

JOM 23923

# Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalysen der Di-t-butylsilane ${}^1\text{Bu}_2\text{SiX}_2$ , 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-Str. 9–11, W-2900 Oldenburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Mai 1993)

**Abstract**

The infrared and Raman vibrational spectra of the di-t-butylsilanes  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiX}_2$  (X = H, D, F, Cl, Br, I) were recorded. Using a local symmetry force field for the t-butyl groups, normal coordinate analyses have been performed. To study the behaviour of t-butyl groups when the symmetry is lower than  $C_{3v}$ , the spectra of  ${}^1\text{BuSiI}_2\text{H}$  and  ${}^1\text{BuSiBr}_2\text{H}$  were included in the calculations.

**Zusammenfassung**

Die Infrarot- und Ramanspektren der Di-t-butylsilane  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiX}_2$  (X = H, D, F, Cl, Br, I) wurden vermessen und Normalkoordinatenanalysen unter Verwendung eines lokalen Symmetriekraftfeldes für die  ${}^1\text{Bu}$ -Gruppen durchgeführt. Um das Schwingungsverhalten der t-Butylgruppe unter gegenüber der Punktgruppe  $C_{3v}$  erniedrigter Symmetrie zu studieren, wurden  ${}^1\text{BuSiI}_2\text{H}$  und  ${}^1\text{BuSiBr}_2\text{H}$  in die Berechnungen mit einbezogen.

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

**1. Einleitung**

Im Verlauf unserer Arbeiten zur Synthese von t-butyl substituierten Siliciumverbindungen stellte sich heraus, daß die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse in der Literatur nur unzureichend beschrieben sind. Dies bezieht sich sowohl auf  ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten als auch auf die Infrarot- und Raman-Spektren. Wir haben daher die t-Butylsilane  ${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{-SiX}_3$  (X = H, D, F, Cl, Br, I) einer eingehenden Schwingungsanalyse unterzogen [1] und auch die  ${}^{29}\text{Si}$ -Kernresonanzverschiebungen und Kopplungskonstanten einer Reihe von Verbindungen des Typs  ${}^1\text{BuSiX}_3$  und  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiX}_2$  (X = H, F, Cl, Br, I), sowie  ${}^1\text{BuSiX}_2\text{Y}$  (X = Br, I, Ph, Y = Cl und H) gemessen [1]. In dieser

Arbeit sollen die Schwingungsspektren der Di-t-butylsilane  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiX}_2$  mitgeteilt und diskutiert werden. Ziel ist es, das Verhalten der  ${}^1\text{Bu}_2\text{Si}$ -Atomanordnung sowohl qualitativ als auch quantitativ zu verstehen. Denn eine Reihe interessanter, teilweise erst in jüngster Zeit synthetisierter Moleküle wie  $({}^1\text{Bu}_2\text{Si})_3$  [2] oder  $({}^1\text{Bu}_2\text{Ge})_3$  [3] benutzen t-Butylsubstituenten zur Stabilisierung des Schweratomgerüsts. Eine Übersicht über die Vielfalt der zugänglichen Strukturen findet sich in [4]. Für den synthetisch arbeitenden anorganischen Chemiker ist daher ein zumindest qualitatives Verständnis der Schwingungsspektren von t-Butylverbindungen der Elemente der zweiten und höheren Achterperioden von Interesse.

Gegenüber Molekülen des Typs  ${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$  oder  ${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{SiX}_3$  (Punktgruppe  $C_{3v}$ ) ist die Symmetrie in Di-t-butylverbindungen auf  $C_{2v}$  oder bei verdrillter Anordnung der t-Butylgruppen auf  $C_2$  erniedrigt. Dies

Correspondence to: Dr. K. Hassler.

verursacht eine Frequenzaufspaltung der in der Punktgruppe  $C_{3v}$  entarteten inneren  ${}^1\text{Bu}$ -Schwingungen, deren Größe in Abhängigkeit von der Art der restlichen Substituenten am Si-Atom untersucht werden soll. Um diese Frequenzaufspaltung für eine einzelne t-Butylgruppe untersuchen zu können, wurden in einem ersten Schritt die Silane  ${}^1\text{BuSiBr}_2\text{H}$  und  ${}^1\text{BuSiI}_2\text{H}$  behandelt. Der  ${}^1\text{C}_4\text{H}_9$ -Substituent weist hier höchstens  $C_s$ -Symmetrie auf und die Interpretation der Spektren ist auch nicht durch die Anwesenheit einer zweiten t-Butylgruppe erschwert.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 883 Spektrometer als Film zwischen CsBr-Scheiben (flüssige Substanzen), oder als Nujolverreibungen vermessen. Für die Ramanspektren stand ein Spex Ramalog (50 mW, 6328 Å) zur Verfügung. Flüssigkeiten

wurden in 1 mm Kapillarröhrchen eindestilliert, Festsubstanzen als Kristallpulver vermessen. Die Autoren danken Frau Dr. K. Schenzel, Institut für Analytische Chemie, Martin Luther Universität Halle, für die Aufnahmen von Ramanspektren mit einem Gerät der Fa. BRUKER (IFS 66, Nd: YAG-Laser, 200 mW).

Die Schwingungsspektren, sofern in der Literatur angegeben, stimmen mit unseren Messungen weitgehend überein. Die  ${}^{29}\text{Si}$ -Spektren sind vorstehend [1] beschrieben, ebenso die IR- und Ramanspektren von  ${}^1\text{BuSiBr}_2\text{H}$  und  ${}^1\text{BuSiI}_2\text{H}$ .

### 2.2. Substanzen

Alle Di-t-Butylsilane wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Aus t-Butyllithium und  ${}^1\text{BuSiCl}_3$  [5] erhält man  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$  [6], das mit  $\text{LiAlH}_4$  bzw.  $\text{LiAlD}_4$  glatt zu  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiH}_2$  [7] und  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiD}_2$  reduziert werden kann. Die Fluorierung mit  $\text{SbF}_3$  führt zu  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiF}_2$  [6].  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiH}_2$  wurde mit  $\text{I}_2$  zum  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiI}_2$  umgesetzt [7].  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$  [8] schließlich erhielten wir

TABELLE 1. Infrarot- und Ramanspektren ( $< 1300\text{ cm}^{-1}$ ) von  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiH}_2$  und  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiD}_2$  und ihre Zuordnung

${}^1\text{Bu}_2\text{SiH}_2$		${}^1\text{Bu}_2\text{SiD}_2$		Zuordnung	
IR (l)	Ra (l)	IR (l)	Ra (l)		
2115 vs	2113 s, p	1544 vs	1549 sh	$\nu_{\text{as}}\text{SiH}_2/\text{D}_2$	$\text{B}_1$
1260 w		1529 vs	1531 vs,p	$\nu_{\text{s}}\text{SiH}_2/\text{D}_2$	$\text{A}_1$
1210 w	1206 s, p	1260 vs	1207 s,p	$\rho\text{CH}_3$	$\text{A}_1, \text{A}_2, \text{B}_1, \text{B}_2$
1180 w		1210 vw			
1165 w	1180 sh	1180 vw	1185 m		
1080 mw					
1035 w	1013 w	1010 s	1010 w	$\rho\text{CH}_3$	$\text{A}_1, \text{A}_2, \text{B}_1, \text{B}_2$
1010 sh		1000 s			
1005 s					
940 sh	950 vw, sh	980 w	980 vvw	$\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$	$\text{A}_2, \text{B}_1$
927 vs		938 m	937 s	938 m	$\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$
927 vs	938 m	676 vs	681 s, p	$\delta_{\text{s}}\text{SiH}_2/\text{D}_2$	$\text{A}_1$
850 vs, b	852 vvw	870 m	875 vvw	$\nu_{\text{s}}\text{CC}_3$	$\text{B}_2$
825 s	824 s, p	826 vs	824 s, p	$\nu_{\text{s}}\text{CC}_3$	$\text{A}_1$
		805 sh			
743 vvw	752 mw	500 vs	496 w	$\gamma\text{SiH}_2/\text{D}_2$	$\text{B}_2$
718 w					
695 vvw					
680 w			496 w	$\tau\text{SiH}_2/\text{D}_2$	$\text{A}_2$
618 w	616 w	676 vs		$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$	$\text{B}_2$
582 s	578 s, p	579 s	573 s, p	$\nu_{\text{s}}\text{CC}_2$	$\text{A}_1$
550 w					
515 vw					
490 vvw	496 w	427 m	422 vvw	$\rho\text{SiH}_2/\text{D}_2$	$\text{B}_1$
430 w	427 w	427 m	422 vw	$\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$	$\text{A}_1$
375 w	379 mw	367 m	377 w	$\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$	$\text{A}_2, \text{B}_1, \text{B}_2$
342 vw	345 m	340 mw	342 m	$\delta_{\text{s}}\text{CC}_3$	$\text{A}_1, \text{A}_2, \text{B}_1, \text{B}_2$
	240 s		242 s	$\rho\text{CC}_3$	$\text{A}_1, \text{A}_2, \text{B}_1, \text{B}_2$
	199 w		195 w		
	130 w		131 w		



$\nu_{i,\text{ph}}$  und  $\nu_{o,\text{ph}}$  mit zunehmender Entfernung der beteiligten Koordinaten ab. Am größten ist er zwischen  $\nu_s\text{SiC}_2$  und  $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$  (fast  $100\text{ cm}^{-1}$  in  ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ ); zwischen  $\nu_s\text{CC}_3$   $_{i,\text{ph}}$  und  $_{o,\text{ph}}$  der Rassen  $A_1$  and  $B_2$  beträgt die Aufspaltung nur mehr rund  $20\text{ cm}^{-1}$ . Dies gilt auch für  $\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$ , und die damit verkoppelte  $\rho\text{CH}_3$ -Schwingung (um  $1260\text{ cm}^{-1}$  und  $940\text{ cm}^{-1}$ ). Der Bereich der Deformationsschwingungen ist durch Kopplung von  $\rho$  und  $\delta_s\text{CC}_3$  mit Schwingungen des  $\text{SiX}_2$ -Teils geprägt, die zu erheblichen Frequenzverschiebungen führen. Die Verhältnisse hängen von der Art des Substituenten X ab und lassen sich nur individuell für jedes Derivat diskutieren.

### 3.1. ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{SiD}_2$

Wegen der geringen Atommasse von H bzw. D beeinflussen die Schwingungen der  $\text{SiH}_2$ -Gruppe kaum jene der beiden t-Butylgruppen. Nach dem Gruppenschwingungskonzept werden die inneren Bewegungsfreiheitsgrade einer  $\text{SiH}_2$ -Atomanordnung als  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_s$ ,  $\delta_s$ ,  $\gamma$ ,  $\tau$  und  $\rho\text{SiH}_2$  bezeichnet. Sie sind im Spektrum in der angegebenen Reihenfolge anzutreffen, die genaue Lage hängt von der Art der restlichen Substituenten am Si-Atom ab. Üblicherweise werden alle genannten Schwingungen mit zunehmender Masse und abnehmender Elektronegativität der Substituenten langwellig verschoben. In  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  liegen sie bei 2145, 2139, 959, 643, 591 und  $468\text{ cm}^{-1}$  [9]. Die in Tabelle 1 angegebene Zuordnung für  ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$  (2115, 2115, 927, 743, 680 und  $490\text{ cm}^{-1}$ ) unterscheidet sich bei  $\gamma$  und  $\tau\text{SiH}_2$  deutlich. Dies ist auf die  $\rho\text{CH}_3$ -Schwingungen zurückzuführen, die bei  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$  gerade im Bereich dieser beiden  $\text{SiH}$ -Gruppenschwingungen zu liegen kommen und deren Lage beeinflussen.

Die Deuterierung führt zu einem Absinken der Frequenzen nach 1549, 1531, 681, 496, 496 und  $422\text{ cm}^{-1}$ .  $\gamma\text{SiD}_2$  koppelt mit  $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$ , die auf  $676\text{ cm}^{-1}$  angehoben wird und zufällig mit  $\delta_s\text{SiD}_2$  zusammenfällt.  $\gamma\text{SiD}_2$  wiederum wird abgesenkt ( $500\text{ cm}^{-1}$ , IR) und koinzidiert mit  $\tau\text{SiD}_2$ .

Der Bereich der  $\rho\text{CH}_3$  und  $\nu\text{CC}$ -Schwingungen ist für beide Derivate nahezu identisch. Dies gilt ebenfalls für das unterhalb  $450\text{ cm}^{-1}$  liegende Gebiet der  $\text{CC}_3$ -Deformationen. Die in Tabelle 1 angeführten Zuordnungen ergeben sich in natürlicher Weise aus den Normalkoordinatenanalysen und aus den Polarisationsmessungen.

### 3.2. ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$

Von besonderem Interesse ist hier die Zuordnung der  $\text{SiF}$ -Valenzschwingungen, die als starke IR-Absorptionen erkennbar sein sollten. Neben  $\nu_s\text{CC}_3$  ( $813\text{ cm}^{-1}$  und  $832\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\rho\text{CH}_3$  ( $940\text{ cm}^{-1}$  sowie  $955\text{ cm}^{-1}$ ) treten im erwarteten Bereich zwei intensive

Banden bei  $890\text{ cm}^{-1}$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  auf die eindeutig als  $\nu_{\text{as}}\text{SiF}_2$  und  $\nu_s\text{SiF}_2$  zuzuordnen sind. Sie sind nicht mit  $\nu_s\text{CC}_3$  bzw.  $\rho\text{CH}_3$  verkoppelt (PEV-Anteile  $> 95\%$ , siehe Abschnitt NCA). Im Vergleich zu  $\nu_{\text{as}}\text{SiF}_3$  und  $\nu_s\text{SiF}_3$  von  ${}^t\text{BuSiF}_3$  ( $960$  und  $875\text{ cm}^{-1}$ ) sind sie langwellig verschoben und weisen auf eine deutliche Verringerung von  $f(\text{SiF})$  hin.

$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$  und  $\nu_s\text{SiC}_2$  liegen bei  $665$  und  $569\text{ cm}^{-1}$ . Zwischen den beiden Valenzschwingungen liegt bei  $610\text{ cm}^{-1}$  (IR) eine schwache Kombinationsbande  $\delta_s\text{SiF}_2 + \rho\text{CC}_3$  ( $261 + 360 = 621\text{ cm}^{-1}$ ), die auch im Raman-Spektrum auftritt.  $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$  ist von so geringer Raman-Intensität, daß sie der Beobachtung entging. Von den Di-t-butyl-dihalogen-silanen weist  ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$  die höchstliegende asymmetrische  $\text{SiC}$ -Valenzschwingung auf, der stetige Abfall mit schwerer werdendem Halogen ( $665 \rightarrow 643 \rightarrow 634 \rightarrow 623\text{ cm}^{-1}$ ; siehe Tabelle 2) zeigt klar die Erniedrigung von  $f(\text{SiC})$  in dieser Reihenfolge.

Der Bereich der Gerüstdeformationsschwingungen ist im Vergleich zu den Wasserstoffderivaten  ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$  und  ${}^t\text{Bu}_2\text{SiD}_2$  nicht wesentlich linienreicher, ein Hinweis auf zufällige Entartung einer Reihe von Normalschwingungen (siehe Abschnitt NCA). Ungeklärt ist die Zuordnung der intensiven IR-Absorption bei  $490\text{ cm}^{-1}$ , denn für eine Grundschiwingung liegt sie zu hoch. Möglicherweise handelt es sich um 2  $\delta_s\text{SiF}_2$  ( $2 \times 261 = 522$ ), die in Fermi-Resonanz mit  $\nu_s\text{SiC}_2$  ( $569\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$  ( $444\text{ cm}^{-1}$ ) steht und dadurch an Intensität gewinnt.

### 3.3. ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$

Auch bei diesem Molekül führt die Anwesenheit zweier t-Butylgruppen zu keiner wesentlichen Vergrößerung der Anzahl beobachteter Schwingungsübergänge. Lediglich  $\rho\text{CH}_3$ ,  $\nu_s\text{CC}_3$  und  $\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$  sind geringfügig aufgespalten (z.B.  $1012\text{ cm}^{-1}$  und  $1005\text{ cm}^{-1}$  oder  $939\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$ ). Der Bereich der Gerüstschwingungen  $\nu_s$  und  $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$  bzw.  $\text{SiCl}_2$  (Tabelle 2) ist klar abgegrenzt gegenüber den inneren Schwingungen der t-Butylgruppen (oberhalb  $800\text{ cm}^{-1}$  und unterhalb  $420\text{ cm}^{-1}$ ) und ohne Mehrdeutigkeiten zuzuordnen. Erwähnt sie lediglich, daß  $\nu_s\text{SiCl}_2$  intensiv mit  $\delta_s\text{CC}_3$  ( $319\text{ cm}^{-1}$ ) verkoppelt ist (siehe Abschnitt NCA).

### 3.4. ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{SiI}_2$

Die zunehmende langwellige Verschiebung von  $\nu_s\text{SiX}_2$  führt bei diesen Derivaten zu einer weiteren Verstärkung der kinetischen Kopplungseffekte mit  $\delta_s\text{CC}_3$  und  $\rho\text{CC}_3$ . Die symmetrischen  $\text{SiBr}_2$  und  $\text{SiI}_2$ -Valenzschwingungen werden dadurch abgesenkt,  $\delta_s\text{CC}_3$  und  $\rho\text{CC}_3$  gewinnen an Intensität.  $\rho\text{CC}_3$  kommt kopplungsbedingt sogar über  $\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$  zu liegen.

Aber auch die asymmetrischen SiX<sub>2</sub>-Valenzschwingungen sind nicht ungekoppelt. Auch hier mischen sich Anteile von  $\rho\text{CC}_3$  im Ausmaß von etwa 30% (<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub>) bzw. 50% (<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>SiI<sub>2</sub>) zu. Es verwundert daher nicht, daß die SiX<sub>2</sub>-Valenzschwingungen im Vergleich zu den Methylderivaten Me<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> [10] kurzweilig verschoben sind, obwohl die SiX-Valenzkraftkonstanten kleiner sind.

#### 4. Normalkoordinatenanalyse (NCA)

Wie bei den Silanen <sup>1</sup>BuSiX<sub>3</sub> [1] gingen wir nach dem FG-Verfahren [11] vor, zur Aufstellung der G-Matrizen griffen wir auf Strukturdaten von <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> [12] zurück und übertrugen die geometrischen Parameter des <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>Si-Teils auch auf die übrigen Di-t-butylsilane. Im einzelnen waren dies (pm):

$$d(\text{SiH}) = 151, d(\text{SiF}) = 156, d(\text{SiCl}) = 207,$$

$$d(\text{SiBr}) = 219,$$

$$d(\text{SiI}) = 243, d(\text{SiC}) = 188, 8, d(\text{CC}) = 153, 4,$$

$$d(\text{CH}) = 109, 0$$

Innerhalb der t-Butylgruppe wurden alle Winkel als Tetraederwinkel (109°28') angenommen. Die C-Si-C-Winkel wurden mit 125,3°, die X-Si-X-Winkel mit 102,7° eingesetzt. Diese Werte sind an <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> bestimmt worden.

Um das Schwingungsverhalten des C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Substituenten bei erniedrigter Molekülsymmetrie zu untersuchen, wurden in einem ersten Schritt Normalkoordinatenanalysen an <sup>1</sup>BuSiBr<sub>2</sub>H und <sup>1</sup>BuSiI<sub>2</sub>H durchgeführt. Die verwendeten Bindungslängen und Winkel entsprachen jenen, die wir für <sup>1</sup>BuSiBr<sub>3</sub> und <sup>1</sup>BuSiI<sub>3</sub> verwendeten [1].

Bei höchstsymmetrischer Anordnung der t-Butylgruppe gehören <sup>1</sup>BuSiBr<sub>2</sub>H und <sup>1</sup>BuSiI<sub>2</sub>H der Punktgruppe C<sub>s</sub> an. Die Symmetrieanalyse liefert folgende Aufteilung der Normalschwingungen auf die irreduzible Darstellungen dieser Punktgruppe:

$$\Gamma_{C_s} = 25A' + 20A''$$

Vernachlässigt man ferner die Torsionsschwingungen und entfernt man die lagekonstanten CH<sub>3</sub>-Schwingungen  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}$ ,  $\delta_{\text{as}}$  und  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$  nach einem von Wilson [11] angegebenen Verfahren (siehe auch [1]), so verbleiben 14 A' sowie 9 A''-Koordinaten, die für die Schwingungsberechnungen berücksichtigt wurden. Um Übertragbarkeit der symmetriekraftkonstanten der Silane <sup>1</sup>BuSiX<sub>3</sub> auf <sup>1</sup>BuSiX<sub>2</sub>H zu erreichen, wurden die Symmetriekoordinaten der Punktgruppe C<sub>3v</sub> gemäß den Korrelationstabellen in die irreduziblen Darstellungen A und A'' übertragen.

$$A_1 + E(C_{3v}) \rightarrow A(C_s)$$

$$A_2 + E(C_{3v}) \rightarrow A''(C_s)$$

TABELLE 3. Berechnete und gemessene Grundschnwingungen (cm<sup>-1</sup>) von <sup>1</sup>BuSiBr<sub>2</sub>H und <sup>1</sup>BuSiI<sub>2</sub>H

	<sup>1</sup> BuSiBr <sub>2</sub> H		<sup>1</sup> BuSiI <sub>2</sub> H	
	ber.	gem.	ber.	gem.
<b>A'</b>				
$\rho\text{CH}_3$	1199	1203	1196	1211
$\rho\text{CH}_3$	1024	1013	1024	1013
$\rho\text{CH}_3$	945	942	945	939
$\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$	1262	1255	1263	1259
$\nu_{\text{s}}\text{CC}_3$	824	816	820	813
$\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$	392	395	394	395
$\delta_{\text{s}}\text{CC}_3$	344	342	383	377
$\rho\text{CC}_3$	241	231	333	332
$\nu\text{SiC}$	618	609	609	601
$\nu\text{SiH}$	2171	2186	2171	2166
$\nu_{\text{s}}\text{SiX}_2$	413	420	215	210
$\delta\text{SiSiH}$	771	768	758	754
$\delta_{\text{s}}\text{SiX}_2$	124	125	120	131
$\gamma\text{SiX}_2$	111	115	77	87
<b>A''</b>				
$\rho\text{CH}_3$	1024	1012	1024	1013
$\rho\text{CH}_3$	1018	1003	1018	1005
$\rho\text{CH}_3$	942	942	943	939
$\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$	1260	1255	1264	1259
$\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$	387	395	376	377
$\rho\text{CC}_3$	257	264	238	236
$\delta\text{HSiX}$	761	768	730	730
$\nu_{\text{as}}\text{SiX}_2$	489	472	448	422
$\rho\text{SiX}_2$	112	115	106	99

Für die Rasse E müssen beide Sätze von äquivalenten Symmetriekoordinaten aufgestellt werden [13], von denen einer nach A', der andere nach A'' übertragen wird. Bei dieser Vorgangsweise können die Kraftkonstantenblöcke, die sich auf die C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppe beziehen, unverändert von den t-Butylsilanen <sup>1</sup>BuSiX<sub>3</sub> [1] übertragen werden. Wie Tabelle 3 zeigt, können auf diese Weise die Spektren von <sup>1</sup>BuSiBr<sub>2</sub>H und <sup>1</sup>BuSiI<sub>2</sub>H auf befriedigende Weise wiedergegeben werden. Eine konsequente Übertragung auf die Di-t-Butylsilane erscheint daher aus diesem Gesichtspunkt gerechtfertigt. Wählt man wiederum die höchstsymmetrische Anordnung der beiden t-Butylgruppen, so gehören die Di-t-butylsilane der Punktgruppe C<sub>2v</sub> an. Ohne die (vernachlässigten) Torsionsschwingungen und nach Eliminierung von  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}$ ,  $\delta_{\text{as}}$  und  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$  verteilen sich die Grundschnwingungen gemäß:

$$\Gamma_{C_{2v}} = 12A_1(\text{IR}, \text{Ra}, \rho) + 7A_2(\text{Ra}) + 8B_1(\text{IR}, \text{Ra}) + 10B_2(\text{IR}, \text{Ra})$$

auf die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C<sub>2v</sub>. Von den Schwingungen der C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Substituenten entfallen auf die Rassen A<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> die Koordinaten  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}$ ,  $\delta_{\text{as}}$ ,  $\delta_{\text{s}}$  und  $\rho\text{CC}_3$  sowie drei  $\rho\text{CH}_3$ -Schwingungen. Die Rassen A<sub>2</sub> und B<sub>1</sub> enthalten jeweils  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\delta_{\text{as}}$  und  $\rho\text{CC}_3$  sowie ebenfalls drei  $\rho\text{CH}_3$ -Koordinaten.

TABELLE 4. Berechnete und beobachtete Grundschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Di-t-butylsilane  ${}^1\text{Bu}_2\text{SiX}_2$ 

	${}^1\text{Bu}_2\text{SiH}_2$		${}^1\text{Bu}_2\text{SiD}_2$		${}^1\text{Bu}_2\text{SiF}_2$		${}^1\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$		${}^1\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$		${}^1\text{Bu}_2\text{SiI}_2$	
	$\nu$ ber.	$\nu$ beob.	$\nu$ ber.	$\nu$ beob.	$\nu$ ber.	$\nu$ beob.	$\nu$ ber.	$\nu$ beob.	$\nu$ ber.	$\nu$ beob.	$\nu$ ber.	$\nu$ beob.
$A_1 \rho\text{CH}_3$	1272	1260	1272	1260	1273	1265	1269	1255	1269	1260	1269	1260
$\rho\text{CH}_3$	1201	1206	1202	1207	1202	1223	1199	1206	1198	1201	1197	1193
$\rho\text{CH}_3$	1010	1013	1010	1010	1010	1013	1010	1011	1010	1010	1010	1011
$\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$	957	938	952	938	951	941	951	939	951	937	951	940
$\nu_{\text{s}}\text{CC}_3$	818	824	818	824	817	814	817	818	816	814	815	813
$\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$	354	345	351	342	407	432	391	400	383	381	378	374
$\delta_{\text{s}}\text{CC}_3$	248	240	247	242	235	246	248	256	225	—	249	—
$\rho\text{CC}_3$	422	427	419	422	354	359	293	290	472	460	450	448
$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_2$	581	578	577	573	574	569	607	608	588	588	580	576
$\delta_{\text{s}}\text{SiC}_2$	112	—	111	—	105	—	93	—	86	—	75	83
$\nu_{\text{s}}\text{SiX}_2$	2114	2113	1533	1531	868	890	525	493	253	254	194	225
$\delta_{\text{s}}\text{SiX}_2$	942	938	684	681	262	265	166	156	116	106	87	98
$A_2 \rho\text{CH}_3$	1280	1260	1279	1260	1283	1265	1282	1255	1281	1260	1281	1260
$\rho\text{CH}_3$	1010	1013	1010	1010	1010	1013	1010	1011	1010	1014	1010	1011
$\rho\text{CH}_3$	1018	1013	1018	1010	1018	1013	1018	1011	1018	1014	1018	1011
$\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$	968	950	967	980	968	941	968	939	968	937	968	940
$\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$	394	379	389	377	405	432	402	400	401	381	400	412
$\rho\text{CC}_3$	255	240	255	242	273	265	263	256	262	254	262	—
$\tau\text{SiX}_2$	683	680	492	496	204	—	122	—	86	—	75	83
$B_1 \rho\text{CH}_3$	1273	1260	1272	1260	1271	1265	1275	1255	1273	1260	1272	1260
$\rho\text{CH}_3$	1010	1013	1010	1010	1010	1013	1010	1011	1010	1014	1010	1011
$\rho\text{CH}_3$	1018	1013	1018	1010	1018	1013	1018	1011	1018	1014	1018	1011
$\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$	959	950	959	938	959	955	960	950	959	950	959	950
$\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$	373	379	360	377	405	432	396	400	386	381	379	374
$\rho\text{CC}_3$	272	240	231	242	317	318	286	290	244	254	219	225
$\nu_{\text{as}}\text{SiX}_2$	2114	2113	1544	1549	856	850	576	567	493	494	466	460
$\rho\text{SiX}_2$	484	496	442	422	130	130	121	—	96	106	85	83
$B_2 \rho\text{CH}_3$	1257	1260	1256	1260	1257	1265	1258	1255	1258	1260	1257	1260
$\rho\text{CH}_3$	1203	1206	1202	1207	1200	1223	1198	1206	1197	1201	1195	1193
$\rho\text{CH}_3$	1009	1013	1009	1010	1009	1013	1009	1011	1009	1014	1009	1011
$\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$	948	938	948	938	948	955	948	950	948	950	948	950
$\nu_{\text{s}}\text{CC}_3$	837	852	831	824	824	830	821	818	820	814	819	813
$\delta_{\text{as}}\text{CC}_3$	377	379	360	377	381	359	381	370	381	381	380	380
$\delta_{\text{s}}\text{CC}_3$	385	379	383	377	432	432	422	420	417	416	409	412
$\rho\text{CC}_3$	251	240	250	242	257	246	255	256	254	254	253	—
$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$	614	616	687	676	652	665	647	643	646	634	640	624
$\gamma\text{SiX}_2$	748	752	509	496	208	—	157	156	125	139	102	98

TABELLE 5. Einige wichtige Symmetriekraftkonstanten <sup>a</sup> ( $\text{Nm}^{-1}$ ) der Di-t-butylsilane

	${}^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$	${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$	${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$	${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$	${}^t\text{Bu}_2\text{SiI}_2$
A <sub>1</sub> F( $\nu_s\text{SiX}_2$ )	258	540	270	210	160
F( $\nu_s\text{SiC}_2$ )	300	305	295	290	285
F( $\delta\text{SiC}_2$ )	25	25	20	20	20
F( $\delta\text{SiX}_2$ )	23	30	20	18	12
F( $\nu_s\text{SiX}_2/\nu\text{SiC}$ )	0	20	15	10	10
F( $\nu_s\text{SiX}_2/\delta\text{SiX}_2$ )	0	25	10	10	7
F( $\nu\text{SiC}/\delta\text{SiC}_2$ )	20	20	20	20	20
B <sub>1</sub> F( $\nu_{as}\text{SiX}_2$ )	254	460	230	180	140
F( $\delta\text{CSiX}$ )	28	25	20	15	12
F( $\nu_{as}\text{SiX}_2/\delta\text{CSiX}$ )	0	25	10	10	10
B <sub>2</sub> F( $\nu_{as}\text{SiC}_2$ )	275	280	270	265	260
F( $\delta\text{XSiC}$ )	16	25	18	15	10
F( $\nu_{as}\text{SiC}_2/\delta\text{CSiX}$ )	0	20	15	12	10
f(SiC)	287.5	292.5	282.5	278.5	272.5
f(SiC/SiC)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
f(SiX)	256	500	250	195	150
f(SiX/SiX)	2	40	20	15	10

<sup>a</sup> F( $\delta\text{CSiC}$ ) normiert auf f(SiC), F( $\delta\text{CSiX}$ ) und F( $\delta\text{XSiX}$ ) auf f(SiX)

Alle diese Symmetriekoordinaten wurden wiederum von den Rassen A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und E der Butylsilane  ${}^t\text{BuSiX}_3$  übertragen. Der Symmetriekoordinatenblock der Rasse E mit der Linearkombination  $2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_2$  für  $\nu_{as}\text{CC}_3$  wird nach A<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> übernommen (die Symmetriekoordinaten sind symmetrisch gegenüber der durch die Atome CSiC aufgespannten Molekülebene  $\sigma_{yz}$ ), jener mit der Linearkombination  $\Delta r_2 - \Delta r_3$  für  $\nu_{as}\text{CC}_3$  nach A<sub>2</sub> und B<sub>1</sub>. Wechselwirkungen zwischen den beiden t-Butylgruppen wurden in allen Rassen zu Null gesetzt, so daß ganze Kraftkonstantenblöcke der Rassen A<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> sowie A<sub>2</sub> und B<sub>1</sub> paarweise identisch sind und während der Schwingungsberechnungen nicht mehr verändert wurden. Iterativ verfeinert wurden somit nur Kraftkonstanten, die sich auf den Molekülteil  $\text{C}_2\text{SiX}_2$  beziehen.

Die Tabelle 4 stellt die berechneten Frequenzwerte den gemessenen Daten gegenüber, Tabelle 5 faßt die wichtigsten Symmetriekraftkonstanten des  $\text{C}_2\text{SiX}_2$ -Teils und seiner Wechselwirkungen mit den t-Butylgruppen zusammen. Die Kraftkonstanten, die sich auf die t-Butylgruppe beziehen, sind vorstehend [1] beschrieben.

Die Schwingungsberechnungen zeigen eine Reihe von Schwingungskopplungen auf, wie es für große

Moleküle auch zu erwarten ist. Tabelle 6 zeigt beispielhaft die Kopplungsverhältnisse für  $\nu_s\text{SiX}_2$ . Ist  $\nu_s\text{SiF}_2$  noch weitgehend ungekoppelt, so führt das zunehmende "Eintauchen" der symmetrischen Valenzschwingung in den Bereich der  $\text{CC}_3$ -Deformationen mit schwerer werdendem Halogen zu einer intensiven Vermischung der beteiligten Schwingungsformen, die von Intensitätsaustausch begleitet ist.

## 5. Diskussion

Wie Tabelle 5 zeigt, unterscheiden sich die SiC-Valenzkraftkonstanten der Di-t-butylsilane nur unwesentlich von jenen der monosubstituierten Derivate  ${}^t\text{BuSiX}_3$  [1]. Dieses Ergebnis überrascht, weil innerhalb der beiden Verbindungsreihen die SiC-Valenzkraftkonstanten mit abnehmender Elektronegativität von X abnehmen. Der Ersatz eines Halogenatoms durch die t-Butylgruppe sollte f(SiC) gleichfalls absenken. Offenbar bewirkt die Winkelaufweitung am Si-Atom durch die sperrigen t-Butylreste (in  ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$  beträgt der CSiC-Winkel  $125,3^\circ$  [12]) eine Zunahme des s-Charakters in der SiC-Bindung und eine Vergrößerung von f(SiC). Beide Effekte kompensieren sich gegenseitig. Die berechneten SiX-Valenzkraftkonstanten sind dagegen deutlich niedriger als jene der Silane  ${}^t\text{BuSiX}_3$ , worin der elektropositive Charakter der t-Butylgruppe zum Ausdruck kommt.

Zusammenfassend sei gesagt, daß die in dieser und der vorstehenden [1] Arbeit angegebene Parametrisierung der t-Butylgruppe die verlässliche Berechnung der Schwingungsspektren t-butylsubstituierter Siliciumver-

TABELLE 6. Potentialenergieverteilungen der symmetrischen  $\text{SiX}_2$ -Valenzschwingung (%) der Di-t-butyl-dihalogen-silane

${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$	850 = 92 $\nu_s\text{SiF}_2$
${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$	493 = 42 $\nu_s\text{SiCl}_2$ , 26 $\delta_s\text{CC}_3$
${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$	254 = 39 $\nu_s\text{SiBr}_2$ , 26 $\delta_s\text{CC}_3$
${}^t\text{Bu}_2\text{SiI}_2$	225 = 55 $\nu_s\text{SiI}_2$ , 13 $\delta_s\text{CC}_3$ , 16 $\rho\text{CC}_3$

bindungen gestattet. Die angegebenen Kraftkonstanten und Zuordnungen sind mit Literaturdaten z.B. jenen der *t*-Butylhalogenide [14]) konsistent.

### 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.

### Literatur

- 1 K. Hassler und M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, 465 (1994) 127.
- 2 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311.
- 3 M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schäfer, K. Peters und H.-G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 335.
- 4 T. Tsumuraya, S.A. Batcheller und S. Masamune, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 916.
- 5 M.P. Doyle und C.T. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3777; L.J. Tyler, L.H. Sommer und F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1977) 9.
- 6 M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Steichen, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 9.
- 7 M. Weidenbruch, A. Schäfer und R. Rankers, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 171.
- 8 M. Weidenbruch, A. Schäfer und A. Lesch, *Brauer's Handbook of Inorganic Chemistry*, eingereicht.
- 9 D.F. Ball, P.L. Goggin, D.C. McKean und L.A. Woodward, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 1358.
- 10 K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 37A (1981) 511.
- 11 E.B. Wilson, J.C. Decius und P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York, 1955.
- 12 G.A. Forsyth und D.W.H. Rankin, *J. Mol. Struct.*, 222 (1990) 467.
- 13 S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, New York, 1976.
- 14 W. Hüttner und W. Zeil, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 1007.