

Journal of Organometallic Chemistry, 96 (1975) 49–56
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON TRIS(TRIMETHYLELEMENT(IV))AMINEN, -PHOSPHINEN, -ARSINEN UND -STIBINEN

WOLF-WALTHER DU MONT, HANS-JOACHIM BREUNIG und HERBERT SCHUMANN

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg (Deutschland)

HORST GÖTZ, HELGA JUDS und FREIMUT MARSCHNER

Institut für Organische Chemie, Lehrgebiet für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Februar 1975)

Summary

The PE spectra of $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{E}]_3\text{P}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}$), $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{As}$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{E}]_3\text{Sb}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{S}, \text{Ge}, \text{Sn}$) are analyzed. The constant level of the ionization potentials of the n -hybrid orbitals of N, P, As, and Sb, together with changes in the hybridization and interactions with ligand MO's is discussed by qualitative MO investigations.

Zusammenfassung

Die PE-Spektren von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{E}]_3\text{P}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}$), $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{As}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{E}]_3\text{Sb}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) werden analysiert. Die Lagekonstanz der Ionisationspotentiale des n -Hybridorbitals von N, P, As und Sb wird im Rahmen qualitativer MO-Betrachtungen bei gleichzeitiger Berücksichtigung von Hybridisierungsänderungen und Wechselwirkungen mit den Liganden-MO's diskutiert.

Einleitung

Organometallphosphine, -arsine und -stibine reagieren mit Alkylierungsmitteln im allgemeinen nicht unter Bildung entsprechender quartärer Salze. Es tritt vielmehr eine Spaltung der Organometall-Element(V)-Bindung ein [1]. Dagegen verhält sich jedoch das n -Elektronenpaar des Zentralatoms E^{V} (P, As, Sb) dieser Verbindungen bei der Reaktion mit Übergangsmetallcarbonylen nucleophil. Durch Verdrängen von Kohlenmonoxid entstehen dabei die entsprechenden Organometallphosphin- [1], -arsin- [2], und -stibin- [3] substituierten Über-

gangsmetallcarbonylkomplexe, von denen die siliciumhaltigen Derivate am instabilsten sind. Um den Zusammenhang zwischen der Reaktivität und den Ionisationspotentialen von Molekülen mit $E^{IV}-E^V$ -Bindungen zu untersuchen, haben wir die Photoelektronen-Spektren einiger repräsentativer $[(CH_3)_3E^{IV}]_3E^V$ -Verbindungen erstmalig gemessen. Die Analyse der PE-Spektren erfolgt dabei am zweckmässigsten phänomenologisch durch Vergleich mit den vertikalen Ionisationspotentialen (I_V) bekannter Verbindungen, die charakteristische Strukturmerkmale enthalten. Zur Interpretation werden dann qualitative MO-Betrachtungen verwendet, die Aufschlüsse über die Elektronenverteilung geben und damit eine Rationalisierung der reaktiven Eigenschaften ermöglichen sollten.

Analyse der Photoelektronenspektren

Die PE-Spektren von Tris(trimethylstannyl)amin (III) (Fig. 1), Tri-*t*-butylphosphin (V) (Fig. 2), Tris(trimethylsilyl)phosphin (VI) (Fig. 3), Tris(trimethylstannyl)phosphin (VII) (Fig. 4), Tris(trimethylsilyl)arsin (IX), Tri-*t*-butylstibin (XI) (Fig. 5) und Tris(trimethylsilyl-, -germyl- und -stannyl)stibin (XII), (XIII), und (XIV) (Fig. 6-8) wurden aufgenommen und die entsprechenden I_V -Werte zusammen mit notwendigen Vergleichswerten in Tabelle 1 zusammengestellt.

Im MO-Modell der lokalisierten Orbitale (EO-Verfahren [4]) weisen die Molekülsysteme $[(H_3C)_3E^{IV}]_3E^V$ (Punktgruppe C_{3v}) unter Verwendung eines orthonormierten sp^3 -Hybridorbital-Basissatzes vier Orbitaltypen auf: das n -Hybridorbital von E^V (irreduzible Darstellung $4a_1$), die dreifach entarteten σ - $[E^{IV}-E^V]$ -Hybridorbitale ($12e$), neun σ - $[C-E^{IV}]$ -Hybridorbitale ($6a_1 + 3e$) sowie siebenundzwanzig σ - $[C-H]$ -Hybridorbitale ($18a_1 + 9e$). Danach sollten unter Annahme der Anwendbarkeit von Koopmans Theorem in den Spektren dieser

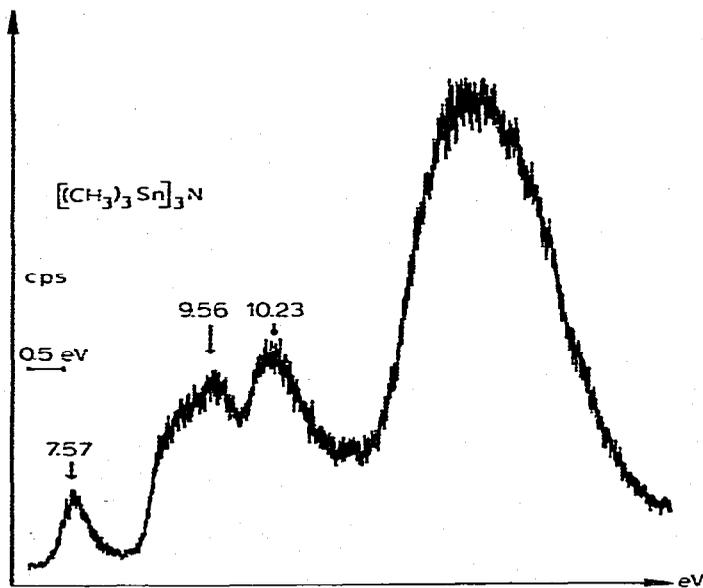


Fig. 1. PE-Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_3N$ (III).

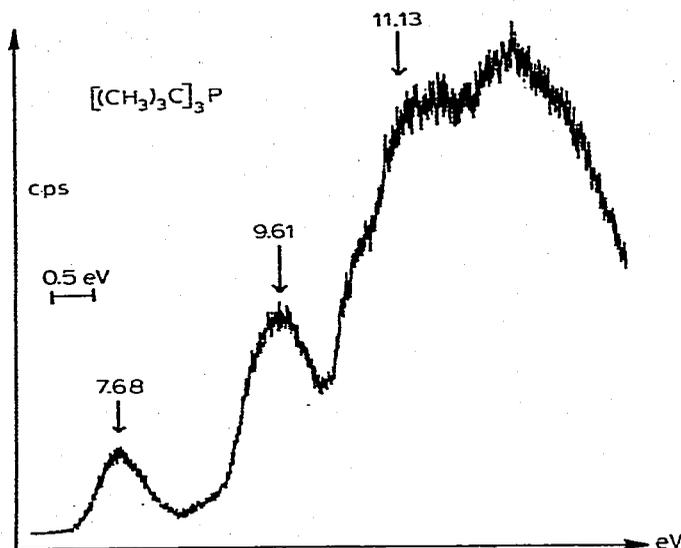


Fig. 2. PE-Spektrum von $[(CH_3)_3C]_3P$ (V).

Verbindungen vier Banden zu erwarten sein, deren Intensitäten sich wie 1/3/9/27 verhalten.

Tatsächlich entsprechen die Spektren von V-VII und XI-XIV dieser Vorstellung, so dass qualitativ ein Anstieg des Ionisationspotentials in der Reihenfolge $n[E^V] < \sigma[E^{IV}-E^V] < \sigma[C-E^{IV}] < \sigma[H-C]$ angenommen werden kann. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass die I_V -Werte der in den PE-Spektren der Verbindungen mit $E^V = P, As$ und Sb auftretenden dritten Bande, die entsprechend der genannten Reihenfolge dem $\sigma[C-E^{IV}]$ -Orbital zuzuordnen ist, im Rahmen dieser qualitativen Modellkonzeption gut mit den I_V -Werten des $\sigma[C-E^{IV}]$ -Orbitals (t_2) der $(CH_3)_4E^{IV}$ -Verbindungen ($E^{IV} = C$ (XV) [5], Si (XVI) [6], Sn (XVII) [7]; Punktgruppe T_d) übereinstimmen (Tabelle 1).

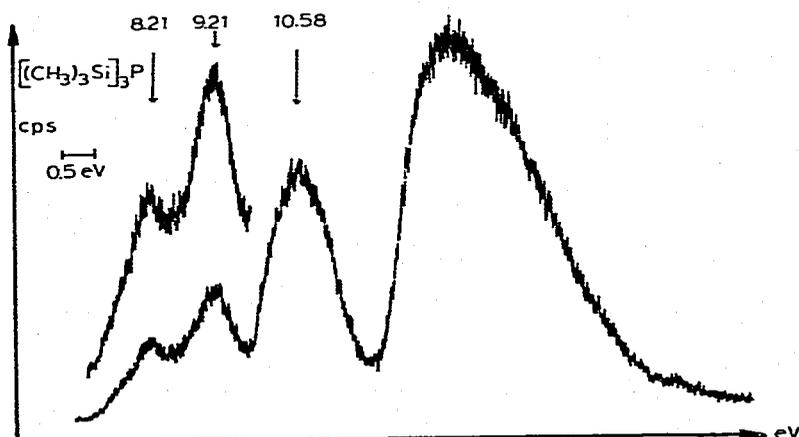


Fig. 3. PE-Spektrum von $[(CH_3)_3Si]_3P$ (VI).

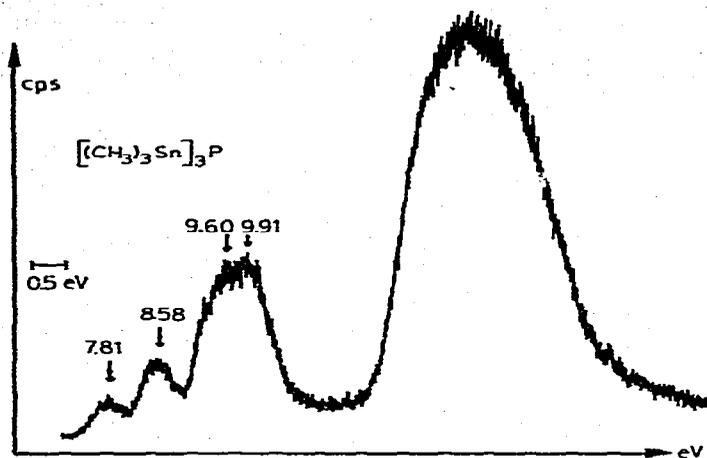


Fig. 4. PE-Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_3P$ (VII).

Keine Übereinstimmung ergibt sich im Falle von Tris(trimethylstannyl)amin (III). Bei dieser Verbindung muss die zweite Bande mit $I_V = 9.56$ eV dem $\sigma[C-Sn]$ -Orbital zugeordnet werden (Fig. 1), um mit den entsprechenden Werten von $(CH_3)_4Sn$ ($I_V = 9.75$ eV), Tris(trimethylstannyl)phosphin ($I_V = 9.60-9.91$ eV) und Tris(trimethylstannyl)stibin ($I_V = 9.67$ eV) zu korrespondieren. Für III ist somit ein Ansteigen des Ionisationspotentials in der Reihenfolge $n[N] < \sigma[C-Sn] < \sigma[Sn-N]$ anzunehmen, ein Befund, der sich mit der für Tris(trimethylsilyl)amin (II) getroffenen Bandenzuordnung deckt [8]. Ausserdem lässt das Spektrum von III erkennen, dass die Fläche der zweiten Bande deutlich grösser ist, als die Fläche der sich ihr teilweise überlagernden dritten Bande, was dem zu erwartenden Intensitätsverhältnis von 9/3 näherungsweise entspricht.

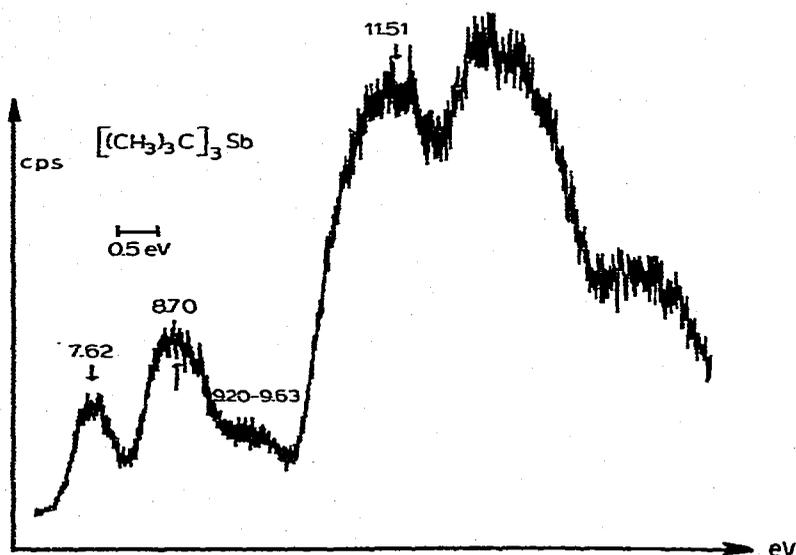


Fig. 5. PE-Spektrum von $[(CH_3)_3C]_3Sb$ (XI).

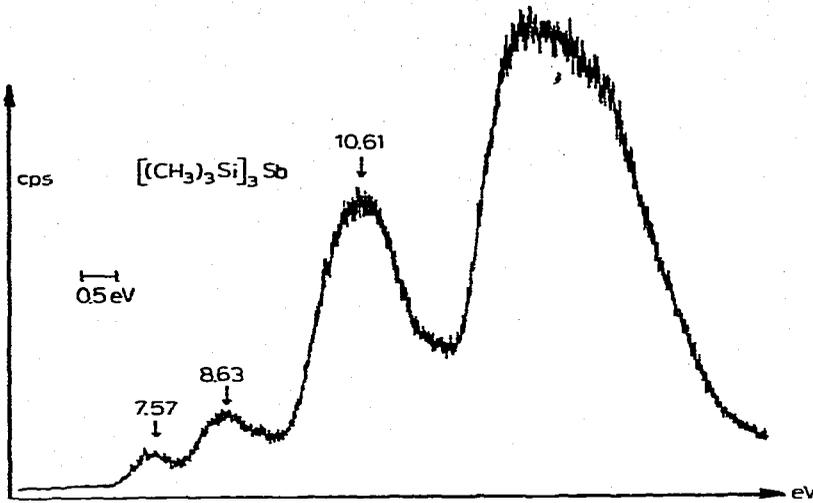
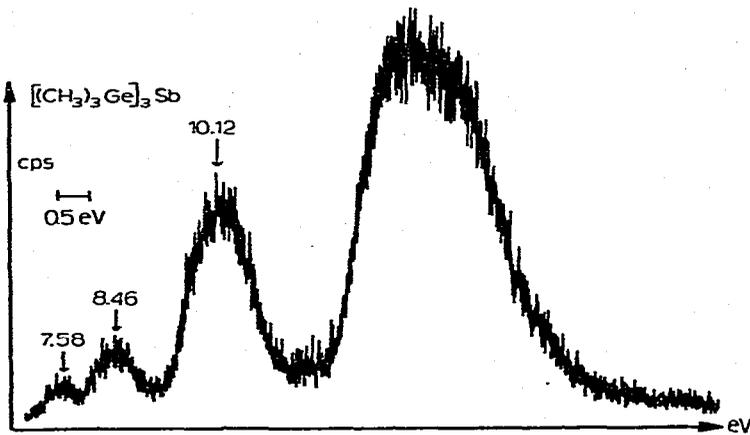
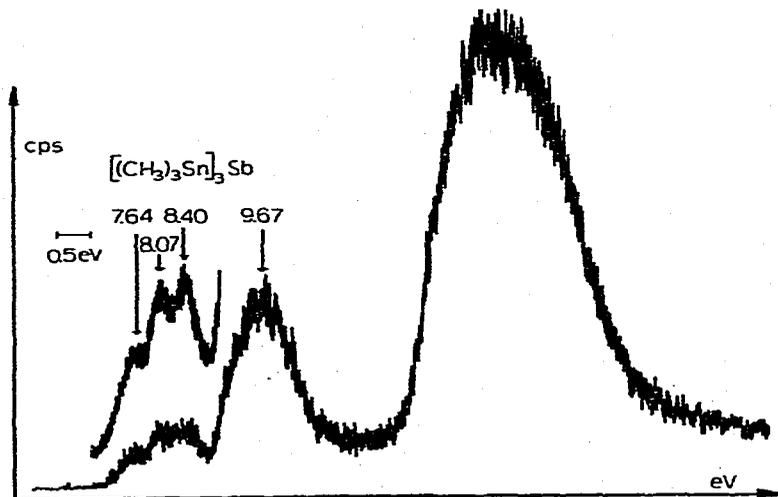
Fig. 6. PE-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{Sb}$ (XII).Fig. 7. PE-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{Sb}$ (XIII).Fig. 8. PE-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{Sb}$ (XIV).

TABELLE I

VERTIKALE IONISATIONS-POTENTIALE (I_V) VON ORGANO($E^{IV}-E^V$)-VERBINDUNGEN^a

Verbindung		$n(E^V)(4a_1)$	$\sigma(E^{IV}-E^V)(4e)$	$\sigma(E^{IV}-C)(2a_1 + e)$	Lit.
(CH ₃) ₃ N	I	8.54	12.80		9
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ N	II	8.60	11.65	10.38	8
[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ N	III	7.57	10.23	9.56	
(CH ₃) ₃ P	IV	8.6	11.30		9
[(CH ₃) ₃ C] ₃ P	V	7.68	9.61	11.1	
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ P	VI	8.21	9.21	10.58	
[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P	VII	7.81	8.58	9.60-9.91	
(CH ₃) ₃ As	VIII	8.65	10.70		9
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ As	IX	8.30	8.70-9.09	10.44	
(CH ₃) ₃ Sb	X	8.48	10.30		9
[(CH ₃) ₃ C] ₃ Sb	XI	7.62	8.70	11.51	
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ Sb	XII	7.57	8.63	10.61	
[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ Sb	XIII	7.58	8.46	10.12	
[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ Sb	XIV	7.64	8.07, 8.40	9.67	
(CH ₃) ₄ C	XV			11.30	5
(CH ₃) ₄ Si	XVI			10.50	6
(CH ₃) ₄ Sn	XVII			9.75	7

^aWerte in eV.

Interpretation

Am charakteristischsten für die $E^{IV}-E^V$ -Verbindungen scheinen die Ionisationspotentiale der $n[E^V]$ -Hybrid-Orbitale (a_1) und der $\sigma[E^{IV}-E^V]$ -Hybrid-Orbitale (e) zu sein.

(1) Das Ionisationspotential des $n[E^V]$ -Orbitals: Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung mit den Liganden-Orbitalen geeigneter Symmetrie ist die Energie des Hybrid-Orbitals des n -Elektronenpaares durch Gl. 1 gegeben.

$$\epsilon_n = a_n^2 [n's|H|n's] + b_n^2 [n'p|H|n'p] \quad (1)$$

n' , Hauptquantenzahl; s , p , orthonormierter Funktionsbasissatz; H , Hamilton-Operator.

Die Erwartungswerte $[\varphi|H|\varphi]$ ($\varphi = n's, n'p$) entsprechen gewöhnlich den Valenzzustandsionisationspotentialen (VSIP). Die Quadrate der Koeffizienten a_n, b_n geben den s - bzw. p -Charakter des Hybrid-Orbitals an. In der Reihe (CH₃)₃N ($\alpha = 108^\circ$), (CH₃)₃P ($\alpha = 99.1^\circ$) und (CH₃)₃Sb ($\alpha = 98^\circ$) sinkt der Valenzwinkel C-E^V-C [10a]*. Demzufolge wird a_n grösser und b_n kleiner. Bei konstanten VSIP würde daraus eine Stabilisierung des n -Orbitals, also eine Verschiebung des $n-I_V$ -Wertes zu höheren Ionisationspotentialen resultieren. Die Absolutwerte der VSIP von s - und p -Elektronen nehmen nun aber mit steigender Kernladungszahl in der V. Hauptgruppe ab [11], wodurch die Zunahme des s -Charakters und Abnahme des p -Charakters kompensiert wird. Insgesamt resultiert daraus, dass ϵ_n in Gleichung 1 und damit $I_V(n)$ (unter der Voraussetzung der Anwendbarkeit von Koopmans Theorem ($-I_V(n) = \epsilon_n$) bei E^V -Verbindungen, die gleiche Liganden enthalten) nahezu konstant bleiben sollte. Tatsächlich zeigt der Ver-

* Im (C₂H₅)₃P ist $\alpha 102^\circ$ [10b].

gleich in Tabelle 1 für die Verbindungen I, IV, VIII und X, für V und XI, sowie für III, VII und XIV ein lagekonstantes $I_V(n)$. Der Ersatz der Methylgruppen durch t-Butylgruppen beim Übergang von IV nach V bzw. von X nach XI führt zu einer Valenzwinkelaufweitung, was sich erwartungsgemäss in einer Verschiebung zu kleineren Ionisationspotentialen dokumentiert. Eine gewisse Sonderstellung nehmen die Silicium-Verbindungen ein. Für die teilweise zu beobachtende Stabilisierung (vergleichsweise hohe $I_V(n)$ -Werte) kann möglicherweise die Wechselwirkung zwischen leeren $3d$ - und/oder $4s$ - und $4p$ -Orbitalen des Siliciums und dem Hybrid-Orbital des E^V -Zentralatoms verantwortlich gemacht werden*. Diese Stabilisierung ist bei der Si-N-Verbindung II am grössten und beträgt über 1 eV im Vergleich zur entsprechenden Sn-N-Verbindung III. Ein Vergleich der $I_V(n)$ -Werte in Tabelle 1 zeigt ausserdem, dass der sogenannte "Silicium-Effekt" in der Reihenfolge II, VI, IX, XII abnimmt. Beim Antimon ist offensichtlich dieser Effekt so klein, dass er von der Änderung in der Hybridisierung (einschliesslich through-bond-Wechselwirkung mit den CH_3 -Gruppenorbitalen) überkompensiert wird. Daraus resultiert auch die Lagekonstanz von $I_V(n)$ bei den Antimonverbindungen XI bis XIV.

(2) Das Ionisationspotential des $\sigma[E^{IV}-E^V]$ -Orbitals: Der Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten Werte zeigt, dass der I_V -Wert des $\sigma[E^{IV}-E^V]$ -Orbitals mit steigender Kernladungszahl sowohl von E^{IV} als auch von E^V kleiner wird. Dieser Effekt erklärt sich durch die Tatsache, dass die kovalenten Radien und damit die Bindungslängen innerhalb einer Elementgruppe mit steigender Kernladungszahl zunehmen und die Werte für die Bindungsenergie entsprechend abnehmen. Bei gleichbleibendem E^{IV} sind die Unterschiede in den I_V -Werten bei den Silicium-Verbindungen am grössten. Dort wird das σ -Orbital beim Übergang von II über VI und IX nach XII bis zu 3 eV gegenüber II destabilisiert. Der kleinste I_V -Wert wird erwartungsgemäss für XIV gefunden, wobei infolge von Spin-Bahn-Kopplung und möglicherweise Jahn-Teller-Verzerrung eine Aufspaltung der zweiten Bande um etwa 0.4 eV zu beobachten ist (Fig. 8).

Die Betrachtung der I_V -Werte sowohl der $E^{IV}-C$ -, als auch der $E^{IV}-E^V$ -Orbitale lässt somit klar eine Abnahme der Bindungsstärke mit steigender Kernladungszahl eines oder beider Bindungspartner im Sinne von $C-C > C-Si > C-Ge > C-Sn$, $Si-N > Si-P > Si-As > Si-Sb$ und $Sn-N > Sn-P > Sn-Sb$ erkennen.

Auch versprechen diese PE-spektroskopischen Befunde im Verein mit den Ergebnissen entsprechender Untersuchungen an analogen Verbindungen mit $E^{IV} = Ge$ und $E^V = As$, sowie mit kinetischen Messungen eine Möglichkeit der Interpretation der unterschiedlichen Reaktionsweise solcher Verbindungen gegenüber Elektrophilen [1], wie Methyljodid und Schwefelkohlenstoff einerseits und Metallcarbonylen andererseits.

Experimentelles

Darstellung der Verbindungen

Tris(trimethylstannyl)amin (III) [13], Tri(t-butyl)phosphin (V) [14], Tris-

* Eine explizite Berücksichtigung von unbesetzten Orbitalen scheint beim Silicium nicht notwendig zu sein, da z.B. die H_3Si -Gruppe sich ohne d -Orbitalbeteiligung so allgemeingültig parametrisieren lässt, dass die PE-Daten H_3Si -substituierter Verbindungen hervorragend reproduziert werden [12].

(trimethylsilyl)phosphin (VI) [15], Tris(trimethylstannyl)phosphin (VII) [16], Tris(trimethylsilyl)arsin (IX) [15], Tri(*t*-butyl)stibin (XI) [17], Tris(trimethylsilyl)stibin (XII) [18], Tris(trimethylgermyl)stibin (XIII) [18] und Tris(trimethylstannyl)stibin (XIV) [18] wurden nach bekannten Methoden dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt.

Aufnahme der Spektren

Die PE-Spektren wurden mit einem Spektrometer PE 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd. mit Ar als internem Standard aufgenommen. Wegen der extremen Empfindlichkeit der Substanzen gegenüber Luftsauerstoff wurden alle Arbeiten in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Zur Messung wurden die Verbindungen im Vakuum direkt in das Probenglas destilliert, das dann mit Ar aufgefüllt wurde. Trotzdem traten bei der Aufnahme der PE-Spektren in einigen Fällen leichtflüchtige Verunreinigungen auf. Deshalb wurden die Messungen so lange durchgeführt, bis die flüchtigen Zersetzungsprodukte entfernt waren und das Spektrum konstant blieb. Die Eichung der abgelesenen I_V -Werte erfolgte mit jenen von Ar jeweils zu Beginn und nach Beendigung einer Einzelmessung. Die angegebenen Werte sind so als Mittelwerte aus fünf Einzelmessungen konstanter Spektren bestimmt worden. Innerhalb jeder Einzelmessung war eine Fehlergrenze im Auflösungsvermögen von ± 0.03 eV gewährleistet.

Dank

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 970.
- 2 H. Schumann, G. Pfeifer und H. Röser, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C10.
- 3 H. Schumann, H.J. Breunig und U. Frank, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 279.
- 4 J.E. Lennard-Jones und G.G. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 581; vgl. auch C.G. Pitt, M.M. Bursey und P.F. Rogerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 519, sowie dort zitierte Literatur.
- 5 W. Schmidt und B.T. Wilkins, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 168; S. Evans, J.C. Green und S.E. Jackson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, (1973) 191.
- 6 H. Bock und W. Ensslin, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 435.
- 7 R.S. Brown, D.F. Eaton, A. Hosomi, T.G. Traylor und J.M. Wright, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 249.
- 8 K.A. Ostojastarzewski, H. tom Dieck und H. Bock, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 311.
- 9 S. Eibel, H. Bergmann und W. Ensslin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, (1974) 555.
- 10 (a) L.E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 11, The Chemical Society, London, 1958; D.R. Lide Jr., und D.E. Mann, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 914; (b) P.W. Allen und L.E. Sutton, *Acta Crystallogr.*, London 3 (1950) 46.
- 11 S.F. McGlynn, L.G. Vanquickenborne, H. Kinoshita und D.G. Carroll, *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1972, S. 423, sowie dort zitierte Literatur.
- 12 H. Bock, persönliche Mitteilung.
- 13 K. Jones und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.
- 14 H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 692.
- 15 H. Schumann und L. Rösch, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 257.
- 16 H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2900.
- 17 H. Schumann und H.J. Breunig, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 225.
- 18 E. Amberger und R.W. Salazar, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 111.