

Die Schwingungsspektren einiger Pentadeuterophenylphosphorverbindungen

Karl Hassler* und Friedrich Höfler†

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

(Eingegangen 30. Oktober 1978. Angenommen 3. November 1978)

Vibrational Spectra of Some Pentadeuterophenylphosphorouscompounds

The vibrational spectra of $C_6D_5PX_2$, $(C_6D_5)_2PX$ ($X = H, Cl$), $(C_6D_5)_3P$ and of the Cyclophosphanes $(PC_6H_5)_n$ and $(PC_6D_5)_n$ ($n = 5, 6$) are reported. The spectra of the phenylphosphorouscompound 'D' (the structure beeing unknown) are given too. The C_6H_5/C_6D_5 isotopic shift data in the lower frequency-region ($600-100\text{ cm}^{-1}$) (facilitating the recognition of vibrational coupling effects) are used for vibrational assignments.

(Keywords: Phosphanes; Phosphorous compounds; Vibrational spectra)

Einleitung

Die Schwingungsspektren phenylsubstituierter Monophosphane sind bereits recht eingehend untersucht¹⁻⁷. Ähnlich wie bei den phenylierten Monosilanen^{8,9} ist vor allem bei den niedrigfrequenten Energieübergängen unter 600 cm^{-1} mit ausgeprägten kinetischen Kopplungseffekten zu rechnen. Die Interpretation der Bindungsverhältnisse mit Hilfe der IR- und Raman-Spektroskopie, z. B. die Ermittlung von Kraftkonstanten, wird dadurch erschwert.

Ein vielfach bewährtes Hilfsmittel der Schwingungsspektroskopie sowohl zur Erkennung von Schwingungskopplungen als auch zur Zuordnung einzelner Banden stellt die Isotopensubstitutionsmethode dar. Erstaunlicherweise sind perdeuterophenylierte Phosphorverbindungen mit Ausnahme von $P(C_6D_5)_3$ ¹⁰ bisher nicht spektroskopiert worden.

Bei der Diskussion der Spektren einfacher Phenylverbindungen ist es üblich, diese als Monosubstitutionsprodukte des Benzols aufzufassen. Für einen einatomigen Substituenten M besitzt das Molekül

C_6H_5 - M C_{2v} -Symmetrie, es ergeben sich 11 A_1 -, 10 B_1 -, 3 B_2 - und 6 B_2 -Grundschnvingungen. Den A_1 - und B_1 -Koordinaten entsprechen ebene Schwingungsbilder.

Ein Großteil der 30 Normalschnvingungen — 24 — geht auf Auslenkungen von CC- und CH/CD-Bindungen sowie der zugehörigen Winkel zurück. Die damit verbundenen Übergänge sind praktisch lagekonstant und ändern sich größtenteils nur wenig in ihrer Intensität. Lediglich 6 Schnvingungen (3 A_1 , 1 B_1 , 2 B_2) variieren stark mit dem Substituenten, sie werden nach *Whiffen*¹¹ mit q , r , t (A_1), u (B_1) sowie x und y (B_2) bezeichnet. Rechnerisch lassen sich die drei A_1 -Schnvingungen durch ein einfaches Dreimassenmodell mit geeigneten Kraftkonstanten simulieren^{8,12}. Die damit errechneten Potentialenergieverteilungen zeigen, daß die Schnvingung q überwiegend durch Koordinate einer Ringpulsation, r und t durch jene einer Ringdeformation bzw. einer Auslenkung der M -Phenylbindung beschrieben werden müssen.

Ist der Substituent nicht mehr einatomig (z. B. eine PX_2 -Gruppe), so können dessen innere Schnvingungen mit den substituentenabhängigen Phenylschnvingungen koppeln. In mehrfach phenylierten Verbindungen kommt es wegen zufälliger Entartungen der meisten lagekonstanten Phenylbanden zu keiner übermäßigen Vergrößerung der Zahl der beobachteten Linien. Die substituentenabhängigen Phenylschnvingungen spalten in eine unter der Symmetrie des Molekülgerüsts totalsymmetrische Komponente und in unsymmetrische Komponenten auf. Die typische Größe der Aufspaltung beträgt 10—30 cm^{-1} , bei der Schnvingungsform t ist sie kopplungsbedingt meist größer.

Phenylphosphan- d_5 , $C_6D_5PH_2$ und Phenylchlorphosphan- d_5 , $C_6D_5PCl_2$

Die gemessenen Spektren dieser beiden Verbindungen sind in Tab. 3 angegeben und mit der *Whiffenschen* Nomenklatur und unter Angabe der angenäherten Schnvingungsformen zugeordnet. Die charakteristischen Gruppenschnvingungen des PH_2 -Teils (ν_s , ν_{as} , δ_s und γ PH_2) ändern sich durch die Deuterierung des Phenylringes praktisch nicht. Die fehlenden twisting sowie ρ - PH_2 -Schnvingungen sind aber auch in $C_6D_5PH_2$ nicht zu lokalisieren. Die Zuordnung der lagekonstanten C_6D_5 -Schnvingungen kann sich auf eine von *Höfler*⁸ angegebene Korrelation von C_6H_5 - und C_6D_5 -Gruppe stützen.

Die gemischten Schnvingungsformen q , r und t sind auf Grund ihrer Intensität und des Polarisationszustandes i. a. leicht zu erkennen. Eine modellmäßige Berechnung der Potentialenergieverteilung ergibt, daß in Phenylphosphan zur Schnvingung t die r -Koordinate mit etwa 50 % beiträgt. In der Chlorverbindung ist ν_sPCl_2 nicht mit t , sondern nur mit

$\delta_s\text{PCl}_2$ verkoppelt, womit die gegenüber CH_3PCl_2 kaum veränderte Lage der PCl_2 -Valenzschwingungen verständlich wird. t ist mit r und schwach mit $\gamma_s\text{PCl}_2$ verkoppelt und liegt um über 30 cm^{-1} höher als in Phenylphosphan, was zum Teil mit einer Erhöhung von $f(\text{PC})$ durch die elektronegativen Cl-Atome erklärt werden kann. Sie ergibt sich aus der Rechnung zu etwa $0,1\text{--}0,15\text{ N/cm}$.

Die $\delta_s\text{PCl}_2$ -Schwingung liegt höher als im entsprechenden Methylderivat⁶, eine Zuordnung nach $246/226\text{ cm}^{-1}$ (h/d -Verbindung) erscheint wegen der zu großen Isotopenverschiebung nicht möglich.

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Schwingungen (cm^{-1}) für PhPH_2 und PhPCl_2 , bzw. die entsprechenden Ph-d_5 -Verbindungen

gem.	ber.	gem.	ber.	Zuordnung ^a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$		$\text{C}_6\text{D}_5\text{PH}_2$		
1109	1110	1060	1057	q
692	693	664	658	r
390	391	385	375	$0,5r + 0,5t$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$		$\text{C}_6\text{D}_5\text{PCl}_2$		
1086	1084	1043	1045	q
698	691	664	657	r
420	424	412	412	$0,37r + 0,42t + 0,15\gamma_s\text{PCl}_2$
496	500	497	498	$0,75\nu_s\text{PCl}_2 + 0,24\delta_s\text{PCl}_2$
293	282	283	282	$0,63\delta_s\text{PCl}_2 + 0,21\nu_s\text{PCl}_2$
190	192	183	190	$0,87\gamma_s\text{PCl}_2 + 0,16\delta\text{PCl}_2 + 0,1r$

^a PEV-Anteile für die unter 600 cm^{-1} liegenden Schwingungen der C_6H_5 -Verbindungen.

Eine genauere Rechnung hätte auch die $\gamma\text{C}_2\text{C-P}$ -Schwingung der Phenylgruppe (y) zu berücksichtigen. Damit könnte möglicherweise eine größere Isotopenverschiebung von $\delta_s\text{PCl}_2$ simuliert werden. Andererseits zeigt sich aber bei Schwingungsberechnungen am $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ und $\text{C}_6\text{D}_5\text{SiCl}_3$ ^{8,9}, daß eine Vernachlässigung dieser Schwingung zu keinen nennenswerten Fehlern führt.

**Diphenylchlorphosphan- d_{10} , $(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{PCl}$, Diphenylphosphan- d_{10} ,
 $(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{PH}$ und Triphenylphosphan- d_{15} , $(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{P}$**

Die vollständigen Spektrendaten dieser Verbindungen sind wegen ihrer Ähnlichkeit mit den zuvor genannten Substanzen im experimentellen Teil angegeben. Im folgenden wird nur auf die Kopplungsverhältnisse im langwelligen Spektralbereich eingegangen.

Die Diphenylphosphan- d_{10} ist die Schwingung $t(\nu_s\text{PC}_2')$ auf Grund ihrer Intensität und des Polarisationsgrades leicht zu identifizieren (369 cm^{-1}). Sie liegt in der h -Verbindung demnach bei 387 cm^{-1} . Die Isotopenverschiebung ist größer als in Phenylphosphan, kann aber durch die Rechnung zufriedenstellend simuliert werden. $\nu_{as}\text{PC}_2'$ (t') kann nicht, wie von *Schindlbauer*⁴ vermutet, nach 257 cm^{-1} (h -Verbindung) gelegt werden. Vielmehr liegt sie höher als $\nu_s\text{PC}_2'$ bei

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Schwingungen (cm^{-1}) für Ph_2PH , Ph_2PCl und Ph_3P , bzw. die entsprechenden Ph-d_5 -Verbindungen

gem. ^a	ber.	gem.	ber.	Zuordnung ^b
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$		$(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{PH}$		
1106	1104	1053	1067	q
689	692	661	656	r
169	166	160	164	$0,95\delta\text{PC}_2$
387	392	369	378	$0,47t + 0,47r$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$		$(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{PCl}$		
1093	1093	1043	1055	q
692	690	661	656	r
423	427	412	416	$0,34r + 0,34t + 0,2\delta\text{PCl}$
—	184	183	181	$0,9\delta\text{PC}_2$
495	499	489	498	$0,9\nu\text{PCl} + 0,1\delta\text{PCl}$
287	283	271	281	$0,7\delta\text{PCl} + 0,1\nu\text{PCl}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$		$(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{P}$		
1091	1099	1050	1061	q
690	686	662	651	r
208	202	200	197	$0,81\delta_s\text{PC}_3 + 0,16r$
404	400	385	389	$0,44t + 0,21\delta_s\text{PC}_3 + 0,35r$

^a Eigene Messungen.

^b PEV der h -Verbindung.

415 cm^{-1} in der h -Verbindung und 405 cm^{-1} in der d -Verbindung. Ihre Isotopenverschiebung ist kleiner als bei der symmetrischen Schwingungsform. Knapp darüber liegen die y und y' -Schwingungen, die mit den Schwingungen x , u und t' in koppelnde Wechselwirkung treten können. Einen Hinweis darauf stellt die ähnliche Isotopenverschiebung von t' und y dar. Unsicher ist die Zuordnung von δPC_2 nach $169/160\text{ cm}^{-1}$; sie wurde auf Grund der Isotopenverschiebung getroffen. Diphenylchlorphosphan unterscheidet sich in seiner Potentialenergieverteilung nur wenig von Phenylchlorphosphan. Die Zuordnung der symmetrischen Schwingungen kann sich auf die Ergebnisse der

Monophenylverbindungen stützen. $\nu_{\text{as}}\text{PC}_2'$ dürfte in der d_{10} -Verbindung mit einer y -Schwingung zusammenfallen (453 cm^{-1}), ähnliches gilt auch für die h -Verbindung (t' bei 460 cm^{-1}). Besonders schwierig ist die Zuordnung der Deformationsschwingungen δCPC , da diese unübersichtlich mit u bzw. x und y koppeln können. Die angegebene Zuordnung ist daher nur teilweise als gesichert anzusehen.

Die Spektren der isotopen Triphenylphosphane sind wegen zufälliger Entartungen nicht übermäßig linienreich. Einzelne beobachtete Bandenaufspaltungen dürften zudem auf eine verdrehte Stellung der Phenylgruppen zurückzuführen sein. Auf Grund unserer Modellrechnungen ordnen wir $\nu_{\text{s}}\text{PC}_3'(t)$ nach $404/385\text{ cm}^{-1}$ zu (h/d -Verbindung), $\delta_{\text{s}}\text{PC}_3$ nach $208/200\text{ cm}^{-1}$. Eine andere Zuordnungsvariante für die Deformationsschwingung mit $247/239\text{ cm}^{-1}$ scheidet wegen der ungünstigen Potentialenergieverteilung aus.

Perphenylierte Polyphosphane

Die Diskussion der Schwingungsspektren von $(\text{PPh})_5$ und $(\text{PPh})_6$ wird durch die Kenntnis der Röntgenstrukturen dieser Substanzen erleichtert. In $(\text{PPh})_5$ bilden die Phosphoratome ein gleichseitiges Fünfeck; 4 P-Atome liegen in einer Ebene, über der das fünfte P-Atom angeordnet ist, so daß der Ring C_{2v} -Symmetrie besitzt. Die Phenylgruppen sind in verdrehter Anordnung mit dem Ringgerüst verknüpft¹³, die Gesamtsymmetrie sinkt daher auf C_1 .

Bei $(\text{PPh})_6$ sind mehrere kristalline Modifikationen bekannt, die sich durch den Gehalt an Kristall-Lösungsmittel und die Orientierung der Phenylringe unterscheiden^{14, 15}. Stets liegt ein sesselförmiger P-Sechsring vor; die höhere Symmetrie des Cyclohexaphosphans äußert sich auch in einem linienärmeren Spektrum. Ein Alternativverbot ist allerdings nicht zu beobachten.

In der Literatur finden sich bisher nur zwei Arbeiten, die sich mit den Schwingungsspektren der Ringe beschäftigen. *Henderson*¹⁶ gibt die IR-Spektren oberhalb 650 cm^{-1} an, die sich erwartungsgemäß nur wenig unterscheiden. *Amster* und *Henderson*¹⁷ teilen die *Raman*-Spektren mit, sie legen ihren Zuordnungen aber isomere Vierringstrukturen zugrunde, die mittlerweile widerlegt sind.

Unsere spektroskopischen Aufnahmen erfassen auch das längerwellige Infrarotgebiet bis 250 cm^{-1} und liefern verbesserte *Raman*-Daten. Die Spektren im Gebiet unter 1200 cm^{-1} sind im experimentellen Teil angegeben.

Die Analyse der Schwingungsspektren wird durch die Tatsache erschwert, daß alle PP- und PC-Valenzschwingungen sowie auch die nicht ebenen y -Schwingungen der Phenylringe in den Bereich von $350\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ fallen. Die letzteren sind als starke IR- und schwache *Raman*-Banden relativ lagekonstant bei $470\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ (C_6H_5 -Verbindungen) zu finden und dürften ähnliche Isotopenverschiebungen wie die Monophenylphosphane aufweisen ($\sim 40\text{ cm}^{-1}$). Das größte Interesse gilt den Valenzschwingungen des Phosphorgerüsts, von denen die

Tabelle 3. *Schwingungsspektren von C₆D₅PH₂ und C₆D₅PCl₂*

C ₅ D ₅ PH ₂		C ₆ D ₅ PCl ₂		Zuordnung nach <i>Whiffen</i>	angenäherte Schwingungsform
IR (fl)	<i>Ra</i> (fl)	IR (fl)	<i>Ra</i> (fl)		
	167 m		137 m	<i>x</i>	γ R—P ^a
	239 w		183 m		γ PCl ₂
	279 vvw		226 vvw	<i>u</i>	δ R—P
	291 vvw				
			283 vs, p		δ _s PCl ₂
		320 vvw			
		343 vw			
			365 vw		
		385 vw, sh			
380 s	385 s, p	412 vs	412 vw	<i>t</i>	ν R—P
395 s		443 s		<i>y</i>	γ R—P
		478 vs	483 s, sh		ν _{as} PCl ₂
		497 s	496 vs, p		ν _s PCl ₂
442 w	444 vvw				
500 w	503 vw				
537 vs	543 vvw	538 vs		<i>v</i>	γ R
		560 w			
590 vw	593 m	580 s	591 w	<i>s</i>	δ R
610 m	614 w		606 m, p	<i>f</i>	γ CD
		628 m	628 vvw		
658 vw	659 s, p	664 vs	663 m, p	<i>r</i>	δ R
673 vw		682 vw		<i>g</i>	γ CD
733 m					
		756 w			
		791 w			
815 s, b					γ PH ₂
815 s, b	820 w	825 s		<i>d</i>	δ CD
832 m	839 s, p	832 vs	837 m, p	<i>b</i>	δ CD
		842 m			
860 m	875 m, p	870 w	871 m, p	<i>a</i>	δ CD
		945 vvw			
955 m	961 vs, p	953 vs	954 vs, p	<i>p</i>	ν R
972 vw		968 vvw	967 w, sh		
		998 vw	994 w		
1008 vw	1010 vvw				
1030 s	1040 w	1028 m	1043	<i>e</i>	δ CD
1060 sh	1059 m, p	1043 vs	1043 m, p	<i>q</i>	ν R
1072 vs	1079 vvw				δ _s PH ₂
		1077 w			
1115 vvw					
		1131 vvw			
1200 w, b		1196 vw			
1270 w		1270 w		<i>o</i>	ν R
1309 s		1308 s		<i>n</i>	ν R
		1328 vvw			

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$C_5D_5PH_2$		$C_6D_5PCl_2$		Zuordnung nach <i>Whiffen</i>	angenäherte Schwingungsform
IR (fl)	<i>Ra</i> (fl)	IR (fl)	<i>Ra</i> (fl)		
1345 m		1342 m		<i>m</i>	νR
1374 vvw		1374 vvw			
1395 vw		1384 vvw			
		1414 w			
1445 w		1446 w			
		1491 vvw			
1525 w	1535 vw	1532 w		<i>l</i>	νR
1552 s	1557 w	1548 s	1545 m	<i>k</i>	νR
		1580 w			
1605 w		1618 m			
		1650 vw			
		1700 vw, b			
		1860 vvw			
		1875 vvw			
		2090 vvw			
		2250 sh		z_3	νCD
2280 vs, b		2275 s	2271 w, sh	z_5	νCD
		2290 s	2293 w	z_1	νCD
		2375 vw			
		2390 vw			
2295 vs, b	2294 s, b				$\nu_s PH_2, \nu_{as} PH_2$

^a R = Ring.

totalsymmetrische Schwingungsform mit Ringpulsationscharakter die höchste *Raman*-Intensität aufweisen sollte. Ähnlich wie bei den perphenylierten Polysilanen^{18,19} ist eine kopplungsbedingte Erhöhung der PP-Valenzschwingungen zu erwarten, die für Fünf- und Sechsring durchaus unterschiedlich sein kann. Normalerweise sollte man bei gleicher Substitution für den Sechsring eine tiefere Pulsationsschwingung erwarten, wie es auch beim Si_6H_{12} im Vergleich zu Si_5H_{10} ^{20,21} beobachtet wurde. Merkwürdigerweise stellt man aber beim $(SiPh_2)_5$ und $(SiPh_2)_6$ eine Umkehrung fest, die durch die veränderte Molekülgeometrie nicht erklärbar ist.

Phenylierte Phosphorverbindungen zeigen nach unseren Erfahrungen ähnliche Frequenzbilder wie die entsprechenden Siliciumverbindungen. Als Phosphor-Ringpulsationsschwingungen von $(PPh)_5$ und $(PPh)_6$ werden somit die starken *Raman*-Linien bei 484 bzw. 500 cm^{-1} angesehen. Ihre Isotopenverschiebung ist der Schwingungsform entsprechend relativ groß. Die entsprechenden Frequenzen der deuterierten Ringe liegen bei 469 cm^{-1} für $P_5(C_6D_5)_5$ und 483 cm^{-1} für $P_6(C_6D_5)_6$.

Bei den sechsgliedrigen Ringen sollte sich die D_{3d} -Symmetrie des Ringgerüstes im Auftreten einer weiteren *Raman*-aktiven PP-Valenzschwingung äußern ($\nu_{as}P-P$ der Rasse E_g). Den entsprechenden Übergängen können die Linien bei 511 cm^{-1} (H-Verbindung) bzw. 502 cm^{-1} (D-Verbindung) zugeordnet werden. Die intensiven IR-Absorptionen der Ringe bei 514 bzw. 488 cm^{-1} (H/D-Verbindung) sind jedoch nicht mit diesen *Raman*-Linien zu korrelieren, sondern dürften auf y -Schwingungen zurückgehen. Die verbleibende PP-Valenzschwingung der Rasse E_u wird dadurch verdeckt. Für die total-symmetrische Komponente von t kommen die starken *Raman*-Linien bei 216 cm^{-1} [$P_6(C_6H_5)_6$] und 205 cm^{-1} [$P_6(C_6D_5)_6$] in Frage.

Ihre tiefe Lage kann durch die hohe Symmetrie des P_6 -Gerüstes erklärt werden (in Si_6Ph_{12} , Si_5Ph_{10} und Si_4Ph_8 findet man t bei 162 , 162 bzw. 184 cm^{-1} , Normalkoordinatenanalysen bestätigen diese Zuordnung.

Auf die PP-Valenzschwingungen folgen zum längerwelligen Spektralbereich hin die teilweise verkoppelten y - und t' -Schwingungen, die naturgemäß in mehreren Komponenten auftreten können. Die verdrehte Anordnung der Phenylgruppen führt hier zum Auftreten von IR/*Ra*-Koinzidenzen. So dürften die *Raman*-Linien des P_6Ph_6 bei 437 und 384 cm^{-1} mit IR-Banden bei 428 und 397 cm^{-1} zu korrelieren sein. Ähnliches gilt für $P_6(C_6D_5)_6$ (*Ra*: 410 , 393 cm^{-1} , IR: 405 , 388 cm^{-1}). Beim deuterierten Ring machen sich zudem Intensitätsänderungen bemerkbar.

Auch die niedrige Symmetrie der fünfgliedrigen Ringe äußert sich überwiegend im Bereich der y - und t' -Schwingungen. Als charakteristisch ist die große Zahl der beobachteten IR-Banden anzusehen, wodurch zwar eine sichere Unterscheidung von Fünf- und Sechsring mit Hilfe der IR-Spektroskopie ermöglicht wird, Bandenzuordnungen aber nur sehr summarisch vorgenommen werden können.

Neben P_5Ph_5 und P_6Ph_6 untersuchten wir auch das in der Literatur als „ D' “ bezeichnete Phenyl-Polyphosphan (Schmp. = 280°C), dessen Struktur z. Z. noch unbekannt ist.

Die Schwingungsspektren von „ D' “- und „perdeutero- D' “ sind erstaunlich linienarm. Insbesondere die geringe Anzahl von Banden im Gebiet der y - und t' -Schwingungen läßt die Vermutung zu, daß es sich um eine eher symmetrische Struktur mit einer kleinen Anzahl von PPh -Einheiten im Molekül handelt. (Zu einer ähnlichen Annahme auf Grund von *Debye*—*Scherrer*-Aufnahmen gelangt auch *Maier*¹⁵.) Die mehrfach in der Literatur geäußerte Ansicht, es handle sich bei „ D' “ um eine polymere Substanz, entspricht nicht den Schwingungsspektren. Die Spektren deuten allerdings nicht auf eine Phosphor-Vierringstruktur hin, da die Ringpulsationsschwingung in diesem Fall höher als im Sechsring liegen sollte (wie man u. a. aus einem Vergleich mit den

entsprechenden Siliciumringen entnehmen kann). Die stärksten *Raman*-Linien von „*D*“- und „perdeutero-*D*“ entsprechen nicht dieser Erwartung, sie liegen ähnlich wie in den Fünfringen (477 und 461 cm^{-1}), die Isotopenverschiebung ist nahezu identisch.

Abschließend sei festgestellt, daß die Phenylgruppe (ähnlich wie in der Siliciumchemie) auch für die Chemie des Phosphors einen wichtigen Substituenten darstellt. Erschwerend für die Anwendung der Schwingungsspektroskopie auf präparative Problemstellungen oder Fragen der Molekülstruktur ist aber die Tatsache, daß die Spektren phenylierter Phosphorverbindungen durch Kopplungseffekte geprägt werden, die vielfach zur Verschiebung anderer Molekülschwingungen führen. Der Ersatz mit Perdeuterophenylgruppen kann zur wenigstens teilweisen Aufklärung dieser Kopplungsbeziehungen herangezogen werden und liefert einen nicht unwichtigen Beitrag zum Verständnis des Schwingungsverhaltens von Phenylphosphanen. Dieser kann für spezielle Zuordnungsprobleme sowie für die Korrelation Schwingungsspektrum-Molekülstruktur von Vorteil sein.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen $(\text{C}_6\text{D}_5)_n\text{PCl}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) wurden aus PCl_3 und C_6D_6 in Gegenwart von AlCl_3 hergestellt. $\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$ wurde nach *Dodonow*²² aus PCl_3 und $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ über eine *Grignard*-Reaktion synthetisiert. Die Perdeuterophenylphosphane $(\text{C}_6\text{D}_5)_n\text{PH}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) wurden durch Hydrierung der entsprechenden Chlorverbindungen mit LiAlH_4 bei tiefen Temperaturen gewonnen.

Die Darstellung der Polyphosphane erfolgte aus $\text{C}_6\text{D}_5\text{PCl}_2$ und $\text{C}_6\text{D}_5\text{PH}_2$ gemäß den in der Literatur angegebenen Vorschriften.

Die Reinigung der Phosphorverbindungen erfolgte durch Vakuumdestillation, Sublimation und Umkristallisation, die Reinheit wurde mittels Schmelzpunkt, Brechungsindex, NMR-, *Raman*- und IR-Spektroskopie überprüft.

Zur Aufnahme der IR- und *Raman*-Spektren dienten uns ein Perkin-Elmer 325-IR-Spektrometer sowie ein Spex-Ramalog mit einem 50 mW He—Ne—Gas-Laser als Lichtquelle.

Schwingungsspektren (cm^{-1})

$(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{PCl}$: IR: 267 w, 340 m, 380 w, 415 vs, 453 vs, 477 vs, 537 vs, 558 m, 588 vs, 625 m, 655 vs, 662 vs, 695 m, 750 m, 788 w, 828 vs, b, 865 w, 943 w, 952 vs, 965 w, 1024 m, 1040 s, 1068 w, 1077 w, 1118 vw, 1167 vw, 1180 vw, 1195 vw, 1235 w, 1271 m, 1303 vs, 1310 sh, 1340 m, 1370 w, 1391 w, 1411 w, 1445 w, 1530 m, 1547 s, 1573 m, 1612 m, 1643 vw, 1692 vw, 1860 vw, 2085 vw, 2270 vs, 2290 vs, 2335 vw, 2370 vw.

Raman: 183 w, 216 m, 247 m, p, 271 vs, p, 341 vvw, 359 vvw, 412 m, p, 489 s, p, 543 w, 559 vw, 593 m, 633 w, 661 vs, p, 753 w, 835 m, 842 m, 871 m, 955 vs, p, 1043 s, p, 1313 vvw, 1531 vw, 1551 m, 2277 w, sh, 2292 m.

$(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{PH}$: IR: 273 w, 340 vvw, 370 vvw, 395 sh, 405 s, 455 vs, 465 vs, 485 vs, 540 vs, 560 sh, 588 w, 595 w, 615 m, 625 sh, 660 m, 680 m, 733 m, 750 w, 795 s,

820 s, 833 vs, 868 w, 888 vs, 935 vs, 953 m, 1030 m, 1043 m, 1053 m, 1070 vs, 1195 vs, 1270 m, 1305 vs, 1323 w, 1340 m, 1347 m, 1378 vw, 1393 vw, 1410 vvw, 1450 w, 1532 m, 1550 s, 1610 w, 1640 w, 1870 vvw, 2270 vs, 2310 vs, 2390 w.

Raman: 160 m, 183 m, 237 s, 369 m, p, 410 w, 455 vvw; 475 vvw, 545 w, 594 m, 637 w, 661 vs, p, 696 vw, 739 m, p, 800 s, p, 841 s, 875 s, 893 w, 961 vs, p, 1053 s, p, 1194 vw, 1271 vvw, 1312 vvw, 1555 m, 1578 sh, 2271 m, 2288 m.

(C₆D₅)₃P: IR(Nujol): 347 w, 381 w, 400 w, 405 w, 453 vs, 465 vs, 510 vvw, 518 vvw, 539 vs, 546 vs, 560 vw, 565 vw, 591 m, 598 vw, 629 m, 635 w, 650 vw, 662 s, 668 m, 720 w, 749 m, 754 m, 760 m, 791 vw, 821 vs, 830 vs, 838 vs, 842 m, 865 w, 953 vs, 1007 vw, 1023 m, 1040 s, 1203 vw, 1270 m, 1303 vs, 1339 s, 1528 vw, 1545 m, 1575 w, 1610 w, 1643 vw, 2250 sh, 2270 s, 2280 sh.

Raman: 72 w, 177 m, 187 m, 200 s, 239 s, 259 m, 351 vw, 385 w, 408 w, 460 m, 473 sh, 550 vw, 595 m, 637 w, 655 m, 668 m, 741 w, 759 w, 843 m, 877 m, 961 vs, 1012 vw, 1046 vs, 1279 w, 1312 w, 1347 vw, 1557 m, 2273 m, 2287 s.

(C₆H₅)₅P₅: IR(Nujol): 258 m, 277 m, 303 m, 373 m, 391 s, 405 m, 414 s, 426 m, 448 s, 462 m, 473 s, 485 s, 494 s, 513 m, 618 w, 685 vs, 693 vs, 733 vs, 740 vs, 748 s, 832 w, 842 w, 848 w, 905 m, 907 m, sh, 977 vw, 985 vw, 996 s, 1022 s, 1077 m, sh, 1084 m, 1160 m, 1180 m, sh, 1185 m.

Raman: 150 s, 178 m, 207 s, 266 vw, 279 m, 371 w, 424 m, 445 s, 484 m, 510 w, 615 m, 683 m, 689 m, 740 w, 957 vw, 996 vs, 1028 s, 1074 sh, 1089 s, 1159 w, 1189 vw.

(C₆D₅)₅P₅: IR(Nujol): 268 w, 274 w, 294 m, 344 w, 365 w, 378 vs, 390 vs, 400 vs, 412 m, 417 m, 425 vs, 444 vs, 465 vs, 474 m, 485 w, 499 m, 535 vs, 540 vs, 543 vs, 562 w, 592 m, 600 w, 627 m, 630 w, 650 w, 655 m, 660 w, 747 m, 749 m, 788 w, 815 m, 827 vs, 833 vs, 840 s, 855 vw, 872 s, 955 vs, 1026 m, 1031 w, 1165 vw.

Raman: 64 m, 90 m, 139 m, 171 w, 200 vs, 218 m, sh, 253 vw, 273 m, 365 m, 393 w, 414 m, sh, 430 s, 469 s, 502 w, 547 w, 596 m, 631 w, 661 m, 753 w, 845 m, 876 m, 959 vs, 1010 w, 1033 s, 1094 vw, 1177 w.

(C₆H₆)₆P₆: IR(Nujol): 397 s, 403 s, 428 s, 446 vs, 475 vw, 514 vs, 618 vw, 684 vs, 690 vs, 725 w, sh, 744 vs, 841 m, 912 vw, 942 vw, 972 vw, 998 m, 1022 m, 1064 m, 1088 m, 1155 w, 1175 m.

Raman: 193 s, 216 vs, 262 w, 285 m, 330 vw, 394 m, 425 m, 437 s, 500 s, 511 s, 618 m, 691 m, 740 w, 918 vw, 1000 vs, 1029 s, 1081 m, 1096 m, 1159 w, 1185 w.

(C₆D₅)₆P₆: IR(Nujol): 270 m, 347 m, 388 vs, 405 vs, 418 vs, 488 vs, 558 w, 588 w, 629 w, 650 w, 670 vs, 680 vs, 716 vw, 728 vw, 765 vw, 816 s, 829 vs, 861 m, 951 s, 965 vw, 995 vw, 1021 m, 1032 m.

Raman: 78 s, 97 s, 118 vs, 180 w, 205 m, 277 w, 310 vw, 347 vw, 393 w, 410 m, 483 s, 502 m, 545 w, 593 w, 630 w, 659 w, 753 w, 839 w, 873 w, 957 s, 994 vvw, 1008 w, 1031 m, 1051 w, 1183 vw.

„D⁺“: IR(Nujol): 248 w, 298 vw, 377 m, 394 w, 408 m, 428 m, 445 w, sh, 473 m, 487 vs, 525 w, 687 vs, 735 vs, 745 s, 844 w, 910 w, 962 m, 996 m, 1023 m, 1082 m, 1155 w, 1178 m, 1197 vvw.

Raman: 66 vs, 87 vw, 97 vw, 113 vw, 132 w, 153 m, 211 vw, 224 w, 261 w, 368 s, 448 s, 477 s, 506 m, 614 w, 685 w, 997 s, 1024 w, 1082 m, 1155 w.

„deutero-D⁺“: IR(Nujol): 346 m, 365 m, 390 vs, 416 s, 441 vs, 478 vw, 538 vs, 542 vs, 549 s, 565 w, 590 vw, 600 vw, 625 m, 658 s, 665 w, 678 m, 725 m, b, 786 m, 824 vs, 833 vs, 840 s, 864 m, 872 m, 952 s, 1022 m, 1037 m, 1168 w.

Raman: 66 vs, 106 w, 135 w, 151 m, 203 vw, 218 m, 259 w, 369 s, 394 vw, 408 vw, 426 m, 461 s, 508 m, 543 vw, 550 vw, 593 vw, 663 w, 752 vw, 841 vw, 961 s, 1031 m, sh, 1041 m.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung im Rahmen des Forschungsprojekts Nr. 2611.

Literatur

- ¹ R. L. Amster und N. B. Colthup, *Spectrochim. Acta* **19**, 1849 (1963).
- ² A. N. Rodionow, *Russ. Chem. Rev.* **42**, 998 (1973).
- ³ H. Schindlbauer und H. Stenzenberger, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 1707 (1970).
- ⁴ H. Stenzenberger und H. Schindlbauer, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 1713 (1970).
- ⁵ J. Goubeau und G. Wenzel, *Z. Physik. Chem.* **45**, 31 (1965).
- ⁶ J. Goubeau, R. Baumgärtner, W. Koch und U. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* **337**, 174 (1965).
- ⁷ J. Goubeau und D. Langhardt, *Z. anorg. allg. Chem.* **338**, 163 (1965).
- ⁸ F. Höfler, *Mh. Chem.* **107**, 411 (1970).
- ⁹ F. Höfler, *Mh. Chem.* **107**, 705 (1976).
- ¹⁰ E. Lindner, H. D. Ebert und A. Haag, *Chem. Ber.* **103**, 1872 (1970).
- ¹¹ D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
- ¹² H. J. Becher und F. Höfler, *Spectrochim. Acta* **25 A**, 1703 (1969).
- ¹³ J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6147.
- ¹⁴ O. M. Nefedow, *Angew. Chem.* **78**, 1039 (1966).
- ¹⁵ L. Maier, *Fortschr. Chem. Forschung* **8**, 1 (1967).
- ¹⁶ Wm. Henderson, M. Epstein und S. Seichter, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2462 (1963).
- ¹⁷ R. L. Amster, Wm. Henderson und N. Colthup, *Canad. J. Chem.* **42**, 2577 (1964).
- ¹⁸ F. Höfler, *Mh. Chem.* **107**, 893 (1976).
- ¹⁹ E. Hengge und F. Lunzer, *J. Chem. Res.* (S), **1977**, 109; (M) 1346.
- ²⁰ F. Höfler, G. Bauer und E. Hengge, *Spectrochim. Acta* **32 A**, 1435 (1976).
- ²¹ K. Hassler, E. Hengge und D. Kovar, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- ²² J. Dodonow und H. Medox, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 907 (1928).