

Infrarot- und Raman-Spektren von unvollständig und vollständig deuterierten Tetramethyl-Verbindungen
 $(\text{CH}_3)_n\text{M}(\text{CD}_3)_{4-n}$ der Elemente $M = \text{Si, Ge, Sn}$ und Pb

**Siegfried Biedermann^a, Hans Bürger^{a,1}, Karl Hassler^{b,*},
 und Friedrich Höfler^{† b}**

^a Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
 D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

^b Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz,
 A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 8. Oktober 1979. Angenommen 28. November 1979)

Infrared and Raman Spectra of Partially and Fully Deuterated Tetramethyl Derivatives $(\text{CH}_3)_n\text{M}(\text{CD}_3)_{4-n}$ of the Elements $M = \text{Si, Ge, Sn}$ and Pb

The infrared and Raman spectra of the $M(\text{CH}_3)_4$ and $M(\text{CD}_3)_4$ species, $M = \text{Si, Ge, Sn}$ and Pb , have been reinvestigated. The spectra of the mixed tetramethyl compounds $(\text{CH}_3)_3\text{MCD}_3$, $M = \text{Si, Ge, Sn}$ and Pb , and of $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CD}_3)_2$ and $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CD}_3)_3$ have been recorded in the gaseous (i.r.) and liquid states (Raman). The proposed assignment is supported by a normal coordinate analysis.

(Keywords: Infrared spectra; Raman spectra; Tetramethyl derivatives, deuterated)

Einführung

Methyl-Derivate der Metalle und Halbmetalle M stellen wegen ihrer (z. B. im Vergleich zu $M\text{—H}$ -Verbindungen) leichten Zugänglichkeit, begrenzten Molekülgröße und besonders ihrer Eignung für spektroskopische Untersuchungen wichtige Stoffklassen dar. Speziell bei schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von CH_3 -Derivaten leichter Elemente, z. B. des Si , stellt man jedoch fest, daß innere Schwingungen der CH_3 -Gruppen [z. B. $\delta_s(\text{CH}_3)$] und Schwingungen mit ihrer Beteiligung [z. B. $\rho(\text{CH}_3)$] nicht nur eine Abhängigkeit von den weiteren Substituenten der M -Atome zeigen, sondern auch selbst Einfluß auf Schwingungen nehmen, der bei strikter Gültigkeit des Prinzips der Gruppenschwingungen nicht auftreten sollte.

Die geeignete Methode zur quantitativen Erfassung solcher gegenseitiger Wechselwirkungen ist die Normalkoordinatenanalyse (NCA). Nach dem Prinzip des lokalen Kraftfeldes (LSFF)³ kann man die inneren Schwingungen von $(\text{CH}_3)_nM$ -Bausteinen so parametrisieren, daß die Wiedergabe der Schwingungsspektren für den $(\text{CH}_3)_nM$ -Teil nur noch einer geringfügigen Feinanpassung weniger (Diagonal)-Symmetriekraftkonstanten bedarf. Das Ziel dieser und der folgenden Arbeit⁴ ist es, für die Gruppe der Tetramethyl-Verbindungen $(\text{CH}_3)_4M$ der Elemente $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb durch Vermessung der ^1H - und ^2H -Verbindungen im IR und *Raman* die Voraussetzungen für ein nach Möglichkeit experimentell determiniertes lokales Kraftfeld vom LSFF-Typ der $(\text{CH}_3)_nM$ -Gruppen zu erbringen.

Im Zuge der experimentellen Untersuchungen bestätigte sich die Erwartung, daß mit zunehmender M -Masse die qualitative und quantitative Deutung der Schwingungsspektren sich vereinfacht. Während für $M = \text{Si}$ noch die vollständige Serie $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{CD}_3)_{4-n}$ ($n = 0-4$) untersucht wurde, war dies bei den schweren Homologen Ge, Sn und Pb nicht erforderlich. In allen Fällen blieb dabei die dreizählige Symmetrie von CH_3 - und CD_3 -Gruppen erhalten; auf Messungen an den Verbindungen $(\text{CD}_3)_3M\text{CHD}_2$ sind wir bereits früher eingegangen⁵.

Es hat nicht an früheren Bemühungen gefehlt, über deuterierte Spezies Zusatzinformationen zur quantitativen Deutung des Schwingungsspektrums von CH_3M -Verbindungen zu gewinnen. Hier verdienen Rechnungen von *Kovalev*^{6,7}, *Höfler*^{8,9} und *Watarai*¹⁰ Erwähnung, doch konnten die Ergebnisse wegen fehlender experimenteller Daten nicht auf ihre Leistungsfähigkeit überprüft werden.

Über die Schwingungsspektren der normalen Tetramethyle ist bereits eingehend berichtet worden, auch über die der d_{12} -Spezies. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Auswahl früherer Untersuchungen, aus denen der heutige Kenntnisstand hervorgeht.

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	IR ^{11, 12}	<i>Ra</i> ^{13, 14, 15}
$(\text{CD}_3)_4\text{Si}$	IR ¹⁰	<i>Ra</i> ¹⁰
$(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$	IR ¹²	<i>Ra</i> ¹⁵
$(\text{CD}_3)_4\text{Ge}$	IR ¹⁰	<i>Ra</i> ¹⁰
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	IR ^{12, 16}	<i>Ra</i> ¹⁵
$(\text{CD}_3)_4\text{Sn}$	IR ¹⁰	<i>Ra</i> ¹⁰
$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	IR ¹⁷	<i>Ra</i> ¹⁵
$(\text{CD}_3)_4\text{Pb}$	IR ¹⁰	<i>Ra</i> ¹⁰

Das Spektrum des $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ sowie seiner von uns untersuchten $-d_3$ -, $-d_6$ -, $-d_9$ - und $-d_{12}$ -Analoge unterscheidet sich grundsätzlich von den im folgenden abgehandelten Spektren der schweren Homologen; bisherige Deutungsversuche konnten nicht befriedigen. Wir werden zu gegebener Zeit auf das Neopentan-Problem zurückkommen; unsere Meßergebnisse sind in ¹⁸ und ¹⁹ niedergelegt.

Tabelle 1. Verteilung und Notation der Grundschwingungen bei Tetramethyl-Verbindungen $(\text{CH}_3)_n\text{M}(\text{CD}_3)_4-n$

Schwingung	Rasse			$M(\text{CH}_3)_4$			$(\text{CH}_3)_3\text{M}(\text{CD}_3)$			$(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{CD}_3)_2$			$\text{CH}_3\text{M}(\text{CD}_3)_3$			$M(\text{CD}_3)_4$		
	a_1	a_2	e	f_1	f_2	T_d	a_1	a_2	e	a_1	a_2	b_1	b_2	a_1	a_2	e	C_{3v}	T_d
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$				5	9	13	1	11	16, 17	1	15	24	35			19		
$\nu_s(\text{CH}_3)$	1					14	2		18	2			36	3				
$\nu_{\text{as}}(\text{CD}_3)$							3	16	19	3	16	25	37	1	11	16, 17		5
$\nu_s(\text{CD}_3)$							3			4	26	27	38	2	2	18		9
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$				10	15	16	4	12	20, 21	5	17	27	39	6		23		13
$\delta_s(\text{CH}_3)$							4		22	6	18	28	40	4	12	20, 21		14
$\delta_{\text{as}}(\text{CD}_3)$	2						5	5	23	7	18	28	40	6		22		6
$\delta_s(\text{CD}_3)$				6			6			8	29	29	41	4	5	22		10
$\rho(\text{CH}_3)$				7	11	17	7	13	24, 25	9	19	30	41	7	13	24, 25		15
$\rho(\text{CD}_3)$							7		26	10	20	31	42	7	7	26		16
$\nu M(\text{CH}_3)_n$						18	8		27	11		43		8				17
$\nu M(\text{CD}_3)_n$							9			12	32			9	8	27		18
$\delta M(\text{CH}_3)_n$						19	10		28, 29	13				10	3			19
$\delta M(\text{CD}_3)_n$										14	21	33	44	10	28, 29			18
$\delta M(\text{CH}_3)(\text{CD}_3)$																		19
Σ ohne τ	3	0	4	3	7	10	3	14	14	14	7	10	10	10	3	14		4
$\tau(\text{CH}_3)$				4	12		14	30		22	22	45		15	15			3
$\tau(\text{CD}_3)$							15			23	23	34		14	14			7
IR	—	—	—	—	—	—	a	a	a	a	—	a	a	a	—	a	—	—
Ra	p	—	dp	—	dp	—	p	dp	dp	p	dp	dp	dp	p	—	dp	—	dp

Im folgenden berichten wir über unsere experimentellen Ergebnisse, die überwiegend tabellarisch zusammengefaßt sind. In all jenen Fällen, in denen bereits frühere Ergebnisse vorliegen, beschränken wir uns auf eine Ergänzung bzw. Diskussion abweichender experimenteller Befunde.

Die Tabellen 3—6 stellen Kurzfassungen dar, die nur die Grundsvingungen wiedergeben. Vollständige Ausdrücke dieser Tabellen können von *K.H.* angefordert werden.

Tabelle 2. Rotationskonstanten [10^{-4} cm^{-1}] und *PR*-Separationen (für $\zeta_i = 0$) [cm^{-1}]

	A	B	C	-Typ	l-Typ
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	996				18,4
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCD}_3$	979	910		17,4	18,1
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CD}_3)_2$	916	868	830	11,8 (A-Typ)	8,4 (B-Typ), 17,7 (C-Typ)
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CD}_3)_3$		836	779	16,9	16,4
$\text{Si}(\text{CD}_3)_4$	769			16,1	
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	950				17,9
$(\text{CH}_3)_3\text{GeCD}_3$	934	865		17,0	17,7
$\text{Ge}(\text{CD}_3)_4$	735				15,8
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	796				16,4
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCD}_3$	785	725		15,6	16,2
$\text{Sn}(\text{CD}_3)_4$	621				14,5
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	726				15,7
$(\text{CH}_3)_3\text{PbCD}_3$	716	662		14,9	15,5
$\text{Pb}(\text{CD}_3)_4$	569				13,9

Experimenteller Teil

Substanzen

Die Si-Verbindungen wurden mit Hilfe von CH_3MgBr bzw. CD_3MgBr aus SiCl_4 bzw. den CH_3Si -Derivaten, alle übrigen Tetramethyl-Verbindungen aus den Chloriden und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $\text{Zn}(\text{CD}_3)_2^{20}$ oder den entsprechenden Cd-Verbindungen dargestellt und an einer Hochvakuumapparatur weiter gehandhabt. Die Tetrachloride sowie CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ standen zur Verfügung. Nach Literaturvorschriften wurden $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}^{21}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}^{22}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}^{23}$ dargestellt.

Spektren

Die IR-Spektren wurden an der Gasphase in 10 cm KBr- bzw. Polyethylen-Küvetten mit einem Gerät Beckman IR 11/12 im Bereich 4000—70 cm^{-1} aufgenommen; Wellenzahlgenauigkeit (nicht vakuumkorrigiert) etwa 0,5 cm^{-1} , Auflösungsvermögen 4000—650 cm^{-1} besser 0,6 cm^{-1} , sonst 1—2 cm^{-1} .

Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Gerät Cary 82, Anregung Kr^+ 6471 Å, 500—800 mW Ausgangsleistung, 1 mm Kapillaren, Polarisationszustände qualitativ, spektrale Spaltbreite 1,5—2,5 cm^{-1} , Wellenzahlgenauig-

Tabelle 3. IR- und Raman-Spektren (cm^{-1}) der Tetramethyle $M(\text{CH}_3)_4$, nur Grundschwingungen

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$		$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$		$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$		$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$		Zuordnung
IR (gas)	Ra (fl.)	IR (gas)	Ra (fl.)	IR (gas)	Ra (fl.)	IR (gas)	Ra (fl.)	
240,0 m	198 s	193,8 sm	185 m	145,5 m	147 m	121 sm	129 s	$\nu_8 (e)$
596,0 sm	243 m	602,6 vs	196 m	529,8 s	507 vsp	477,5 vs	461 vsp	$\nu_{19} (f_2)$
868,9 vs	592 vsp	829,0 vs	600 m	771,2 s	526 m	769,3 vs	473 msh	$\nu_3 (a_1)$
1255,4 s	862 m	1244,4 s	829 vw	1200,2 m	772 vw	1165,8 w	769 w	$\nu_{18} (f_2)$
1429,7 m	1251 vvwsh	1410 m	1241 wsh	1448,0 mw	1192 m	1155 m	769 w	$\nu_7 (e)$
	1263 vwp	1442 m	1251 mp		1201 mp	1169 sp	769 w	$\nu_{17} (f_2)$
	1419 vw		1400 vvw		1409 vvw	1410 vwb	769 w	$\nu_2 (a_1)$
	2900 mp		1439 vvw		1445 vvw	1442 vwb	769 w	$\nu_6 (e)$
	2957 w		2907 mp		2911 mp	2915 mp	769 w	$\nu_{17} + \nu_{18} (A_1 + E + F_1 + F_2)$
2903,0 m		2916,5 s	2973 w	2924,0 s	2976 vw	2995 w	2915 mp	$\nu_1 (a_1)$
2964,2 s		2980,6 vs		2986,2 s			2995 w	$\nu_5 (e)$
								$\nu_{14} (f_2)$
								$\nu_{13} (f_2)$

Tabelle 4. IR- und Raman-Spektren (cm^{-1}) der Tetramethyle $M(\text{CD}_3)_4$, nur Grundschwingungen

$\text{Si}(\text{CD}_3)_4$		$\text{Ge}(\text{CD}_3)_4$		$\text{Sn}(\text{CD}_3)_4$		$\text{Pb}(\text{CD}_3)_4$		Zuordnung
IR (gas)	R_a (fl.)							
205,0 m	169 s	172,6 m	160 sb	127,5 m	128 sb	107 m	144 sb	$\nu_8 (e)$
	205 m							$\nu_{19} (f_2)$
	530 vsp		508 vsp		462 vsp		425 vsp	$\nu_3 (a_1)$
	594 m	545,9 s	544 m	484,2 s	481 m	435,9 vs	434 w	$\nu_{18} (f_2)$
	666 vvw		641 vw					$\nu_7 (e)$
748,5 vs	741 w	656,5 vw		596,7 s		586,0 s		$\nu_{17} (f_2)$
	988 sp		969 mp		920 mp		899 mp	$\nu_2 (a_1)$
1004,2 s	996 sh	975,6 s		929,9 m		909,2 w		$\nu_{16} (f_2)$
	1037 w		1032 w					$\nu_6 (e)$
1047,4 wm		1039,0 ms		1039,5 m	1041 vvw	1036,5 vw		$\nu_{15} (f_2)$
		1180 w		1092,5 wm		1015 vw		$\nu_{17} + \nu_{18} (A_1 + E + F_1 + F_2)$
	2118 vsp		2118 vsp		2118 vsp		2119 vsp	$\nu_1 (a_1)$
2126,5 wm		2127,3 ms		2126,0 s		2127,5 m		$\nu_{14} (f_2)$
	2212 m		2226 m		2231 m		2247 m	$\nu_5 (e)$
2218,0 s		2231,7 s		2236,0 s		2253,0 wm		$\nu_{13} (f_2)$

Tabelle 5. IR- und Raman-Spektren (cm^{-1}) der Tetramethyl-Verbindungen. $(CH_3)_8MCD_3$, nur Grundschwingungen

$(CH_3)_8SiCD_3$ IR (gas)	$(CH_3)_8GeCD_3$ IR (gas)	$(CH_3)_8SnCD_3$ IR (gas)	$(CH_3)_8PbCD_3$ IR (gas)	Zuordnung
<i>Ra</i> (fl.)	<i>Ra</i> (fl.)	<i>Ra</i> (fl.)	<i>Ra</i> (fl.)	
189 w	173 m	145,5 m	117 m	$\nu_{28} (e)$
228,4 wm	191,0 ms			$\nu_{28} (e)$
237,0 wm	233 w	143 m	125 m	$\nu_{10} (a_1)$
570,2 m	531,0 m	475 vsp	428 vsp	$\nu_9 (a_1)$
662,5 s	661 wp	514 vsp	466 vsp	$\nu_3 (a_1)$
692,2 s	692 vv	524 wsh	477,2 vs	$\nu_{27} (e)$
	624 vv	529,7 vs	592,1 m	$\nu_{26} (e)$
772,6 s	772 vv	598,0 m		$\nu_{25} (e)$
847,8 vs	843 w	718,5 m	758,0 s	$\nu_7 (a_1), \nu_{24} (e)$
1004,2 s	988 wp	770,5 s	910,5 vv	$\nu_6 (a_1)$
1035,3 w	1032 vv	930,2 ms	1037 vv	$\nu_{23} (e)$
1251,8 vs	1250 vvv	1032,5 vv	1032 vvv	$\nu_{22} (e)$
1266,8 vs	1262 vvp	1200,5 ms	1158 w	$\nu_5 (a_1)$
1419,5 m	1413 vv	1248 wp	1167 vv	$\nu_4 (a_1)$
1426,5 m	1421,4 m	1415 vvv	1468 vv	$\nu_{21} (e)$
1433,7 w		1446 wm		$\nu_{20} (e)$
2120,0 w	2114 sp	2125,7 m	2117 mp	$\nu_3 (a_1)$
2217,4 m	2212 w	2127,0 m	2124,5 m	
2907,8 m	2897 mp	2236,2 m	2248 w	$\nu_{19} (e)$
2963,2 vs	2956 w	2231 w	2922 mp	$\nu_2 (a_1), \nu_{18} (e)$
		2917,7 s	2997 w	$\nu_1 (a_1), \nu_{16} (e), \nu_{17} (e)$
		2979,8 s	2978 w	
		2986,2 s	3005,0 ms	
		2973 v		
		2119 wp		
		2227 vv		
		2908 wp		
		2973 v		
		2126 wsh		
		2231 w		
		2924,5 s		
		2978 vv		

Tabelle 6. IR- und Raman-Spektren (cm^{-1}) von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CD}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CD}_3)_3$, nur Grundschwingungen

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CD}_3)_2$ IR (gas)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CD}_3)_2$ Ra (fl.)	Zuordnung	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CD}_3)_3$ IR (gas)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CD}_3)_3$ Ra (fl.)	Zuordnung
181 m		$\nu_{14} (a_1), \nu_{21} (a_2)$		172 mp	$\nu_{28} (e)$
219 wsh		$\nu_{34} (b_2)$	217,0 m	216 vw	$\nu_{10} (a_1), \nu_{29} (e)$
229 w		$\nu_{13} (a_1), \nu_{33} (b_1)$	540,7 vw	539 vsp	$\nu_8 (a_1)$
553 vsp		$\nu_{12} (a_1)$	608,5 w	608 vvw	$\nu_{25} (e)$
584,1 w		$\nu_{12} (b_2), \nu_{30} (a_2)$	625,0 w	624 vwp	$\nu_7 (a_1), \nu_{24} (e)$
625 wp		$\nu_{10} (a_1)$	688,4 s	685 vvw	$\nu_{27} (e)$
642,8 m		$\nu_{31} (b_1)$	768,7 s	766 vw	$\nu_9 (a_1)$
686,6 w		$\nu_{32} (b_1)$	774,5 s		$\nu_5 \text{---} \nu_{10} (A_1)$
714,8 s		$\nu_{11} (a_1), \nu_{33} (b_2), \nu_{19} (a_2)$	810,5 s	807 vvw	$\nu_{26} (e)$
806,6 vs		$\nu_{41} (b_2)$		990 mp	$\nu_5 (a_1)$
815,5 vs			1004,6 vs		$\nu_{22} (e)$
830,6 vs		$\nu_{30} (b_1)$	1035,9 mw	1028 vw	$\nu_4 (a_1)$
841,1 vs		$\nu_9 (a_1)$	1043,8 mw		$\nu_{20} (e), \nu_{21} (e)$
1000,2 s		$\nu_8 (a_1)$	1264,0 m	1258 vwp	$\nu_6 (a_1)$
1005,5 vs		$\nu_{39} (b_1)$	1413,6 mw		
1036,8 mw		$\nu_7 (a_1), \nu_{18} (a_2)$	1420,1 mw	1416 vw	$\nu_{23} (e)$
1258,7 s		$\nu_{28} (b_1), \nu_{40} (b_2)$	1424,5 mw	1422 vw	$\nu_7 + \nu_{26} (E)$
1417,5 m		$\nu_6 (a_1), \nu_{39} (b_2)$	2124,4 mw	2116 vsp	$\nu_2 (a_1), \nu_{18} (e)$
1422,3 m		$\nu_5 (a_1), \nu_{17} (a_2)$	2217,8 m	2210 m	$\nu_1 (a_1), \nu_{16} (e), \nu_{17} (e)$
2123,4 w		$\nu_{27} (b_1), \nu_{38} (b_2)$	2902,0 mw	2893 mp	$\nu_8 (a_1)$
2217,8 s		$\nu_4 (a_1), \nu_{26} (b_1)$	2961,9 m	2954 vvw	$\nu_{19} (e)$
2213 m		$\nu_3 (a_1), \nu_{16} (a_2)$			
2908,6 m		$\nu_{25} (b_1), \nu_{37} (b_2)$			
2962,6 s		$\nu_2 (a_1), \nu_{36} (b_2)$			
		$\nu_1 (a_1), \nu_{15} (a_2)$			
		$\nu_{24} (b_1), \nu_{35} (b_2)$			

keit besser als 2 cm^{-1} . Alle *Raman*-Spektren wurden unabhängig davon mit einem Gerät Spex Ramalog, Anregung HeNe 6328 Å, 50 mW Ausgangsleistung, überprüft.

Ergebnisse

Die Moleküle $(\text{CH}_3)_n\text{M}(\text{CD}_3)_{4-n}$ besitzen 45 Grundschnwingungen, die sich entsprechend der Molekülsymmetrie auf die in Tab. 1 aufgeführten Rassen und Schwingungscharaktere verteilen. Die Notation aus Tab. 1 wird im folgenden sowie in ⁴ beibehalten.

Die Verbindungen $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{M}(\text{CD}_3)_4$ gehören zu den Kugelkreisel (T_d), jene der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{MCD}_3$ und $\text{CH}_3\text{M}(\text{CD}_3)_3$ zur Gruppe der symmetrischen Kreisel (C_{3v}), während die Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{CD}_3)_2$ asymmetrische Kreisel (C_{2v}) darstellen.

Die Kontur der IR-Banden hängt bei entarteten Schwingungen vom Trägheitsmoment sowie der *Coriolis*- ζ -Konstanten ab. Die aus den geometrischen Daten nach ²⁴ berechneten PR-Separationen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie sind für entartete Schwingungen auf $\zeta_i = 0$ bezogen; diese Näherung ist in den meisten Fällen gültig, vgl. auch ²⁵. Insgesamt sind die Konturen für a_1 - und e -Schwingungen bei C_{3v} -Symmetrie sehr ähnlich und folglich ohne großen diagnostischen Wert. Eine tabellarische Zusammenstellung der experimentellen PR-Separationen kann von K. H. angefordert werden.

Tetramethyl-Verbindungen $(\text{CH}_3)_4\text{M}$

Die IR- und *Raman*-Spektren aller Tetramethyl-Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Zuordnung der Grundschnwingungen stimmt weitgehend mit Literaturangaben überein.

Die a_1 -Schwingungen sind durch ihren Polarisationszustand im *Ra*-Spektrum zweifelsfrei gesichert, e - und f_2 -Schwingungen über unterschiedliche IR-Aktivität erkennbar.

Im $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ liegt bei $1410/1442\text{ cm}^{-1}$ offensichtlich eine anharmonische Resonanz zwischen ν_{15} und $\nu_{17} + \nu_{18}$ (ber. $1431,6\text{ cm}^{-1}$) vor. Diese Tatsache wird bei den Kraftkonstantenrechnungen ⁴ zu berücksichtigen sein.

Die Zahl der beobachteten Ober- und Kombinationstöne sinkt mit zunehmender M -Masse deutlich ab. Obgleich es wenig wahrscheinlich erscheint, lassen sich fast alle beobachteten Nicht-Grundschnwingungen als Obertöne und Kombinationen der gefundenen (a_1 , e , f_2) Grundschnwingungen deuten. Dies legt den Schluß nahe, daß die inaktiven f_1 -Grundschnwingungen mit den beobachteten Grundschnwingungen weitgehend frequenzgleich sein sollten. Gleiches gilt für die deuterierten Analoga. Lediglich für ν_{11} im $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ muß nach Aussage der NCA mit $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ ein von ν_7 bzw. ν_{17} abweichender Wert angenommen werden.

Tetramethyl-d₁₂-Verbindungen

Die Spektren der vollständig deuterierten Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die a_1 -Grundschnwingungen ν_1 — ν_3 sind zweifelsfrei über ihre starken polarisierten *Ra*-Linien erkennbar. Daneben treten noch einige schwächere polarisierte Linien auf, die auf *Ra*-aktive Kombinations- und Obertöne zurückgehen. Dies betrifft im besonderen den Bereich um $2\,100\text{ cm}^{-1}$, der durch eine Bandenvielzahl als Folge anharmonischer Resonanz gekennzeichnet ist. Hierfür sind bei den CD_3 -Verbindungen die Voraussetzungen günstiger als in den CH_3 -Analogen, da neben $2 \times \delta_{\text{as}}(\text{CD}_3)$ auch $2 \times \delta_{\text{s}}(\text{CD}_3)$ bzw. $\delta_{\text{s}} + \delta_{\text{as}}(\text{CD}_3)$ in den Bereich der CD-Streckschnwingungen rücken. Hinsichtlich der a_1 -Schnwingungen besteht Übereinstimmung mit ¹⁰.

Die f_2 -Schnwingungen ν_{13} — ν_{19} entsprechen den starken, teilweise klar PQR-konturierten IR-Banden, deren Zuordnung auf der Basis der Gruppenschnwingungen und der erwarteten H/D-Verschiebung weitgehend zweifelsfrei ist. ν_{15} und ν_{16} wandern mit zunehmender *M*-Masse auseinander; für *M* = Si ergibt sich die Zuordnung überdies aus dem spektralen Übergang. Bemerkenswert ist im $\text{Si}(\text{CD}_3)_4$ das Fehlen von ν_{18} im IR; die schwache Bande bei 610 cm^{-1} erscheint uns zu hoch, um mit der *Ra*-Linie bei 594 zu koinzidieren. Beim $\text{Ge}(\text{CD}_3)_4$ konnten wir im *Ra*-Spektrum ν_9 nur als Schulter von ν_8 beobachten; vgl. dazu ¹⁰. Ähnliches gilt für ν_6 und ν_{15} , wo wir auch unter besseren apparativen Voraussetzungen keine wirkliche Aufspaltung der *Ra*-Linie finden konnten.

Im $\text{Sn}(\text{CD}_3)_4$ liegt zwischen ν_{15} und $\nu_{17} + \nu_{18}$ (ber. $1080,9\text{ cm}^{-1}$) vermutlich eine Resonanz vor, die auch von der NCA (ber. für $\nu_{15} \sim 1050\text{ cm}^{-1}$) bestätigt wird. Beim $\text{Pb}(\text{CD}_3)_4$ können wir keine Aufspaltung der *Ra*-Linie bei $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ (um $2\text{ cm}^{-1\,10}$) finden (ν_2, ν_{18}). Die Zuordnung von ν_{16} zur IR-Bande bei $909,2\text{ cm}^{-1}$ erscheint uns sicher. Die Zuordnung von ν_{17} (586 cm^{-1}) ergibt sich aus dem IR-Spektrum; die zugehörige *Ra*-Linie können wir im Gegensatz zu ¹⁰ nicht finden. Ihre *Ra*-Intensität muß $\leq^{1/10}$ jener der sehr schwachen Linie bei 657 cm^{-1} sein, für die keine Grundschnwingung in Frage kommt. Unser Zuordnungsvorschlag ($2\nu_8 + \nu_{18} = 662\text{ cm}^{-1}$) ist keinesfalls zwingend, und es ist zu bedauern, daß *Watarai*¹⁰ die Nicht-Grundschnwingungen unerwähnt läßt. In *e* tritt beim $\text{Si}(\text{CD}_3)_4$ für ν_7 mit ¹⁰ eine Diskrepanz insofern auf, als wir bei 630 keine *Ra*-Linie finden, wohl aber eine sehr schwache bei 666 cm^{-1} . Wir stützen unseren Zuordnungsvorschlag mit der Unmöglichkeit, für ν_7 sinnvoll einen niedrigeren Wert als $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ zu berechnen⁴. Auch im $\text{Ge}(\text{CD}_3)_4$ tritt bei ν_7/ν_{17} eine ähnliche Diskrepanz mit ¹⁰ auf; der große Frequenzunterschied beim Phasenwechsel flüssiggasförmig¹⁰ wird bei den analogen Verbindungen

nicht bestätigt. Ein Wert von 610 cm^{-1} für ν_7 erscheint nach Aussagen der NCA zu niedrig. Insgesamt sinken die *Ra*-Intensitäten von ν_6 , ν_7 , ν_{15} und ν_{17} mit zunehmender *M*-Masse ab. Hierdurch wird eine detaillierte Zuordnung erschwert.

Die Untersuchung der Torsionsschwingungen ist nicht Gegenstand dieser Arbeit; ihre Abtrennung von den Streck- und Deformationsschwingungen ist ohne größeren Einfluß auf diese. Über Untersuchungen der Torsionsschwingungen der Tetramethyl-Verbindungen wird in ¹² und ¹⁴ berichtet.

Tetramethyl-d₃-Verbindungen

Über diese und die folgenden Verbindungen liegen noch keine Literaturangaben vor. Die beobachteten Spektren sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Zuordnung ergibt sich weitgehend aus dem Gruppenschwingungsverhalten, dem Vergleich mit den h_{12} - bzw. d_{12} -Verbindungen, dem Polarisationszustand der *Ra*-Linien sowie der NCA⁴. Lediglich bei den ρ -CH₃-Schwingungen [$\nu_7(a_1)$, $\nu_{24}(e)$ und $\nu_{25}(e)$] ergeben sich insofern Probleme, als höchstens 2 dieser 3 Schwingungen beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten wird bei (CH₃)₃Si-Derivaten häufig beobachtet²⁶. Allen Argumenten zufolge scheinen in der höher gelegenen, im IR starken Bande ν_7 und ν_{24} zusammenzufallen. Beide gehen aus den Schwingungen ν_7 und ν_{17} , dagegen ν_{25} aus der (nicht beobachtbaren) f_1 -Schwingung der (CH₃)₄*M*-Verbindungen hervor. Beim CD₃Sn(CH₃)₃ haben wir beobachtet, daß je nach Synthese und Lagerung des (CH₃)₃SnCl ein Cl/CH₃-Austausch stattfindet, aus dem dann ein durch (CH₃)₄Sn verunreinigtes CD₃Sn(CH₃)₃ resultieren kann.

Tetramethylsilan-d₆ und -d₉

Die IR- und *Raman*-Spektren dieser Verbindungen sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die Aufhebung der Entartung zumindest der Skelettschwingungen führt bei der d_6 -Verbindung zu einer erheblichen größeren Zahl an Grundschiebungen, die über den spektralen Übergang sowie die übrigen Zuordnungskriterien einschließlich der NCA zugeordnet werden. Besonders beim C_{2v} -Modell ist die Zahl der beobachteten Schwingungen kleiner als erwartet, so daß zufällige Entartungen im Spiel sind. Dies gilt auch dann, wenn wie in unserem Fall die Entartung von inneren CH₃- bzw. CD₃-Schwingungen wie in den höhersymmetrischen Spezies erhalten bleibt.

Bei den ρ (CH₃)-Schwingungen im (CH₃)₂Si(CD₃)₂ nahe 820 cm^{-1} finden sich 2 *Ra*-Linien, aber 4 IR-Maxima. Hier ist nicht zu entscheiden, ob diese 4 IR-Maxima durch 2 oder 3 teilweise überlagerte Banden hervorgerufen werden. Für diese Schwingungen ist dann auch kaum eine differenzierte Korrelation mit den Ergebnissen der NCA möglich.

Im $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CD}_3)_3$ findet man bei $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$ eine Doppelbande mit zwei intensitätsgleichen scharfen Q-Zweigen bei 768,7 und 774,5 cm^{-1} im IR. Von diesen kann nur einer auf eine (a_1)-Grundschwingung zurückgehen. Wir ordnen deshalb 774,5 cm^{-1} einem Kombinationston zu, der mit ν_9 in Resonanz stehen dürfte.

Eine weitere Diskussion der Spektren an dieser Stelle erübrigt sich insofern, als im Anschluß an die NCA noch auf die Verwandtschaft der isotopsubstituierten Moleküle eingegangen wird.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Wien für die Bereitstellung der Spektrographen.

Literatur

- 1 Neue Anschrift: FB 9-Anorganische Chemie, Gesamthochschule, Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1, Bundesrepublik Deutschland.
- 2 Korrespondenzautor: Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz.
- 3 T. Shimanouchi, in *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol. IV. New York: Academic Press. 1970.
- 4 S. Biedermann, H. Bürger, K. Hassler und F. Höfler, *Mh. Chem.* **111**, 715 (1980).
- 5 H. Bürger und S. Biedermann, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 2283 (1972).
- 6 I. F. Kovalev, *Optics and Spectroscopy* **10**, 374 (1961).
- 7 I. F. Kovalev, *Optics and Spectroscopy* **6**, 387 (1959).
- 8 F. Höfler, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 760 (1972).
- 9 F. Höfler, *Mh. Chem.* **107**, 893 (1976).
- 10 F. Watari, *Spectrochim. Acta* **34 A**, 1239 (1978).
- 11 D. H. Rank, B. D. Saksena und E. R. Shull, *Disc. Faraday Soc.* **9**, 187 (1950).
- 12 J. R. Durig, S. M. Craven und J. Bragin, *J. Chem. Phys.* **52**, 2046 (1970).
- 13 S. Sportouch, C. Lacoste und R. Gaufres, *J. Mol. Struct.* **9**, 119 (1971).
- 14 T. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **50**, 1382 (1977).
- 15 Y. M. Bosworth, R. J. H. Clark und D. M. Rippon, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 240 (1973).
- 16 W. F. Edgell und C. H. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6486 (1955).
- 17 C. R. Lippincott und M. C. Tobin, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4141 (1953).
- 18 S. Biedermann, Dissertation, TU Braunschweig (1972).
- 19 K. Hassler, Diplomarbeit, TH Graz (1974).
- 20 C. R. Noller, *J. Amer. Soc.* **51**, 594 (1929).
- 21 D. F. Van de Vondel, *J. Organometal. Chem.* **3**, 400 (1965).
- 22 K. A. Kocheshkov, *Chem. Ber.* **66**, 1661 (1933).
- 23 F. J. Dykstra und A. Shapiro, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 190 (1945).
- 24 *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (Special Publication, No. 11). London: The Chemical Society. 1958.
- 25 A. M. Pyndyk, M. R. Ahev und V. T. Aleksanyan, *Optics and Spectroscopy* **36**, 393 (1974).
- 26 H. Bürger, *Organometal. Chem. Rev.* **A 3**, 425 (1968).