

Mikrowellen-Spektrum und Struktur des Methyl-dichlorsilans

H.-G. Kraft, B. Haas und W. Zeil

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

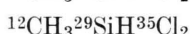
Z. Naturforsch. **34a**, 1458—1462 (1979); eingegangen am 3. November 1979

The Microwave Spectroscopy and the structures of Methyl-di-chloro-Silane

By microwave spectroscopy (Stark-spectroscopy and microwave/microwave double resonance spectroscopy) we determined the structure of Methyl-di-chloro-silane. A partial r_s - and complete r_0 -structure is given. The structure is in good agreement with some relationships concerning the structure of related molecules given by other authors.

Einleitung

In Fortsetzung unserer Untersuchungen zur Struktur von Alkyl-Halogen-Silanen [1—4] haben wir mit Hilfe der Mikrowellen-Spektroskopie die Struktur von Methyl-dichlorsilan bestimmt. Während der Durchführung dieser Arbeit berichtete Chi Matsumura [8] über Arbeiten zur Struktur des genannten Moleküls. Da von ihm dabei weder ^{13}C noch ^{29}Si bzw. ^{30}Si isotopensubstituierte Moleküle untersucht wurden, haben wir im weiteren Verlauf unserer Arbeiten den Schwerpunkt auf die mikrowellen-spektroskopischen Untersuchungen dieser Isotopenmoleküle gelegt. Hierbei zeigte es sich schnell, daß — bedingt durch den Linienreichtum des Spektrums — eine Zuordnung zu den nur in geringer Konzentration vorkommenden Isotopenmolekülen



mit Hilfe der Mikrowellen-Stark-Spektroskopie allein nicht möglich war. Es wurde daher, um eine Zuordnung zu ermöglichen, die Methode der Mikrowellen/Mikrowellen-Doppelresonanz-Spektroskopie [5, 6] angewandt. Das dabei benutzte Spektrometer wird a. a. O. ausführlich beschrieben [7].

Bei der Auswertung der Spektren wurde auf eine Bestimmung der Kernquadrupolkopplungskonstanten, ebenso wie auf die Festlegung des Torsionshinderungspotentials verzichtet, da diese Daten bereits von Matsumura [8] ermittelt worden waren. Unsere Arbeit befaßt sich somit ausschließlich mit der Bestimmung der Struktur des Methyl-dichlorsilans.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Zeil, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen.

Experimentelles

Die Messungen wurden mit einer Probe Methyl-dichlorsilan (Fa. Fluka, Buchs/Schweiz) ohne weitere Reinigung durchgeführt.

Bei den Messungen zeigte es sich, daß die Substanz sich in der Absorptionszelle des Mikrowellen-Spektrometers zersetzte. Wir haben daher stündlich die zu untersuchende Substanz neu dosiert.

Alle Isotopenmoleküle wurden im natürlichen Vorkommen bestimmt.

Die Rotationsspektren wurden mit einem konventionellen Mikrowellen-Stark-Spektrometer [9] im Frequenzbereich von 8—40 GHz (Druck 5—10 mTorr, Meßtemperatur -60°C) bzw. mit einem Mikrowellen/Mikrowellen-Doppelresonanz-Spektrometer mit 18—26 GHz Pumpfrequenz und 28—42 GHz Signalfrequenz [7] (Druck 50 mTorr, Meßtemperatur -60°C) aufgenommen.

Auswertung der Spektren

Bei Molekülen mit zwei Kernen mit Spin $I = 3/2$ sind bei identischer Kopplung [10] mindestens 9 Quadrupolhyperfeinkomponenten lageentartet und fallen an der Stelle ν_0 der hypothetischen unaufgespaltenen Linien zusammen. Die Frequenz ν_0 kann somit ohne Kenntnis der Quadrupolkopplungskonstanten bestimmt werden [11, 12].

Für das Molekül $\text{CH}_3\text{SiH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ ist die Voraussetzung der identischen Kopplung nicht gegeben. Modellrechnungen zeigten jedoch, daß die bei identischer Kopplung lageentarteten Komponenten in dem genannten Falle im Bereich ν_0 etwa 0—50 kHz streuen, so daß auch bei diesem Molekül die Frequenz ν_0 ohne Kenntnis der Quadrupolkopplungskonstanten bestimmt werden konnte.

Die von Matsumura [8] gemessenen Isotopenmoleküle wurden erneut vermessen und durch die

0340-4811 / 79 / 1200-1458 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

Tab. 1. Frequenzen der „gemessenen“ hypothetischen unaufgespaltenen Linien sowie deren Standardabweichung, berechnet aus den rotationsspektroskopischen Konstanten.

Oberer Zustand $J \quad K_- \quad K_+$			Unterer Zustand $J \quad K_- \quad K_+$			$^{12}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$			$^{12}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$			$^{12}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{37}\text{Cl}_2$		
						ν_g (GHz)	$\nu_b - \nu_g$ (kHz)	σ (kHz)	ν_g (GHz)	$\nu_b - \nu_g$ (kHz)	σ (kHz)	ν_g (GHz)	$\nu_b - \nu_g$ (kHz)	σ (kHz)
2	1	2	1	0	1	9,460542	— 122	19	9,327505	— 74	13			
3	1	3	2	0	2	12,583340	— 48	26	12,388063	— 12	18			
4	1	4	3	0	3	15,620459	— 68	28	15,356187	— 10	21			
4	0	4	3	1	3	14,425555	— 14	28	14,074730	— 37	22			
5	0	5	4	1	4	18,166576	— 15	28	17,762837	— 6	23			
6	0	6	5	1	5	21,739899	— 171	28	21,280212	— 62	24			
6	3	3	6	2	4	8,462453	— 28	20	8,602598	— 13	16	8,739202	— 93	27
7	0	7	6	1	6							24,189350	— 9	45
7	1	7	6	0	6							24,330390	— 19	45
7	2	5	6	3	4	24,375093	— 22	32						
7	2	6	6	1	5	29,175643	— 32	31	28,732717	— 87	24			
7	3	4	7	2	5	8,572809	— 20	20	8,584977	— 7	14	8,611773	— 33	24
8	0	8	7	1	7							27,502000	— 110	51
8	1	8	7	0	7							27,560910	— 110	51
8	2	7	7	1	6	32,058880	— 1	44	31,512174	— 18	24			
8	3	5	7	4	4	23,394545	— 71	46						
8	3	5	8	2	6	9,619025	— 74	23	9,437116	— 40	16	9,290756	— 30	37
9	0	9	8	1	8							30,791800	— 164	58
9	1	9	8	0	8							30,815840	— 229	58
9	2	7	8	3	6				34,053891	— 32	36			
9	2	8	8	1	7				34,514128	— 62	34			
9	4	5	9	3	6	11,154928	— 20	24	11,370591	— 18	20	11,596485	— 134	39
10	0	10	9	1	9							34,072100	— 174	64
10	1	10	9	0	9							34,081000	— 226	64
10	4	6	10	3	7	11,286361	— 19	23	11,283464	— 16	17	11,324017	— 22	32
11	4	7	11	3	8							11,986050	— 5	49
12	4	8	12	3	9	14,870224	— 103	32	14,240374	— 29	25			
13	4	9	13	3	10	18,150850	— 11	35	17,239617	— 6	30			
14	5	10	14	4	11							24,935773	— 189	104
14	6	9	14	5	10	24,997578	— 47	45	24,952813	— 2	35			
15	6	10	15	5	11	26,198464	— 40	30	25,984114	— 29	23	25,807524	— 104	84
16	6	11	16	5	12	27,845775	— 58	55	27,447764	— 33	45			
17	7	10	17	6	11	19,403275	— 4	28	20,212931	— 131	26	21,060861	— 285	115
18	7	11	18	6	12	18,608908	— 7	22	19,002759	— 80	18	19,547634	— 198	85
19	7	12	19	6	13	19,132326	— 6	22	18,929966	— 33	18	18,975847	— 83	53
20	7	13	20	6	14	21,115209	— 25	32	20,234769	— 6	20			
20	8	12	20	7	13	21,708174	— 10	30	22,676661	— 53	25			
21	8	13	21	7	14	20,991270	— 44	25	21,406565	— 5	17			
22	8	14	22	7	15	21,728367	— 13	27	21,392530	— 18	19			
23	9	14	23	8	15	23,952110	— 15	45	25,068918	— 7	33			
24	9	15	24	8	16	23,355292	— 2	34	23,763888	— 30	22			
25	9	16	25	8	17	24,338750	— 15	48	23,829822	— 66	24			
26	9	17	26	8	18				25,472547	— 31	46			
Gesamtstandardabweichung:							63 kHz			52 kHz			156 kHz	

Vermessung zusätzlicher Linien ergänzt, was zu einer Verbesserung der Rotationskonstanten führte.

Bei der Aufnahme der Doppelresonanzspektren zeigte sich in vielen Fällen, daß auch hier zunächst keine eindeutige Zuordnung der Spektren möglich war. Es wurden daher für die Zuordnung solche Übergänge gesucht, wo mit einem Pumpübergang

mehrere Signalübergänge möglich waren. Dabei wurden die unterschiedlichen Linienformen für Übergänge des Typs I und des Typs II [5, 6, 13] zusätzlich zur Zuordnung herangezogen. Erst dieses etwas umständliche Verfahren erlaubte eine eindeutige Zuordnung der Spektralübergänge.

Tab. 1 (Fortsetzung).

Oberer Zustand $J \quad K_- \quad K_+$			Unterer Zustand $J \quad K_- \quad K_+$			$^{12}\text{CH}_3^{29}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$			$^{12}\text{CH}_3^{30}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$			$^{13}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$		
						ν_g (GHz)	$\nu_b - \nu_g$ (kHz)	σ (kHz)	ν_g (GHz)	$\nu_b - \nu_g$ (kHz)	σ (kHz)	ν_g (GHz)	$\nu_b - \nu_g$ (kHz)	σ (kHz)
6	3	3	6	2	4	8,413268	— 20	27	8,365441	198	30			
7	3	4	7	2	5	8,532900	—129	30	8,494115	32	28			
8	0	8	7	1	7				28,626672	353	38			
8	3	5	8	2	6	9,588500	— 52	70	9,559190	— 22	63	9,649239	182	83
8	4	4	8	3	5	11,801400	—134	59				10,727588	—264	44
9	0	9	8	1	8				32,046297	— 36	43			
9	1	8	8	2	7	34,626688	258	51	34,600572	— 55	45	34,254242	246	65
9	1	9	8	0	8	32,082726	—135	49						
9	2	7	8	3	6									
9	2	8	8	1	7	35,128304	87	48	35,093313	188	43	34,587701	— 70	65
9	3	6	9	2	7	11,668909	— 14	127	11,646943	— 13	115	12,102558	—110	136
9	4	5	9	3	6	11,088775	—156	38	11,024600	— 58	41	10,334750	— 71	32
9	7	3	9	6	4	28,637196	— 82	83	28,483928	—159	89			
10	1	9	9	2	8	38,165193	75	54	38,134955	— 31	48	37,705133	— 52	72
10	1	10	9	0	9	35,486831	211	54						
10	2	9	9	1	8	38,384630	171	53	38,350344	—104	47	37,842100	—208	72
10	4	6	10	3	7	11,236171	— 92	44	11,187521	160	41	10,959860	—145	68
10	7	4	10	6	5	28,419565	162	83	28,266154	74	90			
11	0	11	10	1	10				38,867801	— 77	54			
11	1	10	10	2	9	41,630522	158	59	41,597101	23	52	41,102520	209	79
11	1	11	10	0	10	38,894868	—173	60						
11	2	10	10	1	9	41,722631	—254	58	41,687276	—103	52	41,156699	—117	79
11	7	5	11	6	6	28,153295	122	83						
12	8	4	12	7	5							30,450716	174	95
13	8	5	13	7	6							29,968356	— 13	96
14	8	6	14	7	7							29,245932	— 4	103
Gesamtstandardabweichung:						160 kHz			139 kHz			176 kHz		

ν_g = gemessene Frequenz; $\nu_b - \nu_g$ = Differenz von berechneter und gemessener Frequenz; σ = Standardabweichung der Einzelmessung.

Tab. 2. Effektive Rotationskonstanten, effektive Trägheitsmomente und Zentrifugalverzerrungskonstanten.

	Rotationskonstanten [GHz]		Trägheitsmomente [AME Å ²]		Zentrifugal- verzerrungs- konstanten [kHz]	
$^{12}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$	A	$4,342232 \pm 0,000008$	I_a	$116,385997 \pm 0,000214$	Δ_J	67 ± 6
	B	$2,433310 \pm 0,000005$	I_b	$207,690384 \pm 0,000427$	Δ_{JK}	-72 ± 21
	C	$1,706065 \pm 0,000005$	I_c	$296,222594 \pm 0,000868$	Δ_K	493 ± 64
$^{12}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	A	$4,313709 \pm 0,000006$	I_a	$117,155371 \pm 0,000163$	δ_J	24 ± 1
	B	$2,370967 \pm 0,000004$	I_b	$213,151787 \pm 0,000360$	δ_K	109 ± 14
	C	$1,671243 \pm 0,000003$	I_c	$302,394866 \pm 0,000543$	Δ_J	64 ± 3
$^{12}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{37}\text{Cl}_2$	A	$4,283332 \pm 0,000008$	I_a	$117,986280 \pm 0,000220$	Δ_{JK}	-79 ± 17
	B	$2,310723 \pm 0,000005$	I_b	$218,709739 \pm 0,000473$	δ_K	468 ± 48
	C	$1,636966 \pm 0,000003$	I_c	$308,727386 \pm 0,000566$	δ_{JK}	21 ± 1
$^{12}\text{CH}_3^{29}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$	A	$4,328515 \pm 0,000008$	I_a	$116,754526 \pm 0,000216$		126 ± 13
	B	$2,430977 \pm 0,000007$	I_b	$207,888983 \pm 0,000599$		
	C	$1,705133 \pm 0,000003$	I_c	$296,385200 \pm 0,000521$		
$^{12}\text{CH}_3^{30}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$	A	$4,315206 \pm 0,000008$	I_a	$117,113426 \pm 0,000217$		
	B	$2,428711 \pm 0,000007$	I_b	$208,077718 \pm 0,000600$		
	C	$1,704206 \pm 0,000003$	I_c	$296,547463 \pm 0,000522$		
$^{13}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$	A	$4,184484 \pm 0,000009$	I_a	$120,774159 \pm 0,000260$		
	B	$2,432011 \pm 0,000007$	I_b	$207,804100 \pm 0,000598$		
	C	$1,681789 \pm 0,000004$	I_c	$300,496849 \pm 0,000715$		

Durchführung der Zentrifugalverzerrungs-Analyse

Für die Moleküle



wurde eine Zentrifugalverzerrungs-Analyse durchgeführt. Die Zentrifugalverzerrungsparameter unterscheiden sich wenig voneinander; für die übrigen Isotopenmoleküle wurden die Mittelwerte aus diesen Parametern angenommen.

Ergebnisse

Tabelle 1 zeigt die „gemessenen“ hypothetischen unaufgespaltenen Linien sowie die Differenz zwischen den berechneten Werten und die Standardabweichungen für die einzelnen Isotopenmoleküle.

Ein Teil der Linien war auf Grund der inneren Rotation aufgespalten. In Tab. 1 sind jeweils die Frequenzen der A-Spezies angegeben. Auf eine Korrektur der angepaßten Rotationskonstanten wurde verzichtet, da die Änderungen innerhalb der einfachen Standardabweichungen lagen.

In Tab. 2 sind die daraus ermittelten rotations-spektroskopischen Konstanten aufgeführt.

Strukturbestimmung

Aus den Trägheitsmomenten der verschiedenen Isotopenmoleküle wurde folgende partielle r_s - bzw. r_0 -Struktur ermittelt. Hierbei war es auch im Falle der r_0 -Struktur notwendig, gewisse Annahmen zu machen, die in der Legende zu Tab. 3, die die Strukturdaten enthält, vermerkt sind.

Tab. 3. Struktur des $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (Abstände in Å, Winkel in Grad).

	r_s^a	r_0^b	r_0^c
$r \text{ Si}-\text{C}$	1,845	1,850 *	1,844
$r \text{ Si}-\text{Cl}$	2,036	2,040	2,041
$r \text{ Si}-\text{H}$	—	1,467 *	1,442
$r \text{ C}-\text{H}$	—	1,093 *	1,084 *
$\angle \text{CSiCl}$	109,87	109,8	109,70
$\angle \text{CSiH}$	—	110,9 *	111,5 **
$\angle \text{ClSiCl}$	108,91	108,8	108,66
$\angle \text{SiCH}$	—	109,5 *	111,5 *
$\angle \text{HCH}$	—	109,4 *	107,37 *

^a Aus Mittelwerten der Koordinaten bei $^{29}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ und $^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$ Doppelbestimmungen

^b Ref. [8]. — ^c Diese Arbeit.

* Angenommene Werte.

** Wird mit großem Fehler angepaßt.

In Tab. 4 sind in Ergänzung zu den Strukturdaten die r_s -Koordinaten, soweit sie bestimmbar waren, wiedergegeben. Aus dieser Tabelle ist gleichzeitig zu ersehen, mit welcher Genauigkeit bei Mehrfachsubstitution diese Koordinaten festgelegt werden konnten. Als Muttersubstanz wurde dabei immer die Normalspezies verwendet.

Tab. 4. r_s -Koordinaten des $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]
C aus $^{13}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$	0	-2,0721	-0,3419
$^{12}\text{CH}_3^{29}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$	0	-0,4038	0,4489
Si aus $^{12}\text{CH}_3^{30}\text{SiH}^{35}\text{Cl}_2$	0	-0,4049	0,4485
$^{12}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	$\pm 1,6567$	0,6321	-0,1243
Cl aus $^{12}\text{CH}_3^{28}\text{SiH}^{37}\text{Cl}_2$	$\pm 1,6566$	0,6323	-0,1222

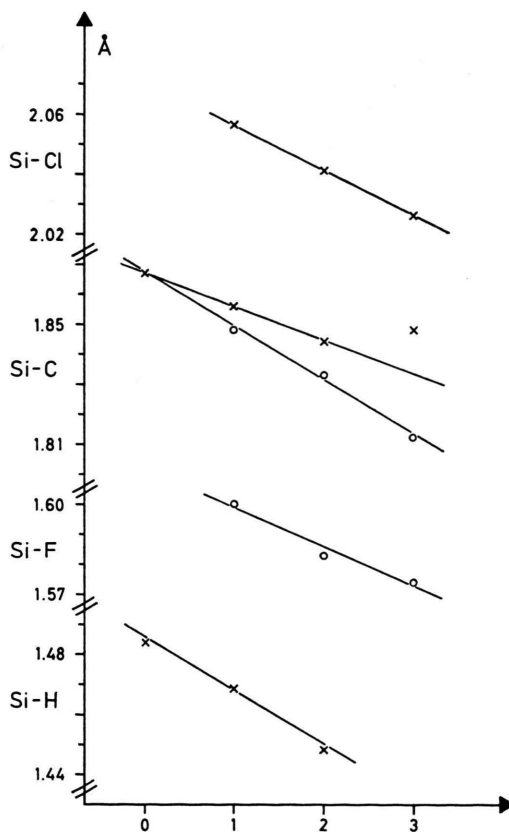


Abb. 1. Bindungsabstände in Abhängigkeit der Anzahl von Halogenatomen im Molekül. × Cl; ○ F.

Abszisse: 0 = CH_3SiH_3 , 1 = $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{X}$,
2 = $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{X}$, 3 = CH_3SiX_3 ; X: Cl, F.

Diskussion der Ergebnisse

Schon seit längerer Zeit war bekannt, daß lineare Zusammenhänge bestehen zwischen den Silicium-Halogen-, Silicium-Kohlenstoff- und Silicium-H-Abständen bei zunehmender Substitution der H-Atome durch Halogenatome.

Abbildung 1 zeigt, daß die von uns bestimmten Strukturparameter des Methylchlorosilans dieses Verhalten bestätigen.

Die für die Abbildung verwendeten Werte wurden gemäß folgender Übersicht der Literatur ent-

nommen:

CH_3SiH_3	Kilb, Pierce [14]
$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$	Zeil u. Mitarb. [15]
$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{F}$	Krisher, Pierce [16]
CH_3SiHF_2	Krisher, Pierce [16]
CH_3SiF_3	Durig, Li, Tong [17]
CH_3SiCl_3	Takeo, Matsumura [18]
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	diese Arbeit.

- [1] W. Zeil, R. Gegenheimer, S. Pferrer u. M. Dakkouri, Z. Naturforsch. **27a**, 1150 (1972).
- [2] W. Zeil u. B. Haas, Z. Naturforsch. **28a**, 1230 (1973).
- [3] V. Typke, M. Dakkouri u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **29a**, 1081 (1974).
- [4] W. Zeil, W. Braun, B. Haas, H. Knehr u. F. Rückert, Z. Naturforsch. **30a**, 1441 (1975).
- [5] O. L. Stiefvater, Z. Naturforsch. **30a**, 1742 (1975).
- [6] O. L. Stiefvater, Z. Naturforsch. **30a**, 1756 (1975).
- [7] W. Dürrschmidt, D. Weber u. W. Zeil, unveröffentlicht. — D. Weber, Diplomarbeit, Tübingen 1978.
- [8] Chi Matsumura, private Mitteilung. — K. Endo, H. Takeo u. C. Matsumura, Bull. Chem. Soc. Japan **50** (3), 626 (1977).
- [9] W. Zeil, R. Gegenheimer, B. Haas u. K. H. Peting, Z. Naturforsch. **28a**, 1712 (1973).
- [10] G. W. Robinson u. C. D. Cornwell, J. Chem. Phys. **21**, 1436 (1953).
- [11] H. Günther u. H.-G. Kraft, unveröffentlicht.
- [12] H. Günther, Dissertation, Tübingen 1975.
- [13] G. W. Flynn, J. Mol. Spectr. **28**, 1 (1968).
- [14] R. W. Kilb u. L. Pierce, J. Chem. Phys. **27**, 108 (1957).
- [15] W. Zeil u. Mitarb., unveröffentlicht.
- [16] L. C. Krisher u. L. Pierce, J. Chem. Phys. **32**, 1619 (1960).
- [17] J. R. Durig, Y. S. Li u. C. C. Tong, J. Mol. Struct. **14**, 225 (1972).
- [18] H. Takeo u. C. Matsumura, Bull. Chem. Soc. Japan **50** (6), 1633 (1977).