

Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften, LXIII¹ Ionisierungsenergien von Phenyl-Methyl-Tellurid und Vergleich der Effekte von Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Tellur-Substituenten auf das Benzol- π -System

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, LXIII¹

Ionization Energies of Phenyl Methyl Telluride and Comparison of Effects
of Oxygen, Sulphur, Selenium and Tellurium Substituents on the Benzene π System

GALINA TSCHMUTOWA und HANS BOCK

Universitäten Kazan/UdSSR und Frankfurt/Bundesrepublik Deutschland

(Z. Naturforsch. **31b**, 1611–1615 [1976]; eingegangen am 16. August 1976)

Tellurium Organic Compounds, Photoelectron Spectra, π Conjugation, Conformers

The photoelectron spectrum of $\text{H}_5\text{C}_6\text{-Te-CH}_3$ displays in its low energy region overlapping bands of gas-phase conformers. Depending on the dihedral angle between the plane of the phenyl ring and the tellurium lone pair, the π conjugation amounts to only 0.1 eV and 0.3 eV, respectively. These values are compared to the considerably larger ones found for the analogous phenyl derivatives $\text{H}_5\text{C}_6\text{-X-CH}_3$ with $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ and Se .

Photoelektronen(PE)-Spektren von Tellur-Verbindungen sind mit Ausnahme von TeH_2 ², $\text{Te}(\text{CN})_2$ ³, $\text{Te}(\text{YH}_3)_2$ mit $\text{Y} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ⁴, Tellurophen⁵ und Benzotellurophen⁶ bislang nicht untersucht worden. Im folgenden wird über die Störung des Benzol- π -Systems durch eine $\text{H}_3\text{C-Te-Gruppe}$ berichtet, ein Befund, der über die tellurorganische Chemie hinaus für einen Vergleich von Substituenteneffekten -XCH_3 innerhalb der 6. Hauptgruppe $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ von Interesse ist.

Experimenteller Teil

Phenyl-methyl-tellurid wird aus Diphenylditellurid und Natrium in flüssigem NH_3 durch Zugabe von Methyljodid hergestellt⁷. Die Reinheit der Verbindung (Sdp.³ = 60 °C; $n_D^{25} = 1,6628$) wurde durch das NMR-Spektrum (Multipllett 7,0–7,5 τ , Singulett 2,05 τ), durch das PE-Spektrum sowie durch Elementaranalyse sichergestellt.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Te}$ (219,74)

Ber. C 38,26 H 3,67,

Gef. C 38,25 H 3,69.

Das PE-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer PS 16 aufgenommen und mit den Argon- und Xenon-Linien geeicht.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. BOCK, Institut für Anorganische Chemie II, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt (Main).

Die EHMO-Rechnungen erfolgten mit einer SPDF-Version, die zusätzlich Spin/Bahn-Wechselwirkungen erfassen kann^{8,9}. Die Strukturdaten wurden teils von Di(tolyl)tellurid¹⁰ übernommen ($d_{\text{TeC}(\phi)} = 2,05 \text{ \AA}$; $\angle \text{CTeC} = 101^\circ$) teils abgeschätzt ($d_{\text{TeC}(\text{H}_3)} = 2,11 \text{ \AA}$) oder waren Standardwerte. Als Tellur-Parameter wählten wir $H_{11}(\text{ns}) = -19,176 \text{ eV}^{11}$, $H_{11}(\text{np}) = -9,534 \text{ eV}^{11}$, $\zeta(\text{ns}) = 2,51^{12}$, $\zeta(\text{np}) = 2,16^{12}$ sowie die Te^\oplus -Spin/Bahn-Kopplungskonstante $\text{Te}(4p^3) = 0,60 \text{ eV}^{13}$.

Helium (I) PE-Spektrum von Phenyl-Methyl-Tellurid und Diskussion

In das PE-Spektrum von Phenyl-methyl-tellurid (Abb. 1) sind außer den Werten der Bandenmaxima auch qualitative Zuordnungen eingetragen, wie sie sich aus dem später diskutierten Vergleich mit C_6H_6 ¹⁴, anderen Derivaten $\text{H}_5\text{C}_6\text{-X-CH}_3$ ($\text{X} = \text{O}^{15}$, S^{15-17} , Se^{18}) sowie den Dimethyl-Verbindungen $\text{H}_3\text{C-X-CH}_3$ ($\text{X} = \text{O}^{19}$, S^{19} , Se^4 , Te^4) ergeben.

Das Molekül besitzt 42 Valenzelektronen, und im Helium(I)-Meßbereich bis 21 eV werden, da in der Regel $\text{IE}_n(2s_c) \geq 20 \text{ eV}$ sind – etwa 14 Ionisierungen erwartet. Man erkennt 10 PE-Banden (Abb. 1), von denen (2), (5) und vor allem (7)/(8) mehrere Ionisierungen enthalten.

Zur Zuordnung der einzelnen Radikalkationen-Zustände wird, da die Verlässlichkeit von EHMO-

Rechnungen für Elemente der Hauptquantenzahl $n = 5$ unbekannt ist, vorgezogen, die PE-Spektren der iso(valenz)elektronischen Derivate $H_5C_6-X-CH_3$ der 6. Hauptgruppe (X = O, S, Se, Te) zu verglei-

chen (Abb. 2). Dabei lassen sich Korrelationen sowohl ausgehend von Benzol¹⁴ als auch ausgehend von den Dimethyl-Verbindungen $X(CH_3)_2$ ^{4, 19} vornehmen.

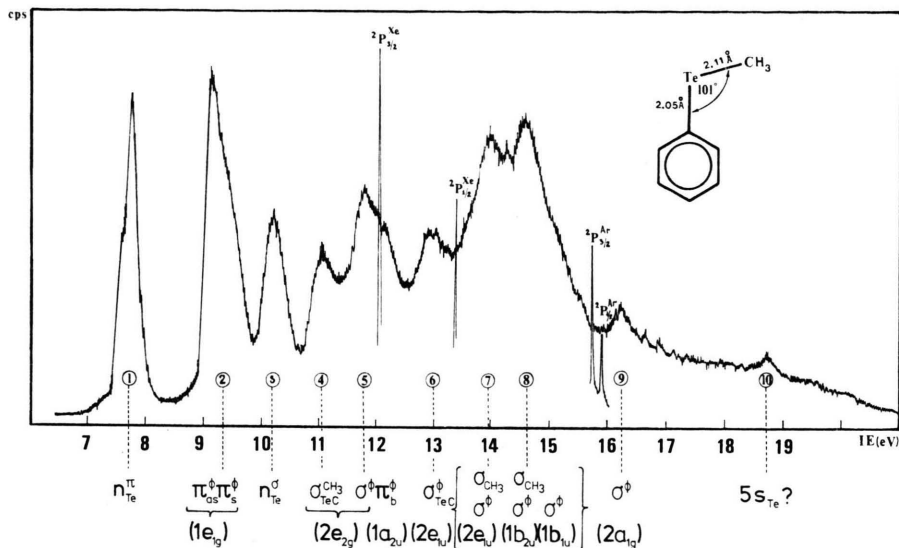


Abb. 1. He(I)PE-Spektrum von $H_5C_6-Te-CH_3$ mit Bandmaxima (eV) und qualitativer Zuordnung (für Ionisierungen mit überwiegender Phenyl-Anteil (Φ) sind zusätzlich die irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Benzolorbitale angegeben).

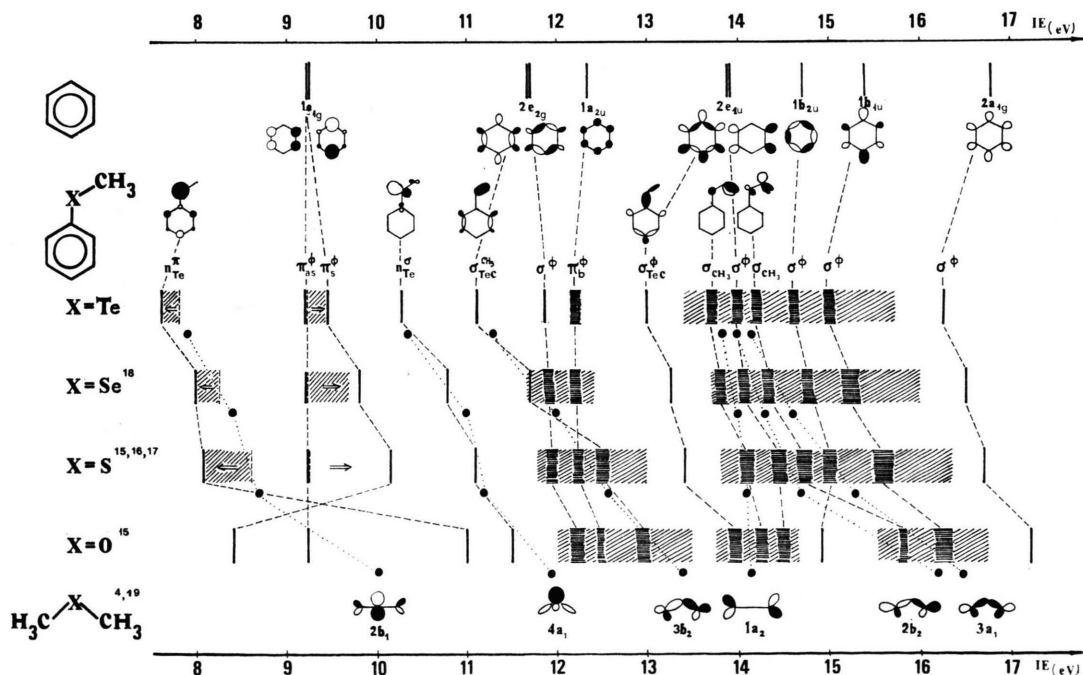


Abb. 2. Korrelation der Radikalkation-Zustände von Benzol¹⁴, Phenylmethyl-¹⁵⁻¹⁸ und Dimethyl^{4, 19}-Verbindungen der 6. Hauptgruppe (Phenyl-Derivate: |----, Dimethyl-Derivate: ●).

Die Korrelationen können auf verschiedenen Wegen erfolgen: So bleiben nach qualitativen Argumenten wie auch nach Auskunft der EHMO-Rechnungen folgende Ausgangsorbitale für Moleküle $H_5C_6-X-CH_3$ völlig oder weitgehend ungemischt: π_{as}^ϕ (1 e_{1g}), σ^ϕ (2 e_{2g}), π (1 a_{2u}), σ_{CH_3} , σ^ϕ (2 e_{1u}) und σ^ϕ (1 b_{2u}). Die Elektronenpaare n_{X^π} wechselwirken in der Reihenfolge $X = Te < Se < S < O$ zunehmend mit π_s (1 e_{1g}); nach den PE-Spektren liegen temperaturabhängige Konformer-Gemische vor (Abb. 2: $\leftarrow \Rightarrow$)^{16-18, 21}. Für $X = O$ erfolgt wegen $IE(n_o) > IE(\pi_s^\phi)$ Sequenzumkehr. Auch die vierte Ionisierungsenergie, die aus dem X-Elektronenpaar in der Molekülebene n_{X^σ} resultiert, steigt erwartungsgemäß mit der effektiven Kernladung von X an. Ein gleiches gilt für die Zustände, die im Orbitalbild mit $\sigma_{TeC}^{CH_3}$ d. h. einer Kombination von σ^ϕ (2 e_{2g}) aus dem Benzolkern und $\sigma_{XC}^{\text{H}_3}$ (3 b_2) aus dem $H_3C-X-CH_3$ -Gerüst zu beschreiben sind. Deutliche Verschiebungen zeigen auch diejenigen PE-Banden, die den Ionisierungen $\sigma_{XC}^{C_6H_5}$ (2 e_{1u}), σ^ϕ (1 b_{1u}) und σ^ϕ (2 a_{1g}) mit nennenswerten Anteilen der Phenyl/X-Bindung entsprechen sollten. Eine solche plausible Zuordnung (Abb. 2) ist jedoch mit dem Vorbehalt zu versehen, daß im Bereich zwischen 14 eV und 16 eV jeweils zahlreiche Banden überlappen. Die im PE-Spektrum der Tellur-Verbindung (Abb. 1) bei $IE_{15(7)} = 18,75$ eV erkennbare Bande ist auch nach EHMO-Rechnungen ($-\epsilon_{15}^{EHMO} = 18,29$ eV) der Ionisierung aus einem Orbital mit überwiegend 5 σ_{Te} -Anteil zuzuweisen.

Ein Vergleich der mit vorstehenden Störungsargumenten getroffenen Zuordnung und dem Ergebnis der EHMO-Rechnung stellt nur teilweise zufrieden: Wie mehrfach auch bei semiempirischen SCF-Verfahren beobachtet²², übertreiben die Stan-

dard-C/H-Parameter die π -Wechselwirkungen – hier werden π_{as}^ϕ und π_s^ϕ (1 e_{1i}) erst als 4. und 5. besetzte Orbitale ausgewiesen und π_b^ϕ (1 a_{2u}) erst als 10. nach weiteren 3 σ -Orbitalen. Die Sequenz innerhalb der σ -Orbitale entspricht demgegenüber der in Abb. 2 erschlossenen.

Die PE-Banden (1) und (2) des Phenyl-methyltellurids (Abb. 1) zeigen deutliche Ausbuchtungen nach niedrigeren bzw. höheren Ionisierungsenergien, die auf Einebnung H_5C_6-TeC und dadurch verstärkte n_{Te^π}/π -Wechselwirkung zurückzuführen sind^{16-18, 21}. Ausgehend von Annahmen wie z. B. der, daß die größere beobachtete Aufspaltung $\Delta IE_{1,2} = 1,6$ eV einem Diederwinkel $\omega = 0^\circ$ entspricht, würde sich für ein Konformeres mit der kleineren Differenz $\Delta IE_{1,2} = 1,35$ eV ein Winkel $\omega \geq 60^\circ$ ergeben. Nicht berücksichtigt ist dabei die Spin/Bahn-Wechselwirkung, die jedoch trotz der relativ großen Te^π -Kopplungskonstante $\zeta = 0,6$ eV¹³ wegen der großen Energiedifferenz $\Delta IE_{1,4} = 2,44$ eV zwischen n_{Te^π} und n_{Te^σ} (Abb. 2) nach der Abschätzung

$$\Delta \epsilon_J = \frac{|\langle \varphi_1 | \zeta \vec{1} s | \varphi_4 \rangle|^2}{\Delta IE_{1,4}} \sim \frac{(0,6 \cdot 0,5)^2}{2,44} = 0,04 \text{ eV} \quad (1)$$

vernachlässigbar klein sein sollte. EHMO-Rechnungen mit und ohne Spin/Bahn-Kopplung ergeben übereinstimmend Differenzen $\Delta \epsilon_J < 0,1$ eV.

Vergleich von Effekten der Substituenten $-OCH_3$, $-SCH_3$, $-SeCH_3$ und $-TeCH_3$ auf das Benzol- π -System

Die PE-Spektren der Verbindungen $H_5C_6-X-CH_3$ belegen verschiedenartige n_X/π_s^ϕ -Wechselwirkungen für Elemente X der 6. Gruppe (Abb. 2); die betreffenden Ionisierungsenergien und weitere zugehörige Daten sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tab. I. Elektronenpaar-Ionisierungsenergien $IE_n(n_X)$ (eV) der Elemente X = O, S, Se, Te²³, ihrer Verbindungen $X(CH_3)_2$ ^{4,18}, $H_5C_6-X-CH_3$ ^{15,16,18} und $H_3CX-C_6H_4-XCH_3$ ¹⁻¹¹ sowie daraus abgeleitete Größen.

X		O	S	Se	Te
(a)	$IE_1(X)$	13,61	10,36	9,75	9,01
(b)	$IE_1(n_X)$	10,04	8,67	8,40	7,89
(c)	$IE_n(n_X)$	11,10	{8,10 8,55}	{7,99 8,29}	{7,6 7,83}
(d)	$IE_n(n_{X^+})$	10,25	8,80	8,48	(7,95)*
(d-b)	$\Delta IE_{CH_3/C_6H_5}$	+ 0,21	+ 0,13	+ 0,08	(+ 0,05)*
(d-c)	$\Delta \pi(n_X)$	-0,85	{0,70 0,25}	{0,49 0,19}	{0,35 0,12}
	$\beta_{n_X/\pi}^{**}$	1,25	0,90	0,79	0,76

* Abgeschätzt; ** nach $\beta = -\sqrt{(d-c)/(9,25-c)}$ jeweils für größere Aufspaltung.

Aus Tab. I ist zu entnehmen: Die Atom-Ionisierungsenergien $IE_1(X)$ spiegeln die von Sauerstoff nach Tellur abnehmende effektive Kernladung wider. Ihre Korrelation mit anderen Werten $IE(n_X)$ für die Elektronenpaare n_X liefert – wie für n_X/π -Wechselwirkung nach 2. Ordnung zu erwarten – keine Geraden, sondern nach $X = Te$ hin konkav ansteigende Kurven⁶. Unter der Annahme ebener Molekülstruktur für die *para*-disubstituierten Benzol-Derivate $H_3CX-C_6H_4-XCH_3$ sollten deren 2. ($X = S, Se, Te$)^{15, 18} oder 3. Ionisierungsenergien ($X = O$)¹⁵, die dem π -Orbital



zuzuordnen sind, brauchbare Parameter α_X (eV) für die Elektronenpaare n_X in Verbindungen $H_3C_6-X-CH_3$ liefern. Dann entspricht die Differenz $\Delta IE_{CH_3/C_6H_5}$ (Tab. I: d–b) den relativ zu Derivaten $H_3C-X-CH_3$ veränderten (hyper)konjugativen und induktiven Effekten auf n_X und die Differenz $\Delta \pi(n_X)$ (Tab. I: d–c) ihrer Wechselwirkung mit dem Benzol- π -System. Diese läßt sich näherungsweise mit einer Säkular determinante 2. Grades erfassen, welche nach Einsetzen der entsprechenden Ionisierungsenergien den Parameter $\beta_{n_X/\pi}$ ergibt:

$$\beta_{n_X/\pi} = \frac{-\sqrt{(IE_n(n^+_X) - IE_n(n_X))(IE_1(C_6H_6) - IE_n(n_X))}}{\quad} \quad (3)$$

Wie aus den $\beta_{n_X/\pi}$ -Werten (Tab. I) ersichtlich, nimmt die π -Wechselwirkung erwartungsgemäß nach $O \gg S > Se \sim Te$ ab. Nicht berücksichtigt ist

dabei allerdings, daß der Diederwinkel ω für die einzelnen Derivate verschieden groß sein kann: Mit Ausnahme des planaren Anisols, dessen PE-Spektrum¹⁵ keine Bande für eine n_0 -Ionisierung bei $\sim 10,2$ eV aufweist (Abb. 2 und Tab. I), liegen die Derivate $H_3C_6-X-CH_3$ bei Zimmertemperatur in der Gasphase als Konformeren-Gemische vor^{16–18, 21}. Ihre PE-Spektren zeigen entweder Banden mit Doppelmaxima ($X = S^{16}, Se^{18}$) oder Schultern (Abb. 1). Für die Tellur-Verbindung läßt sich mit den für die Ableitung der Parameter α_X und $\beta_{n_X/\pi}$ getroffenen Annahmen der Diederwinkel ω wie folgt eingrenzen: Das Bandenmaximum $IE_1(n_{Te}^\pi) = 7,83$ eV liegt etwa 0,1 eV unter dem abgeschätzten Parameter $\alpha_{Te} \sim 7,95$ eV (Tab. I: d), Beziehung (3) liefert $\beta'_{n_{Te}/\pi} = -0,37$ eV, und aus $\beta'_{n_{Te}/\pi}/\beta_{n_{Te}/\pi} = \cos \omega' = 0,49$ ergibt sich $\omega' \sim 60^\circ$. Dieser Winkel stellt einen Minimalwert dar: Sollte z. B. für das zur größeren Aufspaltung $IE_1(n_{Te}^\pi) \sim 7,6$ eV gehörende Konformere der Diederwinkel $\omega' > 0^\circ$ betragen, so wäre der Parameter $\beta_{n_{Te}/\pi}$ ebenfalls um $\cos \omega'$ größer, dagegen $\cos \omega'$ kleiner und $\omega' > 60^\circ$.

Weitere Untersuchungen z. B. an verschiedenen phenyl-substituierten Organoselen-Verbindungen¹⁸ oder an Thiophenol²¹ sollen zur Klärung der noch offenen Fragen beitragen: so, ob zwei definierte Konformere in der Gasphase vorliegen, oder, inwieweit die unterschiedlichen π -Wechselwirkungen (Tab. I) die Höhe der Rotationsbarriere beeinflussen.

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und insbesondere durch ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes für G. TSCHMUTOWA gefördert.

¹ 62. Mitteilung: H. BOCK, B. SOLOUKI, G. BERT und P. ROSMUS, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 6054 [1976].

² A. W. POTTS und W. C. PRICE, Proc. Roy. Soc. **A 326**, 181 [1972].

³ Diss. H. STAFAST, Universität Frankfurt 1974.

⁴ S. CRADOCK und P. A. WHITEFORD, J. C. S. Faraday **II 68**, 281 [1972].

⁵ G. DISTEFANO, S. PIGNATARO, G. INNORTA, F. FRINGUELLI, G. MARINO und A. TATICCHI, Chem. Phys. Letters **22**, 132 [1973]. Vgl. hierzu auch W. SCHÄFER, A. SCHWEIG, S. GRONOWITZ, A. TATICCHI und F. FRINGUELLI, Chem. Comm. **1973**, 542.

⁶ J. F. MULLER, Helv. Chim. Acta **58**, 2646 [1975].

⁷ J. L. PIETTE und M. RENSON, Bull. Soc. Chim. Belg. **79**, 353 [1970]. Die angegebene Darstellungsmethode wurde unterdessen von E. G. KATAEW/Universität Kazan modifiziert.

⁸ Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von K. WITTEL, Universität Frankfurt, vgl. Diss. K. WITTEL, Frankfurt 1974 oder z. B.⁹

⁹ Vgl. z. B. K. WITTEL, H. BOCK und R. MANNE, Tetrahedron **30**, 651 [1974] sowie angeführte Literatur.

¹⁰ W. R. BLACKMORE und S. C. ABRAHAMS, Acta Crystallogr. **8**, 317 [1955].

¹¹ Die Valenzionisierungsenergien wurden aus den Daten in C. E. MOORE, "Atomic Energy Levels", National Bureau of Standards, Circ. 467 (1949–1958) berechnet.

¹² E. CLEMENTI, D. L. RAIMONDI und W. P. REINHARDT, J. Chem. Phys. **47**, 1300 [1967]; vgl. auch *ibid.* **38**, 2686 [1963].

¹³ K. WITTEL und R. MANNE, Theor. Chim. Acta **33**, 347 [1974].

¹⁴ Vgl. z. B. H. BOCK und W. FUSS, Angew. Chem. **83**, 169 [1971]; Int. Ed. **10**, 182 [1971] und angeführte Literatur.

¹⁵ H. BOCK, G. WAGNER und J. KRONER, Tetrahedron Letters **40**, 3713 [1971]; sowie Chem. Ber. **105**, 3850 [1972].

- ¹⁶ P. S. DEWAR, E. ERNSTBRUNNER, J. R. GILMORE, M. GODFREY und J. M. MELLOR, *Tetrahedron* **30**, 2455 [1974].
- ¹⁷ A. SCHWEIG und N. THON, *Chem. Phys. Letters* **58**, 482 [1976].
- ¹⁸ G. TSCHMUTOWA und H. BOCK, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁹ Vgl. z.B. B. H. BOCK, P. MOLLÈRE, G. BECKER und G. FRITZ, *J. Organomet. Chem.* **61**, 113 [1973].
- ²⁰ H. BOCK und G. WAGNER, *Angew. Chem.* **84**, 119 [1972]; *Int. Ed.* **11**, 150 [1972]; sowie *Chem. Ber.* **107**, 68 [1974].
- ²¹ Eine besonders ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der PE-Bandenformen zeigt das bis 700 °C beständige Thiophenol; vgl. Diplomarbeit A. TABATABAI, Universität Frankfurt 1976.
- ²² Vgl. z.B. J. KRONER, D. PROCH, W. FUSS und H. BOCK, *Tetrahedron* **28**, 1588 [1972].
- ²³ Vgl. z.B. C. E. MOORE, *Circ. NSRDS-NBS 34*, National Bureau of Standards, Washington 1970. Die aus den angegebenen Daten berechenbaren Valenzionisierungsenergien IE(np) unterscheiden sich für Se (10,74 eV) und Te (10,50 eV) nur geringfügig.
- ²⁴ H. M. SEIP und R. SEIP, *Acta Chem. Scand.* **27**, 4024 [1973].