

## Modellberechnungen zu den Schwingungsspektren von Phenylsilanen und einigen verwandten Verbindungen

Von

F. Höfler

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Oktober 1975)

### *Model Calculations on the Vibrational Spectra of Phenylsilanes and Some Related Compounds*

Normal coordinate calculations on symmetric vibrations of  $(C_6H_5)_nMX_{4-n}$  type molecules ( $M = C, Si, Ge, Sn, Pb, P$  and  $X = H, F, Cl, Br, OH$ ) have been performed using a simplified model for „ $M$ -sensitive“ modes of the phenyl group. A good agreement of calculated and observed frequencies is obtained with reasonable and transferable force constants. Significant effects of vibrational coupling are illustrated by *PED* calculations.

Durch die neueren apparativen Entwicklungen der Infrarot- und Raman-Spektroskopie sind schwingungsspektroskopische Untersuchungen in der metallorganischen Chemie zu großer Bedeutung gelangt, ist doch nun auch der längerwellige Spektrenbereich leichter zugänglich, in welchem häufig typische Schwingungen des Molekülgerüsts liegen. Vielfach ist eine sinnvolle Diskussion der Schwingungsspektren aber wegen des Vorliegens kinetischer Kopplungseffekte nur mit Hilfe von Normalkoordinatenbehandlungen durchführbar. Eine Grundlage hierfür sind möglichst gut gesicherte Kraftkonstantensätze für die wichtigsten Substituenten eines Zentralatoms. Unser Interesse gilt in diesem Zusammenhang den Kraftfeldern von Si—Halogen-<sup>1</sup>, Si—O-<sup>2, 3, 4</sup>, Si—N-<sup>4</sup>, Si—C-<sup>2</sup> und Si—Si-Verbindungen<sup>3, 5, 6, 7, 8</sup>. Bei Substituenten mit einer größeren Zahl „innerer“ Schwingungsfreiheitsgrade (OR, NR<sub>2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) liegt der Gedanke nahe, nach vereinfachten Berechnungsansätzen zu suchen, die dennoch eine günstige Beschreibung der Kopplungsbeziehungen ermöglichen. In einer vorangegangenen Arbeit<sup>9</sup> war es gelungen, ein solches Ersatzmodell für eine Phenylgruppe zu entwickeln, das sich mittlerweile in verschiedenartigen Systemen<sup>8, 10, 11, 12</sup> bewährt

hat. Über seine Anwendung auf eine Anzahl von Phenylsiliciumverbindungen und verwandten Derivaten anderer Elemente der 4. Hauptgruppe soll nun berichtet werden.

Die Modellbetrachtung<sup>9</sup> erstreckt sich auf jene drei ebenen, symmetrischen, und daher vor allem im Raman-Spektrum leicht erkennbaren Schwingungen eines Moleküls  $C_6H_5-M$ , die in ihrer Lage stark von der Natur von  $M$  abhängen. Sie stellen ein gekoppeltes Schwingungs-

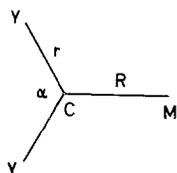


Abb. 1. Ersatzmodell für ein Molekül  $C_6H_5-M$

$$\text{Massen } m_C = 12, m_Y = 24$$

$$\text{Symmetriekoordinaten: } S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2)$$

$$S_2 = \Delta \alpha \cdot r_0$$

$$S_3 = \Delta R$$

$$\text{Modellkraftkonstanten (N/cm): } F_{11} = 7,32$$

$$F_{12} = 0,836$$

$$F_{22} = 1,1$$

system dar, an dem vorwiegend die Koordinaten einer Pulsation und einer Deformation des Phenylringes sowie die C—M-Valenzkoordinate beteiligt sind, und werden in der meist verwendeten *Whiffenschen* Nomenklatur<sup>13</sup> mit  $q$ ,  $r$  und  $t$  bezeichnet.

Im „Phenylmodell“ (Abb. 1) wird der Phenylring durch eine Dreimassengruppe  $CY_2$  ( $\sphericalangle YCY \alpha = 120^\circ$ ) repräsentiert, den drei genannten Schwingungen sind die drei symmetrischen Schwingungen der ebenen Massenpunktanordnung  $Y_2C-M$  korreliert.

Die zugehörigen Symmetriekoordinaten und die stets festgehaltenen Modellkraftkonstanten für die  $CY_2$ -Gruppe sind ebenfalls in Abb. 1 enthalten. Die drei verbleibenden Kraftkonstanten  $F_{33} = f(MC)$ ,  $F_{13}$  und  $F_{23}$  werden, wie in <sup>9</sup> beschrieben, durch Anpassung an die drei beobachteten  $A_1$ -Frequenzen errechnet. Für Phenylsilan erhält man unter der Annahme einer Punktmasse für die  $SiH_3$ -Gruppe ( $m_M = 31$ ) eine SiC-Valenzkraftkonstante ( $F_{33}$ ) von 3,06 N/cm, die im Einklang mit den Bindungsvorstellungen etwas größer ist als in Methylsilan. Bei

Phenylgerman wird eine etwas schlechtere Wiedergabe der Meßwerte erzielt (Tab. 1). Die Berechnung der *PEV* bestätigt für beide Verbindungen, daß  $\nu_3$  („t“) am stärksten der Charakter einer *M—C*-Valenzschwingung zukommt; der Anteil von  $F_{33}$  an  $\nu_3$ ,  $V_3$  ( $F_{33}$ ), nimmt von Phenylsilan (0,56) zu Phenylgerman (0,65) zu.

Tabelle 1. Kraftkonstanten [N/cm] und Frequenzen ( $\nu_{\text{ber.}}, \nu_{\text{beob.}}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeH}_3$

$F_{ij}/\nu_i$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{GeH}_3$
$F_{33}$	3,06	2,70
$F_{13}$	0,58	0,60
$F_{23}$	0,06	0,14
$\nu_1$	1117/1117 <sup>14</sup>	1100/1096 <sup>15</sup>
$\nu_2$	693/ 692	679/ 673
$\nu_3$	392/ 388	297/ 292

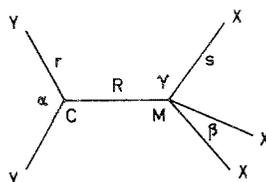


Abb. 2. Ersatzmodell für ein Molekül  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—MX}_3$

Symmetriekoordinaten:

$S_1, S_2, S_3$  wie in Abb. 1,

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3)$$

$$S_5 = \frac{s_0}{\sqrt{6}} (\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3 - \Delta \gamma_1 - \Delta \gamma_2 - \Delta \gamma_3)$$

Eine — wegen der ähnlichen Massen häufig durchgeführte — Gegenüberstellung der entsprechenden Bromverbindungen zeigt, daß die *M—Br*-Valenzschwingungen<sup>16</sup> von  $\text{H}_3\text{SiBr}$  ( $430 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{H}_3\text{GeBr}$  ( $308 \text{ cm}^{-1}$ ) höher liegen als  $\nu_3$  der Phenylderivate, obwohl die Valenzkraftkonstanten  $f(\text{MBr})$  niedriger sind als  $f(\text{MC})$ .

Bei der Behandlung der typischen totalsymmetrischen Schwingungen von Phenyltrihalogenverbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MX}_3$  müssen auch die beiden symmetrischen Schwingungsformen der  $\text{MX}_3$ -Gruppe berücksichtigt werden; es liegt somit ein System von fünf gekoppelten Schwingungen vor.

Die zusätzlichen Symmetriekoordinaten sind in Abb. 2 aufgeführt; es wird eine unbehinderte Rotation um die C—M-Bindung angenommen, so daß die Orientierung der  $MX_3$ -Gruppe keine Rolle spielt. In den Kraftkonstantenrechnungen wurden  $F_{11}$ ,  $F_{12}$  und  $F_{22}$  wieder fest vorgegeben, Wechselwirkungskonstanten zwischen den Koordinaten der beiden Modellteile  $CY_2$  (mit  $S_1$  und  $S_2$ ) und  $MX_3$  (mit  $S_4$  und  $S_5$ ) wurden vernachlässigt.  $F_{13}$ ,  $F_{23}$  und  $F_{33}$  wurden von den  $MH_3$ -Verbindungen,  $F_{44}$ ,  $F_{45}$  und  $F_{55}$  von den Halogeniden  $MX_4$  in die Ausgangs-F-Matrizen übertragen. Eine gute Anpassung an die beobachteten Frequenzen wurde schon durch kleine Änderungen der genannten sechs Symmetriekraftkonstanten und mit plausiblen Werten von  $F_{34}$  und  $F_{35}$  erreicht. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse an einigen Phenyltrifluoriden und -chloriden.

Die Reihenfolge der Frequenzen entspricht ihrer überwiegenden Charakteristik, d. h. der berechnete  $PEV$ -Anteil von  $S_i$  an  $\nu_i$  ist jeweils am größten. Dieses Ordnungsprinzip ist allerdings bei den ersten drei Verbindungen mit ihren sehr stark verkoppelten Schwingungssystemen problematisch, da hier schon kleine Änderungen des Kraftfeldes einen Charakterentausch erbringen können.

Im einzelnen ist im Spektrum von  $C_6H_5CF_3$  die höchste Schwingung ( $1324\text{ cm}^{-1}$ ) als  $\nu_{CC}$  ( $S_3$ ) mit Anteilen von  $\nu_sCF_3$  ( $S_4$ ) und „ $\nu$ -Ring“ ( $S_1$ ) zu beschreiben. Zu  $\nu_1$  ( $1071\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4$  ( $770\text{ cm}^{-1}$ ) tragen  $S_1$  und  $S_4$  in vergleichbarem Ausmaß bei, zu den beiden tieferen Schwingungen  $\nu_5$  ( $658\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_2$  ( $339\text{ cm}^{-1}$ )  $\delta_sCF_3$  ( $S_5$ ) und „ $\delta$ -Ring“ ( $S_2$ ). Unsere  $PEV$ -Ergebnisse revidieren eine ältere Literaturzuordnung<sup>17</sup>. Auch in  $C_6H_5CCl_3$  weist die höchste Schwingung ( $1185\text{ cm}^{-1}$ ) am stärksten den Charakter einer  $\nu_{CC}$  ( $S_3$ ) auf, doch liefert auch „ $\nu$ -Ring“ ( $S_1$ ) einen Energiebeitrag.  $\nu_1$  besitzt neben dem Hauptanteil von  $S_1$  auch kleinere  $PEV$ -Anteile ( $\sim 0,2$ ) von  $S_3$  und  $S_4$ ,  $\nu_2$  solche von  $S_1$  und  $S_4$ . Schließlich entfallen auf die beiden niedrigfrequenten Schwingungen  $\nu_4$  und  $\nu_5$  auch Anteile von  $S_2$ . Im Falle von  $C_6H_5SiF_3$  sind vor allem die beiden tiefsten Schwingungen  $\nu_5$  und  $\nu_3$  durch starke Mischungen der Koordinaten  $S_4$ ,  $S_3$  und  $S_2$  gekennzeichnet;  $\nu_sSiF_3$  ( $862\text{ cm}^{-1}$ ) ist völlig koppelungsfrei. Als Vergleichszahlen seien noch die Frequenzen der drei totalsymmetrischen Schwingungen der Bromderivate genannt. Sie liegen in  $BrCF_3$ <sup>22</sup> bei 1067, 760 und 350, in  $BrCCl_3$ <sup>23</sup> bei 716, 422 und 247, schließlich in  $BrSiF_3$ <sup>24</sup> bei 858, 505 und 288  $\text{cm}^{-1}$ .

In  $C_6H_5SiCl_3$  ist die mit Hilfe des Phenylmodells berechnete Potentialenergieverteilung von  $\nu_1$  und  $\nu_2$  praktisch gleich wie in  $C_6H_5SiH_3$  und  $C_6H_5SiF_3$ . Zur Illustration seien die gerundeten  $PEV$ -Anteile angeführt:  $V_1(F_{11}) = 0,65$ ,  $V_1(F_{22}) = 0,35$  und  $V_1(F_{33}) = 0,35$  bzw.  $V_2(F_{11}) = 0,15$ ,  $V_2(F_{22}) = 0,50$  und  $V_2(F_{33}) = 0,15$ . In den beiden zu längeren Wellen hin folgenden Schwingungen bei 513 und 347  $\text{cm}^{-1}$

Tabelle 2. Kraftkonstanten [N/cm] und Frequenzen [ $\nu_{\text{ber.}}/\nu_{\text{beob.}}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ] von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MF}_3$ - und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MCl}_3$ -Verbindungen

$F_{ij}/\nu_i$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$
$F_{38}$	4,82	3,44	4,83	3,15	2,70	2,20
$F_{13}$	0,51	0,60	0,85	0,65	0,56	0,47
$F_{23}$	— 0,40	0,09	— 0,22	0,13	0,06	0,07
$F_{34}$	0,91	0,69	0,38	0,23	0,14	0,10
$F_{35}$	0,02	— 0,15	— 0,41	— 0,13	— 0,15	— 0,09
$F_{44}$	7,86	6,90	3,88	3,30	2,95	2,52
$F_{45}$	0,37	0,11	0,19	0,08	0,06	0,03
$F_{55}$	0,96	0,40	0,44	0,225	0,16	0,11
$\nu_1$	1076/1071 <sup>17</sup>	1142/1145 <sup>18</sup>	868/ 868 <sup>19</sup>	1128/1123 <sup>18, 20</sup>	1086/1085 <sup>21</sup>	1070/1067 <sup>21</sup>
$\nu_2$	344/ 339	696/ 695	629/ 629	708/ 717	672/ 677	661/ 660
$\nu_3$	1322/1324	269/ 269	1185/1185	347/ 347	290/ 289	252/ 249
$\nu_4$	773/ 770	866/ 862	411/ 409	512/ 513	408/ 407	363/ 363
$\nu_5$	651/ 658	473/ 475	263/ 264	190/ 189	158/ 159	124/ 124

sind  $\nu_s \text{SiCl}_3$  ( $S_4$ ) und  $\nu \text{SiC}$  ( $S_3$ ) verkoppelt, hinzu treten jeweils auch noch Anteile von „ $\delta$ -Ring“ ( $S_2$ ):

$$513 \text{ cm}^{-1}: V_4 (F_{44}) = 0,66, V_4 (F_{33}) = 0,13, V_4 (F_{22}) = 0,22$$

$$347 \text{ cm}^{-1}: V_3 (F_{33}) = 0,35, V_3 (F_{44}) = 0,28, V_3 (F_{22}) = 0,28.$$

Die tiefste Bande bei  $189 \text{ cm}^{-1}$  ist als weitgehend charakteristische symmetrische  $\text{SiCl}_3$ -Deformationschwingung anzusehen. Das durch die Modellrechnung entworfene Kopplungsbild ist mit der spektroskopischen Untersuchung von  $\text{C}_6\text{D}_5\text{SiCl}_3$  qualitativ bestätigt worden<sup>14</sup>.

Mit schwerer werdendem Zentralatom nimmt die Kopplung der  $\text{C}_6\text{H}_5$ — $M$ - mit den  $M\text{Cl}_3$ -Schwingungen naturgemäß ab. So entsprechen in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$  die Banden bei  $363$  und  $124 \text{ cm}^{-1}$  den charakteristischen Gruppenschwingungen  $\nu_s \text{SnCl}_3$  und  $\delta_s \text{SnCl}_3$ ; die Energieanteile  $V_4 (F_{44})$  und  $V_5 (F_{55})$  betragen jeweils  $0,99$ .

Der spektrale Übergang von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$  zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$  ist für die  $< 700 \text{ cm}^{-1}$  liegenden Schwingungen bereits von *Smith*<sup>25</sup> vorgenommen worden, die Schwingungskopplungen wurden jedoch nur summarisch behandelt.

Die mehrfache Substitution eines Zentralatoms  $M$  mit Phenylgruppen erhöht naturgemäß die Zahl der ( $3N-6$ ) Schwingungsmöglichkeiten eines Moleküls  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n M X_{4-n}$  ( $n = 2-4$ ) beträchtlich. Da die Mehrzahl der lagenkonstanten Phenylschwingungen jedoch zufällig entartet sind und auch die „ $M$ -sensitiven“, mit  $q$  und  $r$  bezeichneten Banden relativ geringe Aufspaltungen ( $10-25 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigen, wird das Spektrenbild im kürzerweiligen Bereich ( $> 600 \text{ cm}^{-1}$ ), von einigen Bandenverdopplungen abgesehen, nicht komplizierter<sup>18, 20</sup>. Im längerweiligen Bereich machen sich zusätzliche Kopplungseffekte bemerkbar, die bei den modellmäßigen Schwingungsberechnungen weitere vereinfachende Annahmen erfordern.

So werden die Bindungswinkel am zentralen Atom  $M$  als Tetraederwinkel beibehalten. Röntgenstrukturuntersuchungen liegen bisher nur an den Tetraphenylverbindungen  $M(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  ( $M = \text{C}^{26}, \text{Si}^{27}, \text{Ge}^{28}, \text{Sn}^{29}, \text{Pb}^{30}$ ) vor; in ihnen stellt die  $M\text{C}_4$ -Einheit ein reguläres Tetraeder dar, die Symmetrie des Gesamtmoleküls ist wegen der verdrehten Anordnung der Phenylgruppen auf  $S_4$  erniedrigt. Die Verbindungen des Typs  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 M X$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 M X_2$  werden dementsprechend höchstens die Molekülsymmetrien  $C_3$  bzw.  $C_2$  aufweisen. Eine  $\text{C}_6\text{H}_5$ — $M$ -Gruppe besitzt nun neben den eingangs diskutierten totalsymmetrischen Schwingungen  $q$ ,  $r$  und  $t$  auch noch drei gleichfalls „ $M$ -sensitive“ Deformationsschwingungen, von denen die ebene Schwingungsform nach *Whiffen*<sup>13</sup> mit  $u$  bezeichnet wird und die beiden nicht-ebenen die Bezeichnungen  $x$  und  $y$  tragen (Schwingungsbilder vgl. <sup>14</sup>). Es sei erwähnt, daß

sie in einigen  $C_6H_5MX_3$ -Verbindungen vor allem mit  $\rho MX_3$  verkoppelt sind. Liegen mehrere Phenylgruppen in propellerartiger Anordnung vor, so ergeben sich für diese Deformationsschwingungen totalsymmetrische Komponenten, die nach ihrer energetischen Lage mit den Gerüstschwingungen  $\delta_s MC_n$ ,  $\delta_s MX_{4-n}$  und auch  $\nu_s MC_n$  sowie ggf.  $\nu_s MX_{4-n}$  in koppelnende Wechselwirkung treten können. Einige experimentelle Anhaltspunkte hiezu kann man aus der Vermessung der entsprechenden  $C_6D_5$ -Verbindungen gewinnen<sup>14, 31</sup>.

Tabelle 3. Gerüstschwingungen von Phenylsilanen ( $< 500\text{ cm}^{-1}$ )

$C_6H_5SiH_3$	$(C_6H_5)_2SiH_2$	$(C_6H_5)_3SiH$	$(C_6H_5)_4Si$	Zuordnung*	Intensität Raman IR
420	476	485	511	} y	vw s
—	—	472	—		
388	421	428	435	} t	w m
	375	383	236		
203	233	244	261	} u	w-m w
	—	230	223		
159	167	168	185	} x	m m
	—	—	171		
—	—	120	57**	„ $\delta_s SiC_n$ “	vw vw
—	—	—	98***	„ $\delta_{as} SiC_n$ “	vw-m vvw

\* Benennung der „ $M$ -sensitiven“ Schwingungen nach *Whiffen*<sup>13</sup>.

\*\*  $E_1$ .

\*\*\*  $F_2$ .

Bei mehrfach phenylierten Silanen wird auf Grund von spektralen Übergängen und Intensitätsvergleichen angenommen, daß die Deformationsschwingungen mit überwiegendem  $\delta_s SiC_n$ -Charakter unterhalb  $150\text{ cm}^{-1}$  und damit tiefer als  $\delta_s SiBr_n$  in den entsprechenden Bromsilanen liegen. Eine Erschwernis resultiert aus den häufig sehr geringen Intensitäten dieser Banden; die in der Literatur vorhandenen Spektren sind zudem von sehr unterschiedlicher Qualität. Bei Festsubstanzen wirken sich mitunter auch Überlagerungen von Gitterschwingungen störend aus. Tab. 3 soll am Beispiel der Verbindungsreihe  $(C_6H_5)_n SiH_{4-n}$  ( $n = 1-4$ )<sup>14, 18, 25, 32</sup> ein qualitatives Bild der kopplungsbedingten Frequenzgänge und Intensitäten vermitteln.

In einigen Proberechnungen wurde der Versuch unternommen, den genannten Kopplungen durch Einführung einer Modellkoordinate  $\rho CY_2$  Rechnung zu tragen. Eine Korrelation der errechneten tiefen Frequenzwerte ( $< 150\text{ cm}^{-1}$ ) mit beobachteten Banden ließ sich jedoch nicht sicher genug durchführen.



$M$ -sensitiven Schwingungen mit einschließen. In die Kraftkonstantenmatrix wird der Wert der  $MC_n$ -Deformationskonstanten von den entsprechenden Methylverbindungen<sup>2</sup> übernommen, in die korrespondierenden Elemente der  $G$ -Matrix ( $G_{44}$  und  $G_{66}$  beim  $C_{2v}$ -Typ,  $G_{44}$  beim  $C_{3v}$ -Typ) als Substituentenmasse die volle Masse eines Phenylkernes (77) eingesetzt. Bei den Tetraphenylverbindungen  $M(C_6H_5)_4$  wurde neben

Tabelle 4. Kraftkonstanten [N/cm] und symmetrische Schwingungen [ $\nu_{\text{ber.}}, \nu_{\text{beob.}}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ] einiger Diphenylsiliciumverbindungen  $(C_6H_5)_2SiX_2$

$F_{ij}/\nu_i$	$(C_6H_5)_2SiH_2$	$(C_6H_5)_2SiF_2$	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$	$(C_6H_5)_2SiCl_2$
$F_{33}$	3,12	3,35	3,30	3,25
$F_{13}$	0,57	0,48	0,46	0,50
$F_{23}$	0,05	0	0	— 0,03
$F_{34}$	0,04	0	0	0
$F_{35}$	0	0,50	0,25	0,30
$F_{36}$	0	— 0,06	— 0,06	— 0,02
$F_{44}$	0,21	0,21	0,21	0,21
$F_{45}$	0	— 0,06	— 0,04	— 0,06
$F_{46}$	0	0,01	0	0,01
$F_{55}$	2,68	6,50	5,20	2,95
$F_{56}$	0	0,07	0,03	0,08
$F_{66}$	0,19	0,38	0,38	0,15
$\nu_1$	1115/1117 <sup>18</sup>	1126/1127 <sup>18</sup>	1128/1131 *	1112/1114 <sup>14, 18</sup>
$\nu_2$	685/ 688	675/ 681	672/ 685	686/ 697
$\nu_3$	384/ 375	396/ 396	401/ 410	316/ 320
$\nu_4^{**}$	149/ —	144/ —	145/ 130	129/ 105
$\nu_5$	2148/2147	920/ 918	870/ 868	534/ 533
$\nu_6$	944/ 943	291/ —	298/ 304	167/ 166

\* Eigene Messung an der Festsubstanz.

\*\* Siehe Text.

den totalsymmetrischen Linearkombinationen der Phenylmodellkoordinaten nur noch die Tetraederpulsation berücksichtigt (Abb. 3, c). Der Rechenverlauf bestand wie bei den  $C_6H_5MX_3$ -Systemen in einer Anpassung einer Ausgangs- $F$ -Matrix an beobachtete Frequenzen. Die erhaltenen Kraftkonstanten der  $MC$ - und  $MX$ -Bindungen, der  $XX$ -Winkel sowie der zugehörigen Wechselwirkungskraftkonstanten liegen in vernünftigen Bereichen, wenn die Kraftkonstanten des Phenylmodells festgehalten, die Größen  $F_{13}$  und  $F_{23}$  mit kleinen Veränderungen von den vorstehenden Berechnungen übernommen und einige andere Symmetriekraftkonstanten mit Erfahrungswerten versehen werden. Die Berechnungsergebnisse sind in den Tab. 4—6 zusammengestellt; nicht angeführte  $F_{ij}$ -Glieder sind gleich Null. Zur Beschreibung der Kopp-

ungsverhältnisse dient wiederum die Verteilung der potentiellen Schwingungsenergie ( $PEV$ ).

In den Diphenylsilanen (Tab. 4) weichen die Schwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  in der Lage und Charakterisierung nur wenig von den Mono-Phenylsilanen (Tab. 1, 2) ab.  $\nu_3$  weist im Falle von  $(C_6H_5)_2SiH_2$  vergleichbare Anteile der Koordinaten  $S_3$  ( $\nu_s SiC_2$ ) und  $S_2$  („ $\delta$ -Ring“) auf. Bei  $(C_6H_5)_2SiF_2$  und  $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$  kommt es in  $\nu_3$  und  $\nu_6$  zu sehr starken Mischungen von  $S_3$  ( $\nu_s SiC_2$ ) und  $S_6$  ( $\delta SiF_2$  bzw.  $\delta SiO_2$ ); hiezu treten noch kleinere Anteile von  $S_2$ . Die Schwingungen  $\nu_s SiH_2$ ,  $\nu_s SiF_2$  und  $\nu_s SiO_2$  ( $\nu_5$ ) sind erwartungsgemäß ungekoppelt. In  $(C_6H_5)_2SiCl_2$  trägt hingegen zu  $\nu_5$  neben der Koordinate  $S_5$  auch die Koordinate  $S_2$  („ $\delta$ -Ring“) bei; die Schwingung  $\nu_3$  wird dadurch etwas abgesenkt. Die Potentialenergieanteile sind:

$$533 \text{ cm}^{-1}: V_5 (F_{55}) = 0,78, V_5 (F_{22}) = 0,18$$

$$320 \text{ cm}^{-1}: V_3 (F_{33}) = 0,40, V_3 (F_{22}) = 0,30, V_3 (F_{55}) = 0,19.$$

An Diphenyldihalogengermanen sind bisher nur  $(C_6H_5)_2GeCl_2$  ( $\nu_1$  1088,  $\nu_2$  671,  $\nu_3$  270,  $\nu_5$  398  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $(C_6H_5)_2GeBr_2$  ( $\nu_1$  1092,  $\nu_2$  670,  $\nu_5$  320  $\text{cm}^{-1}$ ) vermessen worden<sup>33, 48</sup>. Zu Vergleichszwecken sei auf die Spektren verwandter Halogendigermane<sup>12</sup> bzw. von Diphenyldialkylgermanen<sup>34</sup> hingewiesen. Ferner liegen in der Literatur Schwingungsspektren von  $(C_6H_5)_2CH_2$  und einigen deuterierten Species<sup>25, 35</sup>,  $(C_6H_5)_2SnX_2$  und  $(C_6H_5)_2PbX_2$  ( $X = Cl, Br, J$ ) vor<sup>33, 36, 37</sup>.

Wesentlich zahlreichere Untersuchungen existieren an den Triphenylelementverbindungen der 4. Hauptgruppe. Der Vergleich von Meßdaten und berechneten Frequenzen an einer Anzahl ausgewählter Verbindungen (Tab. 5) zeigt, daß fallweise etwas größere Abweichungen in Kauf genommen werden müssen.

Für Triphenylmethan<sup>38</sup> berechnet man eine zwischen 1150 und 1200  $\text{cm}^{-1}$  liegende Schwingung, die durch etwa gleiche Anteile der Koordinaten  $S_3$  ( $\nu_s CC_3$ ) und  $S_1$  („ $\nu$ -Ring“) gekennzeichnet ist. Im Raman-Spektrum der Festsubstanz liegen in diesem Bereich zwei nahezu gleich starke Linien (bei 1168 und 1186  $\text{cm}^{-1}$ ), von denen wir die niedrigere als  $\nu_3$  zuordnen, da sie im IR-Spektrum nicht auftritt. Die Raman-Linien bei 731, 607 und 272  $\text{cm}^{-1}$  ordnen wir in Einklang mit<sup>38</sup> zu. Die Deformationsschwingung  $\delta_s CC_3$  ( $S_4$ ) ist stark mit „ $\delta$ -Ring“ ( $S_2$ ) gekoppelt;  $\nu_4$  (272  $\text{cm}^{-1}$ ) liegt höher als  $\delta_s CBr_3$  in Bromoform (222  $\text{cm}^{-1}$ ).

In allen übrigen in Tab. 5 aufgeführten Verbindungen weist die zwischen 1070 und 1120  $\text{cm}^{-1}$  gelegene Schwingung am stärksten den Charakter einer gleichphasigen Phenylringpulsation (Koordinate  $S_1$ ) und die zwischen 650 und 690  $\text{cm}^{-1}$  gelegene überwiegend den Charakter einer gleichphasigen Phenylringdeformation ( $S_2$ ) auf. Die Frequenz  $\nu_3$

Tabelle 5. Kraftkonstanten [N/cm] und symmetrische Schwingungen  $\nu_{\text{ver.}}/\nu_{\text{beob.}}$  in  $\text{cm}^{-1}$  von Triphenylverbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MX}$  der Elemente der 4. Hauptgruppe

$F_{ij}/\nu_i$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiF}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$
$F_{33}$	5,2	3,3	3,42	3,26	3,35
$F_{13}$	0,9	0,48	0,46	0,50	0,50
$F_{23}$	—	0,11	—	0,06	—
$F_{34}$	0,27	0	0	0	0
$F_{35}$	0	0	0,35	0,33	0,28
$F_{44}$	0,50	0,18	0,18	0,18	0,18
$F_{45}$	0	0	—	—	—
$F_{55}$	4,53	2,57	6,0	4,70	2,80
$\nu_1$	749/731 <sup>38</sup>	1101/1107 <sup>18</sup>	1110/1112 <sup>18</sup>	1100/1112 <sup>18</sup> , *	1101/1102 <sup>18</sup> , 20, **
$\nu_2$	602/607	668/685	665/673	665/679	672/683
$\nu_3$	1171/1168	368/380	325/355	324/—	294/303
$\nu_4$ ***	271/272	179/—	166/—	167/—	158/109
$\nu_5$	2883/2884	2118/2118	926/926	849/852	541/542

$F_{ij}/\nu_i$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnBr}$
$F_{33}$	2,90	2,90	2,30	2,30	2,30
$F_{13}$	0,40	0,40	0,32	0,32	0,35
$F_{23}$	—	0,02	—	0	0
$F_{34}$	0	0	0	0	0
$F_{35}$	0	0,22	0	0,15	0,10
$F_{44}$	0,14	0,14	0,09	0,09	0,09
$F_{45}$	0	—	—	—	—
$F_{55}$	2,42	2,30	2,0	1,95	1,55
$\nu_1$	1090/1094 <sup>39</sup>	1096/1094 <sup>39</sup> , <sup>38</sup>	1073/1073 <sup>40</sup>	1077/1078 <sup>41-45}</sup>	1073/1074 <sup>41</sup> , 43, 45
$\nu_2$	658/667	660/665	650/653	651/656	652/659
$\nu_3$	280/296	264/268	241/—	235/233	210/209
$\nu_4$	136/—	119/—	98/—	92/—	87/—
$\nu_5$	2033/2033	381/377	1843/1844	343/344	259/255

\* Frequenzen der Festsubstanz.

\*\* Eigene Messung.

\*\*\* Siehe Text.

zeigt bei gleichem Zentralatom  $M$  mit zunehmender Masse des Substituenten  $X$  eine abnehmende Tendenz. In der Reihe der Siliciumverbindungen  $(C_6H_5)_3SiX$  ergibt sich folgender Gang von Meßwerten:

$X$	H	$CH_3^{25}$	OH	F	$OCH_3^{25}$	Cl
$\nu_3$	380	350	—	355	350	303

Neben dem Energieanteil der Koordinate  $S_3$  [ $V_3$  ( $F_{33}$ ) ca. 0,40] ist auch jener von  $S_2$  mit ca. 0,35 relativ hoch. Bei Triphenylchlorsilan kommt es ferner zu einer schwachen Kopplung mit  $S_5$  ( $\nu$  SiCl)<sup>14</sup>. Mit schwerer werdendem Zentralatom  $M$  sinkt  $\nu_3$  ebenfalls ab. In der Potentialenergieverteilung nimmt dementsprechend  $V_3$  ( $F_{33}$ ) zu,  $V_3$  ( $F_{22}$ ) ab [ $M = Ge$ : 0,56/0,32;  $M = Sn$  [mit Ausnahme von  $(C_6H_5)_3SnBr$ ]: 0,68/0,29]. Der berechnete Wert für  $\nu_4$  repräsentiert, wie erwähnt, einen „gemittelten“ Frequenzwert von Gerüstdeformationen.

Die Schwingungen  $\nu_5$  sind bei den Ge- und Sn-Verbindungen völlig ungekoppelt, da die schweren Zentralatome als wirksame Kopplungssperre fungieren. Eine Ausnahme bildet nur  $(C_6H_5)_3SnBr$ , in dem wegen der ähnlichen Substituentenmassen die Formen  $\nu_5SnC_3$  ( $S_3$ ) und  $\nu$  SnBr ( $S_5$ ) stark gemischt sind und es so zu einer Art Gleich- und Gegentakt-schwingung (209, 255  $cm^{-1}$ ) der vier Substituenten des Zinns kommt.

Die  $MCl$ -Valenzkraftkonstanten sind, wie erwartet, niedriger als in den einheitlich oder gemischt substituierten Tetrahalogeniden dieser Elemente. Man ersieht dies qualitativ auch aus einem Vergleich mit den totalsymmetrischen Schwingungen der Tribromchlorverbindungen; die drittgenannte (höchste) Frequenz ist hierbei  $\nu$   $MCl$ :  $Br_3SiCl^1$ : 288, 158, 577  $cm^{-1}$ ;  $Br_3GeCl^{46}$ : 257, 122, 428  $cm^{-1}$ ;  $Br_3SnCl^{46}$ : 235, 91, 380  $cm^{-1}$ .

Außer den beiden in Tab. 5 enthaltenen Germaniumverbindungen sind an einfachen Derivaten noch jene mit  $X = D, F, Br, NCO, NCS^{33, 39}$  und  $CH_3^{34}$  mehr oder weniger vollständig vermessen worden. Auch über Triphenylchlormethan<sup>38, 42</sup>, weitere Triphenylstannane ( $X = OH, F, J$ )<sup>41, 43, 45</sup> sowie über Triphenylplumbane<sup>37</sup> liegen spektroskopische Daten vor, auf die in diesem Zusammenhang nur verwiesen werden soll.

Bei den Tetraphenylverbindungen  $(C_6H_5)_4M$  umfaßt die Modellrechnung, wie die Symmetriekoordinaten in Abb. 3c belegen, nur drei Schwingungen. Für die Kraftkonstanten  $F_{13}$  und  $F_{23}$ , die die Wechselwirkung von  $\nu_sMC_4$  mit den beiden Koordinaten des Phenylmodells beinhalten, ergeben sich etwas größere Werte als bei den Verbindungen mit 1—3 Phenylgruppen, wenn  $F_{33}$  in akzeptabler Relation zur entsprechenden Symmetriekraftkonstante der Tetramethylverbindungen stehen soll [ $Si(CH_3)_4$  3,11,  $Ge(CH_3)_4$  2,79,  $Sn(CH_3)_4$  2,29,  $Pb(CH_3)_4$  1,92 N/cm]<sup>50</sup>. In der  $PEV$  nimmt  $V_3$  ( $F_{33}$ ) von Si zu Pb hin zu; durch

Tabelle 6. Kraftkonstanten  $[N/cm]$  und totalsymmetrische Schwingungen  $[\nu_{\text{ber.}}/\nu_{\text{beob.}} \text{ in } \text{cm}^{-1}]$  von Tetraphenylverbindungen  $(C_6H_5)_4M$ 

$F_{ij}/\nu_i$	$(C_6H_5)_4Si$	$(C_6H_5)_4Ge$	$(C_6H_5)_4Sn$	$(C_6H_5)_4Pb$	$(C_6H_5)_4P^+$
$F_{33}$	3,35	2,90	2,35	1,90	3,80
$F_{13}$	0,82	0,70	0,50	0,42	0,85
$F_{23}$	0,18	0,13	0,13	0,09	0,03
$\nu_1$	1113/1108 <sup>20</sup>	1092/1089 <sup>25, 47</sup>	1084/1088 <sup>25</sup>	1062/1061 <sup>25, 37</sup>	1104/1103 <sup>49, *</sup>
$\nu_2$	685/ 679	675/ 668	665/ 651	655/ 645	681/ 683
$\nu_3$	242/ 236	233/ 229	215/ 212	201/ 199	261/ 261
$\bar{\nu}_3 (F_{33})$	0,63	0,66	0,72	0,76	0,57
$\nu_1 (MBr_4)^{16}$	249	235	221	—	227

\* Eigene Messung.

die tiefe Lage von  $\nu_3$  ist der Energieanteil der Phenylringdeformation ( $S_2$ ),  $V_3$  ( $F_{22}$ ), geringer als bei den phenylärmeren Verbindungen. In Tab. 6 ist auch  $(C_6H_5)_4P^+$  mit aufgenommen, dessen totalsymmetrische Gerüstpulsation ( $261\text{ cm}^{-1}$ ) unseres Wissens bisher noch nicht erkannt und zugeordnet worden ist. Schließlich enthält Tab. 6 zum Vergleich auch die Pulsationsfrequenzen der Tetrabromverbindungen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die beschriebenen Schwingungsberechnungen an den Verbindungen der allgemeinen Formel  $(C_6H_5)_nMX_{4-n}$  unter Zuhilfenahme des „Phenylmodells“ das Verständnis ihrer Schwingungsspektren sehr erleichtern und eine Anzahl von Literaturzuordnungen richtigstellen. Die enthaltenen Kopplungszusammenhänge können mit sinnvollen Kraftkonstanten wiedergegeben und durch Berechnung der Potentialenergieverteilungen überschaubar gemacht werden. Die Ergebnisse werden als Basis für weitere Untersuchungen an phenylierten Di-, Oligo- und Cyclosilanen und -germanen dienen.

Die Messung der IR- und Raman-Spektren erfolgte an einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Typ 325 bzw. an einem Spex-Ramalog, die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Technischen Universität Graz durchgeführt. Der Dank des Autors gebührt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Überlassung von Geräten und Sachmitteln und Herrn Prof. Dr. *H. J. Becher* (Univ. Münster) für zahlreiche Diskussionen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *F. Höfler*, Z. Naturforsch. **26 a**, 547 (1971).
- <sup>2</sup> *F. Höfler*, Z. Naturforsch. **27 a**, 760 (1972).
- <sup>3</sup> *F. Höfler* und *E. Hengge*, Mh. Chem. **103**, 1513 (1972).
- <sup>4</sup> *H. Bürger*, *K. Burczyk*, *F. Höfler* und *W. Sawodny*, Spectrochim. Acta **25 A**, 1891 (1969).
- <sup>5</sup> *F. Höfler*, *W. Sawodny* und *E. Hengge*, Spectrochim. Acta **26 A**, 819 (1970).
- <sup>6</sup> *F. Höfler*, *S. Waldhör* und *E. Hengge*, Spectrochim. Acta **28 A**, 29 (1972).
- <sup>7</sup> *F. Höfler*, *E. Hengge* (und teilweise *H. Mülleitner*), Mh. Chem. **103**, 1506 (1972).
- <sup>8</sup> *F. Höfler*, Mh. Chem. **104**, 694 (1973).
- <sup>9</sup> *H. J. Becher* und *F. Höfler*, Spectrochim. Acta **25 A**, 1703 (1969).
- <sup>10</sup> *R. Mattes*, *W. Stork* und *I. Pernoll*, Z. anorg. allg. Chem. **404**, 97 (1974).
- <sup>11</sup> *W. Haubold* und *J. Weidlein*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- <sup>12</sup> *F. Höfler* und *E. Brandstätter*, Mh. Chem. **106**, 893 (1975).
- <sup>13</sup> *D. H. Whiffen*, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.
- <sup>14</sup> *F. Höfler*, Mh. Chem. **107**, 421 (1976).
- <sup>15</sup> *J. R. Durig*, *C. W. Sink* und *J. B. Turner*, J. Chem. Phys. **49**, 3422 (1968).
- <sup>16</sup> *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- <sup>17</sup> *N. A. Narasimhan*, *J. R. Nielsen* und *R. Theimer*, J. Chem. Phys. **27**, 740 (1957).
- <sup>18</sup> *H. Kriegsmann* und *K. H. Schoutka*, Z. Physik. Chem. **209**, 261 (1958).
- <sup>19</sup> *C. V. Stephenson* und *W. C. Coburn*, J. Chem. Phys. **42**, 35 (1965).

- <sup>20</sup> *A. L. Smith*, Spectrochim. Acta **23 A**, 1075 (1967).
- <sup>21</sup> *J. R. Durig, C. W. Sink* und *S. F. Bush*, J. Chem. Phys. **45**, 66 (1966).
- <sup>22</sup> *W. F. Edgell* und *C. E. May*, J. Chem. Phys. **22**, 1808 (1954).
- <sup>23</sup> *R. Mattes* und *H. J. Becher*, Z. Physik. Chem. [N. F.] **61**, 177 (1968).
- <sup>24</sup> *M. L. Dubois, M. B. Delhaye* und *F. Wallart*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **269**, 260 (1969).
- <sup>25</sup> *A. L. Smith*, Spectrochim. Acta **24 A**, 695 (1968).
- <sup>26</sup> *H. T. Sumsion* und *D. McLachlan*, Acta Cryst. **3**, 217 (1950).
- <sup>27</sup> *C. Glidewell* und *G. M. Sheldrick*, J. Chem. Soc. A **1971**, 3127.
- <sup>28</sup> *P. C. Chieh*, J. Chem. Soc. A **1971**, 3243.
- <sup>29</sup> *P. C. Chieh* und *J. Trotter*, J. Chem. Soc. A **1971**, 911.
- <sup>30</sup> *V. Busetti, M. Mammì, A. Signor* und *A. Del Pra*, Inorg. Chim. Acta **1**, 424 (1967).
- <sup>31</sup> *J. R. Durig* und *C. W. Sink*, Spectrochim. Acta **24 A**, 575 (1968).
- <sup>32</sup> *J. R. Durig, K. L. Hellams* und *J. H. Mulligan*, Spectrochim. Acta **28 A**, 1039 (1972).
- <sup>33</sup> *K. M. Mackay, D. B. Sowerby* und *W. C. Young*, Spectrochim. Acta **24 A**, 611 (1968).
- <sup>34</sup> *R. J. Cross* und *F. Glockling*, J. organomet. Chem. **3**, 146 (1965).
- <sup>35</sup> *A. Gruger* und *J. M. Lebas*, J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol. **62**, 1318 (1965).
- <sup>36</sup> *A. N. Rodionov*, Russ. Chem. Rev. **42**, 998 (1973).
- <sup>37</sup> *R. J. H. Clark, A. G. Davies* und *R. J. Puddephatt*, Inorg. Chem. **8**, 457 (1969).
- <sup>38</sup> *R. E. Weston, A. Tsukamoto* und *N. N. Lichtin*, Spectrochim. Acta **22**, 433 (1966).
- <sup>39</sup> *J. R. Durig, C. W. Sink* und *J. B. Turner*, Spectrochim. Acta **25 A**, 629 (1969).
- <sup>40</sup> *M. C. Henry* und *J. G. Noltes*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 555 (1960).
- <sup>41</sup> *H. Kriegsmann* und *H. Geissler*, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 170 (1963).
- <sup>42</sup> *L. A. Harrah, M. T. Ryan* und *C. Tamborski*, Spectrochim. Acta **18**, 21 (1962).
- <sup>43</sup> *R. C. Poller*, Spectrochim. Acta **22**, 935 (1966).
- <sup>44</sup> *T. S. Srivastava*, J. organomet. Chem. **16**, P 53 (1969).
- <sup>45</sup> *J. R. May, W. R. McWhinnie* und *R. C. Poller*, Spectrochim. Acta **27 A**, 969 (1971).
- <sup>46</sup> *C. Cerf*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 2889.
- <sup>47</sup> *J. R. Durig, C. W. Sink* und *J. B. Turner*, Spectrochim. Acta **26 A**, 557 (1970).
- <sup>48</sup> *J. R. Durig, J. B. Turner, B. M. Gibson* und *C. W. Sink*, J. Mol. Struct. **4**, 79 (1969).
- <sup>49</sup> *J. B. Orenberg, M. D. Morris* und *T. V. Long*, Inorg. Chem. **10**, 933 (1971).
- <sup>50</sup> *H. Bürger, S. Biedermann, F. Höfler* und *K. Haßler*, in Vorbereitung.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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