

JOM 23922

# Schwingungsspektren, Normalkoordinatenanalysen und Synthesen der t-Butylsilane ${}^t\text{BuSiX}_3$ , X = H, D, F, Cl, Br, I

Karl Hassler

*Institut für Anorganische Chemie der T.U., Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Austria)*

Manfred Weidenbruch

*Fachbereich Chemie der Universität, Carl von Ossietzky-Straße 9-11, W-2900 Oldenburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Mai 1993)

## Abstract

The infrared and Raman vibrational spectra of the t-butylsilanes  ${}^t\text{BuSiX}_3$  (X = H, D, F, Cl, Br, I) have been measured and assigned with the aid of normal coordinate analyses. The SiX valence-force constants that were calculated are somewhat smaller than the values for the silanes  $\text{SiX}_4$ . A number of t-butylsilanes were prepared using new reaction pathways and new precursor molecules, whose properties are described.

## Zusammenfassung

Die Ir- und Ramanspektren der t-Butylsilane  ${}^t\text{BuSiX}_3$  (X = H, D, F, Cl, Br, I) wurden aufgenommen und mit Hilfe von Normalkoordinatenanalysen zugeordnet. Die berechneten SiX-Valenzkraftkonstanten sind etwas kleiner als jene der Derivate  $\text{SiX}_4$ . Für die Synthesen wurden teilweise neue Wege beschritten, in deren Verlauf eine Reihe bisher nicht beschriebener t-Butylsilane als Zwischenstufen dargestellt und charakterisiert wurden.

*Key words:* Silane; Infrared spectroscopy; Raman spectroscopy

## 1. Einleitung

Tert-Butylgruppen eignen sich hervorragend zur Stabilisierung ungewöhnlicher Molekülstrukturen, die sie wegen ihrer Raumerfüllung wirksam gegen weitere Reaktionen wie etwa Dimerisierung oder Polymerisation zu schützen vermögen. Im Gegensatz zu sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten wie Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl) oder Supermesityl (= 2,4,6-tri(t-butyl)phenyl) sind die inneren Schwingungen der t-Butylgruppen noch überschaubar. Im Bereich zwischen  $200\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$ , in dem viele Element-Element Schwingungen liegen (z.B.  $\nu\text{SiSi}$ ,  $\nu\text{SiP}$ ,  $\nu\text{SiS}$ ,  $\nu\text{SiAs}$ ,  $\nu\text{PP}$ ,  $\nu\text{PAs}$ , ...) weist der t-Butylsubstituent

lediglich Deformationsschwingungen des  $\text{CC}_3$ -Skeletts auf. Bei Vorliegen von  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie, wovon bei den t-Butylsilanen  ${}^t\text{BuSiX}_3$  wohl ausgegangen werden kann, werden sie als  $\delta_s$ ,  $\delta_{as}$  und  $\rho\text{CC}_3$  bezeichnet. Den Schwingungsbildern (Abb. 1) kann entnommen werden, daß  $\delta_s\text{CC}_3$  eine Auslenkung des zentralen C-Atoms in Richtung der SiC-Bindung bedingt.  $\rho\text{CC}_3$  entspricht keiner internen Deformation der  $\text{CC}_3$ -Gruppe (es werden nur  $\text{CCSi}$ -Winkel ausgelenkt), die Bewegung muß durch das restliche Molekül kompensiert werden. Es sind deshalb kinetische Kopplungseffekte mit geeigneten Schwingungen des  $\text{SiX}_3$ -Molekülteils (z.B.  $\nu_s\text{SiX}_3$  oder  $\delta_s\text{SiX}_3$ ) zu erwarten. Zusätzlich ist mit Intensitätsaustausch der beteiligten Schwingungen zu rechnen, so daß je nach der Natur der Substituenten X die Schwingungsspektren ihre Struktur dramatisch verändern können. So sind  $\delta_s$ ,  $\delta_{as}$

Correspondence to: Doz. Dr. K. Hassler.

TABELLE 1. <sup>29</sup>Si-Kernresonanzdaten (eigene Messungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ(Si) gegen TMS, J in Hz) von t-Butylsilanen und Di-t-Butylsilanen

	δ( <sup>29</sup> Si)	<sup>3</sup> J(SiH)	<sup>1</sup> J(SiF) bzw. <sup>1</sup> J(SiH)		δ( <sup>29</sup> Si)	<sup>3</sup> J(SiH)	<sup>1</sup> J(SiF) bzw. <sup>1</sup> J(SiH)
<sup>1</sup> BuSiH <sub>3</sub>	-39,8	7,35	187,4	<sup>1</sup> Bu <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	+1,9	6,13	181,4
<sup>1</sup> BuSiF <sub>3</sub>	-61,5	7,8	304,4	<sup>1</sup> Bu <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	-7,8	6,2	325,5
<sup>1</sup> BuSiCl <sub>3</sub>	17,6	10,5	-	<sup>1</sup> Bu <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	-10,6	7,7	-
<sup>1</sup> BuSiBr <sub>3</sub>	+3,3	10,1	-	<sup>1</sup> Bu <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	+45,8	8,4	-
<sup>1</sup> BuSiI <sub>3</sub>	-76,3	13,2	-	<sup>1</sup> Bu <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	+35,4	9,2	-
<sup>1</sup> BuSiPh <sub>2</sub> Cl	+13,4	-	-	<sup>1</sup> BuSiPh <sub>2</sub> H	-1,9	-	190,6
<sup>1</sup> BuSiBr <sub>2</sub> H	+7,4	10,4	268,2	<sup>1</sup> BuSiBr <sub>2</sub> Cl	+9,5	11,8	-
<sup>1</sup> BuSiPhH <sub>2</sub>	-14,1	-	190,0	<sup>1</sup> BuSiI <sub>2</sub> H	-33,8	11,1	255,6
				<sup>1</sup> Bu <sub>2</sub> SiHCl	+1,1	6,8	211,8

und ρCC<sub>3</sub> des t-Butylsilans <sup>1</sup>BuSiH<sub>3</sub> im Infrarotspektrum nur als sehr schwache Banden aufzufinden (Tabelle 1). Ersatz der Wasserstoffatome durch Fluor (<sup>1</sup>BuSiF<sub>3</sub>) führt dagegen zu ausgeprägten kinetischen Kopplungsbeeinflussungen durch δ<sub>s</sub>, δ<sub>as</sub> und ρSiF<sub>3</sub>, so daß δ<sub>s</sub>, δ<sub>as</sub> und ρCC<sub>3</sub> als sehr starke bis starke Ir-Absorptionen in Erscheinung treten (Tabelle 3). Eine fundierte Interpretation der Schwingungsspektren ist dann nur mit Hilfe von Normalkoordinatenanalysen (NCA) sinnvoll durchführbar.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, die Spektren der t-Butylsilane <sup>1</sup>BuSiX<sub>3</sub> (X = H, D, F, Cl, Br, I) zuzuordnen und ein übertragbares Kraftfeld für den t-Butylsubstituenten zu entwerfen. Die Ergebnisse

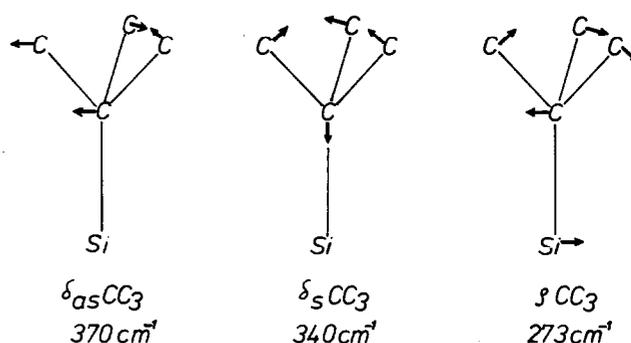


Abb. 1. Deformationsschwingungen der CC<sub>3</sub>-Gruppe (die Pfeile geben nur die Richtung, nicht aber die relativen Auslenkungen der Atome an) und ihre Frequenzen für <sup>1</sup>BuSiH<sub>3</sub>.

TABELLE 2. Infrarot- und Ramanspektren (< 1300 cm<sup>-1</sup>) von <sup>1</sup>BuSiH<sub>3</sub> und <sup>1</sup>BuSiD<sub>3</sub> und ihre Zuordnung

<sup>1</sup> BuSiH <sub>3</sub>			<sup>1</sup> BuSiD <sub>3</sub>			Zuordnung	Rasse
Ir(g)	Ir(l)	(Ra(l))	Ir(g)	Ir(l)	Ra(l)		
2165vs	2148vs	2147vs	1578vs	1570vs	1570w	ν <sub>as</sub> SiH <sub>3</sub> /D <sub>3</sub>	E
1258vw	1260m	1255vw	1550s	1545m	1546vs,p	ν <sub>s</sub> SiH <sub>3</sub> /D <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>
1220vw		1220ms,p	1260vw	1255mw	1260vw	ν <sub>as</sub> CC <sub>3</sub>	E
		1190sh	1209w		1215mw	ρCH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>
1135m	1110w		1138w	1110w			
1084m	1090w		1071w,b				
1015m	1013s	1016vw	1010m	1010m	1015w	ρCH <sub>3</sub>	E
929vvs	934vs	941ms	942m	940m	941vw,b	ρCH <sub>3</sub>	E
929vvs	934vs	941ms	690vs		679sh	δ <sub>as</sub> SiH <sub>3</sub> /D <sub>3</sub>	E
900w	918vs		700vs	690vs	694m,p	δ <sub>s</sub> SiH <sub>3</sub> /D <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>
			885w		882vw		
837m	827s	829m,p	828ms	828s	829mw,p	ν <sub>s</sub> CC <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>
800vw	810sh		780vw	820sh			
	721w			645m			
643s	642vs	643w	510s	510s	513mw	ρSiH <sub>3</sub> /D <sub>3</sub>	E
620vw		600vs,p	620vw				
			585w	590m	584s,p	νSiC	A <sub>1</sub>
465w,b	~440w,b						
	400vw						
	357vw	370mw	362w	360w	365m	δ <sub>as</sub> CC <sub>3</sub>	E
338vw	340w	340mw,p	338w		337m,p	δ <sub>s</sub> CC <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>
		273vw			260vw	ρCC <sub>3</sub>	E
		225vw			183m		
		143w			133m		

sollten die Berechnung der Spektren von Molekülen mit mehreren *t*-Butylgruppen (z.B.  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiX}_2$  [1] oder  ${}^1\text{BuX}_2\text{SiSiX}_2$   ${}^1\text{Bu}$  [2]) ermöglichen.

Im Verlauf unserer Arbeiten stellte sich heraus, daß die Spektren der Silane  ${}^1\text{BuSiX}_3$  in der Literatur nur sehr unvollständig beschrieben waren. Sämtliche Verbindungen wurden daher teilweise nach neuen Vorschriften und über bisher unbekannte Zwischenstufen synthetisiert und ihre Infrarot- und Ramanspektren registriert. Zusätzlich sind für alle Substanzen die  ${}^{29}\text{Si}$ -Spektren vermessen (siehe experimentellen Teil) und in Tabelle 1 zusammengestellt worden.

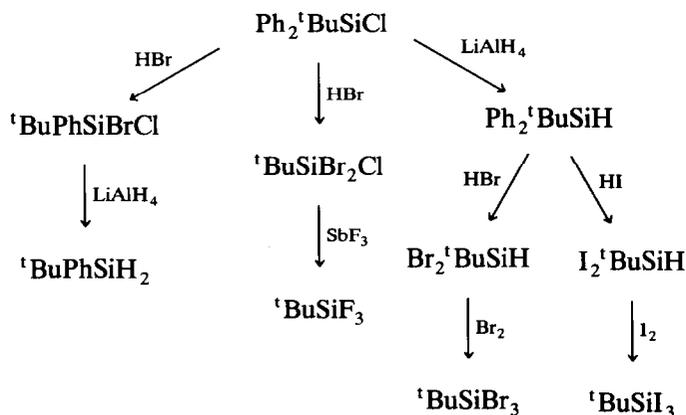
## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Substanzen

Während die Silane  ${}^1\text{BuSiH}_3$  [3],  ${}^1\text{BuSiF}_3$  [4] und  ${}^1\text{BuSiCl}_3$  [5] nach Literaturvorschriften synthetisiert wurden, ist für  ${}^1\text{BuSiI}_3$  (das bereits von Baudler [6] beschrieben worden ist) ein neuer Syntheseweg ausgearbeitet worden (siehe Schema 1).  ${}^1\text{BuSiBr}_3$  wurde von uns erstmals synthetisiert. Ausgangspunkt war  ${}^1\text{BuPh}_2\text{SiCl}$ , das nach Schema 1 in eine ganze Reihe von bisher nicht beschriebenen Silanen übergeführt werden kann.

### 2.2. *t*-Butylphenylbromchlorsilan

20 g  $\text{Ph}_2{}^1\text{BuSiCl}$  werden in 50 ml absolutem Benzol gelöst. Nach Zugabe einer kleinen Menge  $\text{AlBr}_3$  (etwa 200–500 mg) wird in mäßigem Strom trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Dabei achtet man darauf, daß sich die Lösung nicht zu stark erwärmt, da ansonsten beide Phenylgruppen durch Brom substituiert werden. Es gelingt auf diese Weise,  $\text{Ph}{}^1\text{BuSiBrCl}$  in Ausbeuten von 70–80% zu erhalten. Nach Beendigung der Reaktion wird *i.v.* fraktioniert. Man erhält etwa 15 g (74%)  $\text{Ph}{}^1\text{BuSiBrCl}$  in Form einer farblosen, öligen Flüssigkeit,  $K_{p_{0,05}} = 65^\circ\text{C}$ .



Schema 1. Aus  ${}^1\text{BuPh}_2\text{SiCl}$  dargestellte Silane.

Elementaranal. Gef.: C, 42,98; H, 5,25.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{SiBrCl}$  ber.: C, 43,25; H, 5,08%.

IR (l, < 1000): 998s, 970vw, 942s, 920vw, 849w, 818vs, 739vs, 707s, 695s, 678sh, 623vs, 520sh, 548vs, 525sh, 493vs, 466s, 411s, 387s, 358vw  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3. *t*-Butyldibromchlorsilan

Man löst 20 g  $\text{Ph}_2\text{Si}{}^1\text{BuCl}$  in 50 ml Benzol, setzt etwa 500 mg  $\text{AlBr}_3$  zu und leitet in heftigem Strom  $\text{HBr}$  ein. Der Kolbeninhalt erwärmt sich dabei bis zum Rückfluß. Man setzt das Einleiten so lange fort, bis sich das Reaktionsgemisch wieder auf Raumtemperatur abgekühlt hat. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der kristalline Rückstand bei  $70^\circ\text{C}/0,05$  mm Hg sublimiert. Man erhält etwa 18 g (ungefähr 90%)  ${}^1\text{BuSiBr}_3\text{Cl}$  in Form farbloser Kristalle, die wachsartige Konsistenz aufweisen.

Elementaranal. Gef.: C, 17,43; H, 3,29.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SiBr}_2\text{Cl}$  ber.: C, 17,13; H, 3,23%.

IR (< 1100, Nujolverreibung): 1007s, 942s, 920sh, 830sh, 816vs, 736m, 700w, 628vs, 585s, 561vs, 496vs, 418vs, 385s, 358vw, 296m  $\text{cm}^{-1}$ .

${}^1\text{BuSiBr}_2\text{Cl}$  kann wie  ${}^1\text{BuSiCl}_3$  [4] mit  $\text{SbF}_3$  fluoriert werden.

### 2.4. *t*-Butylphenylsilan

$\text{Ph}{}^1\text{BuSiBrCl}$  kann nach Standardverfahren ( $\text{LiAlH}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) zu  $\text{Ph}{}^1\text{BuSiH}_2$  hydriert und mittels Vakuumdestillation gereinigt werden ( $K_{p_{35}} = 85\text{--}87^\circ\text{C}$ ).

Elementaranal. Gef.: C, 73,24; H, 9,77.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Si}$  ber.: C, 73,09; H, 9,82%.

IR (l, < 1100): 2130vs, 1010s, 995vw, 930vs, 842vs, 823ms, 731s, 698s, 675vw, 620vw, 589s, 473s, 410m, 382w, 357w, 344w  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.5. *t*-Butyldiphenylsilan

Während  ${}^1\text{BuPh}_2\text{SiCl}$  mit  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether nur äußerst langsam reagiert, kann durch mehrtägiges

Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  in Dioxan nahezu quantitativ  ${}^1\text{BuPh}_2\text{SiH}$  erhalten werden. Es wird durch Vakuumdestillation ( $K_{p,0,05} = 100-103^\circ\text{C}$ ) gereinigt.

Elementaranal. Gef.: C, 79,97; H, 8,43.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Si}$  ber.: C, 79,95; H, 8,39%.

IR ( $l, < 1100$ ): 2115vs, 1066m, 1028mw, 1010s, 998s, 968vw, 938s, 915w, 840m, 806vs,b, 733vs, 698vs, 618w, 599s, 481vs, 459s, 421w, 389mw,  $358\text{w cm}^{-1}$ .

### 2.6. Dibrom-*t*-butylsilan

Die Darstellung erfolgt mit  $\text{HBr}/\text{AlBr}_3$  aus  ${}^1\text{BuPh}_2\text{SiH}$ , wobei gleich verfahren wird, wie bei der Darstellung von  ${}^1\text{BuSiBr}_2\text{Cl}$ . Das gebildete  ${}^1\text{BuSiBr}_2\text{H}$  wird durch Vakuumdestillation ( $K_{p,11} = 35^\circ\text{C}$ ) von Verunreinigungen befreit.

Elementaranal. Gef.: C, 19,50; H, 4,07.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SiBr}_2$  ber.: C, 19,53; H, 4,09%.

IR ( $l, < 1300$ ): 2185vs, 1255vw, 1215sh, 1200m, 1088m, 1012s, 1003s, 942s, 875w, 835sh, 815vs, 768vs, 676m, 608s, 490m, 470vs, 421s, 395s, 355w,  $342\text{m cm}^{-1}$ .

Ra ( $l, < 1300$ ): 2186s,p, 1220mw,p, 1203m,p, 1013vw, 992w, 942mw, 816mp, 774m, 609s,p, 472m, 420vs,p, 395m,p, 342ms,p, 264sh, 231s,p, 144s,p,  $115\text{vs cm}^{-1}$ .

### 2.7. *t*-Butyldiiodsilan

${}^1\text{BuPh}_2\text{SiH}$  reagiert mit  $\text{HI}/\text{AlI}_3$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  weitgehend quantitativ zu  ${}^1\text{BuI}_2\text{SiH}$ , das destillativ ( $K_{p,4} = 52-54^\circ\text{C}$ ) gereinigt wird.

Elementaranal. Gef.: C, 14,20; H, 3,02.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SiI}_2$  ber.: C, 14,13; H, 2,96%.

IR ( $l, < 1300$ ): 2165vs, 1259mw, 1210sh, 1196m, 1186m, 1012s, 1001s, 939ms, 812s, 754vs, 730vs, 601ms, 422vs, 395mw, 375vs,  $332\text{ms cm}^{-1}$ .

Ra ( $l, < 1300$ ): 2166s,p, 1211m,p, 1187m,p, 1013w, 1005w, 939mw, 813m, 754vw, 731mw, 601s,p, 421w, 395m,p, 377vs,p, 331s,p, 236w, 210vs,p, 131vs,p, 99ms,  $87\text{vs,p cm}^{-1}$ .

### 2.8. *t*-Butyltriiodsilan

5 g (14,8 mmol)  ${}^1\text{BuSiI}_2\text{H}$  werden mit 4,1 g (16,1 mmol)  $\text{I}_2$  versetzt und auf etwa  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei setzt heftige  $\text{HI}$ -Entwicklung ein. Nach 2–3 h wird der nach dem Erkalten kristalline Rückstand, der noch eine geringen Überschuß Iod enthält, bei  $100^\circ\text{C}/0,05\text{ Hg}$  sublimiert. Anschließend wird die Kolbenaußenwand ohne Unterbrechung der Wasserkühlung auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei alles Iod vom Sublimationsfinger auf die Kolbenwand sublimiert. Man erhält auf diese Weise etwa 5,5 g (80%)  ${}^1\text{BuSiI}_3$  in Form farbloser Kristalle. Ihre Eigenschaften stimmen mit den Literaturdaten [6] überein.

### 2.9. *t*-Butyltribromsilan

5 g (20,3 mmol)  ${}^1\text{BuSiBr}_2\text{H}$  werden tropfenweise mit der äquivalenten Menge ( $3,25\text{ g} = 20,3\text{ mmol}$ )  $\text{Br}_2$  versetzt, wobei heftige  $\text{HBr}$ -Entwicklung einsetzt. Der feste, kristalline Reaktionsrückstand wird durch Sublimation ( $80^\circ\text{C}/0,05\text{ mm Hg}$ ) gereinigt. Man erhält 5,3 g (= 80%)  ${}^1\text{BuSiBr}_3$  in Form farbloser, wachsartig weicher Kristalle.

Elementaranal.: Gef.: C, 14,73; H, 2,70.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SiBr}_3$  ber.: C, 14,79; H, 2,79%.

Die Schwingungsspektren sind in Tabelle 2 angegeben.

### 2.10. Schwingungsspektren

Für die Ir-Spektroskopie stand ein Perkin Elmer 883 Spektrometer zur Verfügung. Flüssige Substanzen wurden als Film zwischen  $\text{CsBr}$ -Scheiben aufgetragen, feste als Nujolverreibung vermessen. Die Ramanspektren wurden mit einem Spex Ramalog ( $\text{HeNe}$ -Anregung, 50 mW, 9328 Å) in 1 mm Kapillarröhrchen vermessen.

### 2.11. ${}^{29}\text{Si}$ -Kernresonanzspektren

Im Verlauf der präparativen Arbeiten machte sich das Fehlen von  ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten für die meisten in der Literatur beschriebenen *t*-Butylsilane schmerzlich bemerkbar. Es wurden deshalb für alle in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen (eingeschlossen die Di-*t*-butylsilane  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiX}_2$ ) Kernresonanzverschiebungen und Kopplungskonstanten gemessen. Die Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Auffallend ist, daß  ${}^3J(\text{SiH})$  dieselbe Größenordnung aufweist, wie sie sonst für  ${}^2J(\text{SiH})$  von Methylsilanen typisch ist (etwa 4–10 Hz [7]). Zudem hängt  ${}^3J(\text{SiH})$  in charakteristischer Weise von der Natur der Substituenten am Si-Atom ab. In der Reihe der Halogenide nimmt sie z.B. vom Fluor zum Iod hin zu. Die Aufnahme der gekoppelten  ${}^{29}\text{Si}$ -Spektren kann deshalb manchmal von Vorteil sein.

Die chemischen Verschiebungen der *t*-Butylsilane liegen bei niedrigerem Feld als jene der entsprechenden Methylsilane, eine Ausnahme bilden lediglich die Fluorderivate. Dieser Trend ist durch Elektronegativitätseinflüsse allein nicht erklärbar und spiegelt die besonderen sterischen Verhältnisse *t*-butylsubstituierter Silane wieder.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren stand ein BRUKER MSL 300 Spektrometer zur Verfügung.

## 3. Schwingungsspektren

Tabelle 2 faßt die Infrarot- und Ramanspektren der Wasserstoff- und Deuteriumverbindungen  ${}^1\text{BuSiH}_3$  und  ${}^1\text{BuSiD}_3$  zusammen, Tabelle 3 jene der Halogen-derivate. Bei ausreichendem Dampfdruck ( ${}^1\text{BuSiH}_3$ ,

<sup>t</sup>BuSiD<sub>3</sub> und <sup>t</sup>BuSiF<sub>3</sub>) wurden auch Gasphaseninfrarotspektren aufgenommen, um Bandenkonturen als Zuordnungshilfe heranziehen zu können.

In der Diskussion der Schwingungsspektren von *t*-Butylsilanen kann man die CH-Valenzschwingungen  $\nu_{as}$  und  $\nu_s$ CH<sub>3</sub> sowie die Deformationen  $\delta_{as}$  und  $\delta_s$ CH<sub>3</sub> ausklammern, da sie als reine Gruppenschwingungen sehr lagekonstant sind und keine Kopplungen mit anderen Molekülschwingungen eingehen. Dies gilt nicht mehr für die  $\rho$ CH<sub>3</sub>-Koordinaten, die mit CC-Valenzschwingungen verkoppelt sein können und bei verlässlichen Rechnungen einbezogen werden sollten. CH<sub>3</sub>-Torsionsschwingungen können in den meisten Fällen ebenfalls vernachlässigt werden. Bei lokaler C<sub>3v</sub>-Symmetrie des C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Substituenten (dies kann für die hier betrachteten Silane mit gutem Grund angenommen werden), treten acht innere Vibrationen auf, die in den Schwingungsspektren zwischen 1250 cm<sup>-1</sup> und 800 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_s$ CC<sub>3</sub>,  $\nu_{as}$ CC<sub>3</sub>, drei  $\rho$ CH<sub>3</sub>-Schwingungen), sowie im Bereich von 450 cm<sup>-1</sup> bis 250 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_s$ ,  $\delta_{as}$  und  $\rho$ CC<sub>3</sub>) liegen.

Die inneren Freiheitsgrade des kurzwelligen Bereiches (1250–800 cm<sup>-1</sup>) sind in ihrer Frequenz und Intensität ziemlich konstant und werden auch durch Schwingungen ähnlicher Energie ( $\delta_s$ ,  $\delta_{as}$ SiH<sub>3</sub>,  $\nu_s$  und  $\nu_{as}$ SiF<sub>3</sub>) kaum in ihrer Lage beeinflusst.  $\nu_s$ CC<sub>3</sub> (A<sub>1</sub>) ist aber gewöhnlich mit  $\nu$ SiC verkoppelt (siehe Abschnitt NCA), so daß die Berechnung von SiC-Valenzkraftkonstanten die Einbeziehung dieser Schwingungen erforderlich macht. In diese Kopplungsbeziehung ist manchmal auch  $\nu_s$ SiX<sub>3</sub> (z.B.  $\nu_s$ SiF<sub>3</sub>) eingebunden. Insgesamt gesehen ist dieser Frequenzbereich für alle *t*-Butylsilane <sup>t</sup>BuSiX<sub>3</sub> gleichartig strukturiert, er kann als Fingerprint-Region zur schnellen Identifizierung der *t*-Butylgruppe herangezogen werden.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden die Deformationen  $\delta_s$ ,  $\delta_{as}$  und  $\rho$ CC<sub>3</sub> von Koordinaten des SiX<sub>3</sub>-Teils (z.B.  $\nu_s$ SiX<sub>3</sub>,  $\delta_s$ ,  $\delta_{as}$  und  $\rho$ SiX<sub>3</sub>) je nach der energetischen Lage unterschiedlich beeinflusst. Innerhalb der Halogene liegt z.B.  $\nu_s$ SiX<sub>3</sub> für <sup>t</sup>BuSiF<sub>3</sub> und <sup>t</sup>BuSiCl<sub>3</sub> über den CC<sub>3</sub>-Deformationen,  $\nu_s$ SiBr<sub>3</sub> und  $\nu_s$ SiI<sub>3</sub> liegen jedoch darunter. Deswegen kann dieser

TABELLE 3. Infrarot- und Ramanspektren (< 1300 cm<sup>-1</sup>) der *t*-Butyl-trihalogensilane <sup>t</sup>BuSiX<sub>3</sub> und ihre Zuordnung

<sup>t</sup> BuSiF <sub>3</sub>			<sup>t</sup> BuSiCl <sub>3</sub>		<sup>t</sup> BuSiBr <sub>3</sub>		<sup>t</sup> BuSiI <sub>3</sub>		Zuordnung	Rasse
IR(g)	IR(l)	Ra(l)	IR(s)	Ra(s)	IR(s)	Ra(s)	IR(s)	Ra(s)		
1240w	1250sh 1244m	1241w	1261s 1214ms	1215m	1260m 1200vs	1202mw	1262m 1208m	1210w 1182s	$\nu_{as}$ CC <sub>3</sub> $\rho$ CH <sub>3</sub>	E A <sub>1</sub>
1180vww		1192w	1188w	1180w	1175s	1193w	1170sh 1162w	1183m		
1070w	1125mw 1085vw		1080w,b		1060vw					
1015w	1011s	1010vw	1009s 972vw	1010w	1007vs	1008w	1002vs	1002w	$\rho$ CH <sub>3</sub>	E
	939sh	944mw	942vs	940mw	940vs	942mw	937s	938mw	$\rho$ CH <sub>3</sub>	E
816m	814s	814mw	821vs 841w 765vw	821ms	813vs 770mw	813mw	806vs 800sh	806m 787sh	$\nu_s$ CC <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>
	720m 655m		722w 655sh		736mw,b		720vw			
610m	610ms 563w 541w	611vs 563w	640s	642ms	620vs 580vw	623ms	600vs 585sh	600mw	$\nu$ SiC	A <sub>1</sub>
960vs	951vvs	960sh	586vvs	580w	492vvs	485w	435vs	433w	$\nu_{as}$ SiX <sub>3</sub>	E
884vs	888vs	875m	464vs,b	464vs	245m	248vvs		199vs	$\nu_s$ SiX <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>
	498w	487w								
427vs	426vs		332s	333vs	409vs	409m	387s	386m	$\delta_s$ CC <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>
	415sh	414vw	400w,b	391w	384ms	384w	373s	373w	$\delta_{as}$ CC <sub>3</sub>	E
	355w,sh		357vw		355vw			266w		
342m	342vs	341vw	288ms	289w		265sh	248vvs	230vw	$\rho$ CC <sub>3</sub>	E
		265ms		200ms		96s		73s	$\delta_{as}$ SiX <sub>3</sub>	E
		233w		181ms		131s		112vs	$\delta_s$ SiX <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>
		183m		129ms				73s	$\rho$ SiX <sub>3</sub>	E
		135s				140m				

Spektralbereich nur individuell für jede einzelne Verbindung diskutiert werden.

### 3.1. <sup>t</sup>BuSiH<sub>3</sub> und <sup>t</sup>BuSiD<sub>3</sub>

Die Spektren dieser beiden Derivate können wegen der geringen Masse der H- bzw. D-Atome als einfache Überlagerung der Schwingungen des CC<sub>3</sub>-Teils und der SiX<sub>3</sub>-Gruppe aufgefaßt werden. Obwohl δ<sub>s</sub>SiH<sub>3</sub> und ν<sub>s</sub>CC<sub>3</sub> sowie ν<sub>as</sub>CC<sub>3</sub> und ρCH<sub>3</sub> (siehe Abschnitt NCA) nahe beieinander liegen, tritt keine nennenswerte Wechselwirkung (Kopplungsabstoßung) zwischen diesen Schwingungen ein. δ<sub>as</sub>SiH<sub>3</sub> wird offensichtlich sogar von ρCH<sub>3</sub> überlagert (Tabelle 2). Die Gruppenschwingungen δ<sub>as</sub>, δ<sub>s</sub> und ρSiH<sub>3</sub> (939, 918 und 639 cm<sup>-1</sup>) verschieben sich bei Deuterierung nach 645, 685 und 516 cm<sup>-1</sup>). Ihre Shiftfaktoren von 1,456, 1,34 sowie 1,24 liegen nahe √2 und entsprechen der Erwartung. νSiC wird durch die Deuterierung nicht beeinflusst (594 cm<sup>-1</sup> und 591 cm<sup>-1</sup>), und auch die Frequenzen der CC<sub>3</sub>-Deformationen dürfen als typisch für eine von Schwingungskopplungen nicht betroffene t-Butylgruppe aufgefaßt werden.

### 3.2. <sup>t</sup>BuSiF<sub>3</sub>

Aufgrund der nicht allzu unterschiedlichen Massen von C und F (die größere Masse des Fluoratoms wird durch die höhere SiF-Valenzkraftkonstante ausgeglichen), treten Kopplungen zwischen ν<sub>s</sub>SiF<sub>3</sub>, ν<sub>s</sub>CC<sub>3</sub> und νSiC auf (siehe Abschnitt NCA), die aber für eine massive Verschiebung der beteiligten Schwingungen aus ihren Erwartungsbereichen nicht ausreichen. Gegenüber <sup>t</sup>BuSiH<sub>3</sub> ist ν<sub>s</sub>CC<sub>3</sub> um nur 21 cm<sup>-1</sup> (Gaspektren) zu längeren Wellenzahlen verschoben. ν<sub>as</sub>SiF<sub>3</sub> (E) liegt bei 960 cm<sup>-1</sup> (Ra) und ist als Schulter von ρCH<sub>3</sub> (E) (944 cm<sup>-1</sup>) klar zu erkennen. ν<sub>s</sub>SiF<sub>3</sub> ordnen wir nach 875 cm<sup>-1</sup> (Ra) zu.

Im Bereich der Gerüstdeformationen ist z.B. δ<sub>s</sub>SiF<sub>3</sub> stark mit δ<sub>s</sub>CC<sub>3</sub> verkoppelt, so daß letztgenannte Schwingung auf 426 cm<sup>-1</sup> (IR, I) angehoben, δ<sub>s</sub>SiF<sub>3</sub> aber auf 233 cm<sup>-1</sup> abgesenkt wird. In MeSiF<sub>3</sub> liegt δ<sub>s</sub>SiF<sub>3</sub> bei 387 cm<sup>-1</sup> [8]. δ<sub>as</sub>SiF<sub>3</sub> ist als Schulter bei 415 cm<sup>-1</sup> (IR, I) zu erkennen. In den Raman Spektren konnten wir die beiden Linien nicht mehr auflösen. Während ν<sub>s</sub>SiF<sub>3</sub> und ν<sub>s</sub>CC<sub>3</sub> kinetisch im Ausmaß von etwa 40:60 verkoppelt sind, weisen ν<sub>as</sub>SiF<sub>3</sub> und ν<sub>as</sub>CC<sub>3</sub> Potentialenergieanteile von über 80% auf. Dies wird mit Hilfe der Schwingungsbilder (Abb. 1) verständlich.

### 3.3. <sup>t</sup>BuSiCl<sub>3</sub>

Mit schwerer werdendem Halogen wird ν<sub>s</sub>SiX<sub>3</sub> zunehmend langwellig verschoben und liegt für <sup>t</sup>BuSiCl<sub>3</sub> nur mehr knapp über δ<sub>s</sub>CC<sub>3</sub>. Die Potentialenergie der symmetrischen SiCl<sub>3</sub>-Valenzschwingung

TABELLE 4. Festgehaltene, von Null verschiedene Symmetriekraftkonstanten <sup>a</sup> (Nm<sup>-1</sup>) der t-Butylgruppe

Rasse	Schwingungsform	F <sub>ii</sub>	F <sub>ij</sub>
A <sub>1</sub>	ν <sub>1</sub> = ν <sub>s</sub> CC <sub>3</sub>	445	F <sub>23</sub> = 20
	ν <sub>2</sub> = δ <sub>s</sub> CC <sub>3</sub>	40	
	ν <sub>3</sub> = ρCH <sub>3</sub>	58	
E	ν <sub>1</sub> = ν <sub>as</sub> CC <sub>3</sub>	415	F <sub>12</sub> = -10
	ν <sub>2</sub> = δ <sub>as</sub> CC <sub>3</sub>	43	F <sub>13</sub> = 15
	ν <sub>3</sub> = ρCC <sub>3</sub>	36	
	ν <sub>4</sub> = ρ <sup>1</sup> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	55	
	ν <sub>5</sub> = ρ <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	57	

<sup>a</sup> Deformationskraftkonstanten normiert auf r<sub>CH</sub> (ρCH<sub>3</sub>) und r<sub>CC</sub>.  
<sup>b</sup> ρ<sup>1</sup>CH<sub>3</sub> hat die Struktur 2β<sub>1</sub>-β<sub>2</sub>-β<sub>2</sub>, ρ<sup>2</sup>CH<sub>3</sub> ist vom Typ β<sub>1</sub>-β<sub>3</sub> (β<sub>1</sub> = ΔCCH einer Methylgruppe).

beinhaltet daher Anteile von δ<sub>s</sub>CC<sub>3</sub> (etwa 35%). δ<sub>s</sub>SiCl<sub>3</sub> liegt aber tiefer als δ<sub>s</sub>CC<sub>3</sub> und verhindert eine merkliche Kopplungsabstoßung dieser Schwingung, so daß sie (gegenüber <sup>t</sup>BuSiH<sub>3</sub>) kaum frequenzverschoben auftritt. In der Rasse E ist ν<sub>as</sub>SiCl<sub>3</sub> (586 cm<sup>-1</sup>, Ir) mit nahezu 100% Potentialenergie vertreten. δ<sub>as</sub> und ρSiCl<sub>3</sub> liegen aber tiefer als ρ und δ<sub>as</sub>CC<sub>3</sub>, so daß diese beiden Schwingungen gegenüber <sup>t</sup>BuSiH<sub>3</sub> geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.

### 3.4. <sup>t</sup>BuSiBr<sub>3</sub> und <sup>t</sup>BuSiI<sub>3</sub>

In der Rasse A<sub>1</sub> dieser beiden Derivate liegen sowohl ν<sub>s</sub>SiX<sub>3</sub> als auch δ<sub>s</sub>SiX<sub>3</sub> langwelliger als δ<sub>s</sub>CC<sub>3</sub>, so daß die symmetrische CC<sub>3</sub>-Deformation in ihrer Frequenz angehoben wird (409 cm<sup>-1</sup> bzw. 387 cm<sup>-1</sup>). Zusätzlich tritt Intensitätsaustausch ein. In der Rasse E sind, wie bei <sup>t</sup>BuSiCl<sub>3</sub>, δ<sub>as</sub>SiX<sub>3</sub> und ρSiX<sub>3</sub> die langwelligsten Deformationen. Die Kopplungen nehmen aber mit schwerer werdendem Halogen ab (siehe

TABELLE 5. Berechnete und beobachtete Grundschnwingungen (cm<sup>-1</sup>) von <sup>t</sup>BuSiH<sub>3</sub> und <sup>t</sup>BuSiD<sub>3</sub>

		<sup>t</sup> BuSiH <sub>3</sub>		<sup>t</sup> BuSiD <sub>3</sub>	
		ν <sub>ber.</sub>	ν <sub>beob.</sub>	ν <sub>ber.</sub>	ν <sub>beob.</sub>
A <sub>1</sub>	ρCH <sub>3</sub>	1200	1220	1200	1215
	ν <sub>s</sub> CC <sub>3</sub>	815	829	824	829
	νSiC	604	600	570	584
	ν <sub>s</sub> SiH <sub>3</sub>	2146	2147	1545	1546
	δ <sub>s</sub> SiH <sub>3</sub>	894	918	691	694
	δ <sub>s</sub> CC <sub>3</sub>	343	340	333	337
E	ρCH <sub>3</sub>	1009	1016	1009	1015
	ρCH <sub>3</sub>	955	941	950	941
	ν <sub>as</sub> CC <sub>3</sub>	1266	1255	1264	1260
	ν <sub>as</sub> SiH <sub>3</sub>	2159	2147	1581	1570
	δ <sub>as</sub> SiH <sub>3</sub>	915	941	654	679
	ρSiH <sub>3</sub>	656	643	507	513
	δ <sub>as</sub> CC <sub>3</sub>	381	370	376	365
ρCC <sub>3</sub>	278	273	267	260	

TABELLE 6. Berechnete und beobachtete Grundschnwingungen (cm<sup>-1</sup>) der t-Butyltrihalogenisilane

		<sup>1</sup> BuSiF <sub>3</sub>		<sup>1</sup> BuSiCl <sub>3</sub>		<sup>1</sup> BuSiBr <sub>3</sub>		<sup>1</sup> BuSiI <sub>3</sub>	
		ν <sub>ber.</sub>	ν <sub>beob.</sub>	ν <sub>ber.</sub>	ν <sub>beob.</sub>	ν <sub>ber.</sub>	ν <sub>beob.</sub>	ν <sub>ber.</sub>	ν <sub>beob.</sub>
A <sub>1</sub>	ρCH <sub>3</sub>	1204	1192	1201	1180	1198	1175	1205	1182
	ν <sub>s</sub> CC <sub>3</sub>	815	814	824	821	821	813	817	806
	νSiC	624	611	649	642	634	620	621	600
	ν <sub>s</sub> SiX <sub>3</sub>	870	875	464	464	228	248	178	199
	δ <sub>s</sub> CC <sub>3</sub>	417	426	331	333	416	409	397	387
	δ <sub>s</sub> SiX <sub>3</sub>	232	233	173	181	130	131	103	112
E	ρCH <sub>3</sub>	950	944	949	940	948	940	948	937
	ρCH <sub>3</sub>	1010	1010	1009	1010	1009	1007	1009	1002
	ν <sub>as</sub> CC <sub>3</sub>	1266	1240	1262	1261	1259	1260	1259	1262
	ν <sub>as</sub> SiX <sub>3</sub>	967	960	590	580	495	492	434	435
	δ <sub>as</sub> CC <sub>3</sub>	400	414	391	391	386	384	382	373
	ρCC <sub>3</sub>	308	341	277	289	253	248	241	230
	ν <sub>as</sub> SiX <sub>3</sub>	265	265	177	200	102	96	66	73
	ρSiX <sub>3</sub>	179	183	119	129	77	-	69	73

Abschnitt NCA). δ<sub>as</sub> und ρCC<sub>3</sub> von <sup>1</sup>BuSiH<sub>3</sub> und <sup>1</sup>BuSiI<sub>3</sub> sind daher nahezu frequenzgleich.

#### 4. Normalkoordinatenanalyse (NCA)

Die Schwingungsberechnungen wurden nach dem FG-Verfahren [9] durchgeführt, wobei zur Aufstellung der G-Matrizen folgende geometrische Parameter verwendet wurden (pm):

$$d(\text{SiH}) = 151, d(\text{SiF}) = 156, d(\text{SiCl}) = 202, \\ d(\text{SiBr}) = 219, d(\text{SiI}) = 243, d(\text{SiC}) = 188,8, \\ d(\text{CC}) = 153,4, d(\text{CH}) = 109,0$$

Alle Winkel wurden als Tetraederwinkel angenommen, um innerhalb der t-Butylsilane bessere Vergleichbarkeit der Kraftkonstanten zu gewährleisten.

Elektronenbeugungsuntersuchungen an <sup>1</sup>BuSiMe<sub>2</sub>H [10] und <sup>1</sup>BuSiMe<sub>2</sub>Cl [11] ergaben, daß die SiC(t-butyl)-Bindung bei Einführung elektronegativer Substituenten verkürzt wird (von 188,4 pm auf 187,5 pm). In Tri-t-butylsilan [12] schließlich ist sie auf 193,4 pm

verlängert. Im Gegensatz dazu ist die Geometrie der t-Butylgruppe ziemlich konstant und zeigt weder eine Verlängerung der CC-Bindungen noch Kompression der CCC-Winkel. Die für die NCA gewählten Geometrien sollten für einen Vergleich der berechneten Kraftkonstanten mit z.B. jenen der Methylsilane MeSiX<sub>3</sub> geeignet sein.

Die Normalkoordinatenanalyse beinhaltet naturgemäß Symmetriebetrachtungen und die Aufstellung der Symmetriekoordinaten. Man kann wohl in guter Näherung von C<sub>3v</sub>-Symmetrie in gestaffelter Anordnung des C<sub>3</sub>CSiX<sub>3</sub>-Molekülteils ausgehen. Die Molekülschwingungen verteilen sich dann gemäß:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 10A_1(\text{Ra, IR}) + 5A_2(\text{v}) + 15E(\text{Ra, IR})$$

auf die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C<sub>3v</sub>. Da an CH-Kraftkonstanten im Rahmen dieser Arbeit kein Interesse besteht, wurden die ν<sub>as</sub>-, ν<sub>s</sub>-, δ<sub>as</sub>- und δ<sub>s</sub>-Koordinaten nach einem von Wilson [9] angegebenen Verfahren aus den G-Matrizen abgespalten. Berücksichtigung fanden jedoch die ρCH<sub>3</sub>-Koordinaten, da sie teilweise intensiv mit CC-Valenz-

TABELLE 7. Symmetriekraftkonstanten <sup>a</sup> (Nm<sup>-1</sup>) des CSiX<sub>3</sub>-Teils der t-Butylsilane

		<sup>1</sup> BuSiH <sub>3</sub>		<sup>1</sup> BuSiF <sub>3</sub>		<sup>1</sup> BuSiCl <sub>3</sub>		<sup>1</sup> BuSiBr <sub>3</sub>		<sup>1</sup> BuSiI <sub>3</sub>	
		F <sub>ii</sub>	F <sub>ij</sub>	F <sub>ii</sub>	F <sub>ij</sub>	F <sub>ii</sub>	F <sub>ij</sub>	F <sub>ii</sub>	F <sub>ij</sub>	F <sub>ii</sub>	F <sub>ij</sub>
A <sub>1</sub>	ν <sub>4</sub> = ν <sub>s</sub> SiX <sub>3</sub>	270		680	4,5 = 30	310	4,5 = 10	240	4,5 = 3	180	4,5 = 3
	ν <sub>5</sub> = δ <sub>s</sub> SiX <sub>3</sub>	21		32	4,6 = 20	20	4,6 = 10	16	4,6 = 8	13	4,6 = 7
	ν <sub>6</sub> = νSiC	280		295		285		275		265	
E	ν <sub>6</sub> = ν <sub>as</sub> SiX <sub>3</sub>	264		570	6,8 = 20	280	6,8 = 13	220	6,8 = 5	170	6,8 = 5
	ν <sub>7</sub> = δ <sub>as</sub> SiX <sub>3</sub>	17,8		23	6,7 = -15	18,5	6,7 = -11	13	6,7 = -6	9	6,7 = -5
	ν <sub>8</sub> = ρSiX <sub>3</sub>	27,5		35	7,8 = 5	16	7,8 = 4	9	7,8 = 3	7	7,8 = 2

<sup>a</sup> Deformationskraftkonstanten normiert auf r(SiX).

schwingungen verkoppelt sind. Nicht berücksichtigt in den Kraftkonstantenrechnungen wurden die Torsionsschwingungen, die die restlichen Molekülschwingungen kaum beeinflussen. Mit diesen Vereinfachungen reduziert sich die Dimension des Schwingungsproblems (nur Ir- und raman-aktive Schwingungen) auf:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 6A_1 + 8E$$

Die Symmetriekoordinaten der t-Butylgruppe konnten vom  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Teil des Trimethylchlorsilans [13,14] direkt übernommen werden, auf eine explizite Wiedergabe in dieser Arbeit wird daher verzichtet. Die aus Strukturuntersuchungen folgende geringe geometrische Variabilität der t-Butylgruppe legt es nahe, ihre inneren Kraftkonstanten in allen Verbindungen als identisch anzusehen und auf eine iterative Anpassung an die gemessenen Frequenzen zu verzichten. Zahlenwerte wurden soweit möglich der Arbeit von Schachtschneider [15] entnommen, oder aus eigenen Rechnungen am Neopentan [16] übertragen. Sie sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Für den  $\text{SiX}_3$ -Teil des Moleküls konnten Kraftkonstanten von den Methylhalogeniden  $\text{MeSiX}_3$  [17] bzw. den Disilanen  $\text{Si}_2\text{X}_6$  [18–20] abgeschätzt werden. Sie wurden in weiterer Folge bis zur befriedigenden Frequenzwiedergabe verfeinert.

Die Tabellen 5 und 6 stellen die berechneten Frequenzen den Meßwerten gegenüber, Tabelle 7 faßt die berechneten Symmetriekraftkonstanten zusammen. Zwischen den Kraftkonstanten des  $\text{C}_3\text{C}$ - und des  $\text{CSiX}_3$ -Teils in der Rasse  $A_1$  wurden noch folgende, festgehaltene Symmetriekraftkonstanten verwendet ( $\text{N m}^{-1}$ ):

$$F(\nu\text{SiC}/\nu_s\text{CC}_3) = 30, \quad F(\nu\text{SiC}/\rho_s\text{CC}_3) = -20$$

Tabelle 8 umfaßt die wichtigsten Valenzkraftkonstanten, die sich aus der Auflösung der Symmetriekraftkonstanten nach den inneren Kraftkonstanten ergeben.

Die Schwingungsberechnungen zeigen auch eine ganze Reihe von Schwingungskopplungen auf, die nicht alle angeführt werden können. Erwähnt sei lediglich, daß  $\nu_s\text{CC}_3$  (um  $800\text{ cm}^{-1}$ ) mit  $\rho\text{CH}_3$  (um  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) im Ausmaß von etwa 70:20 verkoppelt ist,  $\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$  (um  $1260\text{ cm}^{-1}$ ) mit  $\rho\text{CH}_3$  (um  $930\text{ cm}^{-1}$ ) im durchschnittlichen Verhältnis von 55:35. Einzelheiten der Normalkoordinatenanalysen können jederzeit bei den Autoren angefordert werden.

TABELLE 8. Vergleich der  $\text{SiX}$ -Valenzkraftkonstanten ( $\text{Nm}^{-1}$ ) von  ${}^1\text{BuSiX}_3$  und  $\text{SiX}_4$

	H	F	Cl	Br	I
${}^1\text{BuSiX}_3$	266	607	290	227	173
$\text{SiX}_4$ [21]	277	633	303	254	194

## 5. Diskussion

Wie Tabelle 7 zeigt, fällt  $f(\text{SiC})$  mit sinkender Elektronegativität der Substituenten. Dies ist bereits aus dem Gang der  $\text{SiC}$ -Frequenzen (siehe Tabellen 2 und 3) erkennbar. Dabei muß berücksichtigt werden, daß  $\nu\text{SiC}$  von  ${}^1\text{BuSiF}_3$  durch Kopplung mit  $\nu_s\text{SiF}_3$  bei tieferen Wellenzahlen liegt als es der  $\text{SiC}$ -Kraftkonstante entspricht,  $\nu\text{SiC}$  von  ${}^1\text{BuSiCl}_3$  dagegen höher (Kopplung mit  $\nu_s\text{SiCl}_3$ ). Die Spektren deuten auch auf eine geringfügige Erniedrigung von  $f(\text{CC})$  hin. Dies zeigt die Schwingung  $\nu_s\text{CC}_3$ , die beim Übergang  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  von  $821\text{ cm}^{-1}$  auf  $813\text{ cm}^{-1}$  und schließlich  $806\text{ cm}^{-1}$  absinkt. Die Genauigkeit der NCA ist allerdings für eine quantitative Beschreibung dieser Änderungen nicht ausreichend. Wohl aber, um das Absinken von  $f(\text{SiC})$  zu erfassen.

Von besonderem Interesse sind die  $\text{SiX}$ -Valenzkraftkonstanten, die in Tabelle 8 mit den Werten der Tetrahalogenide verglichen werden. Erwartungsgemäß führt der Ersatz eines Halogenatoms durch eine t-Butylgruppe zu einer Verkleinerung der  $\text{SiX}$ -Valenzkraftkonstante um etwa 5–10%. Daß die Erniedrigung bei  ${}^1\text{BuSiBr}_3$  und  ${}^1\text{BuSiI}_3$  mit etwa 10% deutlicher ist als bei den übrigen Derivaten könnte durchaus auf Abweichungen der Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel hindeuten.

## Dank

Einer der Autoren (K. Hassler) dankt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung mit Sachmittel im Rahmen des Projektes P 7585-CHE. Die Autoren danken auch Frau Dr. K. Schenzel, Institut für Analytische Chemie, Martin Luther Universität Halle, für die Aufnahme von Ramanspektren mit einem Gerät der Fa. Bruker (IFS 66, Nd: YAG-Laser, 200 mW).

## Literatur

- 1 K. Hassler und M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, **465** (1994) 137.
- 2 K. Hassler und B. Reiter, *J. Organomet. Chem.*, (JOM 24014) im Druck.
- 3 S. Tannenbaum, S. Kaye und G.F. Lewenz, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 3753.
- 4 U. Klingebiel und A. Meller, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 2430.
- 5 L.J. Tyler, L.H. Sommer und F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 2876.
- 6 M. Baudler, U. Arndt und D. Grenz, *Z. Naturforsch.*, **43b** (1020) 1988.
- 7 H. Marsmann,  ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spectroscopic Results, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer, Heidelberg, 1981.
- 8 R.L. Collins und J.R. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 351.
- 9 E.B. Wilson, J.C. Decius und P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, NY, 1955.

- 10 G.A. Forsyth, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Mol. Struct.*, 263 (1991) 311.
- 11 D.G. Anderson, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Mol. Struct.*, 195 (1989) 253.
- 12 S.K. Doun und L.S. Bartell, *J. Mol. Struct.*, 63 (1980) 249.
- 13 F. Höfler, *Z. Naturforsch.*, 27a (1972) 760.
- 14 K. Shimizu und H. Murata, *J. Mol. Spectr.*, 4 (1960) 201.
- 15 J.H. Schachtschneider und R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 117.
- 16 K. Hassler, eigene Berechnungen.
- 17 Vgl. z.B. A.J.F. Clark und J.E. Drake, *Spectrochim. Acta*, 32A (1976) 1419, und darin zitierte Arbeiten.
- 18 J.L. Duncan, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1807.
- 19 F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 819.
- 20 F. Höfler, S. Waldhör und E. Hengge, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 29.
- 21 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966.