

# Photoelektronenspektren von Verbindungen der V. Hauptgruppe, VI<sup>1</sup>

## Methyl- und Trifluormethyl-Cyanphosphine, $\text{Me}_n\text{P}(\text{CN})_{3-n}$ und $(\text{CF}_3)_n\text{P}(\text{CN})_{3-n}$ ( $n = 0, 1, 2, 3$ )

Photoelectron Spectra of Group V Compounds, VI<sup>1</sup>

Methyl- and Trifluoromethyl-Cyanophosphines,  
 $\text{Me}_n\text{P}(\text{CN})_{3-n}$  and  $(\text{CF}_3)_n\text{P}(\text{CN})_{3-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ )

SUSANNE ELBEL, HEINDIRK TOM DIECK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.

und

REINHARD DEMUTH

Institut für Anorganische Chemie I der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **31b**, 1472–1479 [1976]; eingegangen am 3. August 1976)

PE Assignment, Substituent Effects, MO Models, Electronic Structures, Symmetry Properties

The He I photoelectron spectra of the series  $\text{R}_n\text{P}(\text{CN})_{3-n}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3; n = 0, 1, 2, 3$ ) and of  $\text{Me}_2\text{ECN}$  ( $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) are interpreted. The PE assignments are based on the comparison with the PE data of analogous halogeno and hydrogen derivatives as well as related cyano compounds and on simple MO considerations (composite molecule–approach). Hyperconjugative and inductive effects of the substituents CN, Me, F, Cl, and especially  $\text{CF}_3$  are assessed. The various effects of changing substituents or central atoms within the series are used to confirm the interpretation. The differing electronic structures of halogeno and cyano (pseudohalogeno) compounds are discussed on the basis of their PE spectra.

### 1. Einleitung

Mit der Zuordnung der He I Photoelektronenspektren von Methylhalogenphosphinen<sup>2</sup>  $\text{MePHal}_2$  und  $\text{Me}_2\text{PHal}$  gelang eine Beschreibung ihrer Bindungsverhältnisse durch Separierung typischer Halogenorbitale vom hypothetischen Rumpfmolekül  $\text{MeP}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{P}$  („composite molecule“-Modell). Dieses Vorgehen erlaubt eine Anwendung höherer Lokalsymmetrien und ist besonders nützlich für die Beurteilung der chemischen Eigenschaften von Phosphinen, z. B. in Komplexchemie und Komplexkatalyse.

In der folgenden Arbeit setzen wir mit den Reihen der Methyl- und Trifluormethyl-cyanphosphine die Untersuchungen an Phosphorverbindungen und analogen Verbindungen der V. Hauptgruppe mit elektronegativen Substituenten fort. Die chemische

Ähnlichkeit von Halogeniden und Pseudohalogeniden findet sich vordergründig in ihrer Elektronenstruktur nicht wieder – sie sind nicht isoelektronisch. Bei vereinfachter Betrachtung unterscheiden sie sich durch ein zusätzliches Nitril- $\sigma$ -Orbital.

### 2. Experimentelle Daten und ihre allgemeine Deutung

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an den wichtigsten cyansubstituierten Verbindungsklassen durch STAFast<sup>3</sup> haben bereits gezeigt, daß keine direkte Korrelation von Cyan- mit Halogen-Molekülorbitalen möglich ist. In Abb. 1 sind die komplexen Orbitaltypen von Cyanwasserstoff denen von Chlorwasserstoff gegenübergestellt und zugleich die in der Arbeit verwendeten Kurzbezeichnungen\* der R–CN-Orbitale angegeben. MO-Diagramme und Orbitalenergien wurden CNDO-Rechnungen entnommen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. S. ELBEL, Institut für Anorganische Chemie, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/M. 70.

\* Die hier verwendeten Orbital symbole unterscheiden sich von der STAFast-Nomenklatur (Lit. 3).

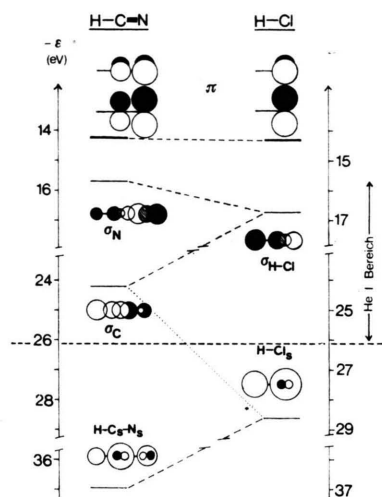


Abb. 1. Korrelation von CNDO-Orbitalenergien und -Eigenfunktionen für HCN und HCl zur Illustration der im Text verwendeten Bezeichnungen für CN-Molekülorbitale.

Alle bislang PE-spektroskopisch untersuchten Cyanverbindungen weisen ähnliche  $\sigma$ - und  $\pi$ -Ionisierungsenergien auf (ca. 11–14 eV), die zudem bei Phosphinen mit  $\sigma_{P-Me}$ - bzw.  $\sigma_{As-Me}$ -Ionisierungen zusammenfallen. Ihre Zuordnung wird erleichtert durch die Korrelation der Ionisierungsenergien von Verbindungsreihen  $Me_nP(CN)_{3-n}$  und  $(CF_3)_nP(CN)_{3-n}$  ( $n = 0 \rightarrow 3$ ), die zusammen mit den Werten isoelektronischer und anderer Vergleichsverbindungen tabelliert sind (Tabelle). Die He I PE-Spektren von  $Me_nP(CN)_{3-n}$  und  $(CF_3)_nP(CN)_{3-n}$  sind in den Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Die PE-

Spektren der Wasserstoffanaloge  $RPH_2$  und  $R_2PH$  ( $R = Me, CF_3$ ) sind zu Vergleichszwecken gestrichelt eingezeichnet.

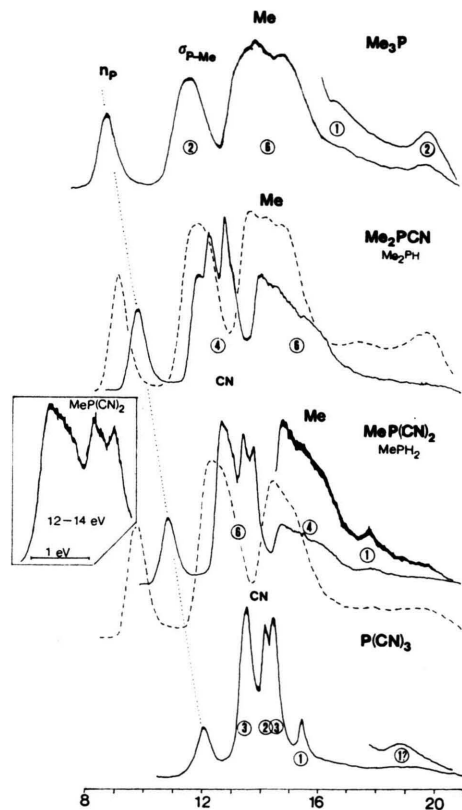


Abb. 2. PE-Spektren der Reihe  $Me_nP(CN)_{3-n}$  sowie von  $MePH_2$  und  $Me_2PH$  (gestrichelt; wahrscheinliche Zahl der Ionisierungen in Klammern).

Tabelle. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n$  (eV) (Bandenmaxima) von Verbindungsreihen  $R_nP(CN)_{3-n}$  ( $R = Me, CF_3$ ;  $n = 0, 1, 2, 3$ ) und von Vergleichsverbindungen.

	$IE_1$	$IE_2$	$IE_3$	$IE_4$	$IE_5$	$IE_6$	$IE_7$	$IE_8$	$IE_9$	$IE_{10}$
$Me_3P$ <sup>6</sup>	8,67	11,50	13,69	19,7						
$Me_2PCN$	9,80	11,85	12,15	12,72	13,98					
$MeP(CN)_2$	10,85	12,13	13,39	13,51	13,62	14,75	17,74			
$P(CN)_3$	12,04	13,5	14,13	14,42	15,44	~18,9				
$CF_3P(CN)_2$	11,81	13,43	13,53	14,05	14,25 ?	14,48	15,30	15,98	16,62	17,68
$(CF_3)_2PCN$	11,72	13,1	13,59	14,02	15,8	17,48				
$(CF_3)_3P$ <sup>4,7</sup>	11,60	13,46	15,8	17,3						
$Me_2NCN$ <sup>3</sup>	{9,32 9,40	{11,80 11,93	12,54	12,79	~14,0	14,58	16,45	18,25		
$Me_2AsCN$ <sup>4</sup>	9,82	11,4	11,99	12,48	13,74					
$F_2PCN$ <sup>5</sup>	11,9	13,5	14,0	16,6	18,2	19,2				
$S(CN)_2$ <sup>3</sup>	11,32	13,27	13,50	13,59	14,02	14,22	15,02	16,5		
$CF_3PH_2$ <sup>4,7</sup>	11,15	13,3	14,12	15,08	15,82	16,83	18,15	19,96		
$MePH_2$ <sup>4,10</sup>	9,63	12,5	14,6							
$(CF_3)_2PH$ <sup>4,7</sup>	11,43	13,25	13,92	15,6	17,0	19,65				
$Me_2PH$ <sup>2,4,10</sup>	9,08	11,87	13,65	(14,0)	17,45 ?	19,3–20,0				
$HCF_3$ <sup>9</sup>	14,8	15,5	16,16	17,24	20,8					

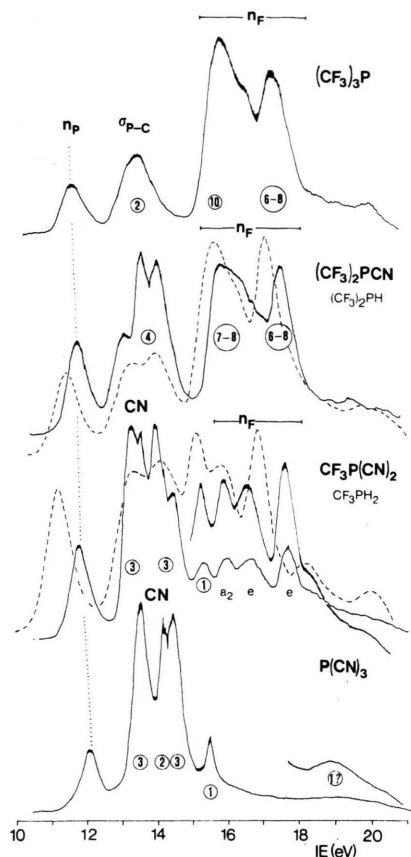


Abb. 3. PE-Spektren der Reihe  $(\text{CF}_3)_n\text{P}(\text{CN})_{3-n}$  sowie  $\text{CF}_3\text{PH}_2$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$  (gestrichelt; wahrscheinliche Zahl der Ionisierungen in Klammern).

Semiempirische Rechnungen haben sich bei Cyanverbindungen als wenig verlässlich erwiesen<sup>3,4</sup>, daher wird die Diskussion auf einen qualitativen Vergleich experimenteller Ergebnisse beschränkt.

Die „freien“ Elektronenpaare am Phosphor  $n_P$  ( $IE_1$ ) werden ähnlich wie bei Methylhalogenphosphinen<sup>2</sup> mit zunehmendem CN-Substitutionsgrad etwa linear stabilisiert. Der sehr starke Abfall von Trimethylphosphin<sup>6</sup> ( $n_P$  8,67 eV) zu Tricyanophosphin ( $n_P$  12,04 eV) um 3,4 eV deutet auf einen dominanten  $-I$ -Effekt bei vergleichsweise geringer Hyperkonjugation hin. Deshalb übertrifft die Stabilisierung der  $n_P$ -Orbitale in Methylcyanophosphinen sogar die von Methylfluorphosphinen ( $\text{Me}_2\text{PF}$ <sup>10</sup> 9,35 eV;  $\text{MePF}_2$ <sup>2,10</sup> 10,33 eV; allerdings  $\text{PF}_3$ <sup>8</sup> 12,31 eV). Dies ist bemerkenswert und sollte Cyanphosphine in besonderem Maße zur Stabilisierung niederwertiger Metalle befähigen.

Die CH-Banden und die typischen, vorgelagerten CN-Banden wandern mit wachsender CN-Anzahl

stetig zu größeren Potentialen (Abb. 2). Letzterer Effekt fehlt dagegen in der  $\text{CF}_3$ -Reihe (Abb. 3), bei der die CN-Ionisierungsenergien etwa konstant bleiben. Der ebenfalls stark elektronegative  $\text{CF}_3$ -Substituent ändert beim gegenseitigen Austausch mit CN die Ladungsverteilung offenbar nur wenig, dokumentiert auch durch die geringe  $\Delta n_P$ -Energiedifferenz von nur 0,45 eV der beiden Endglieder  $\text{P}(\text{CN})_3$  und  $(\text{CF}_3)_3\text{P}$ . Daß dennoch die Cyanogruppe induktiv wirksamer ist als die Trifluormethylgruppe, läßt sich an dem Verlauf der  $n_F$ -Energien in Abb. 3 ablesen: Bei sukzessiver Substitution von  $\text{CF}_3$  gegen CN wird die  $n_F$ -Bande bei 17,3 eV von Tris(trifluormethyl)-phosphin auf 17,5 eV im Mono- und auf 17,7 eV im Dicyanophosphin  $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$  abgesenkt. Die in Abb. 3 enthaltene Reihe  $(\text{CF}_3)_n\text{PH}_{3-n}$ <sup>4,7</sup> zeigt den gegenläufigen Effekt!

Vergleicht man  $\text{HCF}_3$ -Energien<sup>9</sup> mit denen der beiden Phosphine  $\text{H}_2\text{P}-\text{CF}_3$  und  $(\text{NC})_2\text{P}-\text{CF}_3$ , in denen die  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der  $\text{CF}_3$ -Gruppe praktisch ungestört ist (was durch die relativ zu  $\text{HCF}_3$  parallele Verschiebung der drei  $n_F$ -Banden und die Entartung der ursprünglichen  $e(n_F)$ -Orbitale auch bei beiden  $\text{C}_s$ -Systemen nahegelegt wird), wird der starke induktive Einfluß der Cyansubstituenten besonders deutlich. Das als interner induktiver Standard fungierende und nur im  $\text{CF}_3$ -Teil lokalisierte  $n_F$ -Orbital der Symmetrie  $a_2$  ( $\text{HCF}_3$  15,5 eV) wird im  $\text{H}_2\text{P}$ -Derivat auf 15,0 eV angehoben, im  $(\text{NC})_2\text{P}$ -Derivat auf ca. 16,0 eV abgesenkt (Abb. 3).

Eine dritte Korrelationsmöglichkeit bietet die Moleküreihe  $\text{Me}_2\text{NCN}$ ,  $\text{Me}_2\text{PCN}$  und  $\text{Me}_2\text{AsCN}$  in Abb. 4. Ähnlich wie bei den kürzlich beschriebenen entsprechenden Chloriden<sup>2</sup> nimmt die erste Ionisierungsenergie  $IE_1$  des „lone pair“-Orbitals  $n_E$  nicht

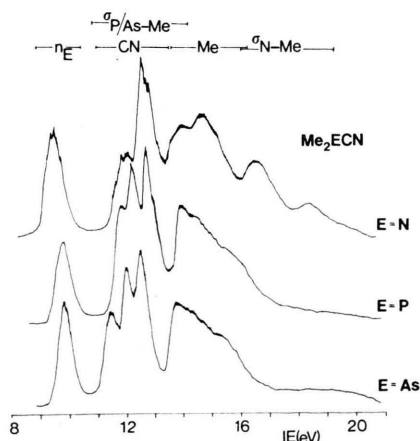


Abb. 4. PE-Spektren der Reihe  $\text{Me}_2\text{NCN}$ ,  $\text{Me}_2\text{PCN}$ ,  $\text{Me}_2\text{AsCN}$ .

in der Reihe zunehmender Elektronegativität des Zentralatoms  $\text{As} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{N}$  zu, sondern ab! Das ist einmal wesentlich auf die abnehmende Wechselwirkung bei zunehmender Bindungslänge  $\text{E}-\text{CN}$  zurückzuführen (vgl. dagegen  $\text{Me}_3\text{F}$ ,  $\text{E} = \text{N} \rightarrow \text{Sb}$  <sup>6</sup>), zum anderen auf die energetische Abfolge bestimmter Coulombenergien

$$\alpha_{\text{N}-\text{Me}} > \alpha_{\text{CN}} \approx \alpha_{\text{P}/\text{As}-\text{Me}}$$

sowie auf Geometrieänderungen in dieser Reihe (vgl. 3.3.). Jedenfalls enthielte eine Korrelation der ersten Ionisierungsenergien mit Eigenschaften wie Basizität und Komplexbildungsvermögen<sup>10,11</sup> ein erhebliches Maß an Spekulation.

### 3. PE – Bandenzuordnung einzelner Verbindungen, MO – Modelle

#### 3.1. Tricyanphosphin $\text{P}(\text{CN})_3$

Für Tricyanphosphin wird hier der Einfachheit halber  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie angenommen, ist aber nicht notwendige Konsequenz seiner Strukturdaten<sup>12</sup> ( $\angle \text{CPC} = 93^\circ$ ;  $\angle \text{PCN} = 172^\circ$ ). Geht man davon aus, daß bei Cyanphosphinen  $\text{R}_n\text{P}(\text{CN})_{3-n}$  wie auch bei Chlorphosphinen drei Orbitale vom s-Typ außerhalb des He I-Bereiches liegen ( $1e$ ,  $1a_1$  bzw.  $2a'$ ,  $1a''$ ,  $1a'$  in  $\text{C}_s$ ), verbleiben für die Zuordnung des bandenarmen  $\text{P}(\text{CN})_3$ -Spektrums (Abb. 2 und 3) dreizehn MOs bei vier Entartungen ( $5a_1 \dots 2a_1$ ,  $5e \dots 2e$ ,  $1a_2$ ). Die Zuordnung erfolgt anhand der PE-Daten von Phosphortrichlorid (vgl. dazu auch Abb. 1) mit folgender Begründung: Ein Vergleich dieser nicht isoelektronischen Moleküle erscheint möglich, wenn (a) unterschiedliche Energieschwerpunkte für Substituentenorbitale ( $\alpha_{\text{Cl}} < \alpha_{\text{CN}}$ ), (b) ein geringerer induktiver Effekt für Chlor, aber vergleichbare hyperkonjugative Effekte für Cl und CN, sowie (c) die sehr viel größeren Valenzionisierungspotentiale der s-Orbitale von Kohlenstoff und Stickstoff berücksichtigt werden. Mit (a) und (b) erhält man für tangentielle (T) und vertikale (V) Orbitale<sup>1,2</sup> der Symmetrie  $a_1$ ,  $a_2$  und  $e$  (s. Abb. 5) beider Verbindungen ähnlich große Aufspaltungen. Außerdem wäre  $\Delta\alpha \approx \Delta a_2$ , was in Abb. 5 durch Verschiebung der Energieskalen gegeneinander ausgedrückt ist. Der  $\sigma$ -Charakter der „lone pair“-Orbitale am Stickstoff ( $\sigma_{\text{N}}$ ) macht eine eindeutige Zuordnung und Korrelation aller  $\sigma$ -Orbitale zunichte. Wegen (c) entziehen sich auch  $2e$ - und  $2a_1$ -Orbitale von  $\text{P}(\text{CN})_3$  der Zuordnung; sie besitzen sowohl hohe  $\text{C}_s-\text{N}_s$ - als auch  $\sigma_{\text{P}-\text{CN}}$ -Anteile. Ob die schwache Bande im Bereich 18–19 eV dem  $2e$ -Orbital zugeschrieben werden kann, bleibt fraglich.

Eine mögliche Zuordnung der PE-Banden von Tricyanphosphin impliziert Abb. 5, die den komplexen Einfluß reiner Substituentenorbitale auf Zentralatomorbitale ( $\text{P}_s, \text{P}_{p_x, y, z}$ ) in einem „composite molecule“-Modell<sup>1,2</sup> veranschaulichen soll. Die ge-

zeichneten MO-Bilder entsprechen CNDO/EHMO-Eigenfunktionen für eine hypothetische  $(\text{CN})_3$ -Einheit und  $\text{P}(\text{CN})_3$ . Um die verschiedenen Orbitaltypen (R, T, V,  $\sigma_{\text{P}-\text{C}}$ ,  $\sigma_{\text{N}}$ ) besser kenntlich zu machen, wurde ein planares Molekülgerüst gezeichnet. Geometrieerniedrigung  $\text{D}_{3h} \rightarrow \text{C}_{3v}$  löscht dann die im planaren Fall noch existente  $\sigma/\pi$ -Separation der  $a_1$ - und  $e$ -Orbitale. Bei Annahme nichtlinearer  $\text{P}-\text{C}-\text{N}$ -Valenzen<sup>12</sup> geht darüber hinaus die vorhandene Differenzierung von  $\sigma_{\text{N}}$ - und V-Orbitaltypen verloren (Unterschied zu  $\text{P}(\text{H})_3$ !). Da die Zuordnung in Abb. 5 mit einer Intensitätsverteilung

$$1:3:2:3:1:(2)$$

nur qualitativ fundiert ist, können auch alternative Vorschläge nicht ausgeschlossen werden, z. B.

$$1:3:3(2):3(4):2(2e):1(2a_1).$$

Vor allem ist die Sequenz der  $a_1$ -Orbitale  $\text{V} \approx \sigma_{\text{P}-\text{C}}$  ( $\triangleq \sigma_{\text{N}}$ ) unsicher (s. Abb. 5) und damit auch die Zuordnung einer entsprechenden Bande bei 15,3 eV im PE-Spektrum von Trifluormethyl(dicyan)-phosphin, die zwischen  $n_{\text{F}}$ - und  $\text{CN}$ -Bereich liegt (vgl. 3.2.).

Der Energieschwerpunkt für Nitrilgruppen  $\alpha_{\text{CN}}$  schwankt für die bislang bekannten Cyanide zwischen 13,5 und 14,6 eV<sup>3</sup>. Im MO-Schema besitzt er die Energie eines Orbitals geringster „through space/through bond“-Wechselwirkung, z. B. in  $\text{C}_{2v}$  die  $1a_2$ -, in  $\text{D}_{3h}/\text{C}_{3v}$  die  $1e''$  (V)-Energie. Mit  $\alpha_{\text{CN}} \sim 14$  eV ist unter Berücksichtigung der bis jetzt bekannten „through space“-Aufspaltungen  $\Delta T$  geminaler Cyangruppen (ca. 0,7–1,0 eV)<sup>3</sup> das  $1a_2$ -MO der bei 13,5 eV zentrierten  $\text{P}(\text{CN})_3$ -Bande zuzuordnen. Dies folgt auch aus dem Vergleich mit Phosphortrichlorid.

#### 3.2. Methyl- und Trifluormethyl-dicyanphosphin, $\text{MeP}(\text{CN})_2$ und $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$

Für die CN-Bandenfolge in beiden PE-Spektren (Abb. 2 und 3) sollte das MO-Modell geminaler Nitrilgruppen erhalten<sup>3</sup>, das dem der T- und V-Orbitale bei den Dihalogeniden<sup>1,2</sup> entspricht. Für die pseudo- $\pi$ -Orbitale T und V ist gemäß 3.1. ( $\beta_{\text{P}/\text{CN}} \sim \beta_{\text{P}/\text{Cl}}$ ) eine den Dichloriden  $\text{MeP}(\text{Cl})_2$  analoge „through space“-Aufspaltung zu erwarten. Die  $\sigma_{\text{N}}$ -MOs einer zentralatomentkoppelten  $(\text{CN})_2$ -Einheit („composite molecule“) erhalten bei eingeschalteter Wechselwirkung mit dem PR-Rest  $\sigma(a')$ - oder  $\pi(a'')$ - $\text{P}-\text{C}-\text{N}$ - und  $\text{P}-\text{R}$ -Anteile. Beide  $\sigma_{\text{N}}$ -Orbitale werden dem  $\pi_{\text{CN}}$ -Energiebereich zugeordnet, für den eine Bandenverteilung 3:3 u. a. durch den *Perfluormethyl*-Effekt<sup>2</sup> nahegelegt wird.

Der *Perfluormethyl*-Effekt wurde bewußt als Gegensatz zum *Perfluor*-Effekt<sup>13</sup> definiert. Sein Einfluß auf  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale ist undifferenziert, da eine dem starken  $-\text{I}$ -Effekt entgegengerichtete Hyperkonjugation vernachlässigbar ist. Darin besteht der Unterschied zur Wirkung des Fluorsubstituenten. Der *Perfluormethyl*-Effekt bietet wichtige Zuordnungskriterien für PE-Spektren analoger

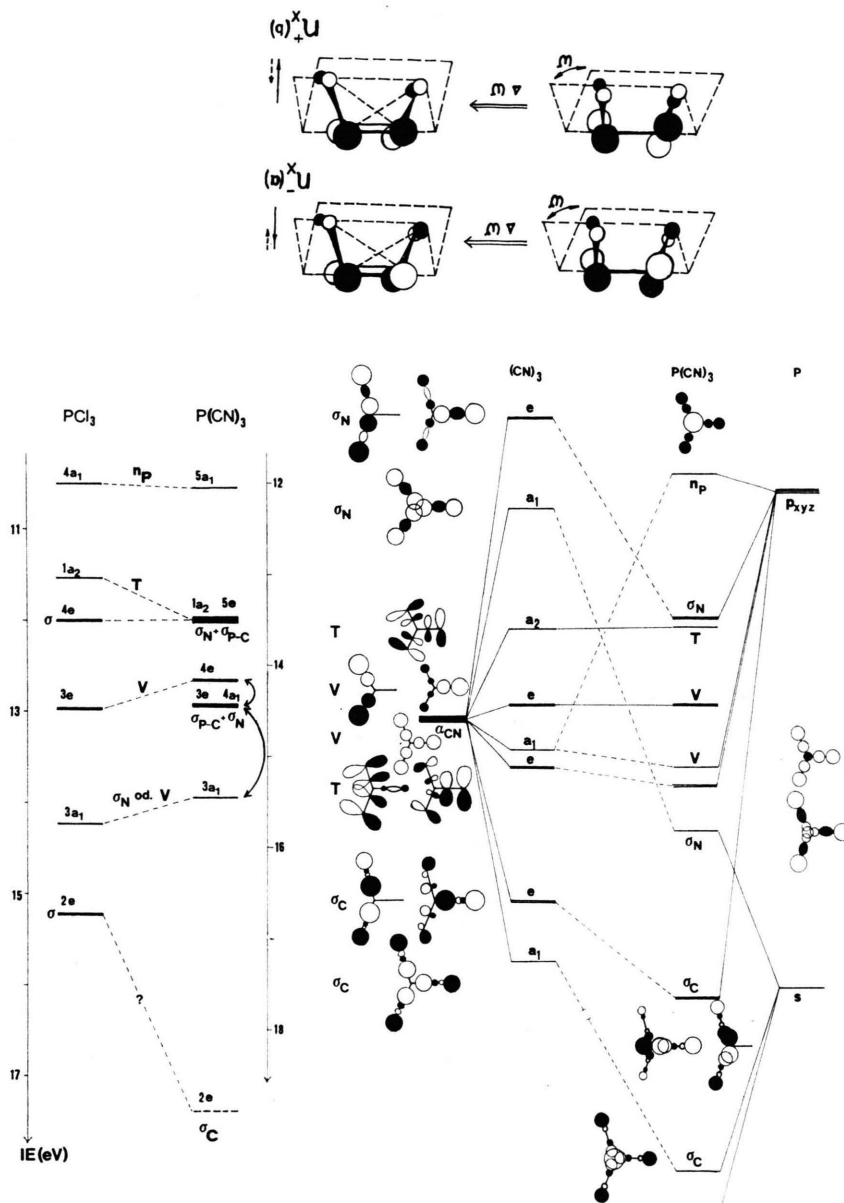


Abb. 5. Korrelation der experimentellen Ionisierungsenergien  $\text{PCl}_3$  und  $\text{P}(\text{CN})_3$  sowie ein „composite molecule“-Modell für  $\text{P}(\text{CN})_3$ , nachvollzogen mit relativen CNDO/EHMO-Energien und -Eigenfunktionen. (Alternative Zuordnungen sind durch Pfeile gekennzeichnet; das  $\text{C}_{3v}$ -Molekülskelett ist in die Papierebene projiziert.)

Methylverbindungen, wenn Bandenüberlagerungen die Interpretation erschweren, vgl. z. B. Methyl- und Methylhalogenphosphine<sup>2,4</sup> mit ihren  $\text{CF}_3$ -Derivaten<sup>4,7</sup>. Wegen  $\alpha_{\text{CF}_3} \gg \alpha_{\text{Me,Cl,Br,I/CN}}$  wird bei  $\text{CF}_3$ -Derivaten häufig eine deutliche Separation charakteristischer Zentralatom- und Substituentenbanden beobachtet. Der dominante  $\sigma$ -Effekt kann bei Substituentenaustausch  $\text{Me} \rightarrow \text{CF}_3$  eine zufällige Entartung von  $a'/a''$ -Banden aufheben; vgl. z. B. die zweiten und dritten Ionisierungsenergien der

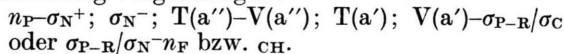
Methylphosphine und ihrer  $\text{CF}_3$ -Analoge  $\text{RPH}_2$  und  $\text{R}_2\text{PH}$  (Abbn. 2 und 3;  $a''$ -Orbitale erfahren eine geringere Stabilisierung als entsprechende  $a'$ -Species vom  $\sigma$ -Typ)<sup>4,7</sup>.

Für die Dicyanphosphine bedeutet dies, daß bei Austausch von Methyl gegen Trifluormethyl eine parallele Stabilisierung typischer CN-Banden zu erwarten ist. Änderungen im Bandenmuster sollten auf die energetische Lage von Orbitalen mit nennenswerten  $\sigma_{\text{P-C}}$ -Anteilen hinweisen. Ungeachtet

einer Veränderung durch „through space/through bond“-Aufspaltungen werden sechs CN-Banden entsprechend je einer  $\pm$ -Kombination für V-, T- und  $\sigma_N$ -Orbitale erwartet. Ein siebentes Orbital mit hohen  $\sigma_{P-R}$ - und  $\sigma_{P-C(N)}$ -Anteilen sollte wegen  $\alpha_{P-C} \sim \alpha_{CN}$  vergleichbare Energie besitzen. Es wird der  $\text{MeP}(\text{CN})_2$ -Bande bei 14,75 eV, der  $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$ -Bande bei 15,3 eV zugeordnet und bietet ein besonders durchsichtiges Beispiel für den *Perfluoromethyl*-Effekt. Daß es sich hierbei weder um eine typische R(Me,  $n_F$ )- noch CN-Bande handeln kann, wird erst durch den Austausch von Methyl gegen Trifluormethyl offenbar. Aus energetischen Gründen sollte auch eine gewisse Korrespondenz im Orbitalcharakter mit einem  $\text{P}(\text{CN})_3$ -Orbital bestehen, das nach Abb. 2 und 3 einer Bande bei 15,4 eV zugeordnet wurde und nach Abb. 5 die bindende  $\sigma_N$ -Kombination oder das V-Orbital ( $a_1$ ) repräsentiert. Weniger aussagekräftig ist der Vergleich mit Dicyansulfid <sup>3a,c</sup> (Tabelle), das – abgesehen von überzähligen R-Orbitalen – mit  $\text{R}-\text{P}(\text{CN})_2$  isoelektronisch ist.

Dicyansulfid zeigt fünf Banden im typischen Bereich der CN-Energien, eine sechste bei 15,02 eV. Diese wurde der symmetrischen V-Kombination zugeordnet <sup>3a,c</sup>, was starke hyperkonjugative Wechselwirkung von Zentralatom ( $S_p$ )- und V-Substituenten-Orbitalen ( $b_1$ ) voraussetzt (ca. 1 eV) <sup>3a,c</sup>. Dies spräche beim Dicyanphosphin für eine analoge Zuordnung zum bindenden V-Orbital. Allerdings ist insgesamt nur eine geringe Korrespondenz zwischen den Cyan-Banden von  $\text{R}-\text{P}(\text{CN})_2$  und  $\text{S}(\text{CN})_2$  vorhanden; ob Folge unterschiedlicher Molekülpunktgruppen ( $\text{C}_{2v} \leftrightarrow \text{C}_s$  oder  $\text{C}_1$ ), bleibt dahingestellt.

Für beide Dicyanphosphine wird folgende PE-Zuordnung vorgeschlagen:



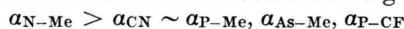
Nicht zwingend ist die Sequenz innerhalb der allen Cyanphosphinen eigenen zwei CN-Banden-Gruppen. Eine Differenzierung der Orbitaltypen erscheint mit den in 3.1. genannten Einschränkungen für  $\sigma$ -MOs und trotz niedriger Symmetrie durch die unterschiedlichen Bandenformen für CN- und CH-Energien gerechtfertigt.

### 3.3. Dimethylelementcyanide $\text{Me}_2\text{ECN}$

(E = N, P, As) und Bis(trifluormethyl)cyanphosphin ( $\text{CF}_3)_2\text{PCN}$

Die PE-Spektren der Reihe  $\text{Me}_2\text{NCN}$  <sup>3b</sup>,  $\text{Me}_2\text{PCN}$  und  $\text{Me}_2\text{AsCN}$  <sup>4</sup> sind in Abb. 4 wiedergegeben, das von  $(\text{CF}_3)_2\text{PCN}$  in Abb. 3.

Für Cyanorbitale von  $\text{Me}_2\text{NCN}$  wurde die Sequenz  $\pi(\text{T}) \rightarrow \sigma_N \rightarrow \pi(\text{V})$  diskutiert <sup>3b</sup>. Tauscht man die Zentralatome aus (N  $\rightarrow$  P, As), sind (a) wegen der Inversion bestimmter Coulombenergien

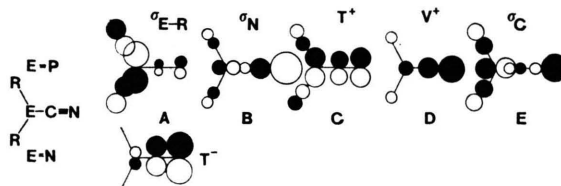


und (b) wegen der kleineren Wechselwirkung von CN- und P/As-Zentralatomorbitalen gegenüber  $\beta_{N/CN}$  charakteristische Veränderungen in den PE-Spektren dieser Verbindungsreihe zu erwarten. Legt man das experimentelle <sup>14a,b</sup>, nichtplanare

$\text{C}_2\text{P}/\text{AsCN}$ -Gerüst zugrunde, geht die  $\sigma/\pi$ -Separation für CN-Orbitale der Darstellung a' verloren ( $\cong \sigma_N, \text{V}$ ). Für  $\text{Me}_2\text{NCN}$  wurde dagegen ein weitgehend planares Molekülskelett experimentell <sup>14c</sup> bestätigt und gestattet die Zuordnung nach  $\text{C}_{2v}$ -Darstellungen.

Wegen  $\alpha(n_F) \gg \alpha_{CN} \sim \alpha_{P-C}$  ist Punkt (a) analog auf  $\text{F}_2\text{PCN}$  <sup>5</sup> (Tabelle) übertragbar. Es sollte ein ähnliches CN-Bandenmuster wie  $\text{Me}_2\text{NCN}$  besitzen. Bei gleicher CN-Bandenanzahl (3) ist allerdings wegen der noch größeren Energieseparation von Substituenten-Orbitalschwerpunkten bei  $\text{F}_2\text{PCN}$  die Sequenz  $\pi, \pi, \sigma_N$  bei fast entarteten  $\pi$ -Orbitalen wahrscheinlich. Sie entspräche damit der bei R-CN und Derivaten <sup>3a,b,e</sup> gefundenen Reihenfolge.

Anwendung von (a) auf Alkyl- und  $\text{CF}_3$ -Cyanphosphine und -Cyanarsine legt nahe, daß das zweite  $\sigma$ -Orbital ( $\sigma_{P-\text{Me}}$  bzw.  $\sigma_{P-\text{CF}}$ , a'') auch in den CN-Bereich fällt. Zur Illustration sind nachstehend CNDO/EHMO-Eigenfunktionen der wichtigsten  $\sigma$ - und CN-Orbitaltypen von  $\text{Me}_2\text{PCN}$  und z. T. von  $\text{Me}_2\text{NCN}$  (vgl. auch Lit. 3b) wiedergegeben und bezeichnet. Das Molekülgerüst ist in die Papierebene projiziert:



Das ursprüngliche  $\sigma_{P-\text{Me}}$  ( $a''$ )-MO von  $\text{Me}_2\text{EH}$ , zufällig entartet mit  $\sigma_{(\text{Me})\text{P}-\text{H}}$  ( $a'$ , 11,86 eV <sup>2,4</sup>; Abb. 2) erhält beim Austausch von H durch CN  $\pi_{CN}$ -antibindende Beiträge (Typ A). Da diese hyperkonjugative Destabilisierung vom -I-Effekt der Cyangruppe überlagert ist, sollte eine etwa konstante Energie resultieren. Die  $\sigma_{E-\text{Me}}$  ( $a''$ )-Energie wird deshalb bei  $\text{Me}_2\text{P}/\text{AsCN}$  mit der zweiten PE-Bande identifiziert (11,85 bzw. 11,4 eV). Gestützt wird diese Interpretation durch die deutliche Verschiebung vornehmlich dieser Bande zu kleineren Energien beim Übergang P  $\rightarrow$  As und so Orbitale mit hohen E-Beiträgen anzeigt. Während dieses MO beim Phosphin und Arsan primär  $\sigma$ -Charakter besitzt, gilt es beim Amin als oberstes  $\pi_{CN}$ -MO (s. o., Typ A).

Typ C repräsentiert die zugehörige bindende P/As-C-N-Kombination T ( $a''$ ) und wird Energien von 12,75 eV (E = P) bzw. 12,43 eV (E = As) zugeordnet. Beim Amin weist dieses MO dagegen große  $\sigma_{N-\text{Me}}$ - und kleine  $\pi^+_{N-C-N}$ -Anteile auf und fällt damit energetisch (wie auch die  $\sigma_{N-\text{Me}}$ -MOs der Methylamine <sup>2,6,15</sup>) in den Bereich der CH-Bandenkomplexe. Dies bedingt die geringe Korrespondenz zwischen den PE-Spektren des Dimethylcyanamids und des analogen Cyanphosphins bzw. -arsans und insbesondere die differierende Bandenzahl im CN-Bereich.

Das  $\sigma_N$ -MO (Typ B), ein Orbital mit ausgepräg-

tem „lone pair“-Charakter  $n_N$ , korreliert mit dem ursprünglichen  $\sigma_{(Me)E-H}(a')$ -Orbital von  $Me_2EH$  und sollte wegen des größeren  $\sigma$ -Effekts über  $\sigma_{P-Me}$  (Typ A) hinaus stabilisiert sein. Es wird den Peaks bei 12,11 eV ( $E=P$ ) bzw. 11,99 eV ( $E=As$ ) zugeordnet.

Wegen der sehr ähnlichen Bandengruppierung für  $(CF_3)_2PCN$  gilt eine identische Zuordnung im CN-Bereich:

13,1 eV  $\sigma_{P-C}(T(a'))$ ; 13,6 eV  $\sigma_{N/P-C}(a')$ ; 14,0 eV  $\pi_{CN}(T, V)$ .

Die PE-Bande von  $Me_2PCN$  bei 12,75 eV zeigt auf seiten höherer Energie eine schwache Schulter, die dem  $V(a')$ -MO (Typ D) zugesprochen wird. Im Idealfall  $C_{2v}$  (vgl.  $Me_2NCN$ <sup>3a, b</sup>) ist dieses  $\pi_{CN}$ -Orbital zu hyperkonjugativer Wechselwirkung mit dem  $n_E$ -Orbital fähig und bildet wie das T-Orbital eine  $\pm$ -Kombination. Im pyramidalen System könnte es wegen zusätzlicher  $\sigma$ -Beiträge über  $T^+$  (Typ C) hinaus abgesenkt sein.

MOs vom Typ E werden dem  $n_F$ - bzw. CH-Bereich zugeordnet (vgl. die Zuordnung der PE-Bande bei 15,3 eV von  $CF_3P(CN)_2$ , 3.2.).

Besondere Beachtung verdienen die durch Cyanierung verursachten Verschiebungen der CH-Banden von  $Me_2EH$ . Diese sind für  $Me_2NCN$  unerwartet groß. Während Halogenierung<sup>2, 4</sup> einen shift von ca. 0,5 eV verursacht, beträgt die Stabilisierung beim Cyanamid  $\sim 1,4$  eV (!), bei  $Me_2P/AsCN$  aber nur ca. 0,5 eV. Vergleichsweise gering ist dagegen die Stabilisierung des „lone pair“-Orbitals  $n_N$  ( $IE_1$ ), die durch erhöhte Hyperkonjugation in  $C_{2v}$  bei gegenläufigem -I-Effekt von CN gedeutet wurde<sup>3a, b</sup>. Dies sollte aber einen entsprechend energieerhaltenden Effekt auf CH-MOs haben – wie es auch für  $Me_2NCl$  diskutiert wurde<sup>2</sup> – wird hier jedoch nicht bestätigt. Inwieweit der Geometrieeffekt ( $C_s \leftrightarrow C_{2v}$ ) wirksam ist oder die hier nicht zugeordneten  $\sigma_C (\cong \sigma_{E-CN})$  MOs (vgl. Abbn. 1 und 5) das ursprüngliche CH-Bandenmuster einstellen, bleibt ungeklärt. Dieser Effekt wird auch in den semiempirischen Rechnungen<sup>4</sup>

nicht widerspiegelt. Doch zeigen diese für Cyanphosphine, daß  $\sigma_C$ -MOs mit symmetriebedingt hohen  $\sigma_{E-Me, E-CN}$ -Beiträgen (s. o. z. B. Typ E; oder  $2e^-$  und  $2a_1$ -Eigenfunktionen in Abb. 5) solchen Banden zuzuordnen sind, die bei Methylecyanverbindungen gerade im niederenergetischen CH-Bereich verschwinden. Solche Banden könnten dann die induktive Verschiebung der ursprünglichen CH-Banden speziell bei alkylierten Phosphinen und Arsanen wegen  $\sigma_C \sim \sigma_{CH}$  verschleiern. Damit wäre die scheinbar große Diskrepanz zwischen induktiven Effekten bei Aminen und P/As-Analoga geklärt.

### Experimenteller Teil

Die He I-Photoelektronenspektren wurden von PE-Spektrometern PS 16 der Fa. Perkin Elmer Ltd. registriert und mit Argon, z. T. auch Argon/Xenon- oder Argon/MeJ-Gemischen geeicht. Für Tricyanphosphin wurde der heizbare Einlaß verwendet (Aufnahmetemperatur: 70 °C). Die Fehlergrenze für vertikale Ionisierungsenergien beträgt  $\pm 0,05$  bis 0,08 eV.

Die Darstellungen der Verbindungen  $P(CN)_3$ ,  $MeP(CN)_2$ ,  $Me_2PCN$  sowie analog für  $Me_2AsCN$  (vgl. <sup>16</sup>) erfolgte nach Literaturvorschriften<sup>17</sup> durch Umsetzen der analogen Chloride oder Bromide mit Silbercyanid in absolutem Acetonitril. Die Trifluormethylcyanphosphine  $CF_3P(CN)_2$  und  $(CF_3)_2PCN$  wurden durch Aufkondensieren der analogen Jodide  $CF_3PJ_2$  und  $(CF_3)_2PJ_2$  auf überschüssiges  $Hg(CN)_2$  im Hochvakuum dargestellt, ihre Identität und Reinheit NMR<sup>18</sup>- und IR-spektroskopisch überprüft.

Herrn Direktor Dr. H. HARNISCH (Höchst AG, Werk Knapsack) sind wir für die Überlassung wertvoller Phosphorverbindungen, u. a. der hier als Ausgangsprodukte verwendeten Methylchlorphosphine, zu besonderem Dank verpflichtet. Frau M. POHLENZ half dankenswerterweise bei der Aufnahme der PE-Spektren.

<sup>1</sup> V. Mitteilung: S. ELBEL und H. TOM DIECK, J. C. S. Dalton **1976**, im Druck.

<sup>2</sup> S. ELBEL und H. TOM DIECK, Z. Naturforsch. **31b**, 178 [1976].

<sup>3</sup> a H. STAFAST, Dissertation, Universität Frankfurt/M. 1974;

b H. STAFAST und H. BOCK, Chem. Ber. **107**, 1882 [1974];

c H. STAFAST und H. BOCK, Z. Naturforsch. **28b**, 746 [1973];

d H. STAFAST und H. BOCK, Chem. Ber. **105**, 1158 [1972];

e E. HEILBRONNER, V. HORNING und K. A. MUSKAT, Helv. Chim. Acta **53**, 347 [1970].

<sup>4</sup> S. ELBEL, Dissertation, Universität Frankfurt/M. 1974.

<sup>5</sup> S. CRADOCK und D. W. H. RANKIN, Faraday Transact. **68**, 940 [1972].

<sup>6</sup> S. ELBEL, H. BERGMANN und W. ENSSLIN, J. C. S. Faraday II **70**, 555 [1974].

<sup>7</sup> A. H. COWLEY, M. J. S. DEWAR und D. W. GOODMAN, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 3653 [1975].

<sup>8</sup> a A. W. POTTS, H. J. LEMPKA, D. G. STREETS und W. C. PRICE, Phil. Trans. Roy. Soc. London **A 268**, 59 [1970];

b P. J. BASSETT und D. R. LLOYD, J. C. S. Dalton **1972**, 248.

<sup>9</sup> Z. B. C. R. BRUNDLE, M. B. ROBIN und H. BASCH, J. Chem. Phys. **53**, 2196 [1970].

<sup>10</sup> G. K. BARKER, M. F. LAPPERT, J. B. PEDLEY, G. J. SHARP und N. P. C. WESTWOOD, J. C. S. Dalton **1975**, 1765.

<sup>11</sup> M. GRAFFEUIL, J.-F. LABARRE, M. F. LAPPERT, C. LEIBOVICI und O. STELZER, J. Chim. Phys. **71**, 799 [1975].

<sup>12</sup> K. EMERSON und D. BRITTON, Acta Crystallogr. **17**, 1134 [1964].

<sup>13</sup> C. R. BRUNDLE, M. B. ROBIN, N. A. KUEBLER und H. BASCH, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1451 [1972].

<sup>14</sup> a J. R. DURIG, A. W. COX und Y. S. LI, Inorg. Chem. **13**, 2302 (1974);

- b N. CAMERMAN und J. TROTTER, *Canad. J. Chem.* **41**, 460 [1963];  
c Y. S. LI und J. R. DURIG, *J. Mol. Struct.* **16**, 433 [1973].
- <sup>15</sup> a K. KIMURA und K. OSAFUNE, *Mol. Phys.* **29**, 1073 [1975];  
b V. I. VOVNA und F. I. VILESOV, *Opt. Spectrosc.* **36**, 251 [1974].
- <sup>16</sup> C. K. BANKS, J. F. MORGAN, R. L. CLARK, E. B. HATLELID, F. H. KAHLER, H. W. PAXTON, E. J. CRAGOE, R. J. ANDRES, B. ELPERN, R. F. COLES, J. LAWHEAD und C. S. HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 927 [1947].
- <sup>17</sup> K. J. COSKRAN und C. E. JONES, *Inorg. Chem.* **10**, 1536 [1971].
- <sup>18</sup> K. J. PACKER, *J. Chem. Soc.* **1963**, 960.