

Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von Bis(trifluormethyl)methylphosphan, -arsan und -stiban (CF₃)₂ECH₃ (E = P, As, Sb)

R. DEMUTH, J. APEL und J. GROBE

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt, West Germany

(Received 22 January 1977)

Abstract—The gas phase i.r. and liquid phase Raman spectra of (CF₃)₂ECH₃ (E = P, As, Sb) have been studied in detail. The absorption bands are assigned by analogy to E(CH₃)₃ and (CH₃)₂AsX (X = Cl, Br) and by a normal coordinate analysis combining the force constants for HCF₃, E(CH₃)₃, and (CH₃)₂AsX according to the LSFF method to give a MVFF. According to the results presented ν E-C(F₃) can be considered as "characteristic frequency".

EINFÜHRUNG

In der vorausgegangenen Arbeit [1] wurde über Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der Verbindungen CF₃E(CH₃)₂ (E = P, As, Sb) berichtet. Die schwingungsspektroskopische Analyse der Reihe (CF₃)₂ECH₃ rundet frühere Untersuchungen an den Verbindungstypen (CH₃)₃E, (CH₃)₂ECF₃ und (CF₃)₃E ab. Die hier beschriebenen Resultate werden in Beziehung zu den früheren Daten gestellt, um Aussagen über Parallelen und Unterschiede zwischen CH₃- und CF₃-Substituenten abzuleiten und die bisher gefundenen schwingungsspektroskopischen Charakteristika der CF₃-Gruppe zu ergänzen. Der Einfluß der CH₃-bzw. CF₃-Substituenten auf die Donor-Akzeptorfähigkeit der Bindungspartner E ist Inhalt einer photoelektronen-spektroskopischen Untersuchung [2] sowie einer Arbeit über Carbonylkomplexe des Typs Mo(CO)₅L, Mo(CO)₄L₂ (*cis*- u. *trans*) (M = Cr, Mo, W; L = (CH₃)_nP(CF₃)_{3-n}) [3].

EXPERIMENTELLES

Substanzen

Die Verbindungen (CF₃)₂ECH₃ (E = P, As, Sb) wurden außer nach den Literaturmethoden von HASZELDINE und WEST [4] zum Teil durch Spaltung von Y₂(CF₃)₄, Hg[P(CF₃)₂]₂ und (CH₃)₃SnY(CF₃)₂ (Y = P, As) dargestellt. Diesen Spaltungsreaktionen sind trotz in der Regel niedriger Ausbeute günstige Syntheseverfahren, da sie mit geringeren Trennproblemen verbunden sind als der Substituentenaustausch bei der Umsetzung von E(CF₃)₃ mit CH₃I [2].

Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden an den gasförmigen Substanzen in 10 cm-Küvetten mit KBr- bzw. Polyäthylenfenstern im Bereich von 200–4000 cm⁻¹ mit einem Gerät Perkin-Elmer 325 bei Drucken zwischen <2 und 80 mbar registriert (Wellenzahlgenauigkeit scharfer Banden besser als ± 1 cm⁻¹).

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte an den flüssigen Proben (Kapillaren von 1 mm innerem Durchmesser) mit einem Gerät Cary 82 (Kr⁺-Laser-Anregung, 500 mW bei 647,1 nm; Wellenzahlgenauigkeit ± 2 cm⁻¹; Polarisationszustände qualitativ ermittelt).

ALLGEMEINES

Die Schwingungen der CH₃-Gruppe sind mit Ausnahme von ρ CH₃ von den übrigen Molekülschwingungen ausreichend separiert und lassen sich auf der Basis früherer Untersuchungen an (CH₃)₃E [5, 6], (CH₃)₂AsX (X = Cl, Br) [7] und CF₃E(CH₃)₂ [1] zuordnen. In der Normalkoordinatenanalyse wird die CH₃-Gruppe nicht im einzelnen erfaßt, sondern hier als Massenpunkt der Masse 15 betrachtet. Tabelle 1 zeigt die Verteilung der 24 Grundschnwingungen des (CF₃)₂EC-Teils auf die Rassen a' und a" (C_s-Symmetrie). Wegen zu tiefer Lage sind die beiden Torsionen ν_{13} und ν_{24} außerhalb des Meßbereiches zu erwarten; außerdem war eine kleinere Anzahl von CF₃-Schwingungen als grundsätzlich möglich zu erwarten, da frühere Untersuchungen [8, 15] fast durchweg C_{3v}-Lokalsymmetrie für die CF₃-Gruppen anzeigten. Für die untersuchten Moleküle liegen bisher keine Strukturuntersuchungen vor, so daß die für die Aufstellung der G-Matrizen benötigten Strukturdaten aus den Werten von E(CH₃)₃ [9, 10] und E(CF₃)₃ [11] extrapoliert werden mußten (Tabelle 2).

SPEKTREN UND IHRE ZUORDNUNG

Die i.r. und Raman-Daten der Verbindungen (CF₃)₂ECH₃ werden in Tabelle 3 wiedergegeben; typische Spektren sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Die i.r.- und Raman-Frequenzen stimmen gut überein; die geringen Abweichungen sind auf den

Tabelle 1. Grundschnwingungen der Moleküle (CF₃)₂ECH₃ (E = P, As, Sb)

	α' (Ra p. i.r.)	α'' (Ra dp. i.r.)
ν_{as} CF ₃	$\nu_{1,2}$	ν_{14}, ν_{15}
ν_s CF ₃	ν_3	ν_{16}
δ_s CF ₃	ν_4	ν_{17}
δ_{as} CF ₃	ν_5, ν_6	ν_{18}, ν_{19}
ρ CF ₃	ν_7, ν_8	ν_{20}, ν_{21}
ν EC ₂	ν_9	ν_{22}
δ EC ₂	ν_{10}	
ν EC	ν_{11}	
δ CEC	ν_{12}	ν_{23}
τ	ν_{13}	ν_{24}

Tabelle 2. Angenommene Geometrie der Verbindungen $(CF_3)_2ECH_3$ ($E = P, As, Sb$)

	$(CF_3)_2PCH_3$	$(CF_3)_2AsCH_3$	$(CF_3)_2SbCH_3$
r_{CF} [pm]	134,2	133,6	132,6
$\angle FCF$ [°]	108,5	108,5	108,5
$\angle FCE$ [°]	110,5	110,5	110,5
r_{CE} [pm]	193,7	205,3	220,2
$r_{CE(H_3)}$ [pm]	187,0	198,0	218,0
$\angle am E$ [°]	100	100	100

Tabelle 3. Infrarot- und Raman-Spektren der Verbindungen $(CF_3)_2ECH_3$

$i.r._{gas}$	$(CF_3)_2PCH_3$ $Ra_{flüssig}$	Zuordnung	$i.r._{gas}$	$(CF_3)_2AsCH_3$ $Ra_{flüssig}$	Zuordnung	$i.r._{gas}$	$(CF_3)_2SbCH_3$ $Ra_{flüssig}$	Zuordnung
205 m	120 <i>cw,dp</i> 199 <i>w,dp</i>	ν_{12} ν_{23}		105 <i>cw,dp</i> 166 <i>w,dp</i>	ν_{12} ν_{23}		83 <i>cw,dp</i> 140 <i>w,dp</i>	ν_{12} ν_{23}
251 m	250 <i>w,dp</i>	$\nu_{20}, \nu_{21}, \nu_{10}$	228 w	231 <i>cw,dp</i>	ν_{10}		196 <i>cw,dp</i>	ν_{10}
282 w	281 <i>rs,p</i>	ν_{-}	257 w	260 <i>rs,p</i>	$\nu_{-}, \nu_{20}, \nu_{21}$	228 w	227 <i>s,p</i>	$\nu_{-}, \nu_{20}, \nu_{21}$
357 m	356 <i>w,p</i>	ν_8	303 m	300 <i>w,p</i>	ν_8	282 w		ν_8
445 s	442 <i>s,p</i>	ν_9, ν_{22}	316 s	317 <i>m,dp</i>	ν_{22}	255 ms	253 <i>m,dp</i>	ν_{22}
532 w	530 <i>w,dp</i>	ν_{18}, ν_{19}	332 s	336 <i>s,p</i>	ν_9	273 ms	273 <i>m,p</i>	ν_9
557 ms	555 <i>w,p</i>	ν_5, ν_6	530 } m	533 <i>w,dp</i>	ν_{18}, ν_{19}	525 s	525 <i>rs,p</i>	$\nu_{11}, \nu_5, \nu_6, \nu_{18}, \nu_{19}$
709 s	708 <i>rs,p</i>	ν_{11}	590 s	591 <i>rs,p</i>	ν_{11}			
747 s PQR	743 <i>rs,p</i>	ν_4, ν_{17}	731 s PQR	730 <i>rs,p</i>	ν_4, ν_{17}	718 s PQR	717 <i>s,p</i>	ν_4, ν_{17}
893 ms		$2 \times \nu_9$	861 ms		ρCH_3	793 m		ρCH_3
912 ms	910 <i>rw</i>	ρCH_3	965 <i>rw</i>		$\nu_{17} + \nu_{23}$	865 w		ρCH_3
990 <i>rw</i>		$\nu_{-} + \nu_{11}$	987 <i>rw</i>		$\nu_4 + \nu_7$	975 <i>rw</i>		$\nu_{20} + \nu_{22}$
1025 <i>rw</i>		$\nu_{-} + \nu_4$	1065 m		$\nu_4 + \nu_9$			
1112 <i>rs</i> PQR?	1110 <i>rw</i>	ν_{16}	1110 <i>rs</i> PQR?	1110 <i>w,dp</i>	ν_{16}	1090 <i>rs</i> PQR		ν_{16}
1153 <i>rs</i>	1145 w	ν_3	1125 <i>rs</i>	1130 <i>rw,p?</i>	ν_3	1108 <i>rs</i>	1102 <i>rw</i>	ν_3
1170 <i>rs</i>		ν_{14}, ν_{15}	1160 <i>rs</i>		ν_{14}, ν_{15}	1135 <i>rs</i>		ν_{14}, ν_{15}
1206 <i>rs</i>	1200 <i>rs</i>	ν_1, ν_2	1180 <i>rs</i>	1176 <i>rw</i>	ν_1, ν_2	1155 <i>rs</i>	1145 <i>rw,p?</i>	ν_1, ν_2
1286 ms		$\nu_4 + \nu_5$	1270 ms	1277 <i>rw</i>		1227 m	1224 <i>rw</i>	
1310 ms		δCH_3	1290 m		δCH_3	1375 w		δCH_3
1432 s	1430 <i>rw</i>	δCH_3	1425 s	1425 <i>rw</i>	δCH_3	1415 w	1415 <i>rw</i>	δCH_3
1489 <i>rw</i>		$2 \times \nu_4$	1448 m		$\nu_3 + \nu_9$	1740 <i>rw</i>		$\nu_1 + \nu_8$
1595 <i>rw</i>		$\nu_{14} + \nu_{18}$	1835 <i>rw</i>		$\nu_{16} + \nu_{17}$	1808 <i>rw</i>		$\nu_{16} + \nu_{17}$
1670 <i>rw</i>		$\nu_1 + \nu_5$	1858 w		$\nu_3 + \nu_4$	1825 <i>rw</i>		$\nu_3 + \nu_4$
1858 <i>rw</i>		$\nu_{16} + \nu_{17}$	1900 <i>rw</i>		$\nu_{14} + \nu_{17}$	2170 m		$2 \times \nu_3$
1897 w		$\nu_3 + \nu_4$	2220 m		$2 \times \nu_{16}$	2212 m		$2 \times \nu_1$
1953 <i>rw</i>		$\nu_1 + \nu_4$	2250 m		$2 \times \nu_3$			
2015 w		$\nu_{16} + \rho CH_3$	2265 m		$\nu_{14} + \nu_{16}$			
2236 m		$2 \times \nu_{16}$						
2263 m		$\nu_3 + \nu_{16}$						
2290 m		$\nu_{14} + \nu_{16}$						
2300 <i>m,sh</i>		$2 \times \nu_9$						
2340 w,b		$2 \times \nu_{14}$						
2370 w,b		$\nu_1 + \nu_{14}$						
2848 m	2840 <i>rw,p</i>	νCH_3	2830 m	2825 <i>rw,p</i>	νCH_3	2809 w	2805 <i>rw,p</i>	νCH_3
2945 ms	2939 <i>m,p</i>	νCH_3	2940 ms	2938 <i>m,p</i>	νCH_3	2929 s	2928 <i>m,p</i>	νCH_3
3000 m			3007 m	3005 <i>rw,dp</i>		3010 w		
3020 m	3110 <i>rw,b</i>					3030 w	3025 <i>cw,dp</i>	

unterschiedlichen Aggregatzustand der Substanzen bei der Untersuchung (i.r. gas, Raman flüssig) zurückzuführen.

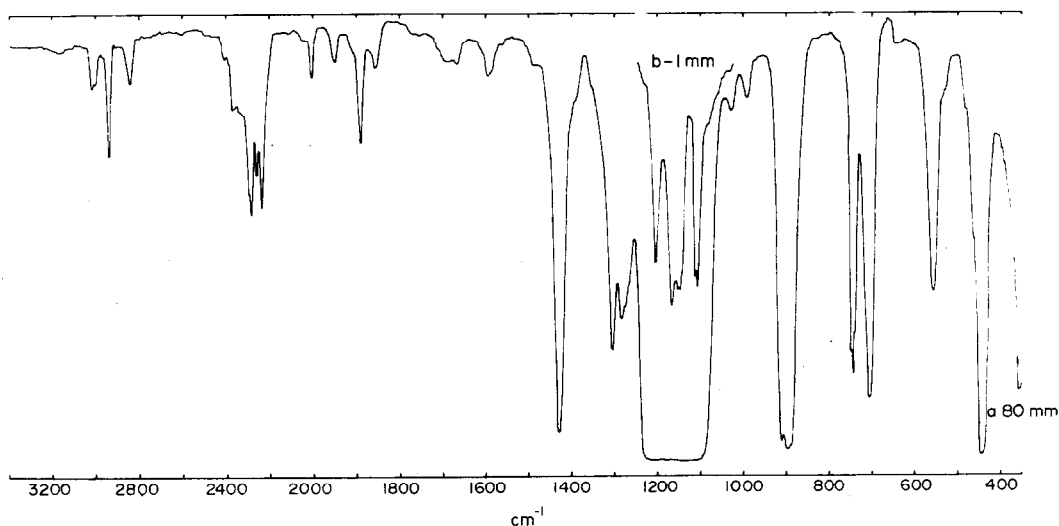
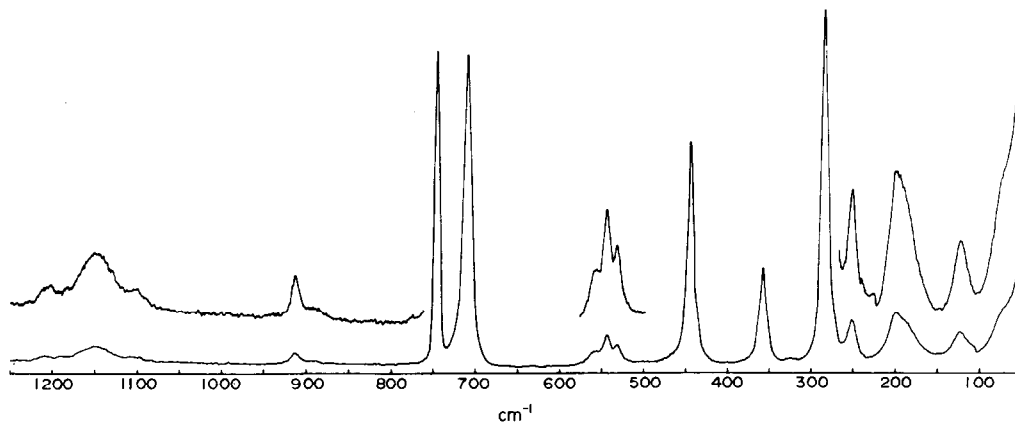
CF_3 -Schwingungen

In den i.r.-Gasspektren werden bei allen 3 Verbindungen wie erwartet nur 4 CF -Valenzschwingungen gefunden. Ihre Lage entspricht weitgehend den bei $(CF_3)_2EH$ [12, 13] ermittelten Werten (Angaben in cm^{-1}):

Tabelle 4. Vergleich der CF -Valenzschwingungen von $(CF_3)_2ECH_3$ und $(CF_3)_2EH$ ($E = P, As, Sb$)

$(CF_3)_2ECH_3$	P/As/Sb	$(CF_3)_2EH$	P/As/Sb
$\nu_{as}CF_3$ (ν_1, ν_2)	1206/1180/1155		1212/1190/1154
$\nu_{as}CF_3$ (ν_{14}, ν_{15})	1170/1160/1135		1180/1170/1145
ν_sCF_3 (ν_3)	1153/1125/1108		1144/1135/1095
ν_sCF_3 (ν_{16})	1112/1110/1090		1129/1122/1083

Die CF -Wellenzahlen nehmen mit steigender Masse des E -Atoms ab, d. h. die CF -Valenzkraftkonstanten werden in der Reihe $P > As > Sb$ kleiner (vgl. Normalkoordinatenanalyse). Einen entsprechenden Gang zeigen δ_sCF_3 ($747\text{ cm}^{-1}/731\text{ cm}^{-1}/718\text{ cm}^{-1}$) und weniger deutlich ausgeprägt auch $\delta_{as}CF_3$. Die Entartung der CF_3 -Schwingungen ist auch bei den Deformationsschwingungen nicht aufgehoben. Die Zuordnung der ρCF_3 -Schwingung bereitet erfahrungsgemäß Schwierigkeiten, da sie stark mit anderen Schwingungen koppelt und dadurch zum Teil beträchtliche Frequenzverschiebungen erfährt. Neben der Aussage der Normalkoordinatenanalyse ist die meist hohe Raman-Intensität der symmetrischen ρ -Schwingung ein gutes Zuordnungskriterium. Die nach diesen Gesichtspunkten getroffene Zuordnung (Tabelle 3) zeigt auch für ρCF_3 den erwarteten Gang $P > As > Sb$.

Abbildung 1. i.r.-Spektrum von $(\text{CF}_3)_2\text{PCH}_3$ Abbildung 2. Ramanspektrum von $(\text{CF}_3)_2\text{PCH}_3$

EC-Valenz- und Deformationsschwingungen

Für die $\text{F}_3\text{C-E-}$ und die $\text{H}_3\text{C-E-Valenzschwingungen}$ wurde in einer ganzen Reihe von Untersuchungen eine erstaunliche Lagekonstanz nachgewiesen (Tabelle 5). ν_9 und ν_{22} sind darüber hinaus auf Grund ihrer hohen i.r.-Intensität (Raman: mittel bis stark) gut zu erkennen; da die Polarisationszustände eindeutig zu ermitteln waren, ist die Zuordnung zu den Rassen a' und a'' eindeutig. Die EC-Valenzschwingungen (Tabelle 5) der CF_3 -Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons eignen sich gut als "Leitfrequenzen" für ähnliche Moleküle, obwohl sie in der symmetrischen Rasse wegen der besonderen Kopplungsmöglichkeiten keine "reinen" νEC -Schwingungen darstellen. ν_9 und ν_{as} sind in der Regel nur im Fall der Phosphorverbindung nicht separiert, beim Arsan und Stiban ist ν_{as} um etwa 20 cm^{-1} gegenüber ν_9 zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Ebenso eindeutig wie die E-CF_3 -Schwingungen ist auch $\nu\text{E-CH}_3$ (ν_{11}) als im i.r.- und Raman-Spektrum

sehr intensive (polarisierte) Bande zu lokalisieren. Ihre Lage fügt sich mit $709/590/525\text{ cm}^{-1}$ gut in die Reihe vergleichbarer Verbindungen (s. Tabelle 5) ein. In den Spektren aller drei Verbindungen erscheinen als die energieärmsten beobachteten Banden die drei Deformationsschwingungen δEC_2 (ν_{10}) und δCEC (ν_{12} und ν_{23}). Die jeweils energiehöchste der drei Absorptionen wird der δEC_2 -Schwingung zugeordnet. Wie bei den anderen $(\text{CF}_3)_2\text{E-Verbindungen}$ stützt die Normalkoordinatenanalyse die Zuordnung $\nu_{23} > \nu_{12}$, weil nur so physikalisch sinnvolle Kraftkonstantensätze resultieren. Die ermittelten Deformationskraftkonstanten δEC_2 sind mit in die Tabelle 8 aufgenommen; sie stimmen mit bisher errechneten Werten vergleichbarer Verbindungen gut überein.

NORMALKOORDINATENANALYSE

Die Normalkoordinatenanalyse wurde nach der Wilson'schen FG-Matrix-Methode auf der Basis der

Tabelle 5. Vergleich von EC-Valenzschwingungen [cm^{-1}]; die Frequenzen der ECH_3 -Schwingungen sind in Klammern () angegeben; X = Halogen.

	E = P		E = As		E = Sb	
	ν_e	ν_{as}	ν_e	ν_{as}	ν_e	ν_{as}
CF_3EX_2 [14]	~ 425		~ 315		—	
CF_3EH_2 [15]	419		310		—	
$\text{CF}_3\text{E}(\text{CH}_3)_2$ [1]	424		314		259	
	(679)	(722)	(581)	(592)	(522)	
$(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ [16]	~ 442	~ 442	~ 335	~ 320	~ 272	~ 252
$(\text{CF}_3)_2\text{EH}$ [12, 13]	440	440	333	320	273	253
$(\text{CF}_3)_2\text{EMn}(\text{CO})_5$ [17]	445	445	335	312	—	—
$(\text{CF}_3)_2\text{ESi}(\text{CH}_3)_2$ [18]	443	443	333	329	—	—
$(\text{CF}_3)_2\text{E}(\text{CF}_3)_2$ [19]	451	444	337	313	—	—
$(\text{CF}_3)_2\text{ECH}_3$	445	445	332	316	273	255
	(709)		(590)		(525)	
X_2ECH_3 [8, 20, 21]	(685)		(577)		—	
H_2ECH_3 [22, 23]	(680)		(585)		—	
$(\text{CF}_3)_3\text{E}$ [24]	450	470	349	337	286	269
$(\text{CH}_3)_3\text{E}$ [6, 7, 25]	(652)	(708)	(572)	(584)	(513)	

in Tabelle 2 aufgeführten geometrischen Daten durchgeführt. Die G-Matrizen wurden dabei mit einem Rechenprogramm [26], die Kraftkonstanten von HCF_3 [27] und $\text{E}(\text{CH}_3)_3$ [5, 6] bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ (X = Cl, Br) [7] nach dem Prinzip des LSFF zu einem MVFF zusammengefaßt. Diese Ausgangslösungen der F-Matrix wurden unter Berücksichtigung folgender Kriterien bis zur Frequenzangleichung modifiziert: Die Schwingungskopplung innerhalb der CF_3 -Gruppe sollte weitgehend unabhängig sein vom 4. Substituenten am C-Atom; es ist deshalb gerechtfertigt, die Wechselwirkungskraftkonstanten von CF_3H [27] praktisch unverändert in den Kraftkonstantenansatz eines CF_3E -Moleküls einzubringen. Änderungen der Kraftkonstantenansätze werden insbesondere an der "Nahtstelle" C-E-Bindung vorgenommen. Für $G_{ij} = 0$ wurde auch $F_{ij} = 0$ gesetzt; die Zahl der von Null verschiedenen Nebendiagonalglieder wurde möglichst klein gehalten. Kraftkonstanten gleicher Bedeutung wurden in beiden Rassen möglichst gleich gewählt. Die Potentialenergieverteilung für die einzelnen Schwingungen sollte sinnvolle

[28] und mit vergleichbaren Verbindungen weitgehend übereinstimmende Werte ergeben.

In Tabelle 6 sind die von Null verschiedenen Symmetriekraftkonstanten, in Tabelle 7 beobachtete und berechnete Schwingungen einschließlich ihrer Potentialenergieverteilung aufgeführt.

DISKUSSION

Tabelle 8 stellt CF - und EC -Kraftkonstanten einiger Verbindungen zusammen; die vorliegenden Daten lassen einige interessante Trends erkennen: (1) Die CF -Valenzkraftkonstante steigt mit steigender Zahl der CF_3 -Gruppen (bei Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindung völlig gleichartig) an, unabhängig davon, ob Wasserstoff oder CH_3 -Gruppen als weitere Substituenten an das E-Atom gebunden sind. Dieser Befund stimmt mit den bei den Stoffklassen CF_3EX_2 (X = Halogen) [14] und $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ [16] bzw. CF_3GeX_3 (X = Halogen) [29] und $(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$ [30] erzielten Ergebnissen völlig überein. Der Effekt ist—trotz seiner geringen Größe—signifikant, da die Berechnungen auf der Grundlage identischer Ausgangskraftfelder erfolgte. Dieses Ergebnis läßt sich mit der Annahme hyperkonjugativer Einflüsse innerhalb der CF_3 -Gruppe ("double bond—no bond resonance" [31, 32, 33]) erklären, die mit steigender Zahl der CF_3 -Gruppen an Gewicht gewinnen und zu steigenden CF -Kraftkonstanten führen. (2) Bei den C-E-Kraftkonstanten ist zwischen $\text{H}_3\text{C-E}$ - und $\text{F}_3\text{C-E}$ -Gruppierungen zu unterscheiden. Generell liegen die $\text{F}_3\text{C-E}$ -Kraftkonstanten unter den Werten für $\text{H}_3\text{C-E}$ -Bindungen. Die Substitution eines CH_3 - durch einen CF_3 -Rest verändert den Wert der $\text{H}_3\text{C-E}$ -Kraftkonstanten nicht, läßt jedoch $f(\text{F}_3\text{C-E})$ in der Reihe $\text{CF}_3\text{EX}_2 < (\text{CF}_3)_2\text{EX} < (\text{CF}_3)_3\text{E}$ (X = H, CH_3) ziemlich stetig ansteigen. Ein Vergleich der Daten für $(\text{CF}_3)_n\text{EH}_{3-n}$ und $(\text{CF}_3)_n\text{E}(\text{CH}_3)_{3-n}$ ($n = 1-3$) erscheint trotz der erheblichen Kopplung der $\text{F}_3\text{C-E}$ -Schwingungen mit anderen Schwingungsformen zulässig, wenn man für beide Verbindungsreihen analoge Wechselwirkungskraftkonstanten verwendet.

Für diesen Befund spricht auch die Frequenzlage der näherungsweise als $\nu\text{E-CF}_3$ zu bezeichnenden

Tabelle 6. Von Null verschiedene, auf 100 pm abstandsnormierte Symmetriekraftkonstanten [$10^2 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$]

$F_{ij}; i,j =$	$(\text{CF}_3)_2\text{PC}$	$(\text{CF}_3)_2\text{AsC}$	$(\text{CF}_3)_2\text{SbC}$
11	5,28	5,20	5,05
33	7,50	7,58	7,70
44	1,77	1,65	1,60
55	1,73	1,58	1,50
77	0,75	0,72	0,58
99	2,90	2,70	2,10
1010	0,84	0,75	0,67
1111	2,92	2,55	2,16
1212	0,45	0,40	0,35
1414	5,15	5,05	4,92
1616	7,25	7,47	7,64
1717	1,87	1,78	1,67
1818	1,58	1,55	1,50
2020	0,70	0,78	0,63
2222	2,08	2,00	1,55
2323	0,65	0,45	0,40
79	0,10	0,10	0,05
710	-0,10	-0,05	—
910	0,05	0,05	—
2022	0,10	—	—

Konstant: $F_{15} = F_{1418} = -0,50$; $F_{17} = F_{1420} = 0,50$; $F_{34} = F_{1617} = 0,65$; $F_{39} = F_{1622} = 0,25$; $F_{49} = F_{1722} = -0,48$; $F_{1012} = -0,10$.

Tabelle 7. Beobachtete und berechnete Frequenzen [cm^{-1}] und ihre Potentialenergieverteilung $V(k)^*$

	V_{beob}	$V_{\text{berechnet}}$	Potentialenergieverteilung
$(\text{CF}_3)_2\text{PCH}_3$	1206	1201	98 (1), 22 (5)
	1153	1154	61 (3), 51 (4), 26 (9)
	747	747	40 (4), 35 (3), 13 (9)
	557	554	78 (5)
	282	289	72 (7), 17 (12)
	442	438	56 (9), 15 (4), 14 (10)
	251	252	55 (10), 13 (7), 16 (12)
	709	709	92 (11)
	120	122	66 (12), 32 (10)
	1170	1171	100 (14), 20 (18)
	1112	1119	64 (16), 59 (17), 19 (22)
	743	738	43 (17), 40 (16)
	532	532	81 (18)
	250	249	82 (20), 18 (23)
	445	447	65 (22)
	199	199	72 (23), 14 (22), 17 (20)
$(\text{CF}_3)_2\text{AsCH}_3$	1180	1180	100 (1), 20 (5)
	1125	1127	69 (3), 48 (4), 23 (9)
	731	731	47 (4), 34 (3), 13 (9)
	533	534	81 (5)
	260	263	92 (7)
	332	328	66 (9), 12 (4)
	228	228	54 (10), 27 (12)
	590	590	99 (11)
	105	102	72 (12), 37 (10)
	1160	1159	100 (14), 20 (18)
	1110	1111	71 (16), 54 (17), 17 (22)
	731	732	51 (17), 34 (16)
	530	529	82 (18)
	257	256	91 (20)
	316	317	77 (22)
$(\text{CF}_3)_2\text{SbCH}_3$	166	165	96 (23)
	1155	1154	100 (1), 20 (5)
	1108	1101	78 (3), 46 (4), 17 (9)
	718	718	59 (4), 26 (3), 12 (9)
	525	526	60 (5), 27 (11)
	228	231	86 (7)
	273	273	72 (9)
	196	197	47 (10), 29 (12)
	525	524	72 (11), 23 (5)
	83	83	75 (12), 41 (10)
	1135	1136	100 (14), 20 (18)
	1190	1185	80 (16), 48 (17), 12 (22)
	718	716	65 (17), 24 (16)
	525	524	82 (18)
	228	227	93 (20)
	256	255	81 (22)
	140	140	95 (23)

* Potentialenergieverteilung der Form: $V(k) = F_{\text{dia}} \cdot L_{ik2} \cdot 100 / \sum_{ij} F_{ij} \cdot L_{ik} \cdot L_{jk}$ für $V(k) > 10$.

Tabelle 8. Vergleich von Kraftkonstanten [$10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$]

	f_{EC} (CF_3)	$f_{\text{EC/EC'}}$ (CF_3)	f_{EC} (CH_3)	$f_{\text{EC/EC'}}$ (CH_3)	δ_{EC_2} (CF_3)	δ_{EC_2} (CH_3)	f_{CF}	$f_{\text{CF/CF'}}$
CF_3PH_2 [15]	2.58	—	—	—	—	—	5.82	0.82
$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ [12]	2.76	0.26	—	—	0.23	—	5.86	0.76
$(\text{CF}_3)_3\text{P}$ [24]	2.86	0.27	—	—	0.20	—	6.04	0.85
$(\text{CF}_3)_2\text{PCH}_3$	2.49	0.37	2.92	—	0.21	—	5.93	0.72
$\text{CF}_3\text{P}(\text{CH}_3)_2$ [1]	2.30	—	2.90	-0.05	—	0.21	5.87	0.75
$\text{P}(\text{CH}_3)_3$ [6, 7]	—	—	2.91	-0.03	—	0.26	—	—
CF_3AsH_2 [15]	2.25	—	—	—	—	—	5.88	0.90
$(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ [12]	2.50	0.30	—	—	0.17	—	5.90	0.82
$(\text{CF}_3)_3\text{As}$ [24]	2.50	0.45	—	—	0.17	—	6.03	0.85
$(\text{CF}_3)_2\text{AsCH}_3$	2.35	0.35	2.55	—	0.18	—	5.93	0.80
$\text{CF}_3\text{As}(\text{CH}_3)_2$ [1]	2.10	—	2.53	0.01	—	0.21	5.87	0.89
$\text{As}(\text{CH}_3)_3$ [6, 7, 25]	—	—	2.56	-0.01	—	0.19	—	—
$(\text{CF}_3)_2\text{SbH}$ [13]	1.84	0.24	—	—	0.14	—	5.84	0.84
$(\text{CF}_3)_3\text{Sb}$ [24]	2.01	0.23	—	—	0.13	—	5.97	0.88
$(\text{CF}_3)_2\text{SbCH}_3$	1.80	0.23	2.16	—	0.15	—	5.87	0.89
$\text{CF}_3\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ [1]	1.75	—	2.15	0.04	—	0.16	5.79	0.87
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ [6]	—	—	2.18	0.00	—	0.17	—	—

Schwingungen: Wie Tabelle 5 zeigt, liegt ν_{EC_2} praktisch unabhängig vom weiteren Substituenten am E-Atom höher als ν_{EC} bei den Monotrifluormethylverbindungen, ν_{EC_3} wiederum bei höheren Wellenzahlen als ν_{EC_2} . Als Erklärung bietet sich die Annahme hyperkonjugativer Einflüsse an [30], die die EC-Bindungen mit steigender Zahl von CF_3 -Gruppen verstärken. Wie auch CNDO-Rechnungen [34] zeigen, tritt die mit steigender Zahl von CF_3 -Gruppen erwartete Zunahme der positiven Partialladung am P-Atom nicht auf, sondern bleibt in der Reihe CF_3PH_2 , $(CF_3)_2PH$, $(CF_3)_3P$ praktisch konstant. Die bindenden σ_{P-C} -Orbitale sind mit steigender Anzahl von CF_3 -Gruppen weniger stark am C-Atom lokalisiert und verstärken dadurch insgesamt die PC-Bindung. Die Kraftkonstante der $P-CH_3$ -Gruppierung wird allerdings auch in den Tris(trifluormethyl)-Verbindungen nicht erreicht. Dieser an sich überraschende Befund, daß CF_3 -E-Bindungen ($E = P, As, Sb$) länger und schwächer sind als CH_3 -E-Bindungen, ist inzwischen auch theoretisch begründet worden [35, 36].

LITERATUR

- [1] R. DEMUTH, J. APEL und J. GROBE, *Spectrochim. Acta* **34A**, 357 (1978).
- [2] J. APEL, Dissertation, TH Darmstadt (1977).
- [3] J. APEL, R. BACHER und J. GROBE, *J. Organometal. Chem.* (in Vorbereitung).
- [4] R. N. HASZELDINE und B. O. WEST, *J. Chem. Soc.* 3631 (1956); *J. Chem. Soc.* 3880 (1957).
- [5] H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273**, 161 (1953).
- [6] G. BOUQUET und M. BIGORGNE, *Spectrochim. Acta* **22**, 2103 (1966).
- [7] E. G. CLAEYS und G. P. VAN DER KELEN, *Spectrochim. Acta* **22**, 2103 (1966).
- [8] S. ELBEL, H. TOM DIECK und R. DEMUTH, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1472 (1976).
- [9] L. S. BARTELL und L. O. BROCKWAY, *J. Chem. Phys.* **32**, 512 (1960).
- [10] H. D. SPRINGALL und L. O. BROCKWAY, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 996 (1938).
- [11] H. I. M. BOWEN, *Trans. Faraday. Soc.* **50**, 463 (1954).
- [12] H. BÜRGER, J. CICHON, J. GROBE und R. DEMUTH, *Spectrochim. Acta* **29A**, 47 (1973).
- [13] P. DEHNERT, R. DEMUTH und J. GROBE, *Spectrochim. Acta* (im Druck).
- [14] H. BÜRGER, R. EUJEN und R. DEMUTH, *Spectrochim. Acta* **31A**, 1955 (1975).
- [15] H. BÜRGER, J. CICHON, R. DEMUTH und J. GROBE, *Spectrochim. Acta* **29A**, 943 (1973).
- [16] R. DEMUTH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**, 149 (1975).
- [17] R. DEMUTH, J. GROBE und R. RAU, *Z. Naturforsch.* **30b**, 539 (1975).
- [18] H. BÜRGER, J. CICHON, R. DEMUTH, J. GROBE und F. HÖFLER, *Spectrochim. Acta* **30A**, 1977 (1974).
- [19] H. BÜRGER, J. CICHON, R. DEMUTH, J. GROBE und F. HÖFLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 199 (1973).
- [20] J. R. DURIG und J. E. SAUNDERS, *J. Mol. Struct.* **27**, 403 (1975).
- [21] L. MAIER, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2026 (1963).
- [22] A. B. HARVEY und M. K. WILSON, *J. Chem. Phys.* **44**, 3535 (1966).
- [23] J. A. LANNON und E. R. NIXON, *Spectrochim. Acta* **23A**, 2713 (1967).
- [24] H. BÜRGER, J. CICHON, J. GROBE und F. HÖFLER, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1275 (1972).
- [25] E. G. CLAEYS und G. P. VAN DER KELEN, *Spectrochim. Acta* **22**, 2095 (1966).
- [26] P. PULAY, G. BOROSSAY und F. TÖRÖK, *J. Mol. Struct.* **2**, 336 (1968); P. PULAY und W. SAWODNY, *J. Mol. Spectry* **26**, 150 (1968).
- [27] A. RUOFF, H. BÜRGER und S. BIEDERMANN, *Spectrochim. Acta* **27A**, 1377 (1971).
- [28] H. BECHER, *Fortschr. Chem. Forsch.* **10**, 156 (1968).
- [29] H. BÜRGER und R. EUJEN, *Spectrochim. Acta* **31A**, 1645 (1975).
- [30] H. BÜRGER und R. EUJEN, *Spectrochim. Acta* **31A**, 1655 (1975).
- [31] J. HINE, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3239 (1963).
- [32] E. A. C. LUCKEN, *J. Chem. Soc.* 2954 (1959).
- [33] J. F. A. WILLIAMS, *Tetrahedron* **18**, 1477 (1962); *Trans. Faraday Soc.* **57**, 2089 (1961).
- [34] S. ELBEL, Dissertation, Universität Frankfurt/Main (1974).
- [35] H. OBERHAMMER, *J. Mol. Struct.* **28**, 349 (1975).
- [36] C. J. MARSDEN und L. S. BARTELL, *Inorg. Chem.* **15**, 2713 (1976).