

## He(I)-PE-Spektren der Verbindungen $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ für $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ und $n = 0 - 3$

Rolf Gleiter\*<sup>a</sup>, Wayne D. Goodman<sup>a</sup>, Wolfgang Schäfer<sup>a</sup>, Joseph Grobe<sup>b</sup> und Jürgen Apel<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>b</sup>,  
Corrensstr. 36, D-4400 Münster/Westf.

Eingegangen am 2. März 1983

Anhand der He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren der Verbindungen  $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$  für  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$  und  $\text{Sb}$  und  $n = 0 - 3$  (**1a**–**3d**) wird der Effekt von  $\text{CF}_3$ -Gruppen auf die Ionisierungsenergien untersucht. Man findet praktisch keine Änderung der ersten Ionisierungsenergie, wenn  $\text{E}$  bei konstantem  $n$  variiert wird; dagegen resultiert bei schrittweisem Ersatz von  $\text{CH}_3$ - durch  $\text{CF}_3$ -Gruppen eine Erhöhung der Ionisierungsenergie um jeweils 0.7–1.2 eV.

### He(I) PE Spectra of $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ for $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ and $n = 0 - 3$

Based on the He(I) photoelectron (PE) spectra of  $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$  for  $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  and  $n = 0 - 3$  (**1a**–**3d**) the effect of  $\text{CF}_3$  groups on the first ionization energies has been investigated. It is found that the first ionization potential remains nearly constant on variation of  $\text{E}$  with constant  $n$  but changes by about 0.7–1.2 eV by stepwise replacement of  $\text{CH}_3$  by  $\text{CF}_3$  substituents.

Die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$  mit  $\text{P}, \text{As}$  und  $\text{Sb}$  als Zentralatom  $\text{E}$  und  $n = 0 - 3$  sind interessante Modellverbindungen für das Studium von Substituenteneffekten (+I bei  $\text{CH}_3$ , –I bei  $\text{CF}_3$ )<sup>1,2</sup>. In dieser Arbeit beschreiben und diskutieren wir auf der Basis der He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren der Verbindungen **1a**–**d**, **2a**–**d** und **3a**–**d** die Änderungen der Ionisierungsenergien als Funktion des Zentralatoms und der Substituenten.

<b>1a</b> <sup>3)</sup>	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	<b>2a</b> <sup>3)</sup>	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	<b>3a</b> <sup>3)</sup>	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$
<b>b</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3\text{P}$	<b>b</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3\text{As}$	<b>b</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3\text{Sb}$
<b>c</b>	$\text{CH}_3(\text{CF}_3)_2\text{P}$	<b>c</b>	$\text{CH}_3(\text{CF}_3)_2\text{As}$	<b>c</b>	$\text{CH}_3(\text{CF}_3)_2\text{Sb}$
<b>d</b> <sup>4)</sup>	$(\text{CF}_3)_3\text{P}$	<b>d</b> <sup>4)</sup>	$(\text{CF}_3)_3\text{As}$	<b>d</b> <sup>4)</sup>	$(\text{CF}_3)_3\text{Sb}$

In Abb. 1 sind die PE-Spektren der Verbindungen **1b**, **c**, **2b**, **c** und **3b**, **c**, in Tab. 1 die gemessenen Ionisierungsenergien wiedergegeben.

In allen Spektren beobachten wir zwei Peaks (Banden ① sowie ② und ③) bei niedrigerer Energie, die deutlich von den stark überlappenden Banden bei höherer Energie abgesetzt sind. Die Flächen unter dem 1. und 2. Peak verhalten sich etwa wie 1:2, und die Halbwertsbreite der 1. Bande in den PE-Spektren von **1a**–**d** nimmt mit zunehmender Zahl der  $\text{CF}_3$ -Gruppen ab. Zur Interpretation der ersten Banden nehmen

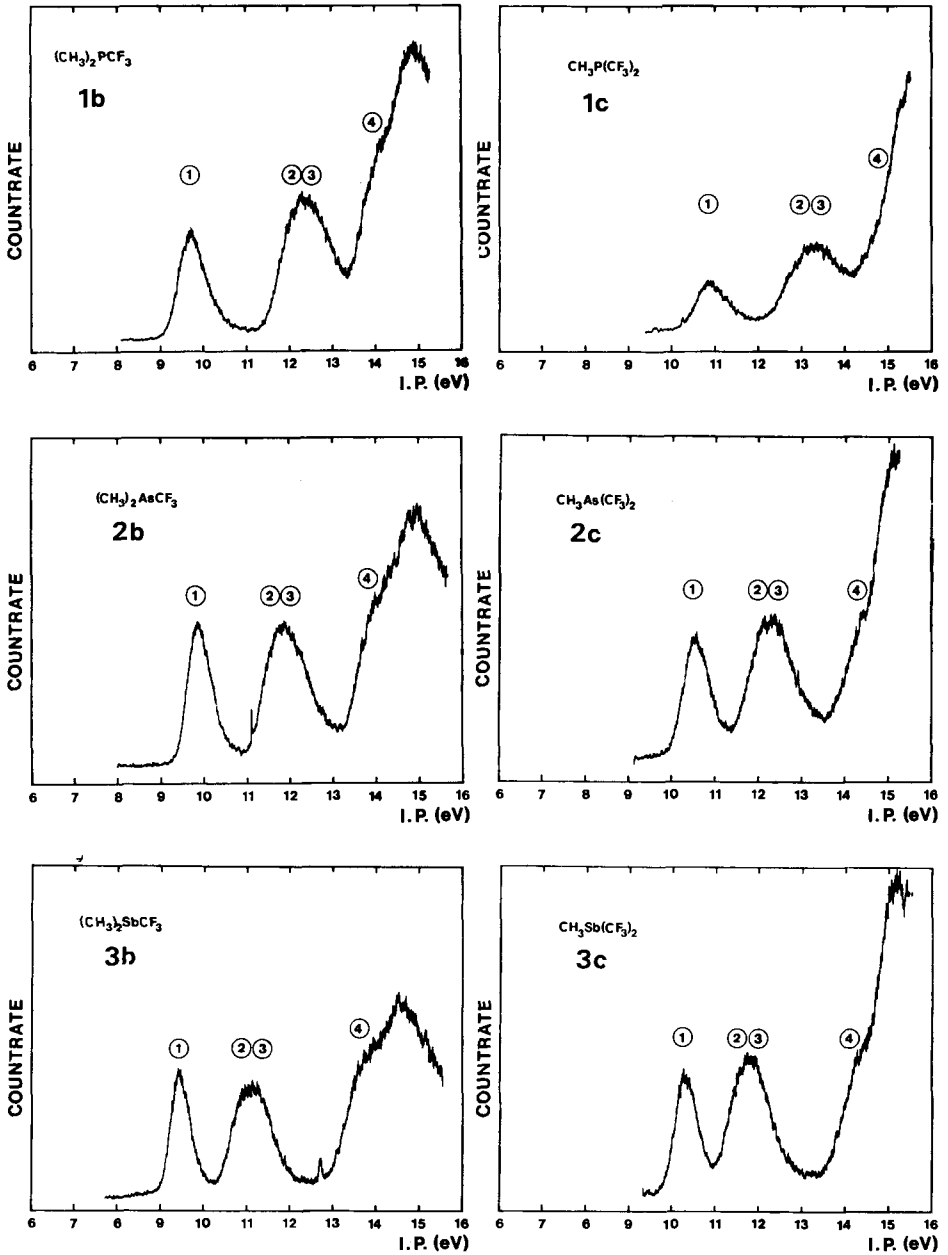


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 1b, c, 2b, c und 3b, c

wir die Gültigkeit von Koopmans' Theorem ( $-\varepsilon_j = I_{v,j}$ )<sup>5)</sup> an. Danach ist die gemessene vertikale Ionisierungsenergie ( $I_{v,j}$ ) gleich dem negativen Wert der berechneten Orbitalenergie ( $\varepsilon_j$ ).

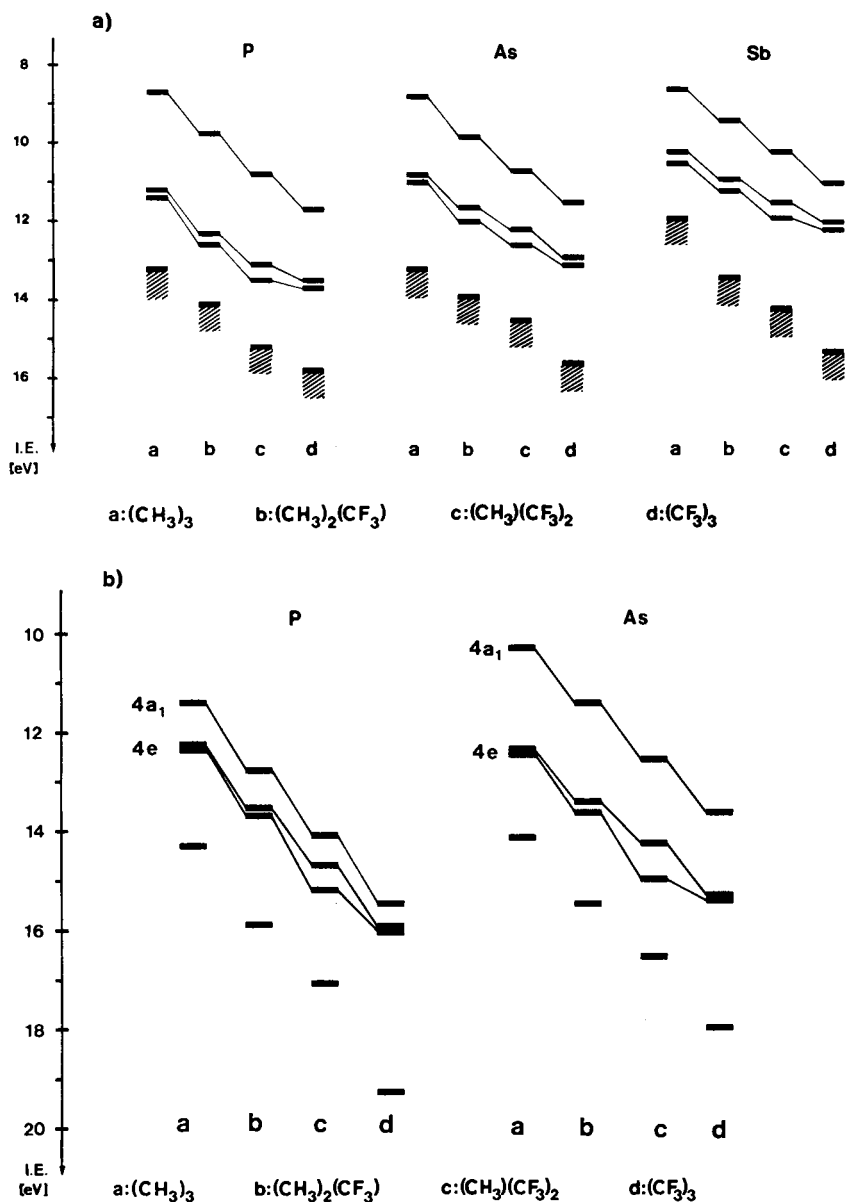


Abb. 2. a) Vergleich der ersten Ionisierungsenergien der PE-Spektren von 1-3.  
b) Orbitalenergien der drei höchsten besetzten MO's von  $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$  für  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$

In Abb. 2 vergleichen wir die Ionisierungsenergien der ersten Banden im PE-Spektrum von 1-3 (Abb. 2a) mit den nach einem CNDO-Modell<sup>6)</sup> berechneten Orbitalenergien für Verbindungen mit den Zentralatomen P und As (Abb. 2b). Experiment

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien ( $I_{v,j}$ ) der Verbindungen 1–3b, c. Alle Werte in eV

Verbindung	Bande	$I_{v,j}$	Verbindung	Bande	$I_{v,j}$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> P <b>1b</b>	①	9.7	CH <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P <b>1c</b>	①	10.8
	②	12.3		②	13.1
	③	12.6		③	13.5
	④	14.1		④	15.2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> As <b>2b</b>	①	9.8	CH <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As <b>2c</b>	①	10.7
	②	11.6		②	12.2
	③	12.0		③	12.6
	④	13.9		④	14.5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> Sb <b>3b</b>	①	9.4	CH <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sb <b>3c</b>	①	10.2
	②	10.9		②	11.5
	③	11.2		③	11.9
	④	13.8		④	14.2

und Rechnung stimmen gut überein, wenn man annimmt, daß die 1. Bande durch Ionisation aus dem einsamen Elektronenpaar (4a<sub>1</sub> bei 1a) und die Banden ② und ③ durch Ionisation aus zwei MO's zustandekommen, die vorwiegend in den E–C- $\sigma$ -Bindungen lokalisiert sind (4e bei 1a). Für 1a sind die Wellenfunktionen der höchsten drei MO's (4a<sub>1</sub>, 4e) in Abb. 3 schematisch skizziert. Die stark überlappenden Banden bei höherer Energie werden Ionisationen aus C–H- $\sigma$ -Orbitalen bzw. aus Linearkombinationen der 2p-Orbitale an den F-Atomen zugeordnet.

Abb. 3. Schematische Zeichnung der drei höchsten besetzten MO's von P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nach einer CNDO-Rechnung

## Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der ersten Ionisationspotentiale der Verbindungen 1–3 (vgl. Abb. 2a) läßt erkennen, daß

1. die gemessene Ionisierungsenergie nur wenig vom Zentralatom abhängt,
2. die Ionisierungsenergien sich pro CF<sub>3</sub>-Gruppe um ca. 0.7–1.2 eV (Abb. 2a) erhöhen.

Die annähernd konstante Ionisierungsenergie der ersten Bande innerhalb einer Reihe von Verbindungen mit gleichem Substitutionsgrad n läßt sich durch das Zusammenwirken zweier Effekte plausibel machen<sup>3)</sup>: Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von P, As und Sb<sup>7)</sup> erwarten wir eine geringe Abnahme der Ionisierungsenergie. Diesem Trend wirkt die Reduktion der CEC-Bindungswinkel innerhalb einer Reihe, z. B. 1a, 2a, 3a, entgegen (1a: 98.6°<sup>8a)</sup>, 2a: 96°<sup>8b)</sup>, 3a: 94°<sup>8c)</sup>). Die Verkleinerung des Winkels ist nach Walsh<sup>9)</sup> mit einer Zunahme des s-Charakters im entsprechenden Orbital verbunden und führt damit zu einer höheren Ionisierungsenergie. Der Einfluß der Elektronegativität des Zentralatoms auf die Ionisierungsenergie wird dadurch nahezu

kompenziert. Abb. 4, in der die ersten Ionisierungsenergien von 1–3 als Funktion des Substitutionsgrades miteinander verglichen sind, läßt diese Kompensation gut erkennen. Sie zeigt außerdem, daß sich der Effekt der  $\text{CF}_3$ -Gruppen nahezu additiv verhält. Die lineare Änderung des induktiven Effektes mit dem Substitutionsgrad  $n$  dokumentiert sich nach Abb. 5, in der die Summe der Substituenten-Elektro negativitäten ( $\text{CH}_3$  2.35,  $\text{CF}_3$  3.3)<sup>10</sup> gegen die erste Ionisierungsenergie der Verbindungen 1–3 aufgetragen ist; die Ionisierungsenergie steigt mit zunehmender Elektro negativität der Substituenten linear an.

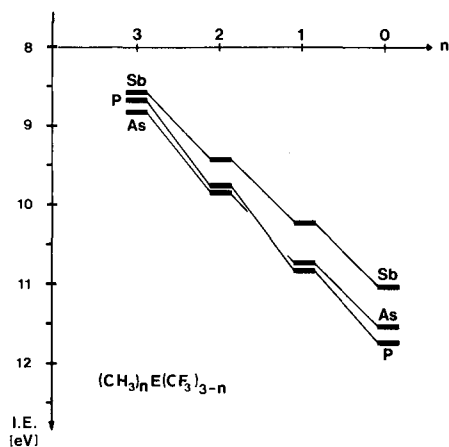


Abb. 4. Erste vertikale Ionisierungsenergie der Verbindungen  $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$  in Abhängigkeit vom Zentralatom E und vom Substitutionsgrad  $n$

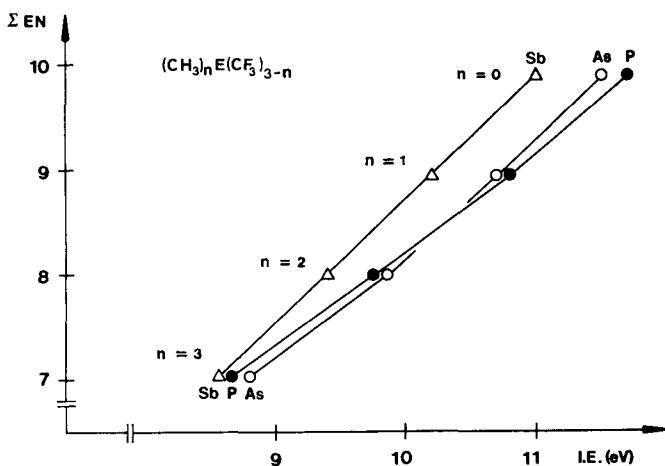


Abb. 5. Erste vertikale Ionisierungsenergie von  $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$  als Funktion der Summe der Elektro negativitäten ( $\Sigma \text{EN}$ ) der Substituenten

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für finanzielle Unterstützung. W. D. G. dankt für ein Reisestipendium der *NATO*.

## Experimenteller Teil

Photoelektronenspektren: PS 18-Spektrometer, Perkin Elmer Ltd., He(I)-Lichtquelle. Eichung mit Ar und Xe, Auflösung 20 meV bei der  $^2P_{3/2}$  Ar-Linie. – Die Verbindungen wurden nach der Literatur<sup>11)</sup> dargestellt.

- 1) J. Apel und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 53 (1979).
- 2) R. Demuth, J. Apel und J. Grobe, *Spectrochim. Acta*, Part A **34**, 357, 361 (1978).
- 3) S. Elbel, H. Bergmann und W. Enßlin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **70**, 555 (1974).
- 4) A. H. Cowley, M. J. S. Dewar und D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3653 (1975); J. Apel, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1977; S. Elbel, H. Tom Dieck und R. Demuth, *J. Fluorine Chem.* **19**, 349 (1982).
- 5) T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- 6) M. C. Böhm und R. Gleiter, *Theoret. Chim. Acta* **59**, 127, 153 (1981).
- 7) L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- 8) <sup>8a)</sup> L. S. Bartell und L. O. Brockway, *J. Chem. Phys.* **32**, 512 (1960). – <sup>8b)</sup> H. D. Springgall und L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 996 (1938). – <sup>8c)</sup> H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273**, 161 (1953).
- 9) A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2296.
- 10) J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* **69**, 3284 (1965).
- 11) J. Apel und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 28 (1979).

[70/83]