 w; 1805 vw; 1643 w; 1605 s; 1590 sh; 1500 m; 1445 m, b; 1388 m; 1375 w; 1310 m; 1255 m; 1187 ms; 1105 vs; 1025 w, b; 995 vs; 825 w, sh; 800 vs; 745 vw; 718 vs; 700 vs; 686 vs; 636 ms; 608 w; 591 w; 568 w; 545 w; 490 s; 482 s; 378 s; 335 w; 312 w; 290 w; 249 m; 210 w; 176 s.

Ra (fl.)

3047 m, p; 3025 w, sh; 2993 w; 2925 m, p; 2871 w; 2218 m; 2120 s, p; 1606 s; 1510 vw; 1450 w, b; 1380 m; 1309 w; 1285 w; 1216 s, p; 1193 s, p; 1106 vs, p; 1030 w, b; 991 s, p; 802 vvs, p; ~720 w, sh; 700 m, b, p; 635 s; 606 w, p; 568 s, p; 493 w, b; 475 vw, sh; 448 vw; 400 vw; 367 m, p; 335 s, p; 283 s, p; 241 w; 200 vw, p; 171 s, p.

NORMALKOORDINATENANALYSE (NCA)

Bei den Schwingungsberechnungen wurde der FG-Formalismus nach WILSON[12] ausgehend von den Symmetriekoordinaten eines C_{2v} -Modells[13] angewendet. Um die Rechenergebnisse innerhalb der homologen Reihe besser vergleichen zu können, wurden (trotz teilweiser Kenntnis von Strukturdaten) alle Winkel als Tetraederwinkel ($109^\circ 28'$) angenommen, für die Bindungsabstände fanden folgende Werte Verwendung:

$d(CH)109\text{ pm}$, $d(SiC)187\text{ pm}$, $d(SiH)234\text{ pm}$,

$d(SiF)154\text{ pm}$, $d(SiCl)202\text{ pm}$,

$d(SiBr)214\text{ pm}$, $d(SiJ)243\text{ pm}$.

Bei den Berechnungen am $Ph_2Si(CD_3)_2$ wurde die Phenylgruppe durch ein Dreimassenmodell ersetzt, das die Beschreibung der drei Ebenen, substituentenabhängigen Phenylschwingungen q, r und t erlaubt[14].

Bei der Berechnung der Grundschnwingungen ν_i wurde von einem LSFF-Typ-Kraftfeld[15] für den Me_2Si -Teil ausgegangen[16], an den über Nebendiagonalglieder der SiX_2 -Teil angekoppelt ist. Diese wurden so gewählt, daß in einem nachfolgenden Iterationsschritt (L_{ik}^2 -Verfahren) die Frequenzen der H-Verbindungen genau wiedergegeben wurden, die Abweichungen bei den deuterierten Spezies hingegen möglichst klein blieben.

Zur Vereinfachung der Eigenwertberechnungen wurden sämtliche $\nu_s, \nu_{as}, \delta_s$ - und δ_{as} -Koordinaten nach einem von WILSON[12] angegebenen Ver-

Tabelle 2. Grundsicherungen (cm^{-1}) der Moleküle $(\text{CD}_3)_2\text{SiX}_2$ ($X = \text{H, F, Cl, B, I, J}$)

	$(\text{CD}_3)_2\text{SiH}_2$		$(\text{CD}_3)_2\text{SiF}_2$		$(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$		$(\text{CD}_3)_2\text{SiBr}_2$		$(\text{CD}_3)_2\text{SiI}_2$	
	IR(gas)	Ra(fl)	IR(gas)	Ra(fl)	IR(gas)	Ra(fl)	IR(fl)	Ra(fl)	IR(fl)	Ra(fl)
ν_5	686 m	689 m, p	650 m	657 s, p	700 vs	690 vw	700 vs	716 vw, b	670 vs	—
ν_6	—	583 vs, p	555 m	585 vs, p	603 m	603 m, p	600 s	600 m, p	591 s	594 m, p
ν_7	2140 vs	2137 vs, p	870 vs	859 mw, p	448 s	443 vs, p	—	336 vs, p	287 mw	285 vs, p
ν_8	—	185 vs, p	—	185 s, p	210 ms	200 m, p	198 vs	175 s, p	180 s, b	163 vs, p
ν_9	953 s	955 mw	320 s	324 m, p	163 m	154 s	119 s	107 m	82 mw	80 m
ν_{12}	—	616 w	—	585 vs	—	603 m	—	620 vw	—	600 vw, b
ν_{13}	—	583 vs	—	—	—	154 s	—	140 mw	—	130 m
ν_{19}	664 m	663 m	628 w	—	603 m	603 m	—	600 m	591 s	594 m
ν_{20}	749 s	—	740 vs	750 vw	718 vs	720 vw	710 vs	716 vw, b	700 vs	—
ν_{21}	640 w	645 sh	300 s	312 m, dp	230 ms	218 sh	180 sh	175 s	180 s, b	163 vs
ν_{24}	686 m	689 m	—	608 sh	680 vs	—	650 w	—	631 vs	—
ν_{25}	2148 vs	—	927 s	920 vs	510 vs	505 w	408 vs	408 w	357 m	350 ms
ν_{26}	410 mw	—	300 s	312 m	230 ms	218 sh	—	140 mw	146 w	130 m

Tabelle 3. Schwingungsspektren (cm⁻¹) von Ph₂Si(CH₃)₂ und Ph₂Si(CD₃)₂

Ph ₂ Si(CH ₃) ₂		Ph ₂ Si(CD ₃) ₂		Zuordnung
IR(fl)	Ra(fl)	IR(fl)	Ra(fl)	
3080 m		3080 m		<i>z</i> ₄
3070 s		3070 s		<i>z</i> ₂
3050 s	3055 m, p	3045 s	3054 m, p	<i>z</i> ₁
3020 m		3020 m		<i>z</i> ₅
3010 m		3010 m		<i>z</i> ₃
2950 vs	2967 w, b	2210 m	2220 mw	<i>ν</i> _{as} } CH ₃ /CD ₃
2900 mw	2906 m, p		2120 m, p	<i>ν</i> _s }
1587 m	1593 s	1587 m	1592 ms	<i>k</i>
	1571 w		1571 w	<i>l</i>
1484 s		1484 s		<i>m</i>
1422 vs		1423 vs		<i>n</i>
1335 w		1333 w		<i>o</i>
1320 w		1315 w		
1300 m		1300 m		<i>e</i>
		1258 mw		
1187 m	1194 mw	1185 m	1191 mw	<i>a</i>
1155 w	1159 mw	1155 w	1159 mw	<i>c</i>
1105 vs	1109 mw, p	1105 vs	1108 m, p	<i>q</i>
1065 w		1063 w	~ 1050 sh	<i>d</i>
1025 w	1031 vs, p	1027 s	1028 vs	<i>b</i>
1410 m	1414 w, b	1027 s	1028 vs, p	<i>δ</i> _{as} CH ₃ /CD ₃
995 m	1000 vvs, p	992 vs	998 vvs, p	<i>p</i>
1245 vs		992 vs	998 vvs, p	<i>δ</i> _s CH ₃ /CD ₃
	915 vw		912 w	<i>i</i>
	856 vw		850 w	<i>g</i>
830 vs	832 vw	663 s	666 vw, sh	} <i>ρ</i> CH ₃ /CD ₃
815 vs	822 vw	635 vs	632 vw	
775 vs	779 w			
700 vs	690 w	720 vs	716 w	<i>ν</i> _{as} Si(CH ₃ /CD ₃) ₂
760 mw				
730 vs		740 vs		<i>f</i>
700 vs	690 w	695 vs	694 w	<i>v</i>
	646 vs, p		654 ms, p	<i>r</i>
675 mw				
640 vs	646 vs, p	583 s	585 s, p	<i>ν</i> _s Si(CH ₃ /CD ₃) ₂
618 m	618 m	618 m	616 m	<i>s</i>
		546 m		
472 vs	485 vvw	480 s	485 vw, b	} <i>y, y'</i>
465 vs	468 vvw	465 s	465 w, b	
420 vs	420 vvw	398 vs	398 vw	
358 vs	357 s, p	343 s	341 s, p	<i>t</i>
300 m	308 w, b	285 m	287 w	
		268 w		} <i>u, δ</i> Si(Ph) ₂
239 sh		239 w	235 m, p	
229 m	216 s, b	215 m	210 m	} <i>x, δ</i> Si(CH ₃) ₂
			176 m	

fahren abgespalten, für die NCA verblieben somit 5 *A*₁, 2 *A*₂, 3 *B*₁ und 3 *B*₂-Schwingungen. Dies ist ohne Verlust an Signifikanz möglich, da lediglich die *ρ*-Methyl-Koordinaten für Kopplungen mit den Gerüstschwingungen in Frage kommen. Die unterschiedliche Anharmonizität der H/D-Verbindungen wurde empirisch korrigiert, indem *F*(*ρ*CD₃) gegenüber *F*(*ρ*CH₃) um 0.008 · 10² N/m erhöht wurde [16].

Die nach diesem Verfahren berechneten Frequenzwerte sind in Tabelle 4 den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung kann als befriedigend angesehen werden

$$\left(\frac{1}{n} \sum \frac{|\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}|}{\nu_{\text{exp}}} = 1.5\% \right).$$

Tabelle 5 gibt die wichtigsten Symmetrie- und Valenzkraftkonstanten der einzelnen Verbindungen wieder, wie sie nach dem abschließenden Iterationsschritt erhalten werden.

DISKUSSION

Die Normalkoordinatenanalyse zeigt klar, daß die SiX-Valenzkraftkonstanten der Dimethylsilane gegenüber jenen der SiX₄-Moleküle [17] um etwa 20% erniedrigt sind. Die Abnahme von *f*(SiX) mit schwerer werdendem Halogen führt auch zu einer entsprechenden Verkleinerung der Wechselwirkung zweier benachbarter SiX-Bindungen. *f*(SiPh) ist um etwa 10% gegenüber *f*(Si-CH₃) erhöht, was durchaus im Einklang mit früheren

Tabelle 4. Berechnete und experimentelle Grundschwingungen (cm^{-1}) von $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SiX}_2$

$\nu_i, i =$	Me_2SiH_2		Me_2SiF_2		Me_2SiCl_2		Me_2SiBr_2		Me_2SiI_2		Me_2SiPh_2	
	H_6	D_6	H_6	D_6	H_6	D_6	H_6	D_6	H_6	D_6	H_6	D_6
5	838	675	828	652	847	704	690	690	716	839	676	843
6	659	585	646	589	688	604	603	601	600	672	600	647
7	2139	2137	860	850	473	455	443	341	336	302	288	361
8	223	198	213	189	232	212	200	187	175	187	168	200
9	959	955	330	326	168	162	154	114	107	82	81	80
12	802	608	786	582	805	594	603	601	620	790	589	600
13	591	580	271	262	177	165	154	145	140	153	136	130
19	919	678	828	629	823	578	603	812	600	813	564	591
20	728	726	786	756	690	707	720	690	716	670	698	700
21	643	618	330	311	300	227	218	207	175	187	173	180
24	876	700	786	620	805	682	680	798	641	790	629	631
25	2145	2148	952	928	553	504	510	429	408	371	354	357
26	468	431	330	305	232	209	230	162	145	153	137	146

*Ref. [5], †Ref. [6], ‡Ref. [8] und eigene Messung, §Ref. [6]; ¶eigene Messung.

Tabelle 5. Wichtige Symmetrie- und Valenzkraftkonstanten* (10⁻² N/m), der Dimethylsilane Me₂SiX₂, X = H, F, Cl, Br, J, Ph

F _{ij} , ij =	X =	H	F	Cl	Br	J	Ph
55		0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
66		3.07	3.28	2.95	2.93	2.95	2.95
77		2.65	5.46	3.11	2.3	1.73	3.15
88		0.17	0.18	0.2	0.19	0.19	0.19
99		0.26	0.42	0.2	0.18	0.12	0.19
68		0.1	0.1	0.1	0.08	0.1	
79		0	0.20	0.1	0.08	0.05	
67		0	0.20	0.15	0.07	0.06	
2020		2.69	2.94	2.59	2.59	2.57	
2121		0.24	0.25	0.22	0.195	0.20	
2021		0.1	0	0.07	0.07	0.07	
2525		2.60	4.74	2.55	1.96	1.56	
2626		0.26	0.30	0.23	0.14	0.14	
2526		0	0.1	0.1	0.1	0.1	
f(SiC)		2.88	3.11	2.77	2.76	2.76	~ 2.8
f(SiC/SiC)		0.19	0.17	0.18	0.17	0.19	~ 0.17
f(SiX)		2.62	5.10	2.84	2.13	1.56	~ 3.0
f(SiX/SiX)		0.03	0.36	0.27	0.17	0.08	~ 0.17

*F(δSiX₂) bezogen auf r(SiX), F(δSiC₂) und F(δXSic) auf r(SiC).

Berechnungen an verschiedenen substituierten Phenylsilanen steht[2, 10, 11].

Innerhalb der Reihe der Halogenide besitzt Me₂SiF₂ mit 3.11 (hier und im folgenden: x 10² N/m) die höchste SiC-Valenzkraftkonstante, sie sinkt zum Chlor-Derivat hin um ca. 10% ab (2.77), für Dimethyldibrom- und Dimethyldiodsilan ergibt sich der gleiche Wert. Aufgrund der Elektronegativitäten der Halogene wäre eine Abnahme von f(SiC) zum Iodderivat hin zu erwarten (die berechneten SiC-Kraftkonstanten sind allerdings mit einer Fehlerbreite von mindestens ± 5% ≈ 0.1–0.15 behaftet). Für Ph₂Si₂Me₂ ergibt sich, wenn man f(SiC/SiC) zu 0.17 abschätzt (s. Tabelle 5) 2.8, für Me₂SiH₂ 2.88.

In der Literatur finden sich nur wenige f(SiC)-Werte von Dimethylsilanen Me₂SiX₂, die zudem meist unter der Näherung punktförmiger Methylgruppen (M = 15)[18] erhalten wurden, oder Urey-Bradley-Felder verwenden[19]. Sie sind daher kaum vergleichbar. Betrachtet man allgemein Si-CH₃-Verbindungen, so finden sich folgende, unter Verwendung von Isotopendaten erhaltene Werte: Me₃SiCl: 2.89, (Me₃Si)₂O: 2.84[1], Me₆Si₂: 2.88, Me₃SiSiPh₃: 2.9[2] sowie 2.96 für Tetramethylsilan[20] (Siebert gibt für TMS 2.93 an[21]).

Es zeigt sich, daß f(SiC) allgemein nur relativ schwach von den restlichen Substituenten am Silicium abhängt. Für die Dimethylsilane Me₂SiX₂ ist eine Korrelation mit den SiC-Bindungslängen (bisher vermessen: Me₂SiH₂: 186.7 pm[22], Me₂SiCl₂: 184.5 pm[23], Me₂SiBr₂: 192 ± 6[23, 25] daher kaum möglich. Offenbar ist aber die ²⁹Si¹³C-Kopplungskonstante (Hz) empfindlicher von den Substituenten am Si abhängig als f(SiC) (Si₂Me₆: 43.6[26], (Me₃Si)₂O: 60[26], SiMe₄: 50.3[27],

Me₂SiCl₂: 68.3[28]. Es zeigt sich, dass allgemein ¹J(SiC) mit steigender Elektronegativität der Substituenten zunimmt[29]. Eine Relation zwischen f(SiC) und ¹J(SiC) (die für CC-Bindungen als linear aufgefunden wurde)[30] läßt sich wegen der geringen Variation der bisher bestimmten f(SiC)-Werte kaum sinnvoll angeben (wenn man von f(SiC) = const. absieht).

Die Potentialenergieverteilungen zeigen eine Reihe von Schwingungskopplungen auf, von denen beispielhaft jene zwischen ρCH₃/CD₃ und δHSiC bzw. ν_{s,as} SiC₂ für (CH₃)₂SiH₂ und (CD₃)₂SiH₂ angegeben seien:

(CH ₃) ₂ SiH ₂	(CD ₃) ₂ SiH ₂
838: 100[5]	689: 50[5], 45[6]
659: 94[6]	583: 47[5], 55[6]
802: 99[12]	616: 45[12], 39[13]
591: 100[13]	583: 57[12], 64[13]
919: 98[19]	664: 45[19], 48[20]
728: 83[20], 28[21]	749: 39[19], 27[20], 47[21]
643: 19[20], 72[21]	640: 22[19], 24[20], 50[21]
876: 90[24]	686: 73[24], 20[26]
468: 96[26]	410: 28[24], 81[26]

Bei den deuterierten Halogenverbindungen sind ν_s u. ν₆ stark verkoppelt, wobei die Potentialenergie meist symmetrisch im Ausmaß von 60:40 ((CD₃)₂SiF₂) bis 50:50 ((CD₃)₂SiJ₂) auf die beiden Grundschnwingungen aufgeteilt wird. Schwächere Kopplungen (im Mittel 80:20) finden sich zwischen ν₁₉ und ν₂₀. Einzelheiten der NCA können jederzeit vom Autor angefordert werden.

LITERATUR

- [1] F. HÖFLER, *Z. Naturforsch.* **27a**, 760 (1972).
 [2] F. HÖFLER, *Monatsh. Chem.* **107**, 893 (1976).

- [3] S. BIEDERMANN, H. BÜRGER, K. HASSLER und F. HÖFLER, *Monatsh. Chem.* **111**, 703 (1980).
- [4] F. WATARI, *Spectrochim. Acta* **34A**, 1239 (1978).
- [5] D. F. BALL, P. L. GOGGIN, D. C. MCKEAN und L. A. WOODWARD, *Spectrochim. Acta* **16**, 1358 (1960).
- [6] H. KRIEGSMANN, *Z. Elektrochem.* **62**, 1033 (1958).
- [7] S. CRADOCK, E. A. V. EBSWORTH und A. G. ROBIETTE, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1502 (1964).
- [8] A. L. SMITH, *J. Chem. Phys.* **21**, 1997 (1953).
- [9] D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
- [10] F. HÖFLER, *Monatsh. Chem.* **107**, 705 (1976).
- [11] F. HÖFLER, *Monatsh. Chem.* **107**, 411 (1976).
- [12] E. B. WILSON, J. C. DECIUS und P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York (1955).
- [13] K. SHIMIZU und H. MURATA, *J. Mol. Spectr.* **4**, 214 (1960).
- [14] H. J. BECHER und F. HÖFLER, *Spectrochim. Acta* **25A**, 1703 (1969).
- [15] T. SHIMANOCHI, in *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol. IV. Academic Press, New York (1970).
- [16] S. BIEDERMANN, H. BÜRGER, K. HASSLER und F. HÖFLER, *Monatsh. Chem.* **111**, 715 (1980).
- [17] H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Springer Verlag, Berlin (1966).
- [18] J. GOUBEAU, H. SIEBERT und M. WINTERWERB, *Z. anorg. allg. Chem.* **259**, 801 (1941).
- [19] T. SHIMANOCHI, I. TSUCHIYA und Y. MIKAWA, *J. Chem. Phys.* **18**, 1306 (1950).
- [20] K. HASSLER, Diplomarbeit, T. U. Graz, 1974.
- [21] H. SIEBERT, *Z. anorg. allg. Chem.* **268**, 177 (1952); *Z. anorg. allg. Chem.* **271**, 75 (1952).
- [22] L. PIERCE, *J. Chem. Phys.* **34**, 498 (1961).
- [23] M. NAKATA, H. TAKEO und C. MATSUMURA, *J. Mol. Spectr.* **82**, 117 (1980).
- [24] M. YOKOI, *Bull. Soc. Chem. Jap.* **30**, 100 (1957).
- [25] K. YAMASAKI, A. KOTERA, M. YOKOI und M. IWASAKI, *J. Chem. Phys.* **17**, 1355 (1949).
- [26] K. HARRIS und B. J. KIMBER, *J. Magn. Resonance* **17**, 174 (1975).
- [27] G. C. LEWI, D. M. WHITE und D. J. CARGIOLI, *J. Magn. Resonance* **8**, 280 (1972).
- [28] H. DRESSKAMP und K. HILDEBRAND, *Annalen* **712** (1975).
- [29] E. A. WILLIAMS und J. CARGIOLI, *Silicon-29 NMR Spectroscopy*, in: *Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Vol. 9. Academic Press, New York (1979).
- [30] K. KAMIENSKA-TRELA, *Spectrochim. Acta* **36A**, 239 (1980).