

**Modellrechnungen zu den Schwingungsspektren von
Trisilylphosphanen des Typs $(\text{SiMe}_3)_{3-n}\text{P}(\text{SiMe}_x\text{Ph}_{3-x})_n$,
 $x, n = 0, 1, 2, 3$**

Karl Hassler

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

(Eingegangen 2. Dezember 1986. Revision 16. Oktober 1987.)

Angenommen 22. Oktober 1987)

*Model Calculations on the Vibrational Spectra of Trisilylphosphanes of Type
 $(\text{SiMe}_3)_{3-n}\text{P}(\text{SiMe}_x\text{Ph}_{3-x})_n$, $x, n = 0, 1, 2, 3$*

The vibrational spectra of the title compounds are reported and assigned. A local symmetry force field has been developed to simulate the spectra, facilitating the assignment of SiP-, SiSi-, and SiC-vibrations and the recognition of vibrational coupling effects.

(*Keywords:* Methylphenyltrisilylphosphanes; IR-spectra; Raman-spectra)

Einleitung

Neben der Methyl-Gruppe ist in der metallorganischen Chemie der Elemente Silicium und Phosphor die Phenylgruppe von besonderer Bedeutung, da sie u. a. die Bindungen zu anderen Elementen (aber auch SiSi- und PP-Bindungen) sowohl kinetisch als auch thermodynamisch zu stabilisieren vermag. So zählen z. B. die perphenylierten Ringe $(\text{SiPh}_2)_n$ oder $(\text{PPh})_n$ ($n = 4, 5, 6$) zu den am längsten bekannten cyclischen Systemen in der Chemie dieser Elemente. Eine ähnliche Rolle kommt der Phenylgruppe auch in der Chemie der Silylphosphane zu.

Wegen der großen Zahl der inneren Freiheitsgrade des C_6H_5 -Substituenten, von denen einige meist mit anderen Gerüstschwingungen in koppelnde Wechselwirkung treten, sind aber schwingungsspektroskopische Untersuchungen, die über die bloße Feststellung der Anwesenheit von Phenylgruppen hinausgehen, häufig erschwert und ohne gleichzeitige Normalkoordinatenanalyse nicht durchführbar. Da sich aber meist das Interesse auf die Diskussion der Gerüstschwingungen beschränkt, liegt

der Gedanke nahe, die Phenylgruppe durch vereinfachte Berechnungsansätze zu beschreiben, wie dies z. B. für die Methylgruppe möglich ist (Punktmassenmodell). Für die C_6H_5 -Gruppe wurde am hiesigen Institut ein derartiges Modell entwickelt, das den C_6 -Ring durch eine Dreimasenanordnung ersetzt [1] und auf die Diskussion der drei ebenen, symmetrischen (und daher vor allem im *Raman*-Spektrum leicht erkennbaren) Schwingungen eines C_6H_5 -M-Moleküls (nach *Whiffen* [2] als q , r und t bezeichnet) angewendet werden kann. Diese drei Schwingungen stellen ein gekoppeltes System dar, an dem vorwiegend Koordinaten einer Pulsation und einer Deformation des Phenylringes sowie die $M-C$ ($M = Si, P$)-Valenzkoordinaten beteiligt sind. Eine ausführliche Beschreibung dieses Phenylmodells findet sich in [3], eine Reihe von Anwendungen auf phenylierte Silane [4, 5] lassen den berechtigten Schluß zu, daß die berechneten Valenzkraftkonstanten des Siliciums zu anderen Substituenten (z. B. Halogen, Si oder P) dadurch nur unwesentlich verfälscht werden.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, möglichst gut gesicherte und übertragbare Kraftkonstantensätze für phenylierte Silylphosphate anhand der Spektren der Titelverbindungen zu erarbeiten (über eine Normalkoordinatenanalyse an $P(SiPh_3)$ ist bereits berichtet worden [6]). Uns interessierten dabei vor allem auch die kopplungsbedingte Verschiebung von $\nu(SiP)$ zu höheren Wellenzahlen, sowie die Abhängigkeit der SiP -Valenzkraftkonstanten vom Phenylierungsgrad. Die Ergebnisse sollten sich auch auf cyclische Silylphosphate anwenden lassen.

Experimentelles

Über die Synthese und NMR-Spektren der betrachteten Verbindungsklasse ist bereits berichtet worden [7, 8], im folgenden sind daher nur die IR- und *Ramanspektren* im Bereich $< 900\text{ cm}^{-1}$ angegeben (darüber liegen bis auf die Schwingung q nur lagekonstante Übergänge).

$(SiMe_3)_2PSiMe_2Ph$ (IR/Ra): 860 s/863 vw; 835 vvs/830 vw; 800 s/804 w; 775 s/761 m; 745 m/750 mw; 735 s/739 w, sh; 695 vs/689 m; 688 sh/—; 650 s/652 s; 625 vs/633 s; 480 s/485 sh; 475 s/473 w; 455 sh/460 w; 420 w/—; 398 s/398 s; 363 s/365 vs; 265 m/267 w; 250 m/243 sh; —/229 w; —/216 w; —/175 s.

$(SiMe_3)P(SiMe_2Ph)_2$ (IR/Ra): 855 sh/855 vvw; 835 vs/831 vw; 805 vs/—; 772 s/763 w; 745 m/735 w; 735 s/—; 700 vs/688 m; 653 s/655 s; 628 m/630 m; 485 vs/481 w; 480 sh/471 w; 455 w/447 vw; 400 m, b/412 m, b; 370 mw/—; 355 mw/357 s; 295 w/283 mw; —/257 m; —/216 m; —/180 s.

$(SiMe_2Ph)_3P$ (IR/Ra): 835 vvs/839 w; 795 vvs/802 w; 775 sh/769 m; 735 s, b/—; 695 vs/689 w; 650 vs/659 vs; 628 w/618 mw; 480 vs, b/479 mw; 465 s/455 mw; 420 w/422 m; 400 s, b/390 sh; 370 s/—; 355 s/357 vs; 295 m/294 m; —/259 vs; —/226 w; —/185 vs.

$(SiMe_3)_2PSiMePh_2$ (IR/Ra): 855 vs/867 vw; 835 vvs/841 w; 785 m/—; 777 s/769 vw; 750 m/750 w; 740 s/—; 728 s/716 vvw; 695 vs/694 m; 668 m/671 m; 630 s/630 s; 625 s/—; 503 vs/508 mw; 472 s/472 vw; 465 sh/463 vw; 446 mw/451 vw;

420 mw/-; 398 m/392 s; 360 s/355 m; -/339 sh; 288 s/283 mw; -/230 m; -/187 s; -/175 s; -/150 sh, w.

$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiMePh}_2)_2$ (IR/Ra): 850 sh/850 vw, b; 840 vs/835 vw; 790 vs/783 vw; 775 s/-; 750 w/753 w; 735 s/732 w; 720 s/-; 696 vs/691 s; 665 s/673 s; 628 s/620 s; 618 m/-; 502 vs/502 m; 485 sh/-; 475 s/462 w; 435 m, b/-; -/402 m, b; 362 m/350 m, b; 302 mw/-; 285 mw/271 sh; -/231 m; -/208 w; -/191 s.

$(\text{SiMePh}_2)_3$ (IR/Ra): 830 w/-; 785 vvs/791 vw; 785 vvs/-; 770 vvs/-; 725 vvs, b/722 vw; 690 vs/-; 665 s/675 m, b; 615 m/617 mw; 500 vvs, b/512 mw; 470 sh/461 vw; 440 m/437 vw; 420 m/-; 355 ms/355 m; 290 ms/-; -/231 m; -/191 m; -/175 mw.

Normalkoordinatenanalyse (NCA)

Da die Strukturen der methyl-phenylsubstituierten Trisilylphosphane unbekannt sind, mußten zur Aufstellung der G-Matrizen (GF-Methode nach *Wilson* [9]) die Geometrien abgeschätzt werden. Die SiPSi-Winkel wurden mit 100° , die SiP-Abstände mit 224.8 pm gewählt. An den Si-Atomen wurden Tetraederwinkel angenommen, die Methylgruppe durch einen Massenpunkt [$m = 15$, $d(\text{SiC}) = 189$ pm] ersetzt. Diese Vorgangsweise erbringt zwar um 15–20 N/m zu kleine SiC-Valenzkraftkonstanten, verfälscht aber SiP-Kraftkonstanten nur wenig [8]. Die Phenylgruppe wurde nach Abb. 1 durch ein Dreimassenmodell mit den Symmetriekoordinaten und Kraftkonstanten

$$\begin{aligned} S_r &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2) & F_r &= 732 \quad (\text{N/m}) \\ S_\alpha &= \Delta \alpha \cdot r_0 & F_\alpha &= 110 \quad (\text{N/m}) \\ S_r &= \Delta R & F_{r_\alpha} &= 83.6 \quad (\text{N/m}) \end{aligned}$$

ersetzt. Bei mehrfacher Phenylsubstitution an einem Si-Atom werden je nach lokaler Symmetrie (C_s bei MeSiPh_2 und Me_2SiPh bzw. C_{3v} bei SiPh_3) Linearkombinationen von S_r , S_α und S_R gebildet, aus denen dann die Symmetriekoordinaten des Gesamtmoleküls zusammengesetzt sind.

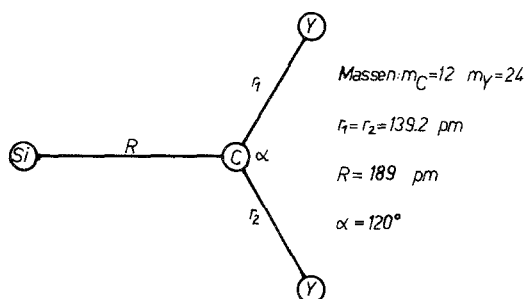


Abb. 1. Ersatzmodell für ein Molekül $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}$

Für die symmetrischen Silylphosphate $P[\text{SiMe}_x\text{Ph}_{3-x}]_3$ ($x = 0, 1, 2, 3$) gingen wir bei der NCA von C_{3v} -Symmetrie (freie Drehbarkeit um die SiP-Bindung), sonst von C_s -Symmetrie aus.

Bei der Berechnung derjenigen G-Elemente, die Auslenkungen von SiPh_n -Winkeln entsprechen, wurde die Phenylgruppe mit der vollen Masse eines Phenylkernes (77) eingesetzt, eine Vorgangsweise, die sich bei verschiedenen Phenylsilanen bereits bewährt hat [3]. In der Kraftkonstantenmatrix wird der Wert der gemittelten SiC_n -Deformationskonstanten [6] von Tris(trimethylsilyl)phosphan übernommen und auch für $C = \text{Phenyl}$ beibehalten. Die $\text{SiC}(\text{Methyl})$ - und $\text{SiC}(\text{Phenyl})$ -Valenzkraftkonstanten werden gleichfalls festgehalten und von verwandten Verbindungen übertragen. Tabelle 1 gibt die verwendeten lokalen Gruppenschwingungen für die $\text{SiMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ -Substituenten wieder, die zugehörigen und während der Schwingungsberechnungen festgehaltenen Symmetriekraftkonstanten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt [Wechselwirkungen über das P-Atom hinweg wurden generell nullgesetzt, so daß die Kraftkonstanten von Tabelle 2 mit den Symmetriekraftkonstanten der Trisilylphosphate identisch sind. Diese Näherung bedeutet z. B., daß $F(\rho\text{SiC}_3)$ in allen Rassen gleich ist].

An die in Tabelle 2 angeführten Kraftkonstantenblöcke der Rassen A_1 und E (C_{3v}) bzw. A' und A'' (C_s) werden die inneren Schwingungen des Phenylmodells (S_r, S_α) mit Hilfe der Wechselwirkungsglieder

$$F(\nu\text{SiC}_n(\text{Ph})/r) = 50 \text{ N/m}$$

$$F(\nu\text{SiC}_n(\text{Ph})\alpha) = -5 \text{ N/m}$$

angekoppelt, eine Parametrisierung, die sich an einer Reihe von Silanen $\text{Ph}_n\text{SiX}_{4-n}$ als günstig erwiesen hat [4, 5].

Zur Parametrisierung der verbleibenden SiP-Valenz- und Deformationskraftkonstanten (die naturgemäß von besonderem Interesse sind), können die Resultate der Kernresonanzspektroskopie, insbesondere die SiP-Kopplungskonstanten, mit Vorteil herangezogen werden. Die beiden Endglieder $P(\text{SiMe}_3)$ und $P(\text{SiPh}_3)_3$ weisen mit 27.3 und 17.4 Hz die höchste bzw. niedrigste Kopplungskonstante auf, die entsprechenden SiP-Valenzkraftkonstanten betragen 190 N/m bzw. 200 N/m [6]. Es liegt daher nahe, die SiP-Kraftkonstanten der Silylphosphate $\text{PSi}_3\text{Me}_{9-n}\text{Ph}_n$ mit Hilfe der gemessenen Kopplungskonstanten [7] durch lineare Interpolation zwischen $P(\text{SiMe}_3)_3$ und $P(\text{SiPh}_3)_3$ zu berechnen, wobei J in Hz gemessen wird.

$$f_{\text{SiP}} (\text{N/m}) = a \cdot J + b$$

$$a = -1.01 \text{ N m}^{-1} \text{ Hz}^{-1}; \quad b = 217.57 \text{ N m}^{-1}$$

Wie die Kernresonanzspektren [7] zeigen, übt die Phenylsubstitution einen Einfluß auf die Kopplungskonstante entfernter SiP-Bindungen aus, der

Tabelle 1. Schwingungsformen der SiMe_3 -, SiMe_2Ph -, SiMePh_2 - und SiPh_3 -Gruppen in den Trisilylphosphanen $\text{PSi}_3\text{Ph}_n\text{Me}_{9-n}$

	SiMe_3	SiMe_2Ph	SiMePh_2	SiPh_3	Rasse	
					C_{3v}	C_s
S_1	$\nu_s\text{SiC}_3$	$\nu_s\text{SiC}_2$	νSiC	$\nu_s\text{SiC}_3$	A_1	A'
S_2	$\delta_s\text{SiC}_3$	$\nu\text{SiC}^{(Ph)}$	$\nu_s\text{SiC}_2^{(Ph)}$	$\delta_s\text{SiC}_3$	A_1	A'
S_3		$\delta_s\text{SiC}_2$	$\delta_s\text{SiC}_2^{(Ph)}$			A'
S_4		$\delta\text{CSiC}^{(Ph)}$	$\delta\text{CSiC}^{(Ph)}$			A'
S_5		δPSiC	$\delta\text{PSiC}^{(Ph)}$			A'
S_6	$\nu_{as}\text{SiC}_3$	$\nu_{as}\text{SiC}_2$	$\nu_{as}\text{SiC}_2^{(Ph)}$	$\nu_{as}\text{SiC}_3$	E	A''
S_7	$\delta_{as}\text{SiC}_3$	$\delta\text{CSiC}^{(Ph)}$	$\delta\text{C}^{(Ph)}\text{SiC}$	$\delta_{as}\text{SiC}_3$	E	A''
S_8	ρSiC_3	δPSiC	$\delta\text{PSiC}^{(Ph)}$	ρSiC_3	E	A''

Tabelle 2. Festgehaltene, von Null verschiedene Symmetriekraftkonstanten (N/m)* für SiMe_3 -, SiMe_2Ph -, SiMePh_2 - und SiPh_3 -Gruppenschwingungen

	SiMe_3	SiMe_2Ph	SiMePh_2	SiPh_3
F_{11}	290	284	277	330
F_{22}		310	320	20
F_{33}	20	20	20	
F_{44}		17	17	
F_{55}		14	14	
F_{12}	10			10
F_{13}		10		
F_{14}		10	10	
F_{15}		10		
F_{23}			10	
F_{24}		10	10	
F_{25}			10	
F_{66}	270	270	300	300
F_{77}	17	17	17	17
F_{88}	14	14	14	14
F_{67}	-15	-15	-15	-15
F_{68}	15	15	15	15
F_{78}	4	4	4	4

kaum kleiner ist als bei Substitution am betrachteten Si-Atom selbst. So beträgt z. B. ${}^1J(\text{PSiMe}_3)$ in $\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiPh}_3)_2$ 19.1 Hz, ${}^1J\text{PSiPh}_3$ für $(\text{SiPh}_3)\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ 25.7 Hz [ΔJ gegenüber $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ im ersten Fall 8.1 Hz, im letzteren Molekül aber nur 1.5 Hz]. Aus diesem Grund erscheint es vernünftig, die Kraftkonstanten mit Hilfe der Kopplungskonstanten zu parametrisieren. Eine lineare Interpolation, die nur die Anzahl der C_6H_6 -

* Deformationskraftkonstanten bez. auf $r(\text{SiC})$

Substituenten am betrachteten Si-Atom berücksichtigt, erfaßt nicht den großen Einfluß der entfernten Phenylgruppen.

Die Wechselwirkungskonstante zweier SiP-Bindungen wurde unabhängig von der Anzahl der Phenylgruppen mit -5 N/m , die Potentialkonstante der Auslenkung eines SiPSi-Winkels generell mit 15 N/m [bez. auf $r(\text{SiP})$] angenommen.

Wechselwirkungskonstanten $v_s \text{PSi}_n / \delta_s$, ρ_{as} ρSiC_n wurden von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ [6] übernommen und mit $\pm 10 \text{ N/m}$ eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Tabellen 3, 4 und 5 geben die mit der beschriebenen Parametrierung berechneten SiP- und SiC-Valenzschwingungen wieder. Mit steigender Anzahl von Phenylgruppen wird $v_s[\text{P}-\text{Si}(\text{Ph}_x \text{Me}_{3-x})_n]$ kopplungsbedingt zunehmend zu höheren Wellenzahlen verschoben, ein Effekt, der auch an phenylierten Polysilanen zu beobachten ist (so liegen etwa die SiSi-Valenzschwingungen von Si_2Me_6 , $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_3$ und Si_2Ph_6 bei 403 cm^{-1} , 522 cm^{-1} und 566 cm^{-1} [5]).

$v_{\text{as}}[\text{P}-\text{Si}(\text{Ph}_x \text{Me}_{3-x})_n]$ dagegen wird durch Schwingungskopplung nur wenig angehoben, so daß $v_s \text{PSi}_n$ und $v_{\text{as}} \text{PSi}_n$ für alle Moleküle annähernd frequenzgleich sind. Ähnliche geringe Frequenzunterschiede zwischen v_s und v_{as} findet man auch bei Polysilanen, z. B. Si_3Ph_8 [10] ($v_s \text{SiSi}_2$: 541 cm^{-1} , $v_{\text{as}} \text{SiSi}_2$: 557 cm^{-1}). Zusätzlich ist die Erkennung von $v_{\text{as}} \text{PSi}_n$ im IR durch die im Bereich von $450-500 \text{ cm}^{-1}$ liegenden, intensiven y-Schwingungen [2] erschwert (Tabelle 6). Da letztere aber im Raman-Spektrum nur sehr schwach sind, können wenigstens die symmetrischen SiP-Schwingungen aufgrund ihrer Intensität relativ sicher zugeordnet werden. Zur Illustration der Kopplungsverhältnisse sind in Tabelle 7 die Anteile der einzelnen Koordinaten an $v_s \text{PSi}_3$ und $v_{\text{as}} \text{PSi}_3$ für die Verbindungen $\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$, $\text{P}(\text{SiMePh}_2)_3$ und $\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$ angegeben. Danach sind die SiP-Valenzschwingungen in nennenswertem Ausmaß mit $v \text{Si-Phenyl}(t)$, sowie $\delta \text{Ring}(r)$, manchmal auch noch mit $\delta_s \text{SiC}_n$ (Methyl) verknüpft.

Die P-Si(Methyl)-Schwingungen dagegen sind für alle Verbindungen nahezu lagekonstant und nur bei $\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiMePh}_2)_2$ schwach mit $v \text{PSi}(\text{Phenyl})$ gekoppelt.

Neben den substituentenabhängigen Phenylschwingungen q, r, t und y besitzt eine $\text{C}_6\text{M}_5-\text{X}$ -Gruppe auch noch zwei weitere „X-sensitive“ Deformationsschwingungen u und x (Erwartungsbereich $210-270$ sowie $160-190 \text{ cm}^{-1}$), die meist mit δSiC_n (Methyl) zusammenfallen, so daß die Spektren im Bereich zwischen 300 und 150 cm^{-1} überraschend linienarm sind. Aufgrund von spektralen Übergängen und Intensitätsverglei-

Tabelle 3. Gemessene und berechnete (nicht iterierte) PSi_n -Valenzschwingungen (cm^{-1}) der Trisilylphosphane $\text{PSi}_3\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}$

	$\nu_8 \text{P}(\text{SiMe}_3)_n$		$\nu_{\text{as}} \text{P}(\text{SiMe}_3)_n$		$\nu_8 \text{P}(\text{SiMe}_x\text{Ph}_{3-x})_n$		$\nu_{\text{as}} \text{P}(\text{SiMe}_x\text{Ph}_{3-x})_n$	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	382	391	459	454	480	482	480	486
$\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$					512	491	512	510
$\text{P}(\text{SiMePh}_2)_3$					525	502	525	521
$\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$					480	498	480	498
$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMe}_2\text{Ph}$	398	413	460	473	503	497	503	497
$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMePh}_2$	392	409	446	469	526	533	526	533
$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiPh}_3$	400	422	450	467	481	500	481	495
$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$	412	428			502	492	502	512
$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiMePh}_2)_2$	402	419			531	532	531	538
$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiPh}_3)_2$	415	420						

Tabelle 4. Gemessene und berechnete SiC_n -(Methyl)-Valenzschwingungen (cm^{-1}) der Trisilylphosphane (gemittelt über alle Rassen)

	$\nu_8 \text{SiC}_3$		$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$		$\nu_8 \text{SiC}_2$		$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_2$		νSiC	
	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	623	625	687	688	649	650	741	735	729	725
$\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$										
$\text{P}(\text{SiMePh}_2)_3$										
$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMe}_2\text{Ph}$	627	625	692	691	653	650	738	735	727	728
$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMePh}_2$	634	627	691	695						
$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiPh}_3$	628	633	696	684						
$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$	627	628	691	700	651	653	741	735	724	720
$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiMePh}_2)_2$	628	628	691	696						
$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiPh}_3)_2$	626	628	692	691						

Tabelle 5. Gemessene und berechnete (cm^{-1}) $\text{SiC}(\text{Phenyl})$ -Schwingungen (t, t') der Trisilylphosphane $\text{PSi}_3\text{Me}_n\text{Ph}_{9-n}$

	Rasse					
	A_1, A'		t'		E, A''	
	t	ber.	gem.	ber.	t	ber.
$\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$	gem.	341	370	392		
$\text{P}(\text{SiMePh}_2)_3$	355	360	355	342	440	466
$\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$	315	289	435	446	{ 422 452 }	434 449
$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMe}_2\text{Ph}$	363	370				
$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMePh}_2$	360	350			446	461
$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiPh}_3$	294	300	455	440	455	447
$\text{SiMe}_2\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$	355	342			370	383
$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiMePh}_2)_2$	362	343	467	479	362	346
$\text{SiMe}_2\text{P}(\text{SiPh}_3)_2$	272	296	{ 427 439 }	446 448	325	323

Tabelle 6. γ -Schwingungen ($IR/Ra, \text{cm}^{-1}$) der Trisilylphosphane $(\text{SiMe}_3)_3-n\text{P}(\text{SiMe}_x\text{Ph}_{3-x})_n$ ($TMS = \text{SiMe}_3$)

	$(TMS)_2\text{PSiMe}_2\text{Ph}$	$\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$	$(TMS)_2\text{P}(\text{SiMePh}_2)$	$\text{TMSP}(\text{SiMePh}_2)_2$	$\text{P}(\text{SiMePh}_2)_3$	$(TMS)_2\text{PSiPh}_3$	$\text{TMSP}(\text{SiPh}_3)_2$	$\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$
475 s/473 mw	485 vs/481 mw	480 vs/479 mw	472 s/472 vw	485 sh/—	500 vs/—	500 vs/—	490 sh/—	491 s/494 w
	480 sh/471 mw	465 s/455 mw	465 sh/463 vw	475 s/462 w	470 sh/461 w	482 vs/—	482 vs/—	485 m/— 475 m/—

Tabelle 7. Potentialenergieverteilungen ($> 10\%$) für $\nu_3\text{PSi}_3$ and $\nu_{as}\text{PSi}_3$ der Trisilylphosphane $\text{P}(\text{SiMe}_n\text{Ph}_{3-n})_3$

	$\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$	$\text{P}(\text{SiMePh}_2)_3$	$\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$
$\nu_3\text{PSi}_3$	481: 42 ($\nu_3\text{PSi}_3$), 15 (t), 15 ($\delta_s\text{SiMe}_3$), 28 (r)	512: 60 ($\nu_3\text{PSi}_3$), 13 (t), 10 (r)	525: 63 ($\nu_3\text{PSi}_3$), 10 (t), 19 ($\delta_s\text{SiC}_3$), 12 (r)
$\nu_{as}\text{PSi}_3$	481: 89 ($\nu_{as}\text{PSi}_3$)	512: 78 ($\nu_{as}\text{PSi}_3$), 10 (r)	525: 85 ($\nu_{as}\text{PSi}_3$), 13 ($\delta_s\text{SiC}_3$)

chen wird angenommen, daß die Deformationsschwingungen mit überwiegendem $\delta\text{SiC}_n(\text{Phenyl})$ -Charakter unterhalb 150 cm^{-1} liegen und häufig sehr intensitätsschwach sind. Meist können sie im Anstieg der Erregerlinie nicht mehr aufgelöst werden, so daß auf eine Wiedergabe der berechneten Frequenzen verzichtet wird. Die PSi_n -Deformationen werden durch die große Anzahl darüberliegender Deformationen [$\delta\text{SiC}_n(\text{Methyl})$, u, x, $\delta\text{SiC}_n(\text{Phenyl})$] kopplungsbedingt zu sehr tiefen Wellenzahlen (ber. $< 70\text{ cm}^{-1}$) verschoben, so daß sie durchwegs der Beobachtung entgingen.

Zusammenfassend sei gesagt, daß die dargestellte Parametrisierung der Kraftfelder von methylierten und phenylierten Silylphosphanen eine befriedigende Beschreibung des Valenzschwingungsbereiches erlaubt und z. B. die Unterscheidung von Strukturisomeren [wie $\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ und $(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMePh}_2$] gestattet. Über Ergebnisse an cyclischen Verbindungen wird noch berichtet werden.

Literatur

- [1] *Becher HJ, Höfler F* (1969) *Spectrochim Acta* 25 A: 1703
- [2] *Whiffen DH* (1956) *J Chem Soc*: 1350
- [3] *Höfler F* (1976) *Monatsh Chem* 107: 705
- [4] *Höfler F* (1976) *Monatsh Chem* 107: 411
- [5] *Höfler F* (1976) *Monatsh Chem* 107: 893
- [6] *Hassler K* (1984) *Monatsh Chem* 115: 713
- [7] *Hassler K* (1988) *Monatsh Chem* 119: 851
- [8] *Hassler K* (1982) *Monatsh Chem* 113: 421
- [9] *Wilson EB, Decius JC, Cross PC* (1955) *Molecular vibrations – the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. McGraw-Hill, New York
- [10] *Höfler F* (1973) *Monatsh Chem* 104: 694