

differs in the triplet state from that of the ground or electronically excited singlet state^{4, 5}.

As it was pointed out previously, the low temperature spectrum could also originate from acridine orange aggregates the molecular planes of which are oriented parallel to each other^{6, 8}.

The calculations are applicable as well for the energy transfer between molecules within a higher

acridine orange aggregate assuming not more than two different orientations of molecules.

Acknowledgements

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft. The author wishes to thank Dr. G. VIERKE for helpful discussions and Professor J. STAUFF for the continuous support of this work.

Schwingungs- und Kernresonanzspektren von Trijodsilan und gemischten Trihalogensilanen

E. HENGGE und F. HÖFLER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule in Graz

(Z. Naturforsch. **26 a**, 768—772 [1971]; eingegangen am 31. Dezember 1970)

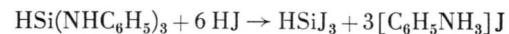
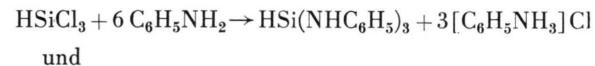
Die aus den Raman-Spektren erhaltenen Grundschwingungen von HSiJ_3 , HSiCl_2 (I), HSiCl_3 (II), HSiBr_2 (III) und HSiBr_3 (IV) sowie von SiBr_2J_2 und SiBr_3J werden mitgeteilt. Die Zuordnung erfolgt nach spektralen Übergängen und wird durch Kraftfelder gesichert. Die bisher unbekannten Mischhalogenide I—IV entstehen durch Äquilibrierung von HSiJ_3 und HSiCl_3 bzw. HSiJ_3 und SiBr_4 ; sie werden auch über ihre ^1H -NMR-Parameter $\tau(\text{SiH})$ und $J(^{29}\text{SiH})$ charakterisiert.

1. Einleitung

Während die Molekülspektren der leichteren Trihalogensilane bereits mehrfach und auch in ihrer Feinstruktur untersucht worden sind^{1—3}, existieren bei Trijodsilan nur die Daten aus dem ^1H -NMR-Spektrum⁴. Für eine vergleichende Diskussion des Substituenteneinflusses auf die SiH- und SiSi-Bindung⁵ benötigten wir die Frequenz der SiH-Valenzschwingung des Trijodsilans. Zugleich interessierten uns Äquilibrierungsreaktionen in den Systemen $\text{HSiJ}_3/\text{HSiCl}_3$ und $\text{HSiJ}_3/\text{SiBr}_4$, wobei sich entstehende Mischhalogenide in idealer Weise im Raman- und ^1H -NMR-Spektrum nachweisen lassen⁶.

2. Trijodsilan

Trijodsilan wurde nach einer modifizierten Vorschrift von RUFF⁷ über die Reaktionsschritte



als farblose, sehr hydrolysenempfindliche Flüssigkeit dargestellt.

Alle 6 Grundschwingungen dieses C_{3v} -Moleküls sind IR- und Raman-aktiv. Da wir in den Raman-Spektren bessere Aufnahmebedingungen erzielen konnten, erfolgte die Vermessung der langwelligen Banden ausschließlich mit dem Raman-Effekt, $\nu(\text{SiH})$ und $\delta(\text{HSiJ})$ wurden auch im IR-Spektrum registriert. Tabelle 1 enthält die gemessenen Frequenzen einschließlich Zuordnung. Aus Mikrowellenspektren ist die Molekülstruktur von HSiF_3 ⁸, HSiCl_3 ⁹ und HSiBr_3 ¹⁰ bekannt. Nach diesen Untersuchungen an den gasförmigen Substanzen bedingt der wachsende Platzbedarf der Halogenatome eine Aufweitung des XSiX -Winkels von $108,5^\circ$ über $110,6^\circ$ zu $111,4^\circ$,

⁵ E. HENGGE, Monatsh. Chem., im Druck.

⁶ E. A. V. EBSWORTH, A. G. LEE u. G. M. SHELDICK, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 2294.

⁷ O. RUFF, Ber. Dt. Chem. Ges. **41**, 3738 [1908].

⁸ J. SHERIDAN u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **19**, 965 [1951].

⁹ M. MITZLAFF, R. HOLM u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch.

22 a, 1415 [1967].

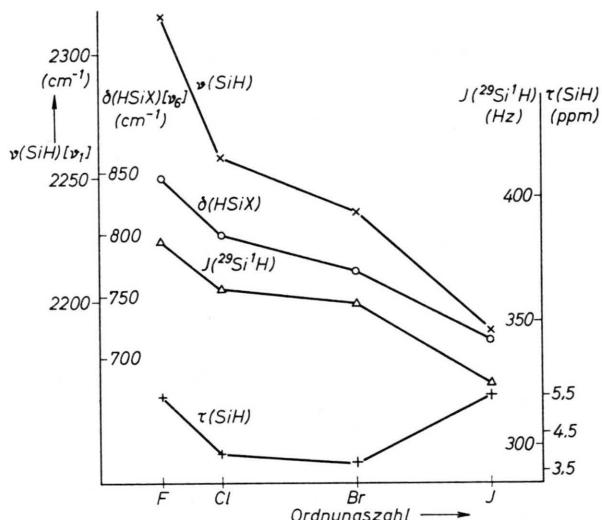
¹⁰ M. MITZLAFF, R. HOLM u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 65 [1968].



Tab. 1. Grundschwingungen (cm^{-1}) aus dem Raman-Spektrum von HSiJ_3 .

Rasse	ν	Zuordnung
$a_1: \nu_1$	2190 (0.5, p) (2186 s, IR)	ν_{SiH}
ν_2	286 (6.5, p)	ν_{SiJ_3}
ν_3	122 (10, p)	δ_{SiJ_3}
$e: \nu_4$	399 (0.5, dp)	ν_{asSiJ_3}
ν_5	80 (8, dp)	δ_{asSiJ_3}
ν_6	717 (0.4, dp) (712 m, IR)	δ_{SiJ_3} (δ_{HSiJ})

ihre abnehmende Elektronegativität eine Verlängerung des SiH-Abstandes (1,455; 1,466 und 1,494 Å). Letztere geht einher mit einem Absinken der $\nu(\text{SiH})$ und $\delta(\text{HSiX})$ * bzw. der beteiligten Kraftkonstanten. Beim Übergang zu HSiJ_3 fällt eine stärkere Abnahme auf (Abb. 1), so daß mit einem verlängerten SiH-Abstand von 1,52 – 1,53 Å zu rechnen ist.

Abb. 1. Vergleich von spektralen Daten der Trihalogensilane HSiX_3 .

In einer Schwingungsberechnung ergab sich die günstigste Übereinstimmung mit den berechneten Frequenzen bei einem JSiJ -Winkel von $\sim 112^\circ$. Die erforderlichen Kraftkonstanten stammten aus Erfahrungsrelationen, die bei der Normalkoordinatenanalyse von HSiCl_3 und HSiBr_3 gewonnen wurden^{2, 3} sowie aus eigenen Lösebereichsuntersuchungen. Danach weichen die SiX -Valenz- und die XSiX -Defor-

* X = Halogen.

¹² H. S. BOOTH u. W. D. STILLWELL, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1531 [1934].

mationskraftkonstanten lediglich um 0 – 5% von den in den Tetrahalogeniden vorliegenden Werten [z. B. $f(\text{SiJ}) = 1,76 \text{ mdyn/Å}$]¹¹ ab. Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen SiH - und SiX -Koordinaten sind ohne größeren Fehler zu vernachlässigen; die SiH -Valenzkraftkonstante des HSiJ_3 beträgt 2,75 mdyn/Å.

Der Verlauf der SiH -Valenzschwingung in der Reihe HSiX_3 findet eine Parallele im Verlauf der Kopplungskonstanten $J(\text{SiH})$. Dagegen nimmt die chemische Verschiebung des SiH -Protons von HSiBr_3 zu HSiJ_3 wieder stark zu (Abb. 1). Unsere NMR-Meßwerte von $\tau(\text{SiH}) = 5,51 \text{ ppm}$ und $J(\text{SiH}) = 325 \text{ Hz}$ decken sich mit den Literaturdaten⁴.

3. Die gemischten Trihalogensilane HSiCl_2J , HSiCl_2J , HSiBr_2J und HSiBr_2J

Neben den Spektren interessierten uns auch einige chemische Eigenschaften des Trijodsilans, so vor allem Äquilibrierungsreaktionen mit Chlor- und Bromsilanen, die zu bisher unbekannten Mischhalogeniden führen sollten. An gemischten Trihalogensilanen sind in der Literatur bisher nur HSiF_2Cl ¹², HSiFCl_2 ¹², HSiFClBr ¹³ und HSiCl_2Br ¹⁴ erwähnt.

a) HSiCl_2J und HSiCl_2J

Erhitzte man ein Gemisch von HSiJ_3 und HSiCl_3 3 Std. auf 50° , so waren nach dieser Zeit im NMR-Spektrum 2 zusätzliche Signale der Spezies HSiCl_2J und HSiCl_2J vorhanden:



Nach weiteren 12 Std. Reaktionszeit bei 100° hatte sich entsprechend den eingesetzten Mengen der Ausgangssubstanzen ein statistisches Gleichgewicht eingestellt.

Von diesem 4 Substanzen enthaltenden Gemisch wurden die Schwingungsspektren aufgenommen und zugeordnet (Tab. 3). Alle Banden sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv. Die Erniedrigung der Molekulsymmetrie von $\text{C}_{3v}(\text{HSiX}_3)$ auf $\text{C}_s(\text{HSiX}_2\text{Y})$ führt zu einer Aufspaltung der zweifach entarteten Schwingungen in eine zur verbleibenden Symmetrieebene symmetrische und eine asymmetrische Schwingungsform. Es ergeben sich beim Typ HSiX_2Y 6 Schwingungen, die der Rasse a', und 3, die der Rasse a''

¹³ M. L. DELWAULLE u. F. FRANCOIS, J. Phys. Radium **7**, 53 [1946].¹⁴ V. BAZANT, V. CHVALOVSKY u. J. RATHOUSKY, Organosilicon Compounds, Bd. 2/1; Academic Press, New York 1965.

angehören. Das Raman-Spektrum zeigte unterhalb 600 cm^{-1} nur 19 statt der erwarteten 20 Linien, da $\nu_{\text{as}}\text{SiCl}_3$ in HSiCl_3 und $\nu_{\text{as}}\text{SiCl}_2$ in HSiCl_2J zufällig entarten (588 cm^{-1}). Im Bereich von $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ wurden 2 der insgesamt 6 SiH-Deformationsschwingungen infolge niedriger Raman-Intensität sowie Bandenverbreiterung im IR-Spektrum nicht aufgefunden. Die hierfür zu erwartenden Frequenzwerte ergaben sich aus Normalkoordinatenanalysen, die für die Mischhalogenide – und zu Korrekturzwecken auch für die Endglieder – unter der Annahme von C_s -Symmetrie und Tetraederwinkeln am Si-Atom durchgeführt wurden. Die zu SiX -Koordinaten gehörenden Kraftkonstanten wurden von den Tetrahalogeniden übertragen¹¹, die zu SiH-Koordinaten gehörenden in entsprechender Abstufung von den Trihalogeniden. Bei den Deformationsschwingungen ist in der Rasse a' eine Redundanzbedingung zu berücksichtigen.

Im SiH-Valenzschwingungsbereich um 2200 cm^{-1} wurden im IR- und im Raman-Spektrum die erwarteten 4 Banden gefunden.

Bei den NMR-Daten fällt auf, daß sich die chemischen Verschiebungen $\tau(\text{SiH})$ der Mischhalogenide nicht zwischen jene von HSiCl_3 und HSiJ_3 einreihen (Tab. 2). Die diese Größe beeinflussenden Faktoren verbleiben demnach selbst bei einfachen Verbindungen unklar. Hingegen zeigen die Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ den erwarteten Gang.

b) HSiBr_2J_2 und HSiBr_2J

Bei der Äquilibrierung von HSiJ_3 und SiBr_4 sind folgende Reaktionsprodukte möglich: HSiBr_2J_2 , HSiBr_2J , HSiBr_3 ; SiBr_3J , SiBr_2J_2 und SiBr_2J_3 , evtl. auch SiJ_4 . Der Wasserstoff tritt nicht in die Verteilungsgleichgewichte ein.

Nach 1-stündigem Erhitzen von HSiJ_3 und SiBr_4 auf 100° waren im NMR-Spektrum bereits Signale von HSiBr_3 (sehr schwach), HSiBr_2J (schwach) und HSiBr_2J_2 (mittelstark) neben HSiJ_3 (sehr stark) vorhanden, nach einem weiteren Zeitraum von 15 Std. hatte sich das statistische Gleichgewicht eingestellt. Die Parameter $\tau(\text{SiH})$ und $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ zeigen in der Reihe $\text{HSiBr}_3/\text{HSiJ}_3$ einen regelmäßigen Verlauf (Tab. 2).

Das Raman-Spektrum des Reaktionsgemisches ist naturgemäß sehr linienreich. Die zwischen 130 und 370 cm^{-1} auftretenden starken und polarisierten Linien der Rassen a_1 bzw. a' belegen die Anwesenheit aller genannten Mischhalogenide neben HSiJ_3 und SiBr_4 . Lediglich SiJ_4 war nicht eindeutig nachzuweisen, da sein ν_1 mit $\delta_s\text{SiBr}_3$ (ν_3) des HSiBr_3 zusammenfällt¹⁵. Aus Intensitätsgründen könnten bestenfalls sehr kleine Mengen SiJ_4 vorliegen. Dagegen kommt es in anderen Bereichen des Spektrums zu stärkeren Überlappungen bzw. zufälligen Entartungen. Zunächst können die teilweise bekannten Banden der gemischten Tetrahalogenide $\text{SiBr}_n\text{J}_{4-n}$ ¹⁶ ausgesondert werden; sie sind zu Vergleichszwecken in Tab. 4 angegeben. Neben dem Depolarisationsgrad der Raman-Linien sind ferner Normalkoordinatenanalysen ein unentbehrliches Zuordnungshilfsmittel. Sie ermöglichen in der Reihe $\text{SiBr}_n\text{J}_{4-n}$ mit gemittelten Kraftkonstanten¹¹ eine sehr genaue Vorausberechnung der Frequenzen, die Abweichungen von den Meßwerten betragen nur $0 - 3\%$. Bei HSiBr_2J_2 und HSiBr_2J sind die Abweichungen zwar wegen der vereinfachenden Annahme von Tetraederwinkeln etwas größer (bis zu 7%), die Zuordnungen lassen sich aber dennoch zweifelsfrei durchführen (Tab. 3).

Starke Überlagerungen findet man zwischen 60 und 130 cm^{-1} , wo die Mehrzahl der Deformations-

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten in den Reihen $\text{HSiCl}_3/\text{HSiJ}_3$ und $\text{HSiBr}_3/\text{HSiJ}_3$.

	HSiCl_3	HSiCl_2J	HSiCl_2J_2	HSiJ_3	HSiJ_2Br	HSiJ_2Br_2	HSiBr_3
$\tau(\text{SiH})$ [ppm]	3,88 (3,93 ¹⁷)	3,47	4,03	5,51 (5,51 ¹⁴)	4,49	3,84	3,56 (3,70 ¹⁸)
$J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ [Hz]	364 (363 ¹⁷)	353	341	325 (325,14)	338	349	360 (357 ¹⁸)

¹¹ F. HÖFLER, Z. Naturforsch. **26a**, 547 [1971].

¹⁷ E. A. V. EBSWORTH u. J. J. TURNER, J. Chem. Phys. **36**, 2628 [1962].

¹⁵ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

¹⁸ M. A. JENSEN, J. Organomet. Chem. **11**, 423 [1968].

¹⁶ M. L. DELWAULLE, M. B. BUISSET u. M. DELHAYE, IUPAC-Kolloquium, Münster; Verlag Chemie, Weinheim 1954.

Tab. 3. Raman-Spektren gemischter Trihalogensilane in spektralen Übergängen (ν in cm^{-1}).

HSiCl ₃ ^a	HSiCl ₂ J	HSiClJ ₂	HSiJ ₃	HSiBrJ ₂	HSiBr ₂ J	HSiBr ₃
179 (ν_5, e) < 135 (3, dp) (a'') — 132 (5, dp) (a'') > 80 (ν_5, e) < 95 vs (a'') — 95 vs (a'') > 115 (ν_5, e)	146 (5, p) (a') — 87 (7, p) (a') > 122 (ν_3, a_1) — 137 vs, p (a') — 153 vs, p (a') — 169 (ν_3, a_1) (166 ^d)					
250 (ν_3, a_1) — 218 (3, p) (a') — 171 (8, p) (a') — 794 ^a (a'') — 735 (0.2) (a'') < 715 ^b (ν_6, e) < 721 vs, IR) (730 s, IR) > 715 ^b (ν_6, e) < 721 vs, IR) (730 s, IR) > 770 (ν_6, e)	286 (ν_2, a_1) — 304 s, p (a') — 327 vs, p (a') — 362 (ν_2, a_1)					
489 (ν_2, a_1) — 588 ^a (ν_4, e) < 532 (1.1, p) (a') — 555 (0.3) (a') > 399 (ν_4, e) < 404 w (a'') — 452 vw (a'') > 473 (ν_4, e) (470 ^d)	405 (0.8, dp) (a'') — 437 vw, p (a') — 437 vw, p (a') — 473 (ν_4, e) (470 ^d)					
2257 (ν_1, a_1) — 2240 (0.6, p) (a') — 2214 (0.5, p) (a') — 2188 ^b (ν_1, a_1) — 2210 ^c vw, p (a') — 2210 ^c vw, p (a') — 2236 (ν_1, a_1) (2232 IR) (2211 IR) (2207 vs, IR) (2207 vs, IR)	2210 ^c vw, p (a') — 2210 ^c vw, p (a') — 2236 (ν_1, a_1)					

^a berechnet; ^b gemittelt aus Raman und IR; ^c breit, nicht aufgelöst; ^d vgl. ¹⁵.

Tab. 4. Spektraler Übergang in der Reihe SiBr_nJ_{4-n} [cm^{-1}].

SiBr ₄	SiBr ₃ J ^a	SiBr ₂ J ₂	SiBrJ ₃	SiJ ₄
249 (a ₁) — 90 (e) < 487 (f ₂) < 137 (f ₂) <	227 vs, p (a ₁) — 83 vs (e) < 437 vw, p (a ₁) — 487 vw (e) < 120 s, p (a ₁) — 127 m (e) <	206 vs, p ^a (a ₁) — 73 m, p (a ₁) > 446 vw, p (a ₁) — 482 vw (b ₁) > 411 ^b (b ₂) > 116 m, tp (a ₁) — 116 m, tp (b ₁) > 111 ^b (b ₂) >	188 vs, p ^a (a ₁) — 67 s (e) > 465 vw (a ₁) > 408 vw (e) > 105 s, tp (a ₁) — 105 s, tp (b ₁) > 105 s, tp (b ₂) >	168 (a ₁) — 63 (e) > 405 (f ₂) > 94 (f ₂)

^a vgl. ¹⁶. ^b berechnet.

schwingungen liegt, und auch im Bereich zwischen 395 und 500 cm^{-1} , der 10 intensitätsschwache, von Valenzschwingungen herrührende Linien enthält. Von den SiH-Deformationsschwingungen blieb δ (HSiJ) des HSiBr₂J in den IR- und Raman-Bandenkonturen verborgen. Desgleichen konnten die SiH-Valenzschwingungen von HSiBr₂ und HSiBr₂J (2207 cm^{-1}) nicht klar aufgelöst werden.

Abschließend sollen die Schwingungsformen und Wellenzahlen der Silicium-Halogen-Valenzschwingungen aller vermessenen Trihalogensilane HSiX₂Y zusammengestellt werden:

HSiClJ₂:
 ν_s SiJ₂ 324 cm^{-1} , ν_{as} SiJ₂ 405 cm^{-1} , ν SiCl 555 cm^{-1} ,
HSiBrJ₂:
 ν_s SiJ₂ 304 cm^{-1} , ν_{as} SiJ₂ 404 cm^{-1} , ν SiBr 446 cm^{-1} ,
HSiCl₂J:
 ν_s SiCl₂ 532 cm^{-1} , ν_{as} SiCl₂ 588 cm^{-1} , ν SiJ 365 cm^{-1} ,
HSiBr₂J:
 ν_s SiBr₂ 437 cm^{-1} , ν_{as} SiBr₂ 452 cm^{-1} , ν SiJ 327 cm^{-1} .

Eine stärkere Schwingungskopplung tritt lediglich zwischen ν_s SiBr₂ und ν SiJ des HSiBr₂J auf, alle übrigen Schwingungen sind als charakteristisch zu bezeichnen.

4. Experimentelles

Darstellung von HSiJ₃: 110 g frisch destilliertes Anilin werden in einem Dreihalskolben (Rührer, Thermometer, Tropftrichter) in 300 ml abs. Benzol gelöst; dazu werden im Verlauf einer Stunde 22 g HSiCl₃ in 150 ml Benzol zugetropft, so daß der Kolbeninhalt sich nicht über 50–60° erwärmt. Nach der Reaktion wird der noch warme Kolbeninhalt durch eine Umkehrfritte gesaugt und der Niederschlag von Aniliniumchlorid mehrmals mit Benzol nachgewaschen. In die erhaltene benzolische Lösung von Tris(anilido)silan (Dreihalskolben) wird aus einer HJ-Entwicklungsapparatur trockenes HJ unter intensiver Rührung so lange eingeleitet, bis es am aufgesetzten P₄O₁₀-Rohr austritt. Der nun erhaltene Brei wird durch eine Umkehrfritte filtriert. Der Niederschlag soll dreimal oder öfter mit 100 ml-Portionen Benzol nachgewaschen werden, da er HSiJ₃ hartnäckig zurückhält. Die vereinigten Filtrate werden unter N₂ und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß fraktionierend destilliert; es ergeben sich 39 g (58,6%) HSiJ₃ mit Kp₁₄ 106°. Ist der Kolbeninhalt durch Jod rot gefärbt, wird vor der Destillation mit einem Tropfen Hg versetzt.

Die Äquilibrierungsreaktionen wurden in abgeschmolzenen Ampullen und NMR-Röhrchen durchgeführt. Zur

Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Jeol JNM C-60 H. Bei HSiJ_3 fand TMS als innerer Standard Verwendung; die aufgeführten NMR-Daten der Mischhalogenide stammen aus Spektren, die direkt an den Reaktionsgemischen mit HSiJ_3 als innerem Standard vermessen wurden. Daher erklären sich z. Tl. die bei HSiCl_3 und HSiBr_3 aufgefundenen Abweichungen von Literaturangaben.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 221, die Raman-Spektren mit dem Spex-Ramalog (Kapillarküvetten) gemessen. Die Berechnungen erfolgten am Rechenzentrum der Technischen Hochschule Graz.

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für apparative Unterstützung, der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Silicochloroform.