

Die He(I)-Photoelektronenspektren von $(\text{CH}_3)_2\text{PSCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsSCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsSeCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PSeCH}_3$ ¹⁾

Michael C. Böhm^a, Mirjana Eckert-Maksić^{a,b},
Rolf Gleiter^{*a}, Joseph Grobe^c und Duc Le Van^c

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg,

Abteilung für Organische Chemie und Biochemie des Instituts „Rudjer Bošković“, Zagreb^b, und
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt^c, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 29. Oktober 1980

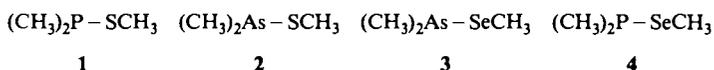
Die He(I)-Photoelektronen (PE)-Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{PSCH}_3$ (1), $(\text{CH}_3)_2\text{AsSCH}_3$ (2), $(\text{CH}_3)_2\text{AsSeCH}_3$ (3) und $(\text{CH}_3)_2\text{PSeCH}_3$ (4) wurden gemessen. Die Zuordnung der ersten fünf Banden erfolgte durch Vergleich mit den PE-Spektren der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{X}$, $(\text{CH}_3)_2\text{XX}(\text{CH}_3)_2$ (X = P, As), sowie $(\text{CH}_3)_2\text{Y}$ und CH_3YYCH_3 (Y = S, Se). Außerdem wurden die gemessenen Ionisationspotentiale mit berechneten Orbitalenergien (CNDO, INDO, MNDO) verglichen. Die ersten beiden Banden in den PE-Spektren von 1–4 können Ionisierungen zugeordnet werden, bei denen das Elektron aus Linearkombinationen der einsamen Elektronenpaare stammt.

The He(I) Photoelectron Spectra of $(\text{CH}_3)_2\text{PSCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsSCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsSeCH}_3$, and $(\text{CH}_3)_2\text{PSeCH}_3$ ¹⁾

The He(I) photoelectron (PE) spectra of $(\text{CH}_3)_2\text{PSCH}_3$ (1), $(\text{CH}_3)_2\text{AsSCH}_3$ (2), $(\text{CH}_3)_2\text{AsSeCH}_3$ (3), and $(\text{CH}_3)_2\text{PSeCH}_3$ (4) have been recorded. The assignment of the first five bands is based on a comparison with the PE spectra of $(\text{CH}_3)_3\text{X}$, $(\text{CH}_3)_2\text{XX}(\text{CH}_3)_2$ (X = P, As) as well as of $(\text{CH}_3)_2\text{Y}$ and CH_3YYCH_3 (Y = S, Se). Additionally the measured ionization potentials have been compared with calculated orbital energies (CNDO, INDO, MNDO). The first two bands of the PE spectra of 1–4 are due to ionization events from linear combinations of the lone electron pairs.

Im Zusammenhang mit präparativen, spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen an Metallcarbonylkomplexen des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ (M = Cr, Mo, W)^{3,4)} zur Klärung der Frage von (d-d) π -Anteilen in M–L-Bindungen interessierten uns die Bindungsverhältnisse der Liganden L = $(\text{CH}_3)_2\text{X–YCH}_3$ (X = P, As, Y = S, Se) und dabei speziell die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare zwischen X und Y. Die Methode der Wahl, solche Wechselwirkungen zu untersuchen, ist die UV-Photoelektronenspektroskopie⁵⁾.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die He(I)-Photoelektronen (PE)-Spektren der Verbindungen 1–4.



Interpretation der PE-Spektren

Die PE-Spektren der Verbindungen 1–4 sind in Abb. 1 gezeigt und die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale, $I_{v,j}$, in Tab. 1 zusammengestellt. Alle PE-Spektren zeigen ein qualitativ ähnliches Aufspaltungsmuster im Bereich unterhalb 13 eV. Zwei nahe beieinander liegende Banden sind 1.5–2 eV von drei stark überlappenden Banden getrennt.

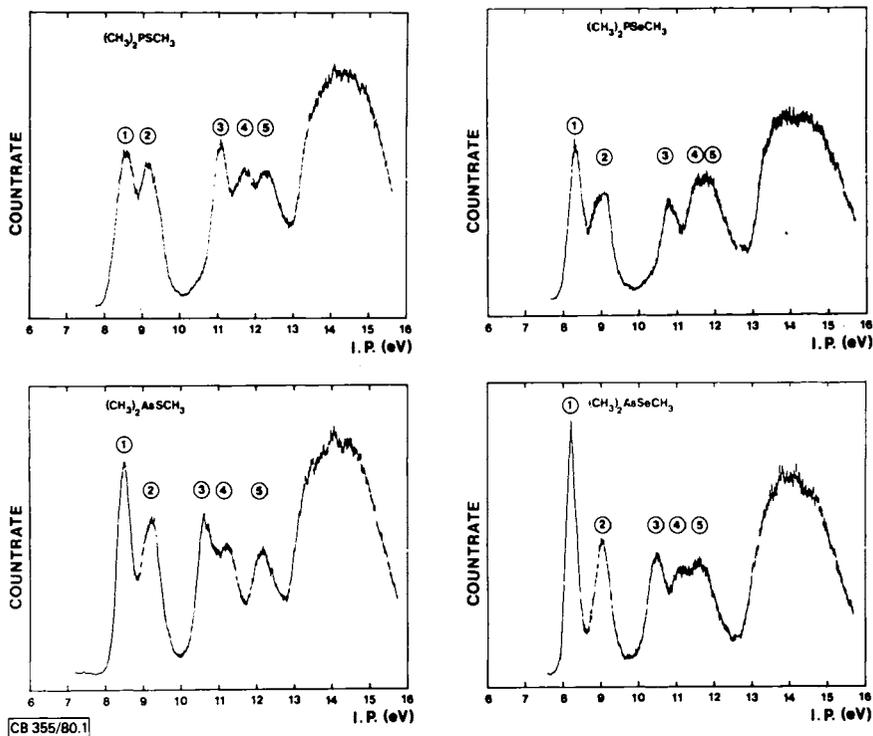


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 1–4

Tab. 1. Gemessene vertikale Ionisationspotentiale von 1–4; alle Werte in eV

Bande	1	2	3	4
①	8.6	8.5	8.2	8.3
②	9.2	9.2	9.0	9.1
③	11.1	10.7	10.5	10.7
④	11.7	11.3	11.2	11.6
⑤	12.3	12.2	11.7	11.8

Bei der Phosphor-Schwefel-Verbindung 1 beträgt der Abstand zwischen Bande ① und ② 0.6 eV, der Abstand zu Bande ③ – ⑤ beträgt ca. 2 eV. Beim Ersatz von P durch As (Verbindung 2) verschiebt sich die Lage der Banden ①, ③ und ④, während

die Lage von Bande ② und ⑤ nahezu konstant bleibt. Der Abstand zwischen den ersten beiden Banden wird dadurch auf 0.7 eV vergrößert, und Bande ⑤ ist deutlich von ③ und ④ getrennt.

Diese deutliche Bandenseparation oberhalb 10 eV ist bei Ersatz des Schwefels in 2 durch Selen (Verbindung 3) nicht mehr vorhanden. Bei 3 und 4 sind zwar die Banden ①, ② und ③ deutlich getrennt, die Banden ④ und ⑤ überlappen aber sehr stark.

Zur Interpretation der ersten fünf Ionisationspotentiale vergleichen wir die PE-Spektren von 1–4 mit denen der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{X}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Y}$, $(\text{CH}_3)_2\text{X}-\text{X}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{Y}-\text{YCH}_3$ für $\text{X} = \text{P, As}$; $\text{Y} = \text{S}$ und Se^{6-11} . In Tab. 2 sind die vertikalen

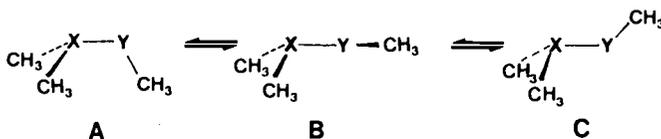
Tab. 2. Gemessene vertikale Ionisationspotentiale und ihre Interpretation der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{X}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Y}$, $(\text{CH}_3)_2\text{X}-\text{X}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{Y}-\text{YCH}_3$ für $\text{X} = \text{P, As}$ und $\text{Y} = \text{S, Se}$. Alle Werte in eV

Verbindung	$I_{v,j}$	Interpretation
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	8.60 ⁶⁾	$a_1(sp^n)$
	11.34	$e(\text{CP}-\sigma)$
$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	8.65 ⁶⁾	$a_1(sp^n)$
	10.70	$e(\text{CAs}-\sigma)$
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	8.71 ⁷⁾	$b_2(p_\pi)$
	11.28	$a_1(sp^n)$
	12.68	$b_1(\text{CS}-\sigma)$
$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$	8.40 ⁷⁾	$b_2(p_\pi)$
	11.00	$a_1(sp^n)$
	11.29	$b_1(\text{CSe}-\sigma)$
$(\text{CH}_3)_2\text{PP}(\text{CH}_3)_2$	7.80 ^{8,9)}	$n_-(trans)$
	8.13	$n_-(gauche)$
	8.75	$n_+(gauche)$
	9.48	$n_+(trans)$
	10.31	PP- σ
	11.22	} CP- σ
11.83		
$(\text{CH}_3)_2\text{AsAs}(\text{CH}_3)_2$	7.91 ⁶⁾	n_-
	9.50	n_+
	9.82	AsAs- σ
	10.60	} CAs- σ
	11.21	
CH_3SSCH_3	8.97 ⁸⁾	$n_-(p_\pi)$
	9.21	$n_+(p_\pi)$
	11.30	SS- σ
	12.30	CS- σ
$\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$	8.56 ⁹⁾	n_-
	8.79	n_+
	10.67	SeSe- σ
	11.68	} CSe- σ
	12.42	

Ionisationspotentiale der Modellsysteme zusammengestellt. Die Zuordnung der PE-Spektren dieser Verbindungen basiert auf der Annahme von Koopmans Theorem ($-\epsilon_j = I_{v,j}$)¹²⁾. Anhand von Modellrechnungen wurden die gemessenen Ionisationspotentiale berechneten Orbitalenergien, ϵ_j , zugeordnet. Der entsprechende MO-Typ (einsames Elektronenpaar, sp^n oder p_π , C-X- σ -Bindung) ist in der Tabelle angegeben.

Ein Vergleich zwischen den PE-Daten von Tab. 1 und 2 zeigt, daß die ersten beiden Banden von 1–4 Ionisationsprozessen zugeordnet werden müssen, die vom Typ sp^n der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) bzw. p_π der Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) sind. Die ersten Ionisationspotentiale von $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Y}$ sind nahezu entartet und liegen zwischen 8.4 und 8.7 eV (vgl. Tab. 2).

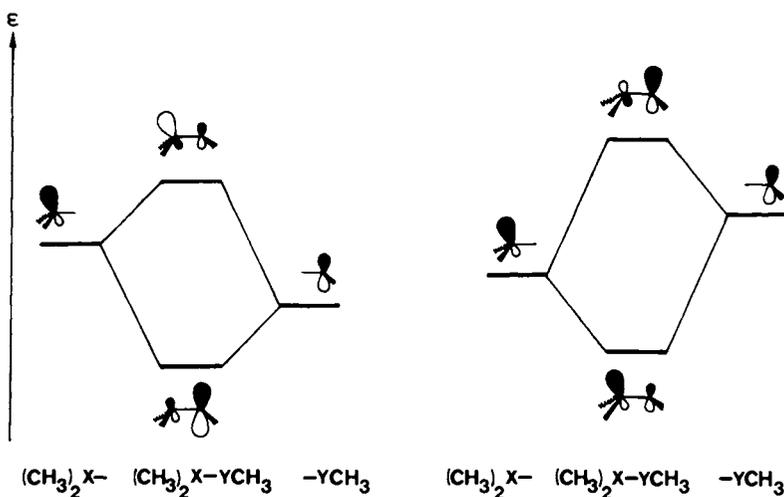
Zur Beschreibung der Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare bei 1–4 ist die Konformation dieser Verbindungen wichtig. Beim Vorliegen einer *cis*-(**A**) oder *trans*-(**C**) Konformation sind das sp^n -Orbital an X und das p_π Orbital an Y orthogonal zueinander (s. unten), bei allen anderen möglichen Konformationen (z. B. **B**) ist die Orthogonalität nicht vorhanden, und beide Elektronenpaare treten miteinander in Wechselwirkung.



Die relativ große Aufspaltung der ersten beiden Banden in den PE-Spektren von 1–4 zeigt deutlich, daß eine starke Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren an X und Y vorhanden ist, d. h. es liegt weder die *cis*-Konformation (**A**) noch die *trans*-Konformation (**C**) vor. Beide Fragmente müssen einen Rotationswinkel Θ aufweisen, der zwischen 0° (**A**) und 180° (**C**) liegt.

Bei einer Wechselwirkung zwischen sp^n von X und p_π von Y ergibt sich eine bindende (n_+) und antibindende (n_-) Linearkombination nach Gl. (1).

$$n_{\pm} = c_1 \cdot \text{sp}^n \pm c_2 \cdot \text{p}_\pi \quad (1)$$



ES 355/807

Abb. 2. Linearkombinationen der einsamen Elektronenpaare der Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{XYCH}_3$ für $\epsilon(\text{sp}^n) > \epsilon(\text{p}_\pi)$ (rechts) und $\epsilon(\text{sp}^n) < \epsilon(\text{p}_\pi)$ (links)

Die Anteile c_1 und c_2 der einsamen Elektronenpaare an X und Y hängen von der Basisenergie der beteiligten Fragmente $(\text{CH}_3)_2\text{X}$ und CH_3Y ab. In Abb. 2 sind die beiden prinzipiell möglichen Fälle dargestellt [$\varepsilon(p_\pi) > \varepsilon(sp^n)$ und $\varepsilon(p_\pi) < \varepsilon(sp^n)$].

Wie Modellrechnungen mit der MNDO-Methode¹³⁾ und einem INDO-Modell²⁾ an 1 zeigen, hängt die Energiedifferenz $\Delta\varepsilon = |\varepsilon(n_+) - \varepsilon(n_-)|$ vom Torsionswinkel Θ ab. In Abb. 3 ist die Energie der höchsten besetzten Molekülorbitale von 1 als Funktion von Θ dargestellt. Man sieht, daß $\Delta\varepsilon$ ein Maximum zwischen 80 und 90° erreicht, während bei Θ -Werten um 0 und 180° die Energien der beiden höchsten besetzten Orbitale nahezu entartet sind. Die Winkelabhängigkeit der tieferliegenden Orbitale ist erwartungsgemäß geringer.

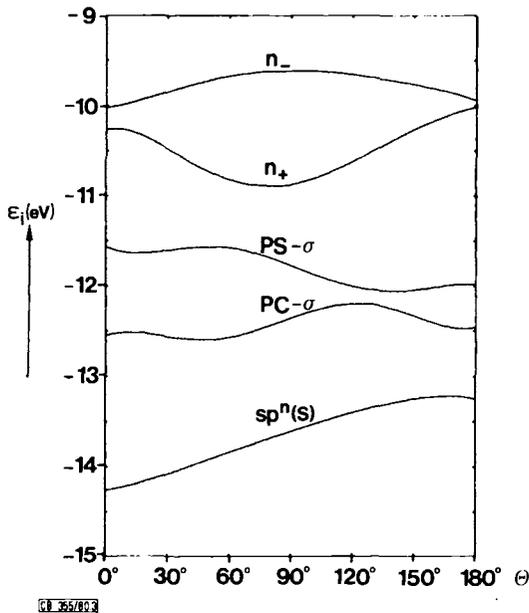


Abb. 3. Energie der höchsten besetzten Orbitale von $(\text{CH}_3)_2\text{PSCH}_3$ (1) als Funktion von Θ ; INDO-Modell

Die vorgeschlagene Zuordnung der ersten beiden Banden wird durch einen Vergleich des Schwerpunkts der beiden ersten Banden bei 1–4 mit dem arithmetischen Mittel aus den ersten Banden von $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Y}$ (vgl. Tab. 3) bestärkt.

Mit Hilfe der Banden, die einer Ionisation aus der X–X- bzw. Y–Y- σ -Bindung zugeordnet werden (vgl. Tab. 2), läßt sich auch die Lage der Bande abschätzen, die der Ionisation aus dem X–Y- σ -Orbital entspricht. Der Mittelwert aus P–P- und S–S- σ errechnet sich zu 10.8 eV $[(10.31 + 11.30)/2]$ und unterscheidet sich nur um 0.3 eV von der Lage der dritten Bande in 1. Für 2 liegt der berechnete Wert bei 10.6 eV, die dritte Bande findet man bei 10.7 eV. Für 3 und 4 erhält man nach Tab. 2 die Werte 10.2 und 10.6 eV, die die Zuordnung der 3. Bande von 3 (10.5 eV) und von 4 (10.7 eV) zu einem As–Se- bzw. P–Se- σ -Orbital nahelegen.

Tab. 3. Vergleich der Schwerpunkte ($\bar{I}_{1,2} = 1/2(I_{v,1} + I_{v,2})$) der ersten beiden Banden von 1–4 mit dem arithmetischen Mittel ($I_m = 1/2[I_{v,1}((\text{CH}_3)_3\text{X}) + I_{v,1}((\text{CH}_3)_2\text{Y})]$) der ersten Bande aus $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Y}$ (X = P, As; Y = S, Se). Alle Werte in eV

Verbindung	X	Y	$\bar{I}_{1,2}$	I_m
1	P	S	8.9	8.66
2	As	S	8.9	8.68
3	As	Se	8.6	8.50
4	P	Se	8.7	8.53

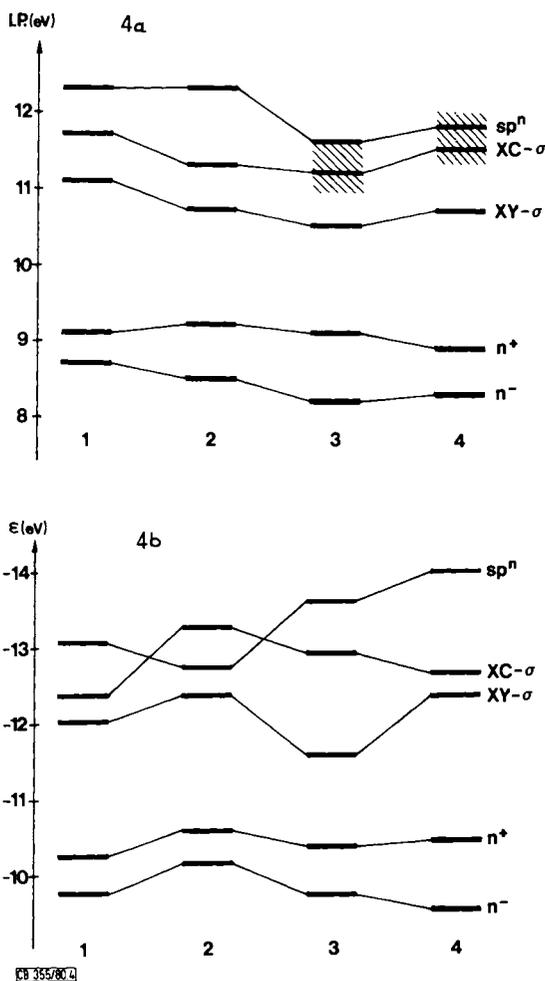


Abb. 4a. Korrelation der experimentell gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale, $I_{v,j}$, in der Serie 1–4 sowie Zuordnung der Banden

Abb. 4b. Korrelation der CNDO/INDO-Resultate in der Serie 1–4

Es bleibt noch die Zuordnung der vierten und fünften Bande der PE-Spektren von 1–4. Beim Vergleich der Lage der 5. Bande fällt auf (Abb. 4a), daß diese Bande bei den Verbindungen 1 und 2 sowie 3 und 4 konstant bzw. nahezu konstant bleibt; sie verschiebt sich aber zu niedrigerem Ionisationspotential, wenn bei 1 bzw. 2 S durch Se ersetzt wird. Diese Beobachtungen legen nahe, dieser Bande eine Ionisation aus dem sp^n -hybridisierten einsamen Elektronenpaar des Chalkogenatoms zuzuordnen.

Ein Vergleich zwischen den Ionisationspotentialen der Bande ④ bei 1–4 (11.2–11.7 eV) und den bei den Verbindungen des Typs $(CH_3)_2X-X(CH_3)_2$ ($X = P, As$) in Tab. 2 zugeordneten Banden spricht für die Zuordnungen zu einer Ionisation aus einem σ -Orbital mit hohem X–C-Anteil.

Vergleich mit Resultaten von semiempirischen Rechnungen

Zur Überprüfung der getroffenen Zuordnung wurden an 1–4 semiempirische Rechnungen ausgeführt und die Ionisationspotentiale auf der Basis von Koopmans Theorem¹²⁾ berechnet. Im Falle der symmetrischen Systeme mit vic. einsamen Elektronenpaaren wurde diese Näherung ebenfalls erfolgreich verwendet^{6–11)}, obwohl Reorganisationseffekte im Falle von Ionisationsprozessen aus einsamen Elektronenpaaren nicht immer vernachlässigt werden können¹⁴⁾. In Tab. 4 sind die berechneten Orbitalenergien von 1–4 mit den experimentellen Ionisationspotentialen verglichen. Für 1 sind INDO-Resultate, bei 2–4 CNDO-Orbitalenergien eines neu konzipierten ZDO-

Tab. 4. Vergleich zwischen berechneten und gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen von 1–4; alle Werte in eV

Verbindung	$I_{v,j}^{exp}$	MO-Typ	ϵ_j CNDO, INDO	ϵ_j MNDO
1	8.6	n_-	–9.89 ^{a)}	–10.01
	9.2	n_+	–10.48	–10.44
	11.1	PS- σ	–12.01	–12.43
	11.7	CP- σ	–12.36	–13.06
	12.3	S sp^n	–13.28	–13.60
2	8.5	n_-	–10.16 ^{b)}	
	9.2	n_+	–10.59	
	10.7	AsS- σ	–12.37	
	11.3	CAs- σ	–13.27	
	12.2	S sp^n	–12.72	
3	8.2	n_-	–9.75 ^{b)}	
	9.0	n_+	–10.38	
	10.5	AsSe- σ	–11.63	
	11.2	CAs- σ	–12.95	
	11.7	Se sp^n	–13.64	
4	8.3	n_-	–9.57 ^{b)}	
	9.1	n_+	–10.46	
	10.7	PSe- σ	–12.36	
	11.6	CP- σ	–12.66	
	11.8	Se sp^n	–14.01	

a) INDO-Werte. – b) CNDO-Werte.

Hamilton-Operators aufgeführt^{2,15}). Im Falle von **1** sind zusätzlich noch MNDO-Resultate angegeben. Den Rechnungen an **1** und **3** liegen Röntgenstrukturdaten zugrunde¹⁷), für die Verbindungen **2** und **4** sind Strukturparameter von verwandten Systemen^{18,19}) herangezogen worden. Für Θ wurde angenommen, daß die CH_3 -Gruppe des XCH_3 -Teils um 30° aus der *trans*-Stellung herausgedreht ist. Dieser Wert basiert auf einer MNDO-Geometrieoptimierung an **1**. In Abb. 4b sind die Rechenergebnisse graphisch dargestellt. Ein Vergleich zwischen Abb. 4a und 4b zeigt mit einer Ausnahme (Verbindung **2**) die gleiche Orbitalreihenfolge in beiden Abbildungen.

Die Trennung zwischen den ersten beiden Banden und den Banden ③ – ③ wird vom Rechenverfahren befriedigend wiedergegeben. Die etwas zu gering vorausgesagte Aufspaltung zwischen den ersten beiden Banden bei **2** und **3** resultiert wohl daraus, daß bei diesen Verbindungen ein anderer Θ -Wert vorliegt, als der angenommene. Anhand von Abb. 3 wurde bereits gezeigt, daß die Aufspaltung von sp^n und p eine Funktion von Θ ist.

Bemerkungen

Die von uns getroffene Zuordnung der ersten fünf Banden im PE-Spektrum von **1–4** basiert auf dem Vergleich mit PE-Spektren verwandter Verbindungen und semiempirischen Rechnungen. In jedem Fall werden die beiden ersten Banden durch Ionisation aus den n_+ - und n_- -Linearkombinationen der einsamen Elektronenpaare hervorgerufen. Die gemessene Aufspaltung zeigt eine deutliche Wechselwirkung zwischen beiden Fragmenten an.

Wir danken Herrn Dipl.-Ing. R. Haider für die Aufnahme von PE-Spektren und Frau H. Wellnitz für ihre Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Synthese der Verbindungen **1–4** erfolgte nach Literatur-Vorschriften²⁰). – PE-Spektren: PS 18 Spektrometer der Firma Perkin Elmer Ltd. (Beaconsfield, England), Kalibrierung mit Ar und Xe, Auflösung 20 MeV der Ar- und Xe-Linien.

¹⁾ 14. Mitteilung zur Elektronenstruktur metallorganischer Verbindungen; 13. Mittel.: s. Lit. ²⁾

²⁾ M. C. Böhm und R. Gleiter, Theoret. Chim. Acta, im Druck.

³⁾ J. Apel und J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. **453**, 28, 39, 53 (1979).

⁴⁾ J. Grobe und D. Le Van, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 12 (1979); **35**, 694 (1980).

⁵⁾ M. Klessinger und P. Rademacher, Angew. Chem. **91**, 885 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 826 (1979); R. Gleiter und J. Spanget-Larsen, Top. Curr. Chem. **86**, 139 (1979); H. Bock und B. G. Ramsey, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 734 (1973).

⁶⁾ S. Elbel, H. Bergmann und W. Ensslin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **70**, 555 (1974).

⁷⁾ S. Craddock und R. A. Whiteford, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **68**, 281 (1972).

⁸⁾ A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und M. C. Padolina, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2648 (1974).

⁹⁾ A. Schweig, N. Thon und H. Vermeer, J. Am. Chem. Soc. **101**, 80 (1979).

¹⁰⁾ G. Wagner und H. Bock, Chem. Ber. **107**, 68 (1974).

¹¹⁾ G. Tschmutowa und H. Bock, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1616 (1976).

¹²⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).

- ¹³⁾ M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- ¹⁴⁾ L. S. Cederbaum und W. Domcke, Adv. Chem. Phys. **36**, 205 (1977), und dort zit. Lit.
- ¹⁵⁾ Im Unterschied zu Lit.²⁾ wurden in dieser Arbeit auch bei den P-Verbindungen die $U_{\mu\mu}$ Parameter von Sichel und Whitehead¹⁶⁾ verwendet.
- ¹⁶⁾ J. M. Sichel und M. A. Whitehead, Theoret. Chim. Acta **11**, 220 (1968).
- ¹⁷⁾ M. van Meersche und A. Leonard, Acta Crystallogr. **12**, 1053 (1959); M. van Meersche und A. Leonard, Bull. Soc. Chim. Belg. **69**, 45 (1960).
- ¹⁸⁾ O. Kennard, D. L. Wampler, J. C. Coppola, W. D. S. Motherwell, F. G. Mann, D. G. Watson, C. H. MacGillauray, C. H. Stam und P. Benci, J. Chem. Soc. C **1971**, 1511; N. Camamera und J. Trotter, J. Chem. Soc. **1964**, 219; C. J. Marsden und G. M. Sheldrick, J. Mol. Struct. **10**, 413 (1971).
- ¹⁹⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London 1965.
- ²⁰⁾ P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrandt und D. Le Van, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1646 (1979).

[355/80]