

## Die Schwingungsspektren einiger Pentadeuterophenylsiliciumverbindungen

Von

F. Höfler\*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 9. Oktober 1975)

### *Vibrational Spectra of Some Pentadeuterophenylsilicon Compounds*

The vibrational spectra of  $C_6D_5SiX_3$  ( $X = H, Cl, Br$ ),  $(C_6D_5)_2SiCl_2$ ,  $(C_6D_5)_3SiCl$ , and  $Si_n(C_6D_5)_{2n}$  ( $n = 4, 5$ ) are reported and assigned. The  $C_6H_5/C_6D_5$  isotopic shifts in the lower frequency region ( $100-600\text{ cm}^{-1}$ ) are used to elucidate vibrational coupling effects, which occur between silicon-phenyl and silicon-halogen or silicon-silicon modes.

Die Schwingungsspektren phenylsubstituierter Monosilane sind bereits relativ gut untersucht<sup>1-5</sup>. Aus spektralen Korrelationen<sup>6</sup> und Modellrechnungen<sup>7, 8</sup> läßt sich entnehmen, daß insbesondere bei den energieärmeren Übergängen ( $< 600\text{ cm}^{-1}$ ) mannigfache kinetische Koppelungseffekte wirksam sind, auf die bei einer Diskussion von Bindungsverhältnissen Rücksicht genommen werden muß. Ein bewährtes Hilfsmittel für die Erkennung von Schwingungskopplungen und somit für eine fundiertere Zuordnung besteht in der Vermessung isotop substituierter Moleküle. Erstaunlicherweise sind Perdeuterophenylsilane unseres Wissens bisher noch nicht dargestellt und spektroskopiert worden. Wir setzen im folgenden zunächst die Schwingungsspektren von  $C_6H_5SiH_3$  und  $C_6D_5SiH_3$  in Beziehung zueinander und behandeln sodann die Spektren von  $C_6D_5SiCl_3$ ,  $C_6D_5SiBr_3$ ,  $(C_6D_5)_2SiCl_2$ ,  $(C_6D_5)_3SiCl$ ,  $(C_6D_5)_4Si$  und  $(C_6D_5)_{10}Si_5$  in kurzgefaßter Darstellung.

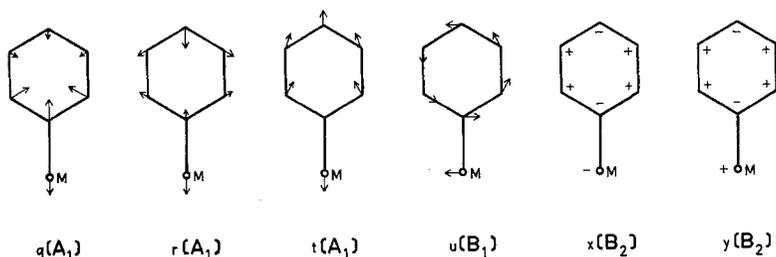
Bei der Besprechung der Spektren einfacher Phenylverbindungen hat es sich eingebürgert, diese als Monosubstitutionsprodukte des Benzols aufzufassen. Mit der Vereinfachung, daß der Substituent  $M$  in

---

\* Herrn Prof. Dr. H. Grubitsch mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

$C_6H_5M$  anfangs als einatomig angesehen wird, ergeben sich für das nun vorliegende  $C_{2v}$ -Molekül 21 ebene (11  $A_1$ -, 10  $B_1$ -) und 9 nicht-ebene (3  $A_2$ -, 6  $B_2$ -)Grundschrwingungen. Zu ihrer Bezeichnung existieren in der Literatur mehrere Vorschläge<sup>9</sup>, darunter von *Herzberg*<sup>10</sup> und *Whiffen*<sup>6</sup>. Die *Herzbergsche* Notation geht von Benzol aus und bezeichnet aus entarteten Benzolschwingungen hervorgehende Schwingungen des  $C_6H_5M$ -Moleküls mit  $\nu_n$  und  $\nu_n'$ . Die von *Whiffen* eingeführte Bezeichnung benützt Buchstaben und besitzt bei mehrfach phenylierten Verbindungen den Vorzug größerer Übersichtlichkeit.

Ein Großteil der oben klassifizierten 30 Schwingungen — 24 — betrifft vorwiegend CC- und CH/CD-Bindungen und zugehörige Winkel und gibt daher zu praktisch lagenkonstanten Schwingungen mit größtenteils gleichbleibenden Intensitäten Anlaß. Nur 6 (3  $A_1$ -, 1  $B_1$ -, 2  $B_2$ -) Schwingungen variieren stark mit dem Substituenten  $M$ ; ihre Benennung nach *Whiffen* und ihre für  $M = Si$  schematisierten Schwingungsformen sind:



Die drei symmetrischen Schwingungen q, r und t sind überwiegend durch die Koordinaten einer Ringpulsations-, einer Ringdeformations- und einer Phenyl— $M$ -Valenzschwingung beschreibbar. Ihre rechnerische Erfassung gelang durch Einführung eines Dreimassenmodells für eine  $C_6H_5$ -Gruppe und die Wahl geeigneter Kraftkonstanten<sup>8</sup>. Bei Vorliegen einer  $C_6D_5$ -Gruppe kann man analog vorgehen; in<sup>8</sup> sind dann die Masse  $m_Y$  mit 28 und die F-Elemente  $F_{12}$  und  $F_{22}$  mit 0,98 und 1,11 N/cm einzusetzen, die erzielten Frequenzanpassungen sind allerdings etwas schlechter.

Ist der Substituent  $M$  nicht mehr einatomig, sondern z. B. eine  $SiX_3$ -Gruppe, so können deren innere Schwingungen mit den substituentenabhängigen Phenylschwingungen koppeln, und zwar  $\nu_8 SiX_3$  und  $\delta_9 SiX_3$  vorwiegend mit der Schwingungsform t („ $\nu_{Si-C_6H_5}$ “) sowie  $\rho SiX_3$  mit u bzw. y. Um die SiC-Bindung einer Verbindung  $C_6H_5SiX_3$  ist grundsätzlich eine Rotationshemmung in Form einer sechsfachen Barriere anzunehmen. Diese Frage ist bisher nur für Phenylsilan bearbeitet und dahingehend beantwortet worden, daß bei Raumtemperatur praktisch freie Rotation vorliegt<sup>5</sup>.

Phenylsilan,  $C_6H_5SiH_3$ , und Phenylsilan- $d_5$ ,  $C_6D_5SiH_3$ 

Die gemessenen IR- und Raman-Spektren dieser beiden Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt; sie stimmen im Falle von  $C_6H_5SiH_3$  mit denen früherer Autoren<sup>1, 4, 5</sup> innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Die charakteristischen Gruppenschwingungen des Silylrestes,  $\nu_{s,as}SiH_3$ ,  $\delta_{s,as}SiH_3$  und  $\rho SiH_3$  (2 Komponenten) bleiben durch die Deuterierung des Phenylringes praktisch unverändert. Die Zuordnung der lagenkonstanten  $C_6H_5$ - und  $C_6D_5$ -Schwingungen a—p, s und  $z_1$ — $z_5$  kann sich auf vorliegende Literaturdaten<sup>11–13</sup> und auf die für CH- und CC-(R-) Schwingungen unterschiedlichen Isotopenverschiebungen stützen; die Schwingungsform w war nicht lokalisierbar. Bei der nicht-ebenen Ringdeformationsschwingung v korrelieren wir die starken IR-Banden bei 698 und 532  $cm^{-1}$ ; eine von *Durig*<sup>12</sup> vermutete geringere Verschiebung (etwa nach 574  $cm^{-1}$ ) erscheint aus Intensitätsgründen unwahrscheinlich. Die  $\gamma$ CD-Schwingung f wird um 625  $cm^{-1}$  erwartet; das IR-Spektrum zeigt in diesem Bereich nur eine eben erkennbare Schulter bei 610  $cm^{-1}$ . Von den in Tab. 1 fettgedruckten „M-sensitiven“ Banden sind die gemischten Schwingungsformen q, r und t im Raman-Spektrum an Hand von Polarisationszustand und Intensität gut erkennbar. Erwartungsgemäß weist die tiefste Bande (t) die geringste Isotopenverschiebung auf (8  $cm^{-1}$ ), ihr kommt daher am stärksten der Charakter einer Silicium—Phenyl-Valenzschwingung zu. Die Deformationsschwingung y dürfte einen Isotopeneffekt von  $\approx 40$   $cm^{-1}$  besitzen und daher in  $C_6D_5SiH_3$  zufällig mit t entarten. Die Absenkung der tiefen Deformationsschwingungen u und x bei Ringdeuterierung beträgt hingegen nur 8—11  $cm^{-1}$ .

Die oberhalb 500  $cm^{-1}$  gelegenen Frequenzen von Tab. 1 finden sich innerhalb enger Grenzen auch in allen anderen Phenyl- bzw. Pentadeuterophenyl-Siliciumverbindungen, allerdings kann es zu Änderungen ihrer relativen Intensitäten kommen. Bei mehrfacher Phenylsubstitution treten ferner geringfügige Aufspaltungen oder Verbreiterungen von Banden auf.

## Phenylhalogensilane und Phenylcyclosilane

Das vorstehend beschriebene spektrale Erscheinungsbild rechtfertigt es, im folgenden vornehmlich auf die Kopplungsverhältnisse im längerwelligen Spektrenbereich einzugehen. Vollständige Spektrendaten finden sich im Exper. Teil.

*Phenyltrichlorsilan*<sup>3</sup> ist ein Beispiel dafür, wie charakteristische Frequenzlagen von Silicium—Halogen-Schwingungen durch Kopplung verschoben werden. Während in Methyltrichlorsilan<sup>14</sup>  $\nu_s SiCl_3$  und  $\delta_s SiCl_3$  bei 450 und 229  $cm^{-1}$  liegen, werden diese Schwingungsformen in Phe-

Tabelle 1. *Grundschwingungen von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiH<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>SiH<sub>3</sub> [cm<sup>-1</sup>]*

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> SiH <sub>3</sub> *		nach W <sub>h</sub> iffen	Rasse**	Zuordnung nach Herzberg	angenäherte Schwingungs- Form
IR (fl.)	Raman (fl.)	IR (fl.)	Raman (fl.)				
3088 s		2300 vw	2302 vw	z <sub>4</sub>	B <sub>1</sub>	ν <sub>12</sub> '	ν CH
3071 s				z <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	ν <sub>5</sub>	ν CH
3055 s	3052 m, p	2286 m	2289 m, p	z <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	ν <sub>1</sub>	ν CH
3033 m		2273 m	2270 w	z <sub>5</sub>	B <sub>1</sub>	ν <sub>15</sub>	ν CH
3020 m	3018 vw	2253 m	2252 sh	z <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	ν <sub>15</sub> '	ν CH
2158 vs	2157 s, p	2158 vs	2158 s, p				ν <sub>as</sub> SiH <sub>3</sub> , ν <sub>s</sub> SiH <sub>3</sub>
1590 w	1591 w	1552 w	1555 w	k	A <sub>1</sub>	ν <sub>16</sub> '	ν R***
	1567 w	1528 w	1530 vw	l	B <sub>1</sub>	ν <sub>16</sub>	ν R
1483 w	1484 vw	1351 vw	1351 vw	m	A <sub>1</sub>	ν <sub>13</sub>	ν R
1430 m	1430 vw	1300 s	1302 vw	n	B <sub>1</sub>	ν <sub>13</sub> '	ν R
1330 w	1330 vw	1267 w		o	B <sub>1</sub>	ν <sub>9</sub>	ν R
1299 vw		1035 m	1037 w	e	B <sub>1</sub>	ν <sub>8</sub>	δ CH
1188 vvw	1187 w, p	871 w	873 w	a	A <sub>1</sub>	ν <sub>17</sub> '	δ CH
1157 vw	1156 w	838 m		c	B <sub>1</sub>	ν <sub>17</sub>	δ CH
1122 s	1117 w, p	1063 s	1065 m, p	q	A <sub>1</sub>	ν <sub>12</sub>	δ CH
1062 vvw	1064 vw	825 w		d	B <sub>1</sub>	ν <sub>10</sub>	δ CH
	1027 m, p		840 m	b	A <sub>1</sub>	ν <sub>14</sub>	ν R
997 vvw	998 vs, p	955 s, sh	957 vs, p	p	A <sub>1</sub>	ν <sub>6</sub>	ν R
	985 w			j	B <sub>2</sub>	ν <sub>7</sub>	γ CH
	940 vw	715 sh		h	A <sub>2</sub>	ν <sub>19</sub>	γ CH
915 vs	930 w	915 vs	920 m, sh				δ <sub>as</sub> , δ <sub>s</sub> SiH <sub>3</sub>

920	914 vw	761 w	762 m	i	B <sub>2</sub>	$\nu_{11}'$	$\gamma$ CH
847 vvw	847 vw	676 m	679 sh	g	A <sub>2</sub>	$\nu_{11}$	$\gamma$ CH
750 m	744 vw	610 vvw		f	B <sub>2</sub>	$\nu_4$	$\gamma$ CH
698 vs		532 vs	535 w	v	B <sub>2</sub>	$\nu_8$	$\gamma$ R
690 sh	692 s, p		659 s, p	r	A <sub>1</sub>	$\nu_2$	$\delta$ R <sup>1,2</sup>
678 mw	674 vw	676 m	679 sh				
645 vs	648 vw	649 s					$\rho$ SiH <sub>3</sub>
618 w	619 w	594 m	594 w	s	B <sub>1</sub>	$\nu_{18}$	$\delta$ R
420 vvw	420 vw	379		y	B <sub>2</sub>	$\nu_{19}'$	$\gamma$ R—Si
387 m	388 s, p	379 m	380 s, p	t	A <sub>1</sub>	$\nu_{18}'$	$\nu, \nu$ R—Si <sup>1,2</sup>
	388			w	A <sub>2</sub>	$\nu_{20}$	$\gamma$ R
204 vw	203 vw		195 vw	u	B <sub>1</sub>	$\nu_{14}'$	$\delta$ R—Si
160 s	159 m		149 s	v	B <sub>2</sub>	$\nu_{20}'$	$\gamma$ R—Si

\* Ferner IR-Banden bei 500 vvw, 574 vw.

\*\* Lokalsymmetrie der Phenylschwingungen.

\*\*\* R = Ring.

nyltrichlorsilan durch die dazwischenliegende Schwingung  $t$  ( $347\text{ cm}^{-1}$ ) auf  $513$  und  $189\text{ cm}^{-1}$  auseinandergedrängt. Eine modellhafte Berechnung der Potentialenergieverteilung ergibt, daß zur Bande bei  $513\text{ cm}^{-1}$  auch die Ringdeformationskoordinate  $r$  beiträgt<sup>15</sup>. Dies spiegelt sich in

Tabelle 2. *Typische totalsymmetrische Schwingungen* [ $\text{cm}^{-1}$ ] von Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Triphenylchlorsilan und ihren deuterierten Spezies

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{SiCl}_3$	Zuordnung*
1123	1071	q
717	682	r
513	509	$\nu_s\text{SiCl}_3$ (0,66) + r (0,22) + t (0,13)
347	343	t ( $\nu_s\text{SiR}^{\text{“}}$ ) (0,35) + $\nu_s\text{SiCl}_3$ (0,28) + r (0,25)
189	187	$\delta_s\text{SiCl}_3$ (0,73) + t (0,10)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{SiCl}_2$	Zuordnung*
1114	1059	q
697	670	r
533	527	$\nu_s\text{SiCl}_2$ (0,78) + r (0,18)
320	313	t ( $\nu_s\text{SiR}_2^{\text{“}}$ ) (0,40) + $\nu_s\text{SiCl}_2$ (0,19) + r (0,30)
166	165	$\delta\text{SiCl}_2$ (0,86)
105?	—	$\delta\text{SiR}_2$ (0,86)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	$(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{SiCl}$	Zuordnung*
1102	1053	q
683	657	r
542	540	$\nu\text{SiCl}$ (0,87)
303	294	t ( $\nu_s\text{SiR}_3^{\text{“}}$ ) (0,43) + $\nu\text{SiCl}$ (0,10) + r (0,30)
109?	—	$\delta_s\text{SiR}_3$ (0,83)

\* PEV-Anteile für die  $< 600\text{ cm}^{-1}$  liegenden Frequenzen der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Verbindungen.

den Bandenverschiebungen bei  $d_5$ -Substitution wider, die für  $\nu_s\text{SiCl}_3^{\text{“}}$  und  $\nu_s\text{SiR}_3^{\text{“}}$  gleich groß sind (Tab. 2). Die nicht-ebene Deformationschwingung  $y$  liegt in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  höher als in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$  ( $460$  gegenüber  $420\text{ cm}^{-1}$ ); ihre Isotopenverschiebung ist hier störungsfrei bestimmbar und beträgt  $45\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{SiCl}_3$ :  $y$   $415\text{ cm}^{-1}$ ). Die in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{SiH}_3$  ebenfalls schlecht zu fixierende Schwingung  $f$  wird in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{SiCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{D}_5\text{SiBr}_3$  wie auch in  $(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{SiCl}_2$  mit mittlerer IR-Intensität bei  $629$ ,  $625$  bzw.  $626\text{ cm}^{-1}$  aufgefunden.

*Phenyltribromsilan* und sein  $d_5$ -Derivat ähneln in ihrem Schwingungsverhalten aus kinetischen Gründen dem Siliciumtetrabromid. Die Koordinaten für die beiden symmetrischen Gerüstschwingungen von  $C_6D_5SiBr_3$ , „ $\nu_{Si-C_6D_5}$ “ (t) und  $\nu_s SiBr_3$ , sind stark gemischt, so daß als Schwingungsformen eine Gegentakt- und eine Gleichtaktschwingung der SiC- und der SiBr-Bindungen resultieren. Die zugehörigen Banden liegen bei 453 und 238  $cm^{-1}$ .  $\nu_{as} SiBr_3$  absorbiert als stärkste IR-Bande bei 480  $cm^{-1}$ .

In *Diphenyldichlorsilan* und *Triphenylchlorsilan* treten mit der zweiten und dritten Phenylgruppe zwar zahlreiche Schwingungsfreiheitsgrade hinzu, durch zufällige Entartungen der meisten lagenkonstanten Phenylschwingungen hält sich die Vermehrung der beobachteten Banden jedoch in Grenzen<sup>3</sup>. Die substituentenabhängigen Phenylschwingungen besitzen bei mehrfacher Phenylsubstitution des Siliciums eine zur jeweiligen Hauptachse des Molekülgerüsts totalsymmetrische und eine unsymmetrische Komponente. Dies führt zu den recht typischen, mit einem Frequenzunterschied von 10—25  $cm^{-1}$  auftretenden Verdopplungen der zu den Schwingungsformen q und r gehörigen Banden. Bei der Schwingungsform t ist die Aufspaltung in  $\nu_s SiR_n$  und  $\nu_{as} SiR_n$  ( $n = 2, 3$ ) kopplungsbedingt größer. Die Valenzschwingungen  $\nu_s SiR_n$  und  $\nu_{as} SiR_n$  werden im folgenden durch die Benennungen t und t' unterschieden\*.

Die Isotopendaten der totalsymmetrischen Gerüstschwingungen (Tab. 2) weisen in Diphenyldichlorsilan ähnliche Kopplungsbeeinflussungen wie in Phenyltrichlorsilan nach. In Triphenylchlorsilan ist  $\nu SiCl$  nur wenig verkoppelt; die Isotopenverschiebung der Schwingung t ist hier überraschend klein (Tab. 2). Die gegenüber den Methylderivaten  $(CH_3)_2 SiCl_2$ <sup>16</sup> und  $(CH_3)_3 SiCl$ <sup>17</sup> erhöhten Lagen der symmetrischen SiCl-Valenzschwingungen in den Phenylverbindungen basieren zum Teil auch auf etwas größeren SiCl-Valenzkraftkonstanten in den letzteren.

Den beiden zwischen 400 und 500  $cm^{-1}$  liegenden Banden von  $(C_6H_5)_2 SiCl_2$  (481, 438  $cm^{-1}$ ) und  $(C_6H_5)_3 SiCl$  (499, 426  $cm^{-1}$ ) werden meist die Schwingungsformen y und t' zugeordnet. Bei jeder von der (sehr unwahrscheinlichen) koplanaren Anordnung abweichenden Stellung der Phenylgruppen sind die genannten Schwingungsformen jedoch zu Kopplung befähigt. Der gegenüber  $C_6H_5 SiCl_3$  geringe Isotopeneffekt von y bzw. die nahezu gleichen Isotopenverschiebungen von y und t, liefern hiezu einen experimentellen Hinweis [ $(C_6D_5)_2 SiCl_2$  461, 417  $cm^{-1}$  ( $C_6D_5)_3 SiCl$  473, 414  $cm^{-1}$ ]. Die niedrigfrequenten Deformationschwingungen u ( $R_2 SiCl_2$  248/235,  $R_3 SiCl$  241/230  $cm^{-1}$ ) und x ( $R_2 SiCl_2$  213/

\* Es sei erwähnt, daß die Bezeichnungen t und t' in der Literatur zuweilen vertauscht verwendet werden.

203,  $R_3SiCl$  210/198 sowie 176/165  $cm^{-1}$ ) weisen die erwarteten  $C_6H_5/C_6D_5$ -Isotopenverschiebungen auf. Die zweite Komponente von  $u$  ist meist sehr wenig intensiv. Besonders schwierig ist die Zuordnung der Gerüstdeformationsschwingungen  $\delta SiR_n$ , die sicherlich unter 170  $cm^{-1}$  liegen und in sehr unübersichtlichen Kopplungsbeziehungen mit  $u$ ,  $x$  und  $y$  stehen können. Die in Tab. 2 angegebenen Deformationsfrequenzen können noch nicht als gesichert angesehen werden.

Als Beispiel für größere perphenylierte Systeme seien einige Ergebnisse über die ringförmigen Verbindungen *Oktaphenylcyclotetrasilan* und *Dekaphenylcyclopentasilan* angeführt. Ihre Schwingungsspektren sind oberhalb 600  $cm^{-1}$  praktisch identisch und auch den bisher behandelten Spektren sehr ähnlich<sup>18, 19</sup>, im längerwelligen Bereich sind mehrere typische Unterschiede feststellbar<sup>20</sup>. Das größte Interesse gilt hier den Valenzschwingungen des jeweiligen Siliciumringes, von denen sich insbesondere die totalsymmetrische Schwingungsform mit Ringpulsationscharakter durch eine hohe Intensität im Raman-Spektrum ausweisen sollte. Aus der Spektroskopie substituierter Polysilanketten ist bekannt<sup>21</sup>, daß die SiSi-Valenzschwingungen in perphenylierten Verbindungen durch Kopplung mit Si—Phenyl-Schwingungen ( $t$ ,  $r$ ) oberhalb 500  $cm^{-1}$  liegen, d. h. wesentlich höher als in permethylierten Derivaten. Isocyclische Silane zeigen nach den bisherigen Erfahrungen ein ähnliches Frequenzbild wie lineare Ketten<sup>22</sup>. Als Si-Ringpulsationschwingungen von  $Si_4(C_6H_5)_8$  und  $Si_5(C_6H_5)_{10}$  werden somit die starken Raman-Linien bei 545 bzw. 517  $cm^{-1}$  angesehen<sup>20</sup>. Sie besitzen eine der Schwingungsform entsprechende relativ große Isotopenverschiebung und liegen in  $Si_4(C_6D_5)_8$  und  $Si_5(C_6D_5)_{10}$  bei 524 bzw. 500  $cm^{-1}$ . Unterhalb 500  $cm^{-1}$  folgen die partiell verkoppelten  $y$ - und  $t'$ -Schwingungen, die in den Ringen naturgemäß in mehreren Komponenten auftreten können. Bei den deuterierten Derivaten überlagern sich einige Banden, zudem machen sich Intensitätsänderungen bemerkbar.

So besitzt  $Si_4(C_6H_5)_8$  zwischen 500 und 400  $cm^{-1}$  drei schwache, aber charakteristische Raman-Linien (486, 453, 430  $cm^{-1}$ )<sup>20</sup>,  $Si_4(C_6D_5)_8$  hingegen eine starke (458  $cm^{-1}$ ) und eine sehr schwache Linie (400  $cm^{-1}$ ). Das Raman-Spektrum von  $Si_5(C_6H_5)_{10}$  weist hier eine schwache Bande (442  $cm^{-1}$ ) auf, die in  $Si_5(C_6D_5)_{10}$  nicht mehr erkennbar ist. In den Bereich von 400—300  $cm^{-1}$  fallen Schwingungen vom Typ  $t$ , die zu einigen typischen IR-Banden Anlaß geben [ $Si_4(C_6H_5)_8$  383 w, 330 s,  $Si_4(C_6D_5)_8$  320 s;  $Si_5(C_6H_5)_{10}$  371 w, 343 s, 328 m,  $Si_5(C_6D_5)_{10}$  367 w, 333 m, 314 m]. Für die totalsymmetrische Komponente von  $t$ , die wie die Ringpulsation beim Übergang von Vierer- zum Fünfering absinken sollte, kommt in  $Si_4(C_6H_5)_8$  die Raman-Linie bei 184  $cm^{-1}$ , in  $Si_5(C_6H_5)_{10}$  die Raman-Linie bei 162  $cm^{-1}$  in Frage; die Isotopenverschiebung beträgt 15 bzw. 8  $cm^{-1}$ .

Zusammenfassend sei von der Feststellung ausgegangen, daß die Phenylgruppe aus vielerlei Gründen einen der wichtigsten Substituenten in der Siliciumchemie darstellt. Die Schwingungsspektren der Phenylsilane werden durch Kopplungseffekte geprägt, die vielfach zu Frequenzverschiebungen anderer Molekülschwingungen führen. Die Spektroskopie  $C_6D_5$ -substituierter Verbindungen vermag so manchen Beitrag zum Verständnis des Schwingungsverhaltens zu leisten und bisher nicht beachtete Kopplungsbeziehungen aufzuzeigen. Dies kann für spezifische Zuordnungsprobleme von Bedeutung sein. Bei größeren, hochphenylierten Molekülen lassen sich summarische Zuordnungen zwar nicht umgehen, jedoch durch die gemessenen Isotopenverschiebungen besser ab- sichern.

#### Dank

Für die Überlassung von Personal- und Sachmitteln (Projekt-Nr. 1589) sei dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Wien) gedankt.

#### Experimenteller Teil\*

Die Verbindungen  $(C_6D_5)_nSiCl_{4-n}$  wurden aus  $SiCl_4$  und entsprechenden Mengen  $C_6D_5MgCl$  hergestellt,  $C_6D_5SiBr_3$  aus  $SiBr_4$  und  $C_6D_5MgBr$ .  $C_6D_5SiH_3$  wurde durch Hydrierung von reinem  $C_6D_5SiBr_3$  mit  $LiAlH_4$  in äther. Lösung in 73% Ausb. erhalten. Die Cyclisierung von  $(C_6D_5)_2SiCl_2$  zu  $Si_4(C_6D_5)_8$  und  $Si_5(C_6D_5)_{10}$  erfolgte mit Li in *THF*; zur Trennung der beiden Ringverbindungen wurde, wie üblich, ihre unterschiedliche Löslichkeit in Benzol herangezogen. Die Feinreinigung von  $Si_4(C_6D_5)_8$  wurde über eine Soxhlet-Extraktion mit Toluol, jene von  $Si_5(C_6D_5)_{10}$  durch Umkristallisieren aus Essigester vorgenommen.

#### Schwingungsspektren [ $cm^{-1}$ ]:

$C_6D_5SiCl_3$ : IR 2300 sh, 2290 w, 2281 m, 2263 w, 1553 m, 1529 w, 1347 w, 1303 s, 1269 w, 1071 s, 1033 w, 957 m, 872 vw, 841 s, 831 m, 757 w, 682 s, 629 m, 602 s, 581 vs, 534 s, 510 s, 415 m, 344 w. Raman 1071 w, p, 958 vs, p, 509 m, p, 343 s, p, 187 m, p.

$(C_6D_5)_2SiCl_2$ : IR 2303 sh, 2291 w, 2281 m, 2262 w, 1557 m, 1530 w, 1381 vw, 1350 w, 1303 s, 1270 vw, 1071 s, 1059 m, 1031 w, 956 m, 874 vw, 842 s, 829 m, 756 w, 683 m, 662 m, 626 w, 594 m, 564 s, 528 s, 520 vs, 481 sh, 461 s, 417 w. Raman 1555 m, 1530 w, 1343 vw, 1308 vw, 1195 vw, 1059 s, p, 959 vs, p, 880 m, 844 m, 757 w, 670 m, p, 596 w, 527 m, p, 313 vs, p, 234 s, 203 m, 165 s, p.

$(C_6D_5)_3SiCl$ : IR (Nujol) 1055 s; 680 m, 651 m, 631 w, 594 m, 540 m, 525 s, 473 vs, 414 vw. Raman 1053 m, 961 vs, 880 m, 845 m, 760 w, 657 m, 596 w, 532 w, b, 294 m, 227 s, 197 m, 163 m.

$C_6D_5SiBr_3$ : IR 2289 w, 2278 m, 2260 w, 1646 vw, 1617 vw, 1577 vw, 1564 vw, 1552 m, 1528 w, 1452 vw, 1345 w, 1302 s, 1269 w, 1162 vw, 1058 s, 1029 w, 954 m, 873 vw, 841 s, 829 m, 754 w, 671 s, 625 w, 592 m, 538 s, 480 vs, b, 453 s, 402 vw, 382 vw, 239 sh. Raman 1061 m, p, 955 s, p, 874 w, 841 w, 593 vw, 453 vw, 238 vs, p, 135 s, 108 m.

\* Unter Mitarbeit von Dr. E. Brandstätter und Ing. W. Veigl.

$\text{Si}_4(\text{C}_6\text{D}_5)_8$ : IR (Nujol) 2295 vw, 2281 w, 2271 m, 2266 sh, 2254 vw, 2240 w, 1549 vw, 1523 w, 1343 w, 1301 s, 1264 m, 1046 s, 1030 m, 991 w, 955 s, 874 w, 839 s, 826 w, 750 vw, 663 vw, 658 w, 628 vw, 594 w, 539 vs, 513 vw, 440 m, 421 s, 415 vs, 320 s. Raman 2294 sh, 2283 m, 2269 w, 2253 vw, 1549 s, 1525 w, 1345 vw, 1302 w, 1267 vw, 1043 s, 956 vs, 878 w, 839 m, 752 w, 662 mw, 630 vw, 594 m, 546 m, 524 s, 459 m, 400 w, 341 w, 227 s, 185 s, 169 vs, 72 sh.

$\text{Si}_5(\text{C}_6\text{D}_5)_{10}$ : IR (Nujol) 2282 w, 2267 m, 2250 sh, 1348 w, 1300 s, 1264 m, 1043 s, 1029 m, 955 s, 875 w, 837 vs, 825 m, 750 vw, 687 vw, 662 w, 630 w, 593 w, 537 vs, 501 w, 454 sh, 430 s, 421 s, 415 sh, 402 sh, 373 vw, 367 w, 332 m, 313 m. Raman 1041 s, 957 vs, 878 w, 841 m, 750 m, 659 m, 631 w, 594 m, 547 m, 500 s, 459 w, 424 sh, 408 m, 230 s, 183 sh, 171 m, 154 vs.

### Literatur

- <sup>1</sup> H. Kriegsmann und K. H. Schoutka, Z. physik. Chem. [Leipzig] **209**, 261 (1958).
- <sup>2</sup> A. L. Smith, Spectrochim. Acta **16**, 87 (1960).
- <sup>3</sup> A. L. Smith, Spectrochim. Acta **23 A**, 1075 (1967).
- <sup>4</sup> A. L. Smith, Spectrochim. Acta **24 A**, 695 (1968).
- <sup>5</sup> J. R. Durig, K. L. Hellams und J. H. Mulligan, Spectrochim. Acta **28 A**, 1039 (1972).
- <sup>6</sup> D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.
- <sup>7</sup> E. W. Schmid, J. Brandmüller und G. Nonnenmacher, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **64**, 726 (1960).
- <sup>8</sup> H. J. Becher und F. Höfler, Spectrochim. Acta **25 A**, 1703 (1969).
- <sup>9</sup> C. V. Stephenson, W. C. Coburn und W. S. Wilcox, Spectrochim. Acta **17**, 933 (1961).
- <sup>10</sup> G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New York: Van Nostrand, 1945.
- <sup>11</sup> T. R. Nanney, R. T. Bailey und E. R. Lippincott, Spectrochim. Acta **21**, 1495 (1965).
- <sup>12</sup> J. R. Durig und C. W. Sink, Spectrochim. Acta **24 A**, 575 (1968).
- <sup>13</sup> J. R. Durig, C. W. Sink und J. B. Turner, Spectrochim. Acta **26 A**, 557 (1970).
- <sup>14</sup> A. L. Smith, J. Chem. Phys. **21**, 1997 (1953).
- <sup>15</sup> F. Höfler, Mh. Chem. im Druck.
- <sup>16</sup> H. Kriegsmann, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **62**, 1033 (1958).
- <sup>17</sup> F. Höfler, Z. Naturforsch. **27 a**, 760 (1972) und darin zitierte Literatur.
- <sup>18</sup> H. Gilman und G. L. Schwebke, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2693 (1964).
- <sup>19</sup> M. M'Hirsi und M. Brini, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 1509.
- <sup>20</sup> E. Hengge und F. Lunzer, Mh. Chem. **107**, 371 (1976).
- <sup>21</sup> F. Höfler, Mh. Chem. **104**, 694 (1973).
- <sup>22</sup> F. Höfler, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **78**, 1246 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:  
 Prof. Dr. F. Höfler  
 Institut für Anorganische Chemie  
 Abteilung für Spektrochemie  
 Technische Universität Graz  
 Stremayrgasse 16  
 A-8010 Graz  
 Österreich