

**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  $\text{C}_6\text{H}_5$ -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  $100^\circ$ , 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  $\text{MeSiPh}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SiPh}$  bzw.  $C_{3v}$  bei  $\text{SiPh}_3$ ) Linearkombinationen von  $S_r$ ,  $S_\alpha$  und  $S_R$  gebildet, aus denen dann die Symmetriekoordinaten des Gesamtmoleküls zusammengesetzt sind.

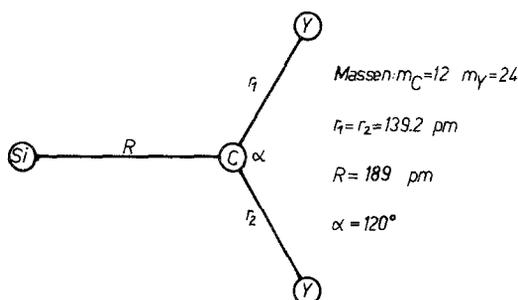


Abb. 1. Ersatzmodell für ein Molekül  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}$

Für die symmetrischen Silylphosphane  $P[\text{SiMe}_x\text{Ph}_{3-x}]_3$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) 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  $\text{SiPh}_n$ -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  $\text{SiC}_n$ -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 Trisilylphosphane 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 ( $S_r, S_\alpha$ ) 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 Silylphosphane  $\text{PSi}_3\text{Me}_{9-n}\text{Ph}_n$  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  $\text{SiMe}_3$ -,  $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ -,  $\text{SiMePh}_2$ - und  $\text{SiPh}_3$ -Gruppen in den Trisilylphosphanen  $\text{PSi}_3\text{Ph}_n\text{Me}_{9-n}$ 

	$\text{SiMe}_3$	$\text{SiMe}_2\text{Ph}$	$\text{SiMePh}_2$	$\text{SiPh}_3$	Rasse	
					$C_{3v}$	$C_s$
$S_1$	$\nu_s\text{SiC}_3$	$\nu_s\text{SiC}_2$	$\nu\text{SiC}$	$\nu_s\text{SiC}_3$	$A_1$	$A'$
$S_2$	$\delta_s\text{SiC}_3$	$\nu\text{SiC}^{(Ph)}$	$\nu_s\text{SiC}_2^{(Ph)}$	$\delta_s\text{SiC}_3$	$A_1$	$A'$
$S_3$		$\delta_s\text{SiC}_2$	$\delta_s\text{SiC}_2^{(Ph)}$			$A'$
$S_4$		$\delta\text{CSiC}^{(Ph)}$	$\delta\text{CSiC}^{(Ph)}$			$A'$
$S_5$		$\delta\text{PSiC}$	$\delta\text{PSiC}^{(Ph)}$			$A'$
$S_6$	$\nu_{as}\text{SiC}_3$	$\nu_{as}\text{SiC}_2$	$\nu_{as}\text{SiC}_2^{(Ph)}$	$\nu_{as}\text{SiC}_3$	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	$A''$
$S_8$	$\rho\text{SiC}_3$	$\delta\text{PSiC}$	$\delta\text{PSiC}^{(Ph)}$	$\rho\text{SiC}_3$	E	$A''$

Tabelle 2. Festgehaltene, von Null verschiedene Symmetriekraftkonstanten (N/m)\* für  $\text{SiMe}_3$ -,  $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ -,  $\text{SiMePh}_2$ - und  $\text{SiPh}_3$ -Gruppenschwingungen

	$\text{SiMe}_3$	$\text{SiMe}_2\text{Ph}$	$\text{SiMePh}_2$	$\text{SiPh}_3$
$F_{11}$	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 [ $\Delta J$  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  $\text{C}_6\text{H}_6$ -

\* 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  $-5 \text{ N/m}$ , die Potentialkonstante der Auslenkung eines SiPSi-Winkels generell mit  $15 \text{ N/m}$  [bez. auf  $r(\text{SiP})$ ] angenommen.

Wechselwirkungskonstanten  $v_s \text{PSi}_n / \delta_s$ ,  $\rho_{\text{as}}$   $\rho \text{SiC}_n$  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  $\text{Si}_2\text{Me}_6$ ,  $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_3$  und  $\text{Si}_2\text{Ph}_6$  bei  $403 \text{ cm}^{-1}$ ,  $522 \text{ cm}^{-1}$  und  $566 \text{ cm}^{-1}$  [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  $v_{\text{as}}$  findet man auch bei Polysilanen, z. B.  $\text{Si}_3\text{Ph}_8$  [10] ( $v_s \text{SiSi}_2$ :  $541 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_{\text{as}} \text{SiSi}_2$ :  $557 \text{ cm}^{-1}$ ). 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  $\delta \text{SiC}_n$  (Methyl) zusammenfallen, so daß die Spektren im Bereich zwischen  $300$  und  $150 \text{ cm}^{-1}$  überraschend linienarm sind. Aufgrund von spektralen Übergängen und Intensitätsverglei-

Tabelle 3. Gemessene und berechnete (nicht iterierte)  $\text{PSi}_n$ -Valenzschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) 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  $\text{SiC}_n$ -(Methyl)-Valenzschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Trisilylphosphane (gemittelt über alle Rassen)

	$\nu_8 \text{SiC}_3$		$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$		$\nu_8 \text{SiC}_2$		$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_2$		$\nu \text{SiC}$	
	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 ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\text{SiC}(\text{Phenyl})$ -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			383	
$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{SiMePh}_2)_2$	362	343	467	479	346	459
$\text{SiMe}_2\text{P}(\text{SiPh}_3)_2$	272	296	{ 427 439	446 448	{ 427 439	434 441

Tabelle 6.  $\gamma$ -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  $150\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{PSi}_n$ -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