

Frequenzverschiebungen durch CD_3 -Substitution in den Schwingungsspektren von Trimethylchlorsilan, Hexamethyldisiloxan und Trimethoxysilan und ihre Verwendung zur Kraftkonstantenberechnung

FRIEDRICH HÖFLER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule in Graz

(Z. Naturforsch. 27 a, 760–768 [1972]; eingegangen am 14. Januar 1972)

Isotopic Shifts by CD_3 -Substitution in the Vibrational Spectra of Trimethylchlorosilane, Hexamethyldisiloxane, and Trimethoxysilane and their Applicability to Force Constant Calculations

Die Untersuchung der IR- und Raman-Spektren von $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CD}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CD}_3)_3$ führt zu einer Neuordnung der ν_{CH_3} -Schwingungen in Trimethylsilylverbindungen. In Normalkoordinatenanalysen an diesen Verbindungen sowie an $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3/\text{HSi}(\text{OCD}_3)_3$, die sich auf die gemessenen Isotopenverschiebungen stützen, wird das Schwingungsverhalten der Methylgruppen durch die Einbeziehung von $\nu_{\text{CH}_3}(\text{CD}_3)$ -Koordinaten angemessener wiedergegeben als durch eine Betrachtung als Punktmassen. Für die vornehmlich interessierenden Valenzkraftkonstanten ergeben sich folgende verbesserte Werte: $f(\text{SiCl})$ 2,84; $f(\text{SiO})$ 4,60 (Hexamethyldisiloxan) bzw. 5,13 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ (Trimethoxysilan) und $f(\text{SiC})$ 2,84–2,89 $\text{mdyn}/\text{\AA}$.

Einleitung

In dem umfangreichen, bisher in der Literatur vorliegenden Spektrenmaterial sind verfeinerte schwingungsspektroskopische Untersuchungen, die etwa auf Isotopendaten oder Rotationsfeinstrukturen zurückgreifen, nur in begrenzter Anzahl anzutreffen (SiHal_4 ^{1–3}, $\text{Si} - \text{CD}_3$ ^{4,5}, $\text{Si} - \text{OCD}_3$ ⁶), wenn man von Arbeiten über SiH - und SiD -Verbindungen⁷ absieht. Solche zusätzliche Meßdaten ermöglichen in Verbindung mit begründbaren und einheitlich angewandten Auswahlprinzipien für Wechselwirkungskraftkonstanten die Aufstellung fundierter Kraftfelder für verschiedene Substituentengruppierungen am Siliciumatom. Nach Untersuchungen an Tri-⁸ und Tetrahalogensilanen⁹ wandten wir uns einigen wichtigen organosubstituierten Verbindungen mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - und $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ -Gruppen zu.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Schwingungsspektren von Trimethylsilylverbindungen ist kürzlich erschienen¹⁰. In nahezu allen bisherigen Normalkoordinatenanalysen wurde die Methylgruppe als Massenpunkt der Masse 15 betrachtet. Diese Näherung ist für die Zuordnung der Gerüstschwingungen brauchbar, da das Si-Atom mit seiner höheren Masse kinetische Kopplungen nur zu einem Teil weiterleitet. Für die SiC -Valenzkraftkonstante ergeben sich dabei nach einer Berechnung Sieberts an Tetramethylsilan¹¹ um 0,15–0,20 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ zu kleine

Werte, daneben ist aber auch eine Verfälschung der CSiC -Deformationskraftkonstanten und der Kraftkonstanten der Bindung des Siliciums zum vierten Substituenten zu erwarten. Gerade der letzte Aspekt hat bisher bei der Diskussion von Si-Element-Valenzkraftkonstanten keine Berücksichtigung gefunden.

Lediglich LASAREW^{4,5} zog bei Kraftkonstantenrechnungen an Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisiloxan nach einem Wolkenstein-Kraftfeldansatz¹² auch die Spektren der deuterierten Spezies mit heran; die Wiedergabe der gemessenen Frequenzen durch die Rechnung erschien jedoch unbefriedigend. Wir haben daher die deuterierten Verbindungen $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CD}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CD}_3)_3$, $(\text{CD}_3)_3\text{SiSi}(\text{CD}_3)_3$ und $(\text{CD}_3)_3\text{SiSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dargestellt und ihre Schwingungsspektren vermessen. Mit den Spektren der beiden erstgenannten Substanzen konnten wir die Daten von Lasarew bestätigen sowie in einigen Details verbessern, bei mehreren Banden gelangen wir zu anderen Zuordnungen. Die Spektren der beiden letzten Substanzen werden an anderer Stelle behandelt. Zugleich interessierte uns die Veränderung der SiO -Valenzkraftkonstanten und des SiO -Bindungsgrades beim Übergang von der Si_2O -Anordnung des Disiloxans zur SiO_3 -Anordnung des Trimethoxysilans.

Trimethylchlorsilan

Trimethylchlorsilan besitzt bei entsprechender Stellung der Methylgruppen maximal C_{3v} -Symmetrie. Von den 36 Schwingungen des 14-atomigen Mole-

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. F. HÖFLER, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Österreich.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

küls gehören 8 der Rasse a_1 (Ra, p; IR), 4 der (inaktiven) Rasse a_2 und 12 der Rasse e (Ra, dp; IR) an. Die zugehörigen Symmetriekoordinaten entsprechen den von SHIMIZU und MURATA¹³ angegebenen Ausdrücken. Die Rasse a_2 wurde nicht behandelt, ebenso blieb die $\tau(\text{CH}_3)$ -Torsionsschwingung in e unberücksichtigt, da wir sie nicht beobachten konnten. Zur Verkleinerung des Säkularproblems wurden die CH- und CD-Valenzschwingungen (1 $\nu_s\text{CH}_3$ und 1 $\nu_{as}\text{CH}_3$ in a_1 , 1 $\nu_s\text{CH}_3$ und 2 $\nu_{as}\text{CH}_3$ in e) (Tab. 1) nach den erforderlichen Korrekturen in den G-Matrizen abgespalten¹⁴. Die weiteren Berechnungen ergaben, daß auch die entsprechenden CH₃- und CD₃-Deformationsschwingungen ausgeschieden werden können (Tab. 1).

Tab. 1. CH- und CD-Valenz- und Deformationsschwingungen in Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisiloxan (cm^{-1}).

	me_3SiCl	$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$
$\nu_s\text{CH}_3/\text{CD}_3$	2902/2123	2900/2118
$\delta_s\text{CH}_3/\text{CD}_3$	1260/1006, 994	1258, 1252/1004, 998
$\nu_{as}\text{CH}_3/\text{CD}_3$	2970/2214	2960/2212
$\delta_{as}\text{CH}_3/\text{CD}_3$	1412/1028	1410/1039

Die Schwingungsspektren $< 900 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 2) enthalten somit 4 Schwingungen der Rasse a_1 und 5 der Rasse e, deren Symmetriekoordinaten der Übersichtlichkeit wegen angeführt werden sollen; sie leiten sich aus den inneren Koordinaten der Abb. 1 wie folgt ab:

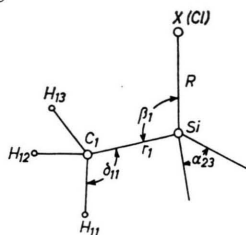


Abb. 1. Innere Koordinaten in $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$.

Tab. 2. Schwingungsspektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ $< 900 \text{ cm}^{-1}$, gemessen an den reinen Flüssigkeiten.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ IR, Ra	$(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ IR	Ra	$(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ ber. a_1	ber. e	Charakterisierung a_1	e
852 (Ra)	732 s	736 w	730	—	$\rho^1(\text{CH}_3/\text{CD}_3)$ (S_1)	
848 (IR)	—	624 w	—	619		$\rho^3(\text{CH}_3/\text{CD}_3)$ (S_6)
760	—	—	—	575		$\rho^2(\text{CH}_3/\text{CD}_3)$ (S_5)
695	705 s	—	—	703		$\nu_{as}\text{SiC}_3$ (S_7)
635	—	565 vs, p	562	—	$\nu_s\text{SiC}_3$ (S_3)	
470	—	453 vs, p	450	—	νSiCl (S_2)	
242	—	215 m	—	217		$\delta_{as}\text{SiC}_3$ (S_8) + S_9
236	—	204 m	205	—	$\delta_s\text{SiC}_3$ (S_4)	
188	—	165 vs	—	167		ρSiC_3 (S_9) + S_8

$$\begin{aligned}
 a_1: \quad \rho^1\text{CH}_3 \quad S_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (M_{12} + M_{22} + M_{32}), \\
 \nu\text{SiX} \quad S_2 &= R, \\
 \nu_s\text{SiC}_3 \quad S_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (r_1 + r_2 + r_3), \\
 \delta_s\text{SiC}_3 \quad S_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\alpha_{23} + \alpha_{31} + \alpha_{12} - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3); \\
 e: \quad \rho^2\text{CH}_3 \quad S_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2M_{12} - M_{22} - M_{32}), \\
 \rho^3\text{CH}_3 \quad S_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (M_{23} - M_{33}), \\
 \nu_{as}\text{SiC}_3 \quad S_7 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2r_1 - r_2 - r_3), \\
 \delta_{as}\text{SiC}_3 \quad S_8 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_{23} - \alpha_{31} - \alpha_{12}), \\
 \rho\text{SiC}_3 \quad S_9 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3).
 \end{aligned}$$

Lokale Symmetriekoordinaten

$$M_{m2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\delta_{m1} - \delta_{m2} - \delta_{m3})$$

$$\text{und} \quad M_{m3} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{m2} - \delta_{m3}) \quad (m = 1, 2, 3).$$

Die geometrischen Daten waren: Abstände SiCl 2,02, SiO (Hexamethyldisiloxan) 1,64, SiC 1,87, CH 1,09 Å; alle Winkel α, β, δ $109^\circ 28'$. Die Atome X(Cl), Si, C_m und H_{m1} wurden koplanar angenommen.

Die Hinzuziehung der Normalkoordinatenanalyse gestattet eine bessere Diskussion der verschiedenen Zuordnungsmöglichkeiten^{13, 15-17}, die für die im Bereich von $680 - 860 \text{ cm}^{-1}$ liegenden Banden des Trimethylchlorsilans (und, davon abgeleitet, anderer Trimethylsilylverbindungen) bestehen (Tab. 3).

Zuordnung I, die von der Mehrzahl der Autoren^{10, 14, 18} gewählt wird, stützt sich auf die Erfahrungstatsache, daß symmetrische Schwingungen meist bei niedrigeren Wellenzahlen liegen als asymmetrische sowie auf eine Messung des IR-Gasspektrums¹⁷,

Tab. 3. Zuordnung der Banden von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ im Bereich von $680\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ (^a berechnet).

gef. $-\text{h}_9$	I $-\text{h}_9$	I $-\text{d}_9^{\text{a}}$	II $-\text{h}_9$	II $-\text{d}_9^{\text{a}}$	III $-\text{h}_9$	III $-\text{d}_9^{\text{a}}$	IV $-\text{h}_9$	IV $-\text{d}_9^{\text{a}}$
853/848	$\varrho^2, \varrho^3\text{CH}_3$	620	$\varrho^1, \varrho^2, \varrho^3\text{CH}_3$	ϱ^1 705	$\varrho^1, \varrho^3\text{CH}_3$	ϱ^1 705	$\varrho^1, \varrho^3\text{CH}_3$	ϱ^1 735
760	$\varrho^1\text{CH}_3$		$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$	ϱ^2, ϱ^3 620 735	$\varrho^2\text{CH}_3$	ϱ^3 620 620	$\varrho^2\text{CH}_3$	ϱ^3 620 580
695	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$	705 od. 735	nicht zugeordnet bzw. Kombi.	—	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$	735	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$	705

in dem die Bande bei 760 cm^{-1} eine angedeutete PQR-Struktur besitzt. Die Bande um 695 cm^{-1} weist eher eine PR-Struktur auf, während jene um 850 cm^{-1} nicht aufgelöst werden konnte. Bei d_9 -Substitution würden sich einer Schwingungsberechnung zufolge alle drei ϱCH_3 -Schwingungen nach 620 cm^{-1} verschieben; im Spektrum des $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ könnte dann eine der beiden sehr starken IR-Banden zwischen 700 und 750 cm^{-1} nicht als Grundschiwingung angesehen werden, so daß diese Zuordnung ausgeschlossen werden kann. Ebenso ist Möglichkeit II, nach der die Bande bei 695 cm^{-1} nicht ^{4, 13} oder einer Kombinationsschwingung ⁴ zugeordnet wird, unbefriedigend; sie wird zudem wie auch III durch zwei Fakten widerlegt: eine Polarisationsmessung zeigt, daß die Raman-Linie des $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ bei 736 cm^{-1} teilweise polarisiert und somit eine a_1 -Schwingung ist; für die Valenzkraftkonstante $f(\text{SiC})$ ergäbe sich ein zu hoher Wert von $3,2\text{--}3,3\text{ mdyn/\AA}$. Gemäß Spalte IV ordnen wir daher $\varrho^1\text{CH}_3$, „ $\varrho_s\text{CH}_3$ “, nach 852 cm^{-1} zu; $\varrho^1\text{CD}_3$ liegt durch Kopplungsabstoßung von $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$ und νSiCl relativ hoch, bei $732/736\text{ cm}^{-1}$. Den beiden „ $\varrho_{\text{as}}\text{CH}_3$ “-Schwingungen

in e, $\varrho^2\text{CH}_3$ und $\varrho^3\text{CH}_3$, ordnen wir die Banden bei 760 bzw. 848 cm^{-1} zu, für $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ verbleibt 695 cm^{-1} . In der Deuteriumverbindung wird $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ durch Kopplung mit $\varrho^3\text{CD}_3$ zu höheren Wellenzahlen verschoben und ist außerdem (wie auch $\varrho^2\text{CD}_3$) im Raman-Spektrum nicht mehr zu erkennen ¹⁹.

Im langwelligen Bereich vertauschen wir die von BÜRGER ¹⁵ gegebene Zuordnung der beiden dicht benachbarten SiC_3 -Deformationsschwingungen auf Grund des kleineren Depolarisationsgrades der jeweils tieferen Raman-Linie (236 bzw. 204 cm^{-1} : $\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3$). δ_{as} und ϱSiC_3 sind in h_9 - und d_9 -Verbindung sehr stark gekoppelt (PEV-Anteile ca. $0,60 : 0,40$). Die gemessenen und berechneten Frequenzen sowie ihre Charakterisierung sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Werte für $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (gemittelt aus IR- und Raman-Spektrum) decken sich innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Literaturwerten ^{15, 20}. Bei den Normalkoordinatenanalysen wurden verschiedene Kraftkonstantenmatrizen eines erweiterten Valenzkraftfeldes verwendet, die an die gemessenen Frequenzen des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ genau angepaßt waren. Nach Anbringung einer Anharmonizitätskorrektur

Tab. 4. Mit den ϱCH_3 -Koordinaten verknüpfte Symmetriekraftkonstanten von Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisiloxan (mdyn/\AA).

	$F(\varrho^1\text{CH}_3)$	$F(\varrho^1\text{CH}_3/\nu\text{SiX})$	$F(\varrho^1\text{CH}_3/\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3)$	$F(\varrho^1\text{CH}_3/\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3)$
me_3SiCl , a_1	0,325	— 0,10	0,02	— 0,06
$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$, a_1	0,335	— 0,07	— 0,05	— 0,02
$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$, b_1	0,360	— 0,05	0,02	— 0,02
	$F(\varrho^2\text{CH}_3)$	$F(\varrho^2\text{CH}_3/\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	$F(\varrho^2\text{CH}_3/\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	$F(\varrho^2\text{CH}_3/\varrho\text{SiC}_3)$
me_3SiCl , e	0,324	0,00	0,03	0,025
$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$, a_1	0,310	0,02	— 0,05	0,03
$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$, b_1	0,320	0,05	0,00	0,00
	$F(\varrho^3\text{CH}_3)$	$F(\varrho^3\text{CH}_3/\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	$F(\varrho^3\text{CH}_3/\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	$F(\varrho^3\text{CH}_3/\varrho\text{SiC}_3)$
me_3SiCl , e	0,375	— 0,05	0,05	— 0,02
$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$, a_1	0,360	— 0,03	0,00	0,04
$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$, b_1	0,370	— 0,05	0,02	0,00

$F(\varrho\text{CH}_3)$ bezogen auf $r(\text{CH})$, $F(\delta_{\text{as}}, \varrho\text{SiC}_3)$ bezogen auf $r(\text{SiC})$.

Tab. 5. Weitere Kraftkonstanten des Trimethylchlorsilans ($\text{mdyn}/\text{\AA}$) [a bezogen auf $r(\text{SiC})$].

Rasse a_1	(a)	(b)	Rasse e	(a)	(b)
$F(\nu\text{SiCl}) = f(\text{SiCl})$	2,84	2,48	$F(\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	2,74	2,60
$F(\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3)$	3,20	2,90	$F(\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3)^a$	0,175	0,129
$F(\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3)^a$	0,210	0,155	$F(\rho\text{SiC}_3)^a$	0,185	0,172
$F(\nu\text{SiCl}/\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3)$	0,20	0,15	$F(\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3/\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	-0,13	-0,08
$F(\nu\text{SiCl}/\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3)$	-0,25	-0,134	$F(\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3/\rho\text{SiC}_3)$	0,13	0,08
$F(\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3/\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3)$	0,05	0,053	$F(\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3/\rho\text{SiC}_3)$	-0,022	-0,023
$f(\text{SiC})$	2,89	2,70			
$f(\text{SiC}/\text{SiC})$	0,15	0,10			

von 0,01 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ (ca. 3%) bei jedem $F(\rho\text{CD}_3)$ wurden sodann die Frequenzen des $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ berechnet, wobei die beste Wiedergabe mit den Kraftkonstanten der Tab. 4 und 5 erzielt wurden.

Die großen Isotopenverschiebungen von $\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3$ und ρSiC_3 können in den Rechnungen nicht ganz erreicht werden, wenn sinnvolle Potentialenergieverteilungen beibehalten werden sollen. Es ist denkbar, daß Kopplungen dieser Gerüstschwingungen mit der gleichrassigen Methyltorsionsschwingung [in $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ aus IR-Kombinationstönen zu 201^{15} , aus dem IR-Spektrum der Festsubstanz zu 204 cm^{-1} (siehe 21) ermittelt] dafür verantwortlich sind.

Da die zur Verfügung stehenden Isotopenverschiebungen zu einer eindeutigen Festlegung des Kraftfeldes nicht ausreichen, mußten einige plausible Zusatzannahmen getroffen werden. So sollten die drei Symmetriekraftkonstanten $F(\rho\text{CH}_3)$ möglichst ähnlich sein, da sie nur um Wechselwirkungen entfernter Winkel δ differieren. Die Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen ρCH_3 - und SiCl - bzw. SiC -Koordinaten waren als kleine positive oder negative Zahlenwerte zu erwarten, die summarisch auch die Wechselwirkungen der abgespaltenen Methylkoordinaten mit den Gerüstkoordinaten beinhalten sollten. Sie konnten in der Rechnung zwar insgesamt nicht mit null eingesetzt, aber doch relativ klein gehalten werden.

In Tab. 5 sind die durch die Berücksichtigung der CH_3 -Rockingschwingungen offensichtlich verbesserten Kraftkonstanten des ClSiC_3 -Gerüsts (a) den Werten aus Massenpunktrechnungen (b) gegenübergestellt. Die SiCl -Valenzkraftkonstante erreicht den sinnvolleren Wert von 2,84 $\text{mdyn}/\text{\AA}$, denn verglichen mit $f(\text{SiCl})$ in H_3SiCl ($2,98\text{ mdyn}/\text{\AA}$) 7a war die starke Abnahme auf 2,46 – 2,54 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ $^{14, 22, 23}$ nicht erklärbar. Die SiC -Valenzkraftkonstante steigt in Übereinstimmung mit Ergebnissen von SIEBERT 11 um rund 0,2 $\text{mdyn}/\text{\AA}$. Eine deutliche Zunahme weisen die Deformationskonstanten auf. Wie eine Kontrollberechnung

zeigte, wird $F(\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3)$ jedoch durch die Abspaltung von $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3/\text{CD}_3$ um rund 5% zu hoch berechnet; $f(\text{SiC})$ und $f(\text{SiCl})$ werden dadurch nicht beeinflusst.

Hexamethyldisiloxan

Wählt man die in Abb. 1 skizzierte Lage der Methylgruppen, so kommt dem Molekül die Punktgruppe C_{2v} zu. Die Verteilung der Schwingungen eines Molekülgerüsts $\text{X}_3\text{SiOSiX}_3$ auf die vier Symmetrierassen a_1 , a_2 , b_1 und b_2 findet sich detailliert in einer früheren Arbeit 24 . Wie dort werden auch bei Hexamethyldisiloxan nur die SiO -Schwingungen enthaltenden IR- und Raman-aktiven Rassen a_1 und b_1 betrachtet, die bei Hinzunahme der CH_3 -Gruppen 20 bzw. 19 Schwingungen umfassen. Durch Abspaltung der CH - und CD -Valenz- und Deformationschwingungen (siehe Tab. 1) und Vernachlässigung der Methyltorsionen reduziert sich der Rang des Schwingungsproblems auf 10 (a_1) bzw. 9 (b_1). Die IR- und Raman-Daten des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ entnahmen wir aus der Literatur $^{10, 25-30}$. Von $(\text{CD}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CD}_3)_3$ erhielten wir ein qualitativ besseres Raman-Spektrum als LASAREW 5 ; es ließ sich die Isotopenverschiebung von $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$ genauer erfassen und jene der für die Zuordnung wichtigen schwachen Raman- und starken IR-Bande bei 331 cm^{-1} bestimmen. Die gemessenen Frequenzen sind in Tab. 6 angeführt.

Die Zuordnung der ρCH_3 - und $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ -Schwingungen erfolgte wie bei $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; von den ρCD_3 -Schwingungen in a_1 findet sich $\rho^1\text{CD}_3$ in den Spektren um 730 cm^{-1} , für $\rho^2\text{CD}_3$ und $\rho^3\text{CD}_3$ kommen die IR-Schultern bei 650 und 605 cm^{-1} in Frage. Bei der Zuordnung der tiefer liegenden Schwingungen der Rasse a_1 stützten wir uns zweckmäßig auf die Normalkoordinatenanalyse, wobei in Tab. 6 jeweils nur die Schwingungsform mit dem größten Anteil an der potentiellen Energie angeführt ist. Im einzelnen finden wir die erwartete Kopplung

Tab. 6. Schwingungsspektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CD}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CD}_3)_3$ ^a (cm^{-1}).

$-h_{18}$ IR, Ra ^c	$-h_{18}$ ber.	$-d_{18}$ IR	$-d_{18}$ Ra	$-d_{18}$ ber.	Charakterisierung a ₁ ^b	b ₁
1059	1059 (b ₁)	1065 vs, b		1051 (b ₁)		$\nu_{\text{as}}\text{Si}_2\text{O}$
843	842 (a ₁) 837 (b ₁)	734 s 614 w	728 w 611 w	738 (a ₁) 622 (b ₁)	$\varrho^1\text{CH}_3/\text{CD}_3$	$\varrho^3\text{CH}_3/\text{CD}_3$
823	821 (a ₁) 818 (b ₁)	650 sh		643 (a ₁) 654 (b ₁)	$\varrho^3\text{CH}_3/\text{CD}_3$	$\varrho^1\text{CH}_3/\text{CD}_3$
754	773 (a ₁) 756 (b ₁)	605 vw, sh		584 (a ₁) 573 (b ₁)	$\varrho^2\text{CH}_3/\text{CD}_3$	$\varrho^2\text{CH}_3/\text{CD}_3$
688	690 (a ₁) 691 (b ₁)	679 m		678 (a ₁) 679 (b ₁)	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$
660	663 (a ₁)		571 s, p 550 sh, p	575 (a ₁)	$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$?	
620	621 (b ₁)	562 w		563 (b ₁)		$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$
520	522 (a ₁)	474 vvw	472 vs, p	476 (a ₁)	$\nu_{\text{s}}\text{Si}_2\text{O}$	
331	337 (a ₁)	299 s	299 w, p	309 (a ₁)	ϱSiC_3	
252	259 (b ₁)		219 s ^d	230 (b ₁)		$\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3$
218	226 (b ₁) 214 (a ₁) 207 (b ₁)		184 sh	196 (b ₁) 193 (a ₁) 189 (b ₁)	$\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3$	$\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3$ ϱSiC_3
183	188 (a ₁) 101 (a ₁)		157 vs	165 (a ₁) 79 (a ₁)	$\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3$ $\delta\text{Si}_2\text{O}$	

^a CH/CD-Valenz- und Deformationsschwingungen s. Tabelle 1; ferner Kombinationston $-h_{18}$: 892 cm^{-1} , $-d_{18}$: IR 765 vw, Ra 752 vw; ^b vgl. Text; ^c gemittelt; ^d 224 cm^{-1} sh.

von $\nu_{\text{s}}\text{Si}_2\text{O}$ und $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$ (PEV-Anteile wechselweise 0,60 : 0,25). In der höchsten Deformationsschwingung bei 331/299 cm^{-1} überwiegt nach unseren Berechnungen der Anteil der ϱSiC_3 -Koordinate (0,60), kleinere PEV-Anteile stammen von $\delta\text{Si}_2\text{O}$ und $\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3$ (je 0,20). $\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3$ sinkt auf 188/165 cm^{-1} , $\delta\text{Si}_2\text{O}$ auf 101/79 cm^{-1} ab. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt LASAREW⁵, während BÜRGER²⁵ die Bande bei 331 cm^{-1} als $\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3$ beschreibt. Der Bereich der Deformationsschwingungen ist durch zufällige Entartungen wie auch durch sehr geringe Intensitäten einzelner Banden gekennzeichnet; so konnte $\delta\text{Si}_2\text{O}$ weder bei den Perhalogen-disiloxanen²⁴ noch bei Hexamethyldisiloxan aufgefunden werden.

In der Rasse b₁ liegen charakteristische Schwingungen vor, d. h. der Anteil einer Kraftkonstante an der Potentialenergie ist $\geq 0,9$. An der intensiven und stark verbreiterten Bande der $\nu_{\text{as}}\text{Si}_2\text{O}$ läßt sich keine Isotopenverschiebung ermitteln. Die Kontur der Bande wird in der d_{18} -Verbindung auch durch eine Schulter um 1120 cm^{-1} und $\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$ bei 1039 cm^{-1} beeinflusst.

Bei den Schwingungsberechnungen wurden die Kraftkonstanten des $\varrho\text{CH}_3/\text{CD}_3$ -Blockes und der SiC_3 -

Gruppen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ übertragen und in a₁ und b₁ nur wenig variiert. Dazu kommen in a₁ Wechselwirkungsglieder $\varrho\text{CH}_3/\delta\text{Si}_2\text{O}$, die die Isotopenverschiebungen relativ stark beeinflussen und daher mit kleinen Zahlenwerten berücksichtigt wurden. Die Deformationskonstante $f_{\gamma}(\text{SiOSi})$ wurde von den Halogendisiloxanen²⁴ übernommen; weiterhin wurden alle F_{ik} null gesetzt, deren entsprechende G_{ik} -Werte ebenfalls null sind. Durch Veränderung einzelner Haupt- und Nebendiagonalglieder der F -Matrix innerhalb sinnvoller Bereiche wurde eine Anpassung der berechneten an die beobachteten Frequenzen vorgenommen. Die mit den Kraftkonstanten der Tab. 4 und 7 erzielten Wiedergaben der einzelnen Frequenzen und Isotopenverschiebungen erscheinen zufriedenstellend.

Ein wesentliches Ergebnis unserer Kraftkonstantenberechnung ist ein verbesserter Wert für die SiO-Valenzkraftkonstante des Hexamethyldisiloxans von 4,6 $\text{mdyn}/\text{\AA}$, der sich durch die empfindlich reagierenden Isotopenverschiebungen recht genau eingrenzen läßt ($\pm 0,1 \text{ mdyn}/\text{\AA}$). Unter Verwendung der Siebertschen Einfachbindungskraftkonstante³¹ (3,75) beträgt der SiO-Bindungsgrad 1,23. Die Wechselwirkungskonstanten $f(\text{SiO}/\text{SiO})$ und $f(\text{SiC}/\text{SiC})$ be-

Tab. 7. Gerüstkraftkonstanten des Hexamethyldisiloxans [mdyn/Å].

Kraftkonstante	a ₁	b ₁	Kraftkonstante	a ₁	b ₁
$F(\varrho^2\text{CH}_3/\delta\text{Si}_2\text{O})$	0,03	—	$F(\nu_{\text{s,as}}\text{Si}_2\text{O}/\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3)$	0,15	0,20
$F(\varrho^3\text{CH}_3/\delta\text{Si}_2\text{O})$	0,05	—	$F(\nu_{\text{s,as}}\text{Si}_2\text{O}/\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3)$	— 0,22	— 0,17
$F(\nu_{\text{s}}\text{Si}_2\text{O})$	4,70	—	$F(\nu_{\text{s,as}}\text{Si}_2\text{O}/\varrho\text{SiC}_3)$	0,05	0,05
$F(\nu_{\text{as}}\text{Si}_2\text{O})$	—	4,50	$F(\nu_{\text{s}}\text{Si}_2\text{O}/\delta\text{Si}_2\text{O})$	0,13	—
$F(\delta\text{Si}_2\text{O})^{\text{a}}$	0,19	—	$F(\delta\text{Si}_2\text{O}/\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	— 0,04	—
$F(\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3)$	3,05	3,10	$F(\delta\text{Si}_2\text{O}/\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	0,05	—
$F(\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3)^{\text{b}}$	0,18	0,18	$F(\delta\text{Si}_2\text{O}/\varrho\text{SiC}_3)$	— 0,05	—
$F(\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	2,70	2,75	$F(\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3/\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3)$	0,08	0,10
$F(\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3)^{\text{b}}$	0,17	0,17	$F(\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3/\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3)$	— 0,13	— 0,15
$F(\varrho\text{SiC}_3)^{\text{b}}$	0,24	0,22	$F(\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3/\varrho\text{SiC}_3)$	0,13	0,15
			$F(\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3/\varrho\text{SiC}_3)$	0,02	0,04

^a bezogen auf $r(\text{SiO})$,^b bezogen auf $r(\text{SiC})$.

Daraus ergeben sich:

 $f(\text{SiO})$ 4,60 [mdyn/Å], $f(\text{SiO/SiO})$ 0,10 [mdyn/Å], $f(\text{SiC})$ 2,84 [mdyn/Å], $f(\text{SiC/SiC})$ 0,116 [mdyn/Å].

tragen 0,10 und 0,12 mdyn/Å. Die SiC-Valenzkraftkonstante ist ungefähr gleich wie in Trimethylchlor-silan.

Ein wichtiger struktureller Aspekt der Disiloxan-gruppierung bezieht sich auf die Größe des SiOSi-Winkels. Neuere Elektronenbeugungs-Messungen liegen für $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{O}$ ($155,7 \pm 2,0^\circ$)³², $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{O}$ ($146 \pm 4^\circ$)³³ und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ ($144,1 \pm 0,9^\circ$)³⁴ vor, eine ältere Messung an Hexamethyldisiloxan ergab $130 \pm 10^\circ$ ³⁵. Aus einer Analogiebetrachtung zu den Disilazanen [$\angle \text{SiNSi}$ in $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NH}$ $127,9^\circ$, in $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ $125,5^\circ$ ³⁶] ist unseres Erachtens für $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ein Bereich von $140 \pm 5^\circ$ am wahrscheinlichsten, wir führten die Berechnungen (wie schon früher an den Hexahalogendisiloxanen) mit einem Winkel von 140° durch. Damit lassen sich unsere Ergebnisse nicht direkt mit Literaturwerten aus Massenpunktrechnungen [$f(\text{SiO}) = 4,27$ ²⁵] vergleichen, da dort zur Vermeidung einer negativen Wechselwirkungskonstanten $f(\text{SiO/SiO})$ mit 150° gerechnet wurde. Nach unserem Kraftfeld ergäbe sich für diesen sicherlich zu großen Winkel vor allem eine gegenüber den Werten der Tab. 7 um rund 0,3 mdyn/Å erhöhte Valenzkraftkonstante $f(\text{SiO})$ und eine kleinere Deformationskraftkonstante $F(\varrho\text{SiC}_3)$.

LASAREW⁵ errechnet mit einem anders gearteten Kraftfeld und schlechterer Wiedergabe der Frequenzen und ihrer CD₃-Verschiebungen für $f(\text{SiO})$ 4,85 mdyn/Å ($\angle \text{SiOSi}$ ebenfalls 140°). Die von diesem Autor [ebenso wie bei $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$] in anderer Weise vorgenommene Zuordnung von $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ und $\varrho^2\text{CH}_3$ hat keinen Einfluß auf $f(\text{SiO})$.

Trimethoxysilan

Während die bei der Zusammenfassung einer Methylgruppe zu einer Punktmasse entstehenden Fehler in Element-Silicium-Valenzkraftkonstanten gut überschaubar sind, ist das Aufsuchen einer fiktiven Masse für eine Methoxygruppe³⁷ bedeutend problematischer. Die Ursache hierfür sind Kopplungen zwischen CO- und SiO-Valenzschwingungen sowie zwischen Gerüstdeformationen und den SiOC-Deformationsschwingungen.

Zur Aufstellung eines Kraftkonstantensatzes für eine Si—O—CH₃-Gruppierung und als Vorarbeit zu Schwingungsberechnungen an Hexamethoxydisilan beschäftigen wir uns mit Trimethoxysilan. Ältere IR-Spektren dieser Substanz umfassen nur den NaCl-Bereich³⁸ bzw. teilen die Lage der νSiH mit³⁹; eine neuere Arbeit von NEWTON und ROCHOW⁴⁰ enthält IR- und Raman-Spektren sowie eine Zuordnung, die allerdings einige Kopplungseffekte außer acht läßt. Wir haben daher die Spektren von $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ erneut und die von $\text{HSi}(\text{OCD}_3)_3$ erstmalig vermessen (Tab. 8).

Die Frequenzen der h_g -Verbindung stimmen mit den von ROCHOW⁴⁰ gefundenen innerhalb der Meßgenauigkeit überein, lediglich im Raman-Spektrum finden wir zwei neue Schultern im Endanstieg ($103, 75 \text{ cm}^{-1}$). In den Raman-Spektren beider Verbindungen sind die geringen Intensitäten der Deformationsschwingungen ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) bemerkenswert.

Die CH- und CD-Valenzschwingungen werden durch Fermi-Resonanz mit dem ersten Oberton der

Tab. 8. Schwingungsspektren von $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{HSi}(\text{OCD}_3)_3$ (cm^{-1}) und ihre Zuordnung [berechnete PEV-Anteile bei $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$].

$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ IR	Ra	ber.	$\text{HSi}(\text{OCD}_3)_3$ IR	Ra	ber.	Zuordnung
2975 sh	2976 w	—	2221 vs, b	2221 w, b	—	} $\nu\text{CH}_3/\text{CD}_3$
2948 vs	2950 w, p	—	2140 m	2140 w	—	
2920 sh	—	—	—	—	—	
2844 vs	2842 m, p	—	2075 vs	2078 m, p	—	
2201 s	2201 m, p	2204 (a_1)	2200 sh	2200 sh	2204 (a_1)	νSiH (S_1 ; 1,00)
1460 m	1465 w	—	1150 s, sh	1150 w	—	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3/\text{CD}_3$
		—	1123 vs	—	—	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3/\text{CD}_3$
1198 s	1192 w	{ 1195 (e)	924 m	924 w	924 (e)	ρCH_3 (S_{12} ; 0,82); S_8 (0,12); S_{10} (0,08)
		{ 1197 (a_1)	910 m	904 sh	916 (a_1)	ρCH_3 (S_6 ; 0,88); S_2 (0,07); S_4 (0,07)
1090 s, b	1090 w	{ 1090 (e)	1103 vs	—	1098 (e)	νCO (S_{10} ; 0,63); S_8 (0,19); S_{12} (0,18)
		{ 1085 (a_1)	1082 s, sh	1077 w	1077 (a_1)	νCO (S_4 ; 0,79); S_2 (0,12); S_6 (0,13)
880 s	877 w	877 (e)	862 s	862 w	858 (e)	δHSiO (S_7 ; 0,79); S_8 (0,36)
790 m	788 m	789 (e)	758 m	759 m	758 (e)	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}_3$ (S_8 ; 0,45); S_{10} (0,32); S_7 (0,20)
700 m	702 vs, p	701 (a_1)	674 m	674 vs, p	673 (a_1)	$\nu_{\text{s}}\text{SiO}_3$ (S_2 ; 0,83); S_4 (0,17)
449 w	455 vw	448 (a_1)	438 m	439 vw	436 (a_1)	δSiOC (S_5 ; 0,59); S_3 (0,45)
—	373 vvw	—	—	—	—	—
—	325 vw	330 (e)	313 vw	311 vw	318 (e)	$\delta_{\text{as}}\text{SiO}_3$ (S_9 ; 0,58); S_{11} (0,34)
—	—	211 (e)	—	—	199 (e)	δSiOC (S_{11} ; 0,77); S_9 (0,43)
—	105 sh	113 (a_1)	—	—	97 (a_1)	$\delta_{\text{s}}\text{SiO}_3$ (S_3 ; 0,53); S_5 (0,56)
—	75 sh	—	—	—	—	—

CH_3/CD_3 -Deformationsschwingungen in etwas verschiedener Weise beeinflusst, so daß die Zuordnung summarisch vorgenommen wird. Im d_9 -Derivat liegt νSiH im Bereich der νCD_3 ; die CD_3 -Deformationsschwingungen rücken in die Nähe der CO -Valenzschwingungen, so daß deren Isotopenverschiebungen weniger genau erfaßbar sind. Zur Klarstellung der oben erwähnten Kopplungsbeziehungen und günstigeren Charakterisierung der verbleibenden Schwingungen sollte eine vereinfachte Normalkoordinatenanalyse dienen. Die eingesetzten Abstände und Winkel waren: SiH 1,49 Å, SiO 1,64 Å, CO 1,41 Å; $\angle\text{HSiO} = \angle\text{OSiO} = \angle\text{HCO} = 109^\circ 28'$, $\angle\text{SiOC} = 120^\circ$ (gemessen: $120,6 \pm 0,9^\circ$ in H_3SiOCH_3 ⁴¹); die Atomfolge $\text{SiO}_m\text{C}_m\text{H}_{m1}$ (in Anlehnung an die Bezeichnungsweise der Abb. 1) wurde koplanar angenommen, entsprechend C_{3v} -Symmetrie. In den Rassen a_1 und e wurden folgende 6 Symmetriekoordinaten bzw. Schwingungsformen berücksichtigt:

Rasse a_1 :	S_1 νSiH	Rasse e :	S_7 $\rho\text{SiO}_3(\delta\text{HSiO})$
	S_2 $\nu_{\text{s}}\text{SiO}_3$		S_8 $\nu_{\text{as}}\text{SiO}_3$
	S_3 $\delta_{\text{s}}\text{SiO}_3$		S_9 $\delta_{\text{as}}\text{SiO}_3$
	S_4 νCO		S_{10} νCO
	S_5 δSiOC		S_{11} δSiOC
	S_6 $\rho\text{CH}_3/\text{CD}_3$		S_{12} $\rho\text{CH}_3/\text{CD}_3$

Der Gang der Berechnung entsprach dem vorstehend bei den Methylsiliciumverbindungen beschriebenen Verfahren. Die CH - und CD -Valenz- und Deformationsschwingungen wurden wiederum nach der

Wilson-Methode abgespalten; $F(\rho\text{CD}_3)$ war zum Ausgleich der Anharmonizitätseffekte um 0,01 mdyn/Å höher als $F(\rho\text{CH}_3)$. Als Einschränkung in den F -Matrizen wurden jene Nebendiagonalglieder bei null gehalten, deren entsprechende G -Elemente null waren bzw. die zu νSiH , δHSiO und ρCH_3 gehörten; eine Ausnahme bildeten nur $F(\nu_{\text{as}}\text{SiO}_3/\delta\text{HSiO})$ (F_{79}) und $F(\delta\text{SiOC}/\rho\text{CH}_3)$ (F_{56} , $F_{11,12}$). Die zu S_4-S_6 in a_1 und $S_{10}-S_{12}$ in e gehörenden Kraftkonstantenblöcke waren möglichst ähnlich zu halten. Bei $F(\nu\text{CO})$ ließ sich ein Unterschied von 0,2 mdyn/Å nicht vermeiden. Der Mittelwert von 5,0 mdyn/Å für die CO -Valenzkraftkonstante liegt nahe bei dem in Dimethyläther gefundenen Wert von 5,1 mdyn/Å⁴². Es fällt auf, daß νCO in a_1 bei d_9 -Substitution nur geringfügig absinkt und in e der Rechnung zufolge sogar ansteigt; dies ist auf eine Kopplung mit ρCH_3 bzw. ρCD_3 zurückzuführen, die über die SiO -Valenzkoordinate erfolgt. Die Potentialenergieanteile der einzelnen Koordinaten dieser gekoppelten Schwingungssysteme der h_9 -Verbindung sind Tab. 8 zu entnehmen; die am stärksten beteiligte Schwingungsform ist hervorgehoben. In der Rasse e ist ein Vertauschen der von ROCHOW⁴⁰ angegebenen Zuordnung von δHSiO und $\nu_{\text{as}}\text{SiO}_3$ erforderlich; in der Schwingung bei 880 cm^{-1} , die auch die kleinere Isotopenverschiebung aufweist, überwiegt der Charakter einer δHSiO , in der bei 790 cm^{-1} der Charakter einer $\nu_{\text{as}}\text{SiO}_3$. Im d_9 -Derivat enthält die ver-

Tab. 9. Symmetriekraftkonstanten des Trimethoxysilans (mdyn/Å).

Rasse a ₁		Rasse e	
$F(\nu\text{SiH}) = f(\text{SiH})$	2,78	$F(\delta\text{HSiO})^a$	0,232
$F(\nu_s\text{SiO}_3)$	5,30	$F(\nu_{as}\text{SiO}_3)$	5,05
$F(\nu_s\text{SiO}_3/\delta_s\text{SiO}_3)$	0,10	$F(\nu_{as}\text{SiO}_3/\delta_{as}\text{SiO}_3)$	— 0,10
$F(\delta_s\text{SiO}_3)^a$	0,24	$F(\nu_{as}\text{SiO}_3/\delta\text{HSiO})$	0,16
$F(\nu_s\text{SiO}_3/\nu\text{CO})$	0,20	$F(\delta_{as}\text{SiO}_3)^a$	0,24
$F(\nu_s\text{SiO}_3/\delta\text{SiOC})$	0,28	$F(\nu_{as}\text{SiO}_3/\nu\text{CO})$	0,25
$F(\delta_s\text{SiO}_3/\nu\text{CO})$	0	$F(\nu_{as}\text{SiO}_3/\delta\text{SiOC})$	0,25
$F(\delta_s\text{SiO}_3/\delta\text{SiOC})$	0	$F(\delta_{as}\text{SiO}_3/\nu\text{CO})$	0
$F(\nu\text{CO})$	5,1	$F(\delta_{as}\text{SiO}_3/\delta\text{SiOC})$	0,025
$F(\nu\text{CO}/\delta\text{SiOC})$	0,27	$F(\nu\text{CO})$	4,9
$F(\delta\text{SiOC})^a$	0,22	$F(\nu\text{CO}/\delta\text{SiOC})$	0,25
$F(\delta\text{SiOC}/\rho\text{CH}_3)$	— 0,04	$F(\delta\text{SiOC})^a$	0,22
$F(\rho\text{CH}_3)^b$	0,435	$F(\delta\text{SiOC}/\rho\text{CH}_3)$	— 0,04
		$F(\rho\text{CH}_3)^b$	0,430

^a bezogen auf $r(\text{SiO})$; ^b bezogen auf $r(\text{CO})$; daraus: $f(\text{SiO}) = 5,13$ und $f(\text{SiO/SiO}) = 0,083$ mdyn/Å.

schobene δHSiO nach unserer Berechnung auch noch einen Anteil der ρCD_3 -Koordinate S_{12} ; ρCD_3 liegt dadurch in der Rasse e höher als in a_1 . Die einzelnen Symmetriekraftkonstanten sind in Tab. 9 zusammengefaßt; aus jenen der SiO-Valenzschwingungen errechnet sich eine SiO-Valenzkraftkonstante $f(\text{SiO})$ von 5,13 mdyn/Å und eine Wechselwirkungskonstante $f(\text{SiO/SiO})$ von 0,083 mdyn/Å. Der SiO-Bindungsgrad beträgt nach der Siebert-Regel 1,37. Für die SiOC-Deformationskonstante hatten wir aus Berechnungen an Trimethylmethoxysilan⁴³ (Spektren^{6,44}) einen Anhaltswert von 0,24 mdyn/Å erhalten. Eine Anpassung an die gemessenen tiefen Frequenzen des Trimethoxysilans lieferte 0,22 mdyn/Å, wenn man für die OSiO-Deformationskraftkonstante einen Erfahrungswert von 0,24 mdyn/Å einsetzte. δSiOC ist in der Rasse a₁ als S_5 mit $\delta_s\text{SiO}_3(\text{S}_3)$ und in der Rasse e als S_{11} mit $\delta_{as}\text{SiO}_3(\text{S}_9)$ sehr stark verkoppelt; eine nach 211/199 cm⁻¹ berechnete Bande der Rasse e konnte nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung

Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisiloxan gehören zu den am häufigsten spektroskopierten Siliciumverbindungen, es liegen jeweils rund 15 Publikationen vor. Dennoch erbringt eine CD₃-Substitution — neben Zusatzinformationen für die Kraftkonstantenberechnung — neue Gesichtspunkte zur Zuordnung der Methyl-Rockingschwingungen. In Normalkoordinatenanalysen läßt sich das dynamische Verhalten der Methylgruppen durch die Einführung der Rocking-Koordinaten bedeutend günsti-

ger erfassen als durch eine Betrachtung als Punkt der Masse 15^{5,16}.

Am Beispiel des Trimethylchlorsilans und seines d_9 -Derivates wurde gezeigt, daß man durch diese erweiterte Behandlung dieselben Werte für die SiC- und SiCl-Valenzkraftkonstante erhält wie bei einer vollständigen Berücksichtigung aller Methylschwingungen. Die Änderung gegenüber Massenpunktrechnungen beträgt bei $f(\text{SiC})$ etwa 0,2 mdyn/Å (7 bis 8%), sie ist bei $f(\text{SiCl})$ mit 0,3 – 0,35 mdyn/Å und bei $f(\text{SiO})$ mit etwa 0,6 mdyn/Å (bezogen auf gleiche Geometrie der SiOSi-Brücke) prozentuell sogar größer (nahezu 15%). Man hat anzunehmen, daß diese Relationen auch für andere Trimethylsilylverbindungen Gültigkeit haben.

In ähnlicher Weise wird am Beispiel des Trimethoxysilans, wiederum gestützt auf Isotopendaten, ein übertragbares Kraftfeld für Methoxysilylgruppen abgeleitet. Die erhaltenen SiO-Valenzkraftkonstanten des Hexamethyldisiloxans (4,6 mdyn/Å) und Trimethoxysilans (5,13 mdyn/Å) können für Diskussionen über das Ausmaß verstärkender ($p \rightarrow d$) π -Bindungsanteile in der SiO-Bindung und ihre Abhängigkeit von den übrigen Substituenten des Siliciums herangezogen werden²⁴.

Experimentelles⁴⁶

Zur Darstellung von $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ wird eine verdünnte ätherische Lösung von CD_3Li langsam zu einer ätherischen Lösung von SiCl_4 getropft. Das ausgefallene LiCl wird abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels über eine wirksame Kolonne wird $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ mittels Gaschromatographie von Äther und kleinen Mengen $(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$ abgetrennt. Durch Hydrolyse der ätheri-

schen Lösung von (CD₃)₃SiCl erhält man quantitativ (CD₃)₃SiOSi(CD₃)₃, das destillativ abgetrennt und einer Feinreinigung über Gaschromatographie unterworfen wird. HSi(OCH₃)₃ und HSi(OCD₃)₃ entstehen in 80% Ausbeute durch Zutropfen einer ätherischen Lösung von (C₂H₅)₃N und CH₃OH bzw. CD₃OD zu einer ätherischen Lösung von HSiCl₃; die nach Abfiltrieren des [(C₂H₅)₃NH]Cl und fraktionierende Destillation erhaltenen Verbindungen (Kp. 84°) werden für die spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls gaschromatographisch gereinigt.

Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 221 im NaCl- und CsBr-Bereich, die Raman-Spektren an einem Spex-Ramalog mit He/Ne-Laseranregung vermessen; die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der TH Graz durchgeführt.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. E. HENGGE, Graz, und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung mit Instituts- bzw. Sachmitteln.

- ¹ D. C. MCKEAN, *Spectrochim. Acta* **22**, 269 [1966].
- ² H. BÜRGER u. A. RUOFF, *Spectrochim. Acta* **24 A**, 1863 [1968].
- ³ S. T. KING, *J. Chem. Phys.* **49**, 1321 [1968].
- ⁴ A. N. LASAREW, K. POIKER u. L. L. SCHTSCHUKOWSKAJA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1967**, 2021.
- ⁵ A. N. LASAREW u. K. POIKER, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1967**, 1720.
- ⁶ A. N. LASAREW, K. POIKER u. E. V. KUKHARSKAJA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1967**, 2029.
- ⁷ a) J. L. DUNCAN, *Spectrochim. Acta* **20**, 1807 [1964]; b) H. BÜRGER, *Fortschr. Chem. Forsch.* **9**, 1 [1967]; c) H. BÜRGER, J. CICHON u. A. RUOFF, *Z. Naturforsch.* **26b**, 1068 [1971] und in diesen Arbeiten zitierte ältere Literatur.
- ⁸ E. HENGGE u. F. HÖFLER, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 768 [1971].
- ⁹ F. HÖFLER, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 547 [1971].
- ¹⁰ H. BÜRGER, *Organomet. Chem. Rev. A*, **3**, 425 [1968].
- ¹¹ H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **268**, 177 [1952].
- ¹² M. W. WOLKENSTEIN, M. A. ELJASCHEWITSCH u. B. I. STEPANOW, *Molekülschwingungen*, Moskau 1949; L. S. MAJANZ, *Theorie und Praxis der Molekülschwingungen*, Moskau 1960.
- ¹³ K. SHIMIZU u. H. MURATA, *J. Mol. Spectr.* **4**, 201 [1960].
- ¹⁴ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.
- ¹⁵ H. BÜRGER, *Spectrochim. Acta* **24 A**, 2015 [1968].
- ¹⁶ H. J. SPANGENBERG, *Z. Phys. Chem. Leipzig* **232**, 271 [1966].
- ¹⁷ A. L. SMITH, *J. Chem. Phys.* **21**, 1997 [1953].
- ¹⁸ H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **294**, 113 [1958].
- ¹⁹ Die Möglichkeit, daß die Bande um 750 cm⁻¹ in (CH₃)₃SiX-Verbindungen, deren Intensität mit dem Substituenten X variiert, auf die verbotene ν CH₃-Schwingung der Rasse a₂ zurückgeht, scheint uns sehr unwahrscheinlich, kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden. ν^2 CH₃/CD₃ müßte dann ebenfalls nach ~ 850/~ 620 cm⁻¹ zugeordnet werden. Diese Umstellung hätte keinen Einfluß auf die SiC- und SiX-Valenzkraftkonstanten.
- ²⁰ J. GOUBEAU, H. SIEBERT u. M. WINTERWERB, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **259**, 240 [1949].
- ²¹ J. R. DURIG, S. M. CRAVEN u. J. BRAGIN, *J. Chem. Phys.* **51**, 5663 [1969].
- ²² H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **274**, 34 [1953].
- ²³ I. F. KOVALEV, *Opt. Spektrosk.* **10**, 707 [1961]; *Opt. Spectr. (USSR) (engl. Übers.)* **10**, 374 [1961].
- ²⁴ H. BÜRGER, K. BURCZYK, F. HÖFLER u. W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta* **25 A**, 1891 [1969].
- ²⁵ H. BÜRGER, U. GOETZE u. W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta* **24 A**, 2003 [1968].
- ²⁶ D. W. SCOTT, J. F. MESSERLY, S. S. TODD, G. B. GUTHRIE u. I. A. HOSSENLOPP, *J. Phys. Chem.* **65**, 1320 [1961].
- ²⁷ H. MURATA u. M. KUMADA, *J. Chem. Phys.* **21**, 945 [1953].
- ²⁸ C. C. CERATO, J. L. LAUER u. H. C. BEACHELL, *J. Chem. Phys.* **22**, 1 [1954].
- ²⁹ H. KRIEGSMANN, *Z. Elektrochem.* **61**, 1088 [1957].
- ³⁰ A. MARCHAND, J. VALADE, M. T. FOREL, M. L. JOSIEN u. R. CALAS, *J. Chim. Phys.* **1962**, 1142; A. MARCHAND, M. T. FOREL, F. METRAS u. J. VALADE, *J. Chim. Phys.* **1964**, 343.
- ³¹ H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273**, 10 [1953].
- ³² W. AIREY, C. GLIDEWELL, D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRICK u. D. W. J. CRUICKSHANK, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 551 [1970].
- ³³ W. AIREY, C. GLIDEWELL, A. G. ROBIETTE u. G. M. SHELDRICK, *J. Mol. Structure* **8**, 413 [1971].
- ³⁴ A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, V. EWING, K. HEDBERG u. M. TRAETTEBERG, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2455 [1963].
- ³⁵ M. YOKOI, *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 100 [1957].
- ³⁶ A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRICK, W. S. SHELDRICK, B. BEAGLEY, D. W. J. CRUICKSHANK, J. J. MONEGHAN, B. J. AYLETT u. I. A. ELLIS, *Chem. Comm.* **1968**, 909.
- ³⁷ H. KRIEGSMANN u. K. LICHT, *Z. Elektrochem.* **62**, 1163 [1958].
- ³⁸ A. G. MACDIARMID u. B. STERNBACH, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5109 [1959].
- ³⁹ A. L. SMITH u. N. C. ANGELOTTI, *Spectrochim. Acta* **15**, 412 [1959]. — H. W. THOMPSON, *Spectrochim. Acta* **16**, 238 [1960].
- ⁴⁰ W. E. NEWTON u. E. G. ROCHOW, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2664.
- ⁴¹ C. GLIDEWELL, D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRICK, B. BEAGLEY u. J. M. FREEMAN, *J. Mol. Structure* **5**, 417 [1970].
- ⁴² R. G. SNYDER u. G. ZERBI, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 391 [1967].
- ⁴³ $f(\text{SiO})$ beträgt in dieser Verbindung 4,4 mdyn/Å⁴⁵.
- ⁴⁴ R. FORNERIS u. E. FUNCK, *Z. Elektrochem.* **62**, 1130 [1958].
- ⁴⁵ F. HÖFLER, unveröffentlicht.
- ⁴⁶ Unter Mitarbeit von W. VEIGL.