

Mikrowellenspektrum und Struktur von Fluortribromsilan und Methyltribromsilan

M. MITZLAFF, R. HOLM und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. Main

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1819—1821 [1968]; eingegangen am 14. August 1968)

The microwave spectra of SiFBr_3 and CH_3SiBr_3 have been investigated in the region from 30 to 40 GHz. Assuming reasonable values for $d_{\text{Si-F}}$, $d_{\text{Si-Br}}$ and the methyl group a least squares analysis of the rotational constants yields

	$d_{\text{Si-Br}}$	$\angle \text{Br-Si-Br}$
SiFBr_3	$(2,171 \pm 0,001) \text{ \AA}$	$(111,36 \pm 0,15)^\circ$,
CH_3SiBr_3	$(2,175 \pm 0,001) \text{ \AA}$	$(111,09 \pm 0,15)^\circ$.

A barrier to internal rotation of about 1 kcal/mole is estimated by the intensity method.

In Fortsetzung unserer mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen¹⁻³ an Halogen- und Methyltrihalogenderivaten des Monosilans haben wir das Rotationsspektrum von Fluortribromsilan und Methyltribromsilan vermessen. Dabei stand einmal die Verkürzung des Si-Halogen-Abstandes mit zunehmender Halogenierung des SiH_4 im Vordergrund. Zum anderen wurde bei Methylchloroform⁴ und Methyltrichlorsilan² für das leichte und schwere Chlorisotop eine unterschiedliche Aufspaltung des Torsionssatelliten beobachtet. Methyltribromsilan bietet die Möglichkeit festzustellen, ob dieser Effekt auch bei den beiden Bromisotopen auftritt⁵.

Experimentelles

Fluortribromsilan wurde nach dem Verfahren von SCHMEISSER und JENKNER⁶ dargestellt: In mehreren Ansätzen wurden in einem 1 l-Kolben 300 g getrocknetes Na_2SiF_6 und 300 g wasserfreies, feingepulvertes AlBr_3 gut durchmischt, im Ölbad sehr vorsichtig bis auf 280 °C erwärmt und die entstehenden flüchtigen Bestandteile in einer auf -60 °C gekühlten Falle aufgefangen. Aus dem kondensierten Gemisch von SiBr_4 , SiFBr_3 und SiF_2Br_2 konnte durch zweimalige fraktionierte Destillation das SiFBr_3 (Siedepunkt 85 °C) so rein erhalten werden, daß keine Linien des SiF_2Br_2 im Spektrum gefunden wurden.

Für die Synthese von Methyltribromsilan ist das Verfahren von ROCHOW⁷ im Labormaßstab weniger ge-

eignet als die Vorschrift nach McCUSKER und REILLY⁸: Methylmagnesiumbromid wird in ätherischer Lösung mit SiBr_4 umgesetzt. Von den beiden entstehenden Schichten wird die untere verworfen und die obere nach Aufarbeiten mit CCl_4 mehrmals destilliert. Dies geschah mit besonderer Sorgfalt, da die Siedepunkte der Methylbromsilane ziemlich dicht beieinander liegen⁸. Die Probe mit dem Siedebereich von 134 bis 135 °C bei 762 Torr wurde untersucht.

Beide Substanzen sind farblose Flüssigkeiten, die weniger sauerstoff- und wasserempfindlich sind als Tribromsilan. Die Messungen wurden mit einem Stark-Mikrowellenspektrographen mit 20 kHz-Rechteckmodulation bei Feldstärken von 200 bis 400 V/cm im Bereich von 30 bis 40 GHz durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente ein Rückwärtswellenoszillator RWO 40 der Firma Siemens AG. Die Frequenzmessung erfolgte mit der Frequenzdekade FD 3 der Firma Schomandl KG, deren Steuerquarz mit der Trägerfrequenz des Senders Droitwich verglichen wird⁹.

Bei -70 °C hatte SiFBr_3 einen Dampfdruck von etwa 10^{-1} Torr und CH_3SiBr_3 einen von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Torr. Die Intensität der Linien nahm jeweils mit kleiner werdendem J stark ab. Innerhalb eines Überganges waren die Linien der asymmetrischen Spezies entsprechend der Häufigkeitsverteilung der Bromisotope ungefähr dreimal so intensiv wie die der symmetrischen Spezies.

Spektren

Die gemessenen Frequenzen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Genauigkeit der Absorptions-

¹ R. HOLM, M. MITZLAFF u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **22 a**, 1287 [1967].

² M. MITZLAFF, R. HOLM u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **22 a**, 1415 [1967].

³ M. MITZLAFF, R. HOLM u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 65 [1968].

⁴ R. HOLM, M. MITZLAFF u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 307 [1968].

⁵ Die zunächst näherliegende Untersuchung von Methylbromform ließ sich nicht durchführen, da eine Synthese nach J. TAYLOR, J. Chem. Soc. London **1935**, 1519, sowie anderen Methoden nicht gelang.

⁶ M. SCHMEISSER u. H. JENKNER, D.B.P. 901 412 und 912 330 [1953].

⁷ E. G. ROCHOW, J. Am. Chem. Soc. **67**, 965 [1945].

⁸ P. A. McCUSKER u. E. L. REILLY, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1583 [1952].

⁹ E. F. KOPS, Diplomarbeit, Frankfurt (Main) 1967.



frequenzen der symmetrischen Spezies beträgt $\pm 0,05$ MHz, die der asymmetrischen Spezies auf Grund der größeren Linienbreite $\pm 0,3$ MHz. Die asymmetrischen Fälle verhalten sich näherungsweise wie symmetrische Kreisel ($\alpha_{\text{SiFBr}_3} = 0,93$, $\alpha_{\text{CH}_3\text{SiBr}_3} = 0,94$) mit der Rotationskonstanten

$$B' = \frac{1}{2} (A + B);$$

denn die intensivsten Linien eines Überganges liegen so dicht beieinander, daß sie nicht aufgelöst werden können.

	$J \rightarrow J'$	f_{gem}	B'
SiFBr ₃ ⁸¹	18 \rightarrow 19	31352,000	825,053
	19 \rightarrow 20	33001,340	825,034
	20 \rightarrow 21	34651,150	825,027
	21 \rightarrow 22	36300,485	825,011
	22 \rightarrow 23	37950,384	825,008
	23 \rightarrow 24	39600,400	825,008
SiFBr ⁷⁹ Br ₂ ⁸¹	18 \rightarrow 19	31575,040	830,92
	19 \rightarrow 20	33234,920	830,87
	20 \rightarrow 21	34897,025	830,88
	21 \rightarrow 22	36558,005	830,86
	23 \rightarrow 24	39882,200	830,88
SiFBr ₂ ⁷⁹ Br ⁸¹	18 \rightarrow 19	31802,500	836,91
	19 \rightarrow 20	33474,280	836,86
	20 \rightarrow 21	35147,760	836,85
	21 \rightarrow 22	36821,630	836,86
	22 \rightarrow 23	38494,005	836,83
	23 \rightarrow 24	40170,800	836,89
SiFBr ₃ ⁷⁹	18 \rightarrow 19	32034,380	843,010
	19 \rightarrow 20	33719,420	842,986
	20 \rightarrow 21	35404,620	842,967
	21 \rightarrow 22	37090,435	842,964
	22 \rightarrow 23	38775,000	842,935
	23 \rightarrow 24	40458,320	842,882
CH ₃ SiBr ₃ ⁸¹	18 \rightarrow 19	30605,462	805,407
	19 \rightarrow 20	32216,008	805,400
	20 \rightarrow 21	33826,550	805,394
	21 \rightarrow 22	35437,236	805,392
	22 \rightarrow 23	37047,512	805,381
	23 \rightarrow 24	38657,922	805,373
CH ₃ SiBr ⁷⁹ Br ₂ ⁸¹	18 \rightarrow 19	30816,874	810,97
	19 \rightarrow 20	32437,450	810,94
	20 \rightarrow 21	34057,620	810,90
CH ₃ SiBr ₂ ⁷⁹ Br ⁸¹	18 \rightarrow 19	31032,400	816,64
	19 \rightarrow 20	32665,012	816,63
	20 \rightarrow 21	34205,620	816,56
CH ₃ SiBr ₃ ⁷⁹	18 \rightarrow 19	31252,040	822,422
	19 \rightarrow 20	32896,450	822,411
	20 \rightarrow 21	34541,005	822,405
	21 \rightarrow 22	36185,604	822,400
	22 \rightarrow 23	37830,198	822,396
	23 \rightarrow 24	39474,480	822,385
	24 \rightarrow 25	41119,122	822,382

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen von Fluortribromsilan und Methyltribromsilan (alle Angaben in MHz).

Ohne Berücksichtigung einer Verschiebung des Linienmaximums durch Quadrupoleffekte erhält man das Spektrum der symmetrischen Spezies aus der Formel

$$f = 2 B_0 (J + 1) - 4 D_J (J + 1)^3 - 2 D_{JK} (J + 1) K^2$$

mit der Rotationskonstanten des Schwingungsgrundzustandes B_0 und mit den Zentrifugalaufweitungskonstanten D_J und D_{JK} . Vernachlässigt man den Term mit D_{JK} , so ergibt sich aus den Frequenzen in Tab. 1:

	B_0 [MHz]	D_J [kHz]
SiFBr ₃ ⁷⁹	843,165	0,110
SiFBr ₃ ⁸¹	825,093	0,075
CH ₃ SiBr ₃ ⁷⁹	822,473	0,078
CH ₃ SiBr ₃ ⁸¹	805,463	0,078

Bei den Rotationslinien der symmetrischen Fälle konnte bis $J=25$ wie bei Tribromsilan³ keine K-Aufspaltung aufgelöst werden. Jedoch zeigten diese Linien mit wachsendem J eine immer stärker ausgeprägte Unsymmetrie durch einen steileren Anstieg auf der Seite tieferer Frequenzen. Der flachere Abfall auf der Seite höherer Frequenzen läßt auf eine negative Konstante D_{JK} schließen, deren Betrag sich folgendermaßen aus der Linienbreite abschätzen läßt: Für symmetrische Kreisel mit nahezu gleich großem Trägheitsmoment bezüglich der drei Hauptträgheitsachsen ist die Besetzungsdichte der einzelnen K-Niveaus bei gegebener Temperatur fast gleich. Die Linienintensität nimmt proportional $[1 - K^2 / (J + 1)^2]$ ab. Daraus folgt, daß für den Übergang $J=24 \rightarrow 25$ bei CH₃SiBr₃⁷⁹ die Linie für $K=18$ etwa halb so intensiv ist wie die für $K=0$. Aus einer gemessenen halben Halbwertsbreite von 1 MHz ergibt sich somit

$$D_{JK} \approx -0,06 \text{ kHz.}$$

Bei Fluortribromsilan trat die Unsymmetrie weniger stark in Erscheinung, so daß sich bei einer halben Halbwertsbreite von 0,6 MHz des Überganges $J=22 \rightarrow 23$ für $K=16$ errechnet:

$$D_{JK} \approx -0,04 \text{ kHz.}$$

Die Übergänge der symmetrischen Spezies zeigen, wie schon auf Grund der leicht anregbaren Si-Br-Valenz- und Deformationsschwingungen zu erwarten ist, eine komplizierte Schwingungsfeinstruktur. Der bei Methyltribromsilan auf der Seite tieferer Frequenzen im Vergleich zu Tribromsilan³ und Fluor-

tribromsilan zusätzlich auftretende intensive Satellit läßt sich der Torsion der CH_3 - gegen die SiBr_3 -Gruppe zuschreiben. Er hat eine Rotationskonstante von 804,8 MHz für $\text{CH}_3\text{SiBr}_3^{81}$ bzw. 821,8 MHz für $\text{CH}_3\text{SiBr}_3^{79}$ und ist wie bei Methylchloroform⁴ und Methyltrichlorsilan² in zwei Linien aufgespalten, die bei $J=19 \rightarrow 20$ einen Abstand von 6,5 MHz haben. Die Größe der Aufspaltung ist im Unterschied zu den Chlorverbindungen für beide Bromisotope gleich. Aus dem Intensitätsverhältnis der Rotationslinien im Torsionsgrundzustand zu den beiden Linien im ersten angeregten Torsionszustand läßt sich das Hinderungspotential zu

$$V_3 \approx 1 \text{ kcal/mol}$$

abschätzen.

Struktur

Absorptionslinien für $\text{Si}^{29,30}$ -Spezies konnten nicht einwandfrei identifiziert werden. Da Fluor nicht durch ein Isotop ersetzbar ist und kein deuteriertes und C^{13} -angereichertes Methyltribromsilan zur Verfügung stand, ist eine Strukturbestimmung nach der Methode von Kraitichman unmöglich. Auch für eine vollständige Bestimmung der r_0 -Struktur reicht die Anzahl der gemessenen Rotationskonstanten nicht aus. Daher wurden die Werte $d_{\text{Si-F}}$ mit 1,56 Å, $d_{\text{Si-C}}$ mit 1,90 Å und für die Methylgruppe die Parameter von Methan ($d_{\text{C-H}} = 1,093$ Å, $\angle \text{H-C-H} = 109,35^\circ$) angesetzt. Die beste Anpassung an die gemessenen Rotationskonstanten ergab sich dann mit den in Tab. 2, Spalten 1 und 3, angegebenen Daten. Die mit den angeführten Strukturparametern berechneten Rotationskonstanten sind den gemessenen in Tab. 3 gegenübergestellt. Bei den asymmetrischen Fällen ist eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten, da die angegebenen Rotationskonstanten nur eine grobe Näherung zur Beschreibung des Spektrums darstellen.

	Gemessen ^a	Berechnet ^b
SiFBr_3^{79}	843,165	843,150
$\text{SiFBr}_2^{79}\text{Br}^{81}$	836,86	837,16
$\text{SiFBr}^{79}\text{Br}_2^{81}$	830,88	831,12
SiFBr_3^{81}	825,093	825,109
$\text{CH}_3\text{SiBr}_3^{79}$	822,473	822,540
$\text{CH}_3\text{SiBr}_2^{79}\text{Br}^{81}$	816,62	816,88
$\text{CH}_3\text{SiBr}^{79}\text{Br}_2^{81}$	810,94	811,08
$\text{CH}_3\text{SiBr}_3^{81}$	805,463	805,359

Tab. 3. Vergleich der gemessenen und berechneten Rotationskonstanten [MHz] von Fluortribromsilan und Methyltribromsilan.

^a Bei den symmetrischen Spezies sind die B_0 -Werte, bei den asymmetrischen die Mittelwerte aus der B' -Spalte (ohne D_J -Korrektur!) der Tab. 1 aufgenommen worden.

^b mit den Parametern:

SiFBr_3	CH_3SiBr_3
$d_{\text{Si-F}} = 1,5607$ Å	$d_{\text{C-H}} = 1,093$ Å
$d_{\text{Si-Br}} = 2,1706$ Å	$d_{\text{Si-C}} = 1,90$ Å
$\angle \text{Br-Si-Br} = 111,36^\circ$	$d_{\text{Si-Br}} = 2,17495$ Å
	$\angle \text{H-C-H} = 109,39^\circ$
	$\angle \text{Br-Si-Br} = 111,09^\circ$

Die Struktur der SiBr_3 -Gruppe ist bei Tribromsilan und Fluortribromsilan im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Eine weitere Verkürzung des Si-Br-Abstandes beim Ersatz von Wasserstoff durch Fluor hat nicht stattgefunden. Im Falle der entsprechenden Chlorverbindungen war dagegen eine geringe Verkürzung des Si-Cl-Abstandes wahrscheinlich^{1,2}. Bei Methyltribromsilan ist $d_{\text{Si-Br}}$ etwas länger als bei Fluortribromsilan, aber auch hier trat eine deutliche Verkürzung gegenüber Trimethylbromsilan¹¹ [$d_{\text{Si-Br}} = (2,24 \pm 0,02)$ Å] auf.

Wir danken Herrn Professor Dr. V. FREISE für seine Unterstützung und Herrn Privatdozenten Dr. K. HENSEN für seine Beratung bei der Herstellung der Substanzen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die großzügige Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln zu besonderem Dank verpflichtet. — Ein Teil der Rechnungen wurde im DRZ, Darmstadt, ausgeführt.

	SiFBr_3	SiHBr_3^3	CH_3SiBr_3	$\text{CH}_3\text{SiBr}_3^{10}$
$d_{\text{Si-Br}}[\text{Å}]$	$2,171 \pm 0,001$	$2,170 \pm 0,001$	$2,175 \pm 0,001$	$2,17 \pm 0,02^a$
Br-Si-Br	$(111,36 \pm 0,15)^\circ$	$(111,36 \pm 0,25)^\circ$	$(111,09 \pm 0,15)^\circ$	$109^\circ 28' ^a$

Tab. 2. Die SiBr_3 -Pyramide bei verschiedenen Tribromderivaten des Monosilans. ^a Daten aus Elektronenbeugung an Gasen.

¹¹ J. F. OLLOM, A. A. SINISGALLI, H. W. REXROAD u. R. C. GUNTON, J. Chem. Phys. **24**, 487 [1956].

¹⁰ K. YAMASAKI, A. KOTERA, M. YOKOI u. M. IWASAKI, J. Chem. Phys. **17**, 1355 [1949].