

Modellrechnungen zu den Schwingungsspektren von Tris(trimethylsilyl)phosphan und Tris(triphenylsilyl)phosphan

K. Hassler

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

(Eingegangen 23. Dezember 1983. Angenommen 12. Januar 1984)

Model Type Calculations of the Vibrational Spectra of Tris(trimethylsilyl)phosphane and Tris(triphenylsilyl)phosphane

The vibrational spectra of Tris(trimethylsilyl)phosphane- d_0 and - d_{27} as well as Tris(triphenylsilyl)phosphane are reported and assigned. A normal coordinate analysis has been performed. The resulting SiP valence force constants (190 and 200 N/m) are compared with the force constants of other silylphosphanes.

(Keywords: Force constants; Phosphanes; Silylphosphanes; Vibrational spectra)

Einleitung

Der Einfluß der Substituenten auf die SiP-Valenzkraftkonstanten von Silylphosphanen des Typs X_3SiPY_2 ist noch wenig untersucht. Normalkoordinatenanalysen liegen erst für F_3SiPH_2 ¹, $Cl_3SiP(CH_3)_2$ ², H_3SiPH_2 ³, $H_3SiP(SiH_3)_2$ ⁴ und $P(SiMe_3)_3$ ⁴ vor. Die Ergebnisse lassen, vorsichtig interpretiert, zwei Schlußfolgerungen zu:

Der Einfluß der Substituenten H, Cl, F, Me am Silicium scheint eher gering zu sein. So besitzen F_3SiPH_2 und H_3SiPH_2 mit 215 und 204 N/m ähnliche Valenzkraftkonstanten, obwohl mit Fluor ein stark elektronegatives Element an das Silicium gebunden ist. Dies führt im allgemeinen zu einer deutlichen Verstärkung der vierten, vom Si-Atom ausgehenden Bindung, z. B. bei den Disilanen Si_2X_6 ⁵. [Für Si_2H_6 ergibt sich $f(SiSi)$ zu 173 N/m⁶. Interpoliert man bei $F_3Si-SiH_3$ linear zwischen Si_2H_6 und Si_2F_6 , so errechnet sich f zu 206 N/m, was einen Anstieg um ~ 20% bedeutet. Für die Silylphosphane steigt f nur um ~ 5%].

Silylsubstitution am Phosphor bewirkt ein deutliches Absinken von $f(\text{SiP})$, wie ein Vergleich zwischen H_3SiPH_2 (204 N/m) und $\text{H}_3\text{SiP}(\text{SiH}_3)_2$ (185 N/m) zeigt.

Die [im Vergleich mit $f(\text{SiSi})$ der Disilane] geringe Abhängigkeit der SiP-Valenzkraftkonstante von den Substituenten am Si-Atom gibt keinerlei Anhaltspunkte für eventuell vorhandene (p-d) π -Mehrfachbindungsanteile in der SiP-Bindung. Im Gegenteil läßt die Abnahme von $f(\text{SiP})$ bei weiterer Silylsubstitution vermuten, daß hauptsächlich induktive Effekte ihre Größe bestimmen.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, die zweifelsfrei vorhandene Wissenslücke mit der Interpretation der Spektren zweier Trisilylphosphane, $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$, etwas aufzufüllen. Für $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ bot sich die Substitution mit CD_3 -Gruppen zur möglichst engen Eingrenzung der SiP-Kraftkonstante an, bei $\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$ konnte naturgemäß nur ein einfaches, an anderer Stelle⁶ beschriebenes Modell der Phenylgruppe für die Schwingungsberechnungen verwendet werden.

Experimentelles

$\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ und $\text{P}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$ wurden durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bzw. $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ mit Na/K-Phosphid in Dimethoxyethan⁷ dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Zur Darstellung von $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$ wird $(\text{CD}_3)_5\text{Si}(p\text{-Tol})$ (dargestellt aus $\text{Cl}_3\text{Si}(p\text{-Tol})$ und CD_3MgBr) mit etwas AlCl_3 versetzt und sodann trockene HCl durchgeleitet. Es bildet sich Toluol und $(\text{CD}_3)_3\text{SiCl}$, das leicht durch Destillation abgetrennt werden kann. $\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$ läßt sich aus Triphenylchlorsilan und Na/K-Phosphid bequem herstellen⁸.

Die IR-Spektren wurden am Flüssigkeitsfilm [$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$] bzw. als Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben mit einem Perkin-Elmer 325-Spektrometer im Bereich von $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Spex-Ramalog, He/Ne-Anregung, 6328 \AA , 50 mW Ausgangsleistung. Die Substanzen wurden in 1 mm Kapillarröhrchen vermessen.

Ergebnisse

Spektrum von Tris(trimethylsilylphosphan)

$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ besitzt 114 Normalschwingungen, die sich unter Annahme von C_{3v} -Symmetrie gemäß:

$$\Gamma = 21 a_1 (\text{Ra, Ir}) + 17 a_2 (\text{v}) + 38 e (\text{Ra, IR})$$

auf die einzelnen Symmetrierassen verteilen. Da eine Reihe von CH_3 -Schwingungen auf die übrigen Gerüstschwingungen keinen Einfluß ausüben, werden sie im folgenden aus der Diskussion ausgeklammert (näheres siehe Abschnitt NCA). Ebenso bleiben alle Torsionskoordinaten unberücksichtigt.

Tabelle 1. Nach Eliminierung von ν_s , ν_{as} , δ_s , δ_{as} und τCH_3 sowie der P—Si-Torsionen verbleibende Gerüstschwingungen des $\text{P}[(\text{SiMe}_3)]_3$

Schwingungsform	Anzahl in den Rassen		
	A_1	A_2	E
ρCH_3	3	3	6
$\nu_{as}\text{SiC}_3$	1	1	2
$\nu_s\text{SiC}_3$	1	0	1
$\nu_{as}\text{PSi}_3$	0	0	1
$\nu_s\text{PSi}_3$	1	0	0
$\delta_s\text{SiC}_3$	1	0	1
$\delta_{as}\text{SiC}_3$	1	1	2
ρSiC_3	1	1	2
$\delta_s\text{PSi}_3$	1	0	0
$\delta_{as}\text{PSi}_3$	0	0	1

Dagegen werden die $\rho\text{-CH}_3/\rho\text{-CD}_3$ -Schwingungen miteinbezogen, weil sie, zumindest im Falle des Deuteriumderivates, mit Gerüstschwingungen verkoppelt sein können. Die getroffenen Vereinfachungen reduzieren drastisch die Dimension des Schwingungsproblems, es verbleiben 10 a_1 , 6 a_2 und 16 e-Schwingungen. Ihre zugehörigen Schwingungsformen gehen aus Tabelle 1 hervor.

Da die Trimethylsilylgruppe ihre lokale C_{3v} -Symmetrie auch in komplizierteren Molekülen meist beibehält, sind sämtliche Schwingungsformen in Tabelle 1 nach den Schwingungen eines $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ - (X einatomig) Moleküls benannt (siehe auch Abschnitt NCA).

Die gemessenen und mit der Notation von Tabelle 1 zugeordneten Spektren von $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ und $\text{P}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$ sind in Tabelle 2 angegeben. Jene der h-Verbindung stimmen weitgehend mit den in der Literatur bereits veröffentlichten Spektren^{4,9} überein. $\text{P}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$ wurden bisher noch nicht vermessen.

Die Schwingungsspektren von Trimethylsilyl-Verbindungen sind infolge zufälliger Entartungen von Schwingungen gleichen Charakters, oder deren enger Nachbarschaft⁹ recht linienarm. Im Falle des Tris(trimethylsilyl)phosphans wird diese Entartung trotz der Gegenwart von drei Trimethylsilylgruppen im Molekül nicht aufgehoben, weil einerseits das relativ schwere P-Atom Schwingungskopplungen unterbinden kann und andererseits keine PSi_3 -Gerüstschwingungen in der Nähe von inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppen liegen. So werden für die auf Grund der Auswahl- und Abzählregeln erwarteten acht SiC_3 -Deformationen (Tab. 1) des $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ nur drei, maximal aber vier Schwingungsübergänge beobachtet. Ähnliches gilt für ν_s - und $\nu_{as}\text{SiC}_3$. Die Spektren des Deuteriumderivates lassen sich nach denselben

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Schwingungen ($< 900 \text{ cm}^{-1}$) von $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ und $\text{P}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$

IR	$\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$		$\text{P}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$		Zuordnung
	Ra	ber. A ₁ E	Ra	ber. A ₁ E	
870 sh	874 w	876	870 ⁺	696	} $\rho\text{CH}_3/\text{CD}_3$ a ₁ , e
837 vs, b	839 w	847	847	636 ⁺	
753 m	758 mw	759	760 ⁺	634	
745 sh			753	568 ⁺	
688 s	690 s	692	705 ⁺	557	
625 vs	638 vs, p	626	629	686	
				570	
459 s	459 mw		454	441	
381 m	382 vs, p	382		367	
265 m	271 vw	268		250	
265 m	271 vw		275 ⁺		} $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$ $\nu_{\text{as}}\text{PSi}_3$ $\nu_{\text{s}}\text{PSi}_3$ $\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3$ $\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3$ $\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3$ $\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3$ ρSiC_3 ρSiC_3 $\delta_{\text{as}}\text{PSi}_3$ $\delta_{\text{s}}\text{PSi}_3$
	226 s	229	233	276	
				244	
				204	
				201	
				156	
	173 vvs	172	170	155	
	105 s		117	107	
		78		70	
				52	

+ gemittelt über mehrere Schwingungen.

Prinzipien erklären, lediglich ρSiC_3 spaltet in mehrere Komponenten auf. Während die Zuordnung der Valenzschwingungen $\nu_s, \nu_{\text{as}}\text{PSi}_3$ und SiC_3 sowie der SiC_3 -Deformationen $\delta_s, \delta_{\text{as}}\text{SiC}_3$ keinerlei Probleme aufwirft (Tab. 2), ist jene der ρSiC_3 - und $\delta_s, \delta_{\text{as}}\text{PSi}_3$ -Schwingungen nicht eindeutig. Eine Zuordnung der *Raman*-Linie bei 104 cm^{-1} (h-Verbindung) als $\delta_s\text{PSi}_3$ erbringt zu hohe Werte für $F(\delta_s\text{PSi}_3)$ [etwa im Vergleich mit $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$]. Deutet man sie als $\delta_{\text{as}}\text{PSi}_3$, so erhält man bei einer Frequenzanpassung indiskutabel hohe Werte für $F(\delta_{\text{as}}\text{PSi}_3)$ (etwa $30-35\text{ N/m}$). Nach unseren Berechnungen liegt $\delta_s\text{PSi}_3$ bei etwa 80 cm^{-1} , während δ_{as} durch die in der Rasse e liegenden fünf SiC_3 -Deformationen (siehe Tab. 1) auf etwa 50 cm^{-1} heruntergedrückt wird. Für die Linie bei 104 cm^{-1} bleibt somit die Zuordnung als Kombinationsschwingung (etwa $\rho\text{SiC}_3 - \delta_{s,\text{as}}\text{PSi}_3$) oder als ρSiC_3 -Grundschiwingung. Diese Deutung wird durch andere, ähnlich tief liegende ρSiC_3 -Frequenzen von vergleichbaren Molekülen wie Si_2Me_6 (105 cm^{-1})¹⁰, oder $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiH}_2$ (128 cm^{-1}) und Si_3Me_8 (125 cm^{-1})¹¹ gestützt.

Es sei erwähnt, daß die berechnete Valenzkraftkonstante $f(\text{SiP})$ von der obigen Mehrdeutigkeit der Zuordnung nur unwesentlich beeinflußt wird.

Spektrum von Tris(triphenylsilyl)phosphan

Bei der Diskussion der Spektren des $\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$ (Tab. 3) ist vor allem der Bereich zwischen 600 und 250 cm^{-1} von Interesse, da hier alle Valenzschwingungen erwartet werden. Oberhalb 600 cm^{-1} liegen (bis auf die substituenten-abhängige Schwingung q) nur lagekonstante Banden, deren Zuordnung und Benennung in der Literatur bereits mehrfach durchgeführt wurde (hier sei auf jene von *Whiffen*¹² zurückgegriffen). Auf eine nochmalige Diskussion kann daher verzichtet werden.

Allgemein kann bei der Interpretation der Spektren phenylierter Silylphosphane auf mehrere, am hiesigen Institut durchgeführte Untersuchungen an kettenförmigen¹³ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) und cyclischen¹⁴ ($n = 4, 5, 6$) Polysilanen zurückgegriffen werden, da die Masse des Phosphoratoms und die Größe der SiP-Kraftkonstante weitgehend ähnliche Frequenzbilder (dies betrifft auch kinetische Kopplungseffekte) erwarten lassen. Eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SiX}_3$ -Gruppe besitzt nach *Whiffen* 6 substituentenabhängige Schwingungen q, r, t, u, x, y (Schwingungsbilder vgl.¹⁴), die bei zwei- oder dreifacher Phenylsubstitution am Silicium (Ph_2SiX_2 oder Ph_3SiX) in mehrere Komponenten aufspalten. Je nach energetischer Lage und Symmetrie treten sie dann mit Gerüstschwingungen wie $\delta_s\text{SiC}_n, \delta_s\text{SiX}_{4-n}, \nu_s, \nu_{\text{as}}\text{SiC}_n$ oder $\nu_s, \nu_{\text{as}}\text{SiX}_{4-n}$ in koppelnde Wechselwirkung. Um einigermaßen verläßliche Aussagen über Valenzkraftkonstanten treffen zu können, sind daher (zumindest modellmäßige) Schwingungsberechnungen unerläßlich.

Tabelle 3. Schwingungsspektrum ($< 720 \text{ cm}^{-1}$) von $\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$ und Zuordnung

Ra (s)	IR (s)	Zuordnung
704 w	700 vs, b	} r
679 m	674 s	
618 m	618 m	s
564 vw	—	$\nu_s \text{PSi}_3(a_1), \nu_{as} \text{PSi}_3(e)$
525 m	525 vs, b	
494 w	491 s	} y, y'
—	485 m	
—	475 m	
459 vw	452 mw	t'
430 w	435 mw	t'
—	422 mw	t'
392 vvw	—	t(a ₁), t(e)
310 vw	315 s	
231 vs	—	u, $\delta_s \text{SiPh}_3(a_1)$
193 s	—	x, $\delta_s \text{SiPh}_3(e)$

Nimmt man für eine $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-Si}$ -Einheit (trotz wahrscheinlich verdrillter Anordnung der Phenylgruppen, wie etwa bei SiPh_4^{15}) C_{3v} -Symmetrie an, so sollte jede der substituentenabhängigen Schwingungen in eine A₁- und eine E-Komponente aufspalten. Nach Modellrechnungen besitzt die Schwingung t am stärksten den Charakter einer νSiC_3 -Streckschwingung ($\nu_{as}\text{SiC}_3$ sei als t' bezeichnet), in Ph_3SiH liegen sie bei 428 cm^{-1} (t') und 383 cm^{-1} (t). Ihre Zuordnung (vor allem von t') wird durch die Tatsache erschwert, daß auch y-Schwingungen in diesem Frequenzbereich liegen und mit gleichrassigen t-Komponenten verkoppelt sein können. Hinweise darauf lassen sich aus der Vermessung der entsprechenden C_6D_5 -Derivate gewinnen: während die Isotopenverschiebung von y und t für PhSiCl_3 45 cm^{-1} (y) und 4 cm^{-1} (t) beträgt¹⁴, verteilt sie sich kopplungsbedingt bei Ph_2SiCl_2 auf beide Schwingungen [20 cm^{-1} (y), bzw. 21 cm^{-1} (t')]¹⁴. In Tabelle 4 sind vergleichend für einige Triphenylsilylderivate die y- und t-Schwingungen zusammengestellt.

Die erwähnten kinetischen Kopplungseffekte erfassen aber nicht nur SiC, sondern auch SiSi-Schwingungen und sollten sich in identischer Weise auch auf die SiP-Valenzkoordinaten erstrecken. So findet sich νSiSi in $\text{Ph}_3\text{SiSiMe}_3^{10}$ bei 522 cm^{-1} (verglichen mit 404 cm^{-1} in Si_2Me_6), wobei sie sowohl mit $\delta_s\text{SiC}_3$ als auch mit $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ -Ring verkoppelt ist. Ähnliches gilt für $\text{Si}_2\text{Ph}_6^{10}$ und andere phenylierte Oligosilane¹³. Der Vergleich der Spektren des $\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$ mit jenen der Triphenylsilylderivate (Tab. 4) zeigt, daß sich das Silylphosphan zwanglos in dieses

Tabelle 4. *y*- und *t*-Schwingungen von *Triphenylsilylverbindungen*

Ph_3SiH	Ph_3SiMe	Ph_3SiCl	$Ph_3SiSiMe_3$	$Ph_3SiSiPh_3$	Zuordnung
428	426	426	438	437, 430	$t'(\nu_{as}SiC_3)$
383	350	303	293	231, 354	$t(\nu_sSiC_3)$
485	493	499	494	495	} <i>y</i>
472	481	—	—	485	

Schema einordnen läßt. Die Zuordnung seines Spektrums geht aus Tabelle 3 hervor. Sie ist im langwelligen Bereich trotz der Schwingungsberechnungen als nicht gesichert und daher als eher summarisch aufzufassen.

Normalkoordinatenanalyse (NCA)

$P(SiMe_3)_3$

Bei der Aufstellung der *G*-Matrizen nach dem FG-Verfahren wurde der lokalen C_{3v} -Symmetrie der $SiMe_3$ -Gruppe dadurch Rechnung getragen, daß die Symmetriekoordinaten des $P(SiMe_3)_3$ als Linearkombinationen jener eines $XSiMe_3$ -Moleküls (C_{3v} -Symmetrie) formuliert wurden. Die ν_s , ν_{as} , δ_s und $\delta_{as}CH_3$ -Koordinaten wurden nach *Wilson*¹⁶ aus den *G*-Matrizen abgespalten. Die Reduzierung der Dimension ist mit einer Korrektur der verbleibenden *G*-Elemente verbunden.

ρCH_3 -Koordinaten wurden in die Schwingungsberechnung miteinbezogen, da sie mit Gerüstschwingungen koppeln können. Folgende geometrische Daten wurden verwendet (pm):

$$d(SiC) = 189, \quad d(CH) = 109, \quad d(SiP) = 224,7, \dots$$

Winkel SiPSi = 100°, sonst Tetraederwinkel.

Für die Schwingungsberechnungen wurde ein modifiziertes Valenzkraftfeld aufgestellt, das folgende Eigenschaften aufweist:

1. Die Kraftkonstanten des Me_3Si -Teils wurden von verwandten Molekülen übernommen (z. B. Si_2Me_6 , Me_3SiCl)¹⁷.

2. Wechselwirkungsglieder zweier Koordinaten, die kein gemeinsames Atom besitzen ($G_{ik} = 0$) wurden generell Null gesetzt ($F_{ik} = 0$). Diese Vorgangsweise bedingt, daß Haupt- und Nebendiagonalglieder von Schwingungen des Me_3Si -Teils gleicher Koordinaten in allen Rassen gleich sind.

3. Verbleibende Nebendiagonalelemente werden nach dem Prinzip sinnvoller Potentialenergieverteilungen ausgewählt¹⁸.

Tabelle 5. *Einige wichtige Symmetriekraftkonstanten (N/m)^a von P(SiMe₃)₃*

ν	$\nu_s\text{SiC}_3^b$	$\nu_{as}\text{SiC}_3^b$	$\delta_s\text{SiC}_3^b$	$\delta_{as}\text{SiC}_3^b$	ρSiC_3^b	$\nu_s\text{PSi}_3$	$\nu_{as}\text{PSi}_3$
F	300	285	20	17	14	180	195

^a $F(\delta\text{SiC}_3)$ bez. auf $r(\text{SiC})$, $F(\delta\text{PSi}_3)$ auf $r(\text{SiP})$.

^b Gemittelt über alle Rassen.

Tabelle 2 stellt die berechneten Frequenzen den gemessenen Werten gegenüber, während in Tabelle 5 die wichtigsten Symmetriekraftkonstanten angegeben sind. Die Frequenzwiedergabe mit

$$\frac{1}{n} \sum \left| \frac{\Delta \nu}{\nu} \right| = 1,6\%$$

für die d_0 und 3,4% für die d_{27} -Verbindung kann als befriedigend betrachtet werden, die Kraftkonstanten des SiMe_3 -Teils (ν_s , ν_{as} , δ_s , δ_{as} , ρSiC_3) sind mit jenen in anderen Trimethylsilylverbindungen weitgehend identisch.

Die berechneten Potentialenergieverteilungen lassen eine Reihe von Schwingungskopplungen erkennen, die aber nicht PSi_3 -Valenzschwingungen betreffen. So sind die PSi_3 -Deformationskoordinaten sowohl in A_1 als auch E mit ρSiC_3 -Schwingungen verkoppelt, was vor allem in der Rasse E wegen der tiefen Lage von ρSiC_3 (105 bzw. 95 cm^{-1}) zu etwas ungünstigeren PEV-Verteilungen führt. Auf eine detaillierte Wiedergabe der Kopplungsverhältnisse wird aus Platzmangel verzichtet.

Von besonderem Interesse ist der Einfluß des SiPSi-Winkels auf die berechneten SiP-Kraftkonstanten und die Isotopenverschiebungen der PSi_3 -Valenzschwingungen. Es wurden daher für mehrere Winkel (96°, 100°, 109,5°) Schwingungsberechnungen durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß die gemessene Isotopenverschiebung von $\nu_s\text{PSi}_3$ umso besser wiedergegeben wird, je größer der Bindungswinkel angenommen wird, während auf $\nu_{as}\text{PSi}_3$ keinerlei Auswirkungen zu beobachten sind. Die Berechnungen legen den Schluß nahe, daß der SiPSi-Bindungswinkel näher bei 100° als bei 90° liegen dürfte. [Abschätzungen mit Hilfe der Wechselwirkungskonstante f' (SiP/SiP) ergeben Winkel zwischen 90° und 100°⁴].

$\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$

Von $\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$ liegen keine strukturellen Befunde vor, so daß für das PSi_3 -Gerüst die Geometrie des $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ angenommen wurde [weitgehend ähnliche Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ und $\delta^{31}\text{P}$ -Verschiebun-

Tabelle 6. Für die Schwingungsberechnungen berücksichtigte Koordinaten des $P(\text{SiPh}_3)_3$

A_1	E	Schwingung
S_1, S_2	S_{12}, S_{13}, S_{14}	νC_6H_5 -Ring
S_3, S_4	S_{15}, S_{16}, S_{17}	δC_6H_5 -Ring
S_5	S_{18}	ν_s, ν_{as} -PSi ₃
S_6	S_{19}, S_{20}	$\nu_{as}SiC_3$
S_7	S_{21}	ν_sSiC_3
S_8	S_{22}, S_{23}	$\delta_{as}SiC_3$
S_9	S_{24}	δ_sSiC_3
S_{10}	S_{25}, S_{26}	ρSiC_3
S_{11}	S_{27}	δPSi_3

gen deuten auf vergleichbare SiPSi-Winkel hin]. Die Phenylgruppe wurde durch ein vereinfachtes Dreimassenmodell angenähert¹⁹, das die Beschreibung der drei substituentenabhängigen Phenylschwingungen q, r und t erlaubt¹².

Obwohl zu erwarten ist, daß die Raumerfüllung der Phenylgruppen zu einer verdrillten Anordnung und damit zu einer Symmetrierniedrigung führt, wurden die Modellberechnungen unter Annahme von C_{3v} -

Tabelle 7. Frequenzen ($\nu_{\text{ber.}}/\nu_{\text{beob.}}$ in cm^{-1}) und Potentialenergieverteilungen typischer A_1 - und E-Schwingungen von $P(\text{SiPh}_3)_3$

ν	A_1		ν	E	
		PEV			PEV
1 103/1 100	S_1 0,72, S_3 0,36, S_7 0,35		1 102/1 100	S_{12} 0,72, S_{15} 0,36, S_{21} 0,34	
1 099/1 100	S_2 0,70, S_4 0,36, S_6 0,38		1 099/1 100	S_{13} 0,64, S_{16} 0,32, S_{19} 0,34	
674/ 679	S_3 0,27, S_1 0,34, S_7 0,15		1 099/1 100	S_{14} 0,63, S_{17} 0,32, S_{20} 0,34	
690/ 704	S_4 0,19, S_2 0,38, S_6 0,23		673/ 679	S_{15} 0,15, S_{12} 0,32, S_{21} 0,14	
517/ 525	S_5 0,59, S_3 0,12, S_8 0,15		688/ 704	S_{16} 0,16, S_{13} 0,32, S_{19} 0,19	
452/ 459	S_6 0,45, S_4 0,46		690/ 704	S_{17} 0,28, S_{14} 0,34, S_{20} 0,19	
303/ 310	S_7 0,27, S_3 0,17, S_{10} 0,13, S_{11} 0,21		521/ 525	S_{18} 0,86, S_{24} 0,14, S_{15} 0,10	
133/—	S_8 0,92		457/ 459	S_{19} 0,37, S_{17} 0,39	
209/ 231	S_9 0,31, S_3 0,16, S_7 0,17, S_{11} 0,12		438/ 430	S_{20} 0,44, S_{16} 0,41	
82/—	S_{10} 0,35, S_9 0,37, S_5 0,23		303/ 310	S_{21} 0,37, S_{15} 0,25, S_{28} 0,1, S_{24} 0,12	
39/—	S_{11} 0,50, S_{10} 0,46		130/—	S_{22} 0,85, S_{23} 0,17	
			138/—	S_{23} 0,65, S_{22} 0,13	
			196/ 193	S_{24} 0,49, S_{15} 0,11	
			86/—	S_{25} 0,75, S_{26} 0,13	
			95/—	S_{26} 0,35, S_{25} 0,16, S_{24} 0,14	
			34/—	S_{27} 0,52, S_{26} 0,45, S_{23} 0,13	

Symmetrie durchgeführt. Der Verfahrensweise bei anderen Triphenylsilylverbindungen folgend²⁰, wurden die Rassen A₁ und E mit den nachstehenden Koordinaten erfaßt (Tab. 6).

In die Kraftkonstantenmatrizen werden die Werte für die SiC_n-Deformationen (δ_s , δ_{as} und ρSiC_3) von P(SiMe₃)₃ übernommen, in die entsprechenden Elemente der G-Matrix aber als Substituentenmasse die volle Masse eines Phenylrestes (77) eingesetzt. Dies führt i. a. zu einer besseren Wiedergabe der niedrig frequenten Deformationsschwingungen, die für Si-Phenylverbindungen meist etwas tiefer liegen als für die entsprechenden Bromderivate. Der Rechenverlauf bestand in einer Anpassung der Ausgangs-F-Matrizen an die beobachtenden Frequenzen, wobei die von P(SiMe₃)₃ übernommenen F-Elemente nicht verändert wurden. Lediglich $f(\nu_s, \nu_{as}\text{SiC}_3)$ sowie $f(\nu_s, \nu_{as}\text{PSi}_3)$ und $f(\nu\text{SiP}/\rho\text{SiC}_3)$ wurden iterativ verfeinert. Die mit diesen Kraftkonstantenmatrizen berechneten A₁- und E-Frequenzen (für die inaktive Rasse A₂ wurden keine Rechnungen durchgeführt) sind in Tabelle 7 zusammengefaßt $f(\text{SiC})$ errechnet sich zu 310, $f(\text{SiP})$ zu 200 N/m.

Die Schwingungsberechnungen zeigen deutlich, daß $f(\text{SiP})$ gegenüber P(SiMe₃)₃ erhöht ist, aber auch, daß die hohe Lage von $\nu(\text{SiP})$ weitgehend durch Kopplungseffekte bedingt ist (die Zunahme der Valenzkraftkonstante reicht zur Erklärung nicht aus).

Gegenüber Si-Methylverbindungen erhöhte SiC-Valenzkraftkonstanten stehen mit bisherigen Ergebnissen an Phenylsilanen^{10,14,20} in guter Übereinstimmung.

Diskussion

Der berechnete Wert für die SiP-Kraftkonstante des P(SiMe₃)₃ ist mit 190 N/m etwas größer als der von Bürger⁴ angegebene (181 N/m), die leichte Erhöhung dürfte auf die Berücksichtigung der ρ -Methylschwingungen zurückzuführen sein, die in⁴ vernachlässigt wurden (Punktmassenmodell für die CH₃-Gruppe). Die gegenüber⁴ um 20 N/m erhöhten $f(\text{SiC})$ -Werte gehen ebenfalls darauf zurück.

In P(SiPh₃)₃ ist $f(\text{SiP})$ um 10 N/m erhöht, was sich mit der vergrößerten Elektronegativität der Phenylgruppe (im Vergleich zu Me) zwanglos erklären läßt. Allgemein weisen phenylierte Silane höhere Valenzkraftkonstanten als die analogen methylierten Derivate auf (siehe z. B.²⁰).

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß offenbar (zumindest für Trisilylphosphane) eine enge Korrelation zwischen $f(\text{SiP})$ und der Kopplungskonstante ¹J(SiP) besteht. Eine Erhöhung der Kraftkonstante bewirkt ein deutliches Absinken der Kopplungskonstante, wie es nicht nur im Fall der hier betrachteten Methyl- und

Phenylderivate beobachtet werden kann. So bewirkt weitere Silylsubstitution am Si-Atom eine deutliche Vergrößerung der Kopplungskonstante [in $(Me_3Si)_2P-SiMe(SiMe_3)_2$ beträgt sie ~ 65 Hz], erste orientierende Schwingungsberechnungen (Punktmassenmodell der Methylgruppe) zeigen ein deutliches Absinken von $f(SiP)$. Weiters ist etwa die Kopplungskonstante des $P(SiF_3)_3$ mit 22,5 Hz sehr klein²¹, auf Grund der Elektronegativität der Fluor-Atome ist aber eine relativ große Valenzkraftkonstante zu erwarten (siehe auch F_3SiPH_2 ¹). Über die Darstellung, NMR- und Schwingungsspektren von Systemen des Typs $(SiMe_3)_nP[SiMe_x(SiMe_3)_{3-x}]_{3-n}$ ($x, n = 0, 1, 2, 3$) wird noch berichtet werden.

Literatur

- ¹ Demuth R., Spectrochim. Acta **31 A**, 233 (1975).
- ² Demuth R., Z. anorg. allg. Chem. **424**, 13 (1976).
- ³ Drake J. E., Riddle C., Spectrochim. Acta **26 A**, 1699 (1970).
- ⁴ Bürger H., Goetze U., Sawodny W., Spectrochim. Acta **26 A**, 671 (1970).
- ⁵ Hengge E., Monatsh. Chem. **102**, 734 (1971).
- ⁶ Duncan J. L., Spectrochim. Acta **20**, 1807 (1964).
- ⁷ Becker G., Hölderlich W., Chem. Ber. **108**, 2484 (1975).
- ⁸ Hassler K., Monatsh. Chem. **113**, 421 (1982).
- ⁹ Bürger H., Organomet. Chem. Rev. **A 3**, 425 (1968).
- ¹⁰ Höfler F., Monatsh. Chem. **107**, 893 (1976).
- ¹¹ Hassler K., in Vorbereitung.
- ¹² Whiffen D. H., J. Chem. Soc. **1956**, 1350.
- ¹³ Lunzer F., Hengge E., J. Chem. Res. (S) 109; (M) 1346 (1977).
- ¹⁴ Höfler F., Monatsh. Chem. **107**, 411 (1976).
- ¹⁵ Glidewell C., Sheldrich G. M., J. Chem. Soc. A **1971**, 3127.
- ¹⁶ Wilson E. B., Decius J. C., Cross P., Molecular Vibrations. New York: McGraw-Hill. 1955.
- ¹⁷ Höfler F., Z. Naturforsch. **27 a**, 760 (1972).
- ¹⁸ Becher H. J., Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 156 (1968).
- ¹⁹ Becher H. J., Höfler F., Spectrochim. Acta **25 A**, 1703 (1969).
- ²⁰ Höfler F., Monatsh. Chem. **107**, 705 (1976).
- ²¹ Sharp K. G., J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1977**, 564.