

Die Bor-Halogen-Bindung in Methylhalogenboranen: Photoelektronenspektren und ab initio-Rechnungen¹⁾

Hans-Otto Berger, Jürgen Kroner* und Heinrich Nöth

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 31. Oktober 1975

Die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren der Methylhalogenborane $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{BX}_n$ ($X = \text{F, Cl, Br; } n = 1, 2$) werden mit den bekannten PE-Spektren der Trihalogenborane BX_3 und des Trimethylborans $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ an Hand von ab initio-Rechnungen vergleichend diskutiert. Korrelationen von Orbital- und Ionisierungsenergien, von π -Ladungsdichten und ^{11}B -Kernresonanzverschiebungen sowie von berechneten und gemessenen Dipolmomenten vermitteln Einblicke in die Bindungsverhältnisse dreifach koordinierter Bor-Verbindungen mit den Substituenten $X = \text{F, Cl, OCH}_3, \text{SCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ und CH_3 .

The Boron-Halogen Bond in Methylhalogenoboranes: Photoelectron Spectra and *ab initio* Calculations¹⁾

He(I) photoelectron (p. e.) spectra of the methylhalogenoboranes $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{BX}_n$ ($X = \text{F, Cl, Br; } n = 1, 2$) are discussed in comparison with known p. e. spectra of the trihalogenoboranes BX_3 and of trimethylborane $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ on the basis of *ab initio* calculations. Correlations of orbital and ionization energies, of π -charge densities and ^{11}B chemical shifts as well as calculated and measured dipole moments give insight into the electronic structure of tricoordinate boron compounds with substituents such as $X = \text{F, Cl, OCH}_3, \text{SCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$, and CH_3 .

Die Tendenz des Bors, in Verbindungen der Koordinationszahl 3 mit Substituenten X π -Bindungen einzugehen, wird in zahlreichen spektroskopischen und theoretischen Arbeiten unterschiedlich bewertet²⁾. Dies gilt insbesondere für die Reihe der Trihalogenborane BX_3 , aus deren PE-³⁻⁸⁾, NMR-⁹⁻¹²⁾, Kernquadrupolresonanz-¹³⁾ und Raman-

¹⁾ V. Mitteil. über Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen; IV. Mitteil.: J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Naturforsch., Teil B 29, 476 (1974).

²⁾ J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 28, 416 (1973), und dort zitierte Lit.

³⁾ R. J. Boyd und D. C. Frost, Chem. Phys. Lett. 1, 649 (1968).

⁴⁾ A. W. Potts, H. J. Lempka, D. G. Streets und W. C. Price, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 268, 59 (1970).

⁵⁾ P. J. Bassett und D. R. Lloyd, Chem. Commun. 1970, 36.

⁶⁾ P. J. Bassett und D. R. Lloyd, J. Chem. Soc. A 1971, 1551.

⁷⁾ G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert und J. B. Pedley, Discuss. Faraday Soc. 54, 70 (1972); vgl. auch M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, P. N. K. Riley, T. R. Spalding und A. Tweedale, J. Chem. Soc. A 1970, 2320; M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, P. N. K. Riley und A. Tweedale, ebenda 1968, 3105.

⁸⁾ Vgl. auch die PE-Spektren weiterer Halogenborane: ^{8a)} N. Lynaugh, D. R. Lloyd, M. F. Guest, M. B. Hall und I. H. Hillier, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 68, 2192 (1972) (B_2X_4 , $X = \text{F, Cl}$). – ^{8b)} D. R. Lloyd und N. Lynaugh, Chem. Commun. 1971, 627 (B_4Cl_4).

Spektren¹⁴⁾ sowie Kraftkonstanten¹⁵⁾ und Dipolmomenten¹⁶⁾ teils zunehmende, teils abnehmende π -Donoreigenschaften, eine verringerte σ -Akzeptorwirkung der Halogen-Substituenten, zunehmende Bindungspolarisierbarkeit und abnehmende Bindungspolarität für $X = F \rightarrow J$ abgeleitet wurden. MO-Rechnungen für BX_3 , B_2X_4 und B_4X_4 nach semiempirischen^{7, 17, 18)} und ab initio-Verfahren^{8a, 19-25)} liefern keine übereinstimmenden Aussagen über den relativen π -Charakter der B-F- und B-Cl-Bindung, der die Lewis-Akzeptoreigenschaften²⁶⁾ und Monomeren-Stabilität¹⁷⁾ von Halogenboranen wesentlich mitbestimmt.

Ähnlich widersprüchlich ist die Interpretation der Orbitalsequenz in Trihalogenboranen. Alle bislang bekannten ab initio-Rechnungen¹⁹⁻²³⁾ fordern – häufig im Widerspruch zu semiempirischen Verfahren^{7, 17, 18)} – für BX_3 eine Orbitalreihenfolge $a'_2(\sigma) > e''(\pi) > e'(\sigma) > a'_2(\pi) > e'(\sigma) > a'_1(\sigma)$, während Interpretationen der PE-Spektren³⁻⁷⁾ in einigen Fällen zu davon abweichenden Sequenzen führten. Im Gegensatz zu den Trihalogenboranen wurden die Bindungseigenschaften von Alkylhalogenboranen¹⁰⁾ kaum systematisch untersucht.

In Fortsetzung photoelektronenspektroskopischer Studien zur B-X-Bindung ($X = NR_2, SR, OR$) in nichtcyclischen²⁾ und cyclischen^{1, 27-29)} Bor-Verbindungen haben wir die PE-Spektren von sechs Methylhalogenboranen $(CH_3)_{3-n}BX_n$ ($X = F, Cl; n = 1, 2$) aufgenommen. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit qualitativ sowie gestützt auf ab

- ⁹⁾ W. D. Phillips, H. C. Miller und E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4498 (1959); T. P. Onak, H. Landesman, R. E. Williams und J. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **63**, 1533 (1959); C. D. Good und D. M. Ritter, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1162 (1962).
- ¹⁰⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **99**, 1049 (1966), und dort zitierte Lit.; *J. Organomet. Chem.* **12**, 23 (1968); vgl. auch H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.
- ¹¹⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).
- ¹²⁾ J. E. de Moor und G. P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* **6**, 235 (1966); vgl. auch die Berechnung von Kopplungskonstanten der Fluorborane durch A. H. Cowley und W. D. White, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1917 (1969), sowie von chemischen Verschiebungen durch D. R. Armstrong und P. G. Perkins, *Chem. Commun.* **1965**, 337.
- ¹³⁾ J. A. S. Smith und T. A. Tong, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 173.
- ¹⁴⁾ R. J. H. Clark und P. D. Mitchell, *Inorg. Chem.* **11**, 1439 (1972).
- ¹⁵⁾ J. A. Ladd, W. J. Orville-Thomas und B. C. Cox, *Spectrochim. Acta, Part A* **19**, 1911 (1963).
- ¹⁶⁾ J. E. de Moor und G. P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* **9**, 23 (1967).
- ¹⁷⁾ H. Kato, K. Yamaguchi, T. Yonezawa und K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 2144 (1965) (EHT).
- ¹⁸⁾ R. D. Brown und R. D. Harcourt, *Aust. J. Chem.* **16**, 737 (1963) (VESCF); E. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **43**, 503 (1965); *Theor. Chim. Acta* **7**, 144 (1967) (EHT); D. R. Armstrong und P. G. Perkins, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1218 (PPP); D. W. Davies, *Chem. Phys. Lett.* **2**, 173 (1968) (CNDO); A. H. Cowley, W. D. White und M. C. Damasco, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1922 (1969) (EHT, CNDO); D. R. Armstrong, P. G. Perkins und J. J. Stewart, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3674 (CNDO); C. Leibovici und J. F. Labarre, *J. Chim. Physicochim. Biol.* **68**, 726 (1971) (CNDO, INDO).
- ¹⁹⁾ M. E. Schwartz und L. C. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1466 (1966).
- ²⁰⁾ D. R. Armstrong und P. G. Perkins, *Theor. Chim. Acta* **15**, 413 (1969).
- ²¹⁾ T. E. Walker und J. A. Horsley, *Mol. Phys.* **21**, 939 (1971).
- ²²⁾ B. Cadioli, U. Pincelli, E. Tosatti, U. Fano und J. L. Dehmer, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 15 (1972).
- ²³⁾ D. Goutier und L. A. Burnelle, *Chem. Phys. Lett.* **18**, 460 (1973).
- ²⁴⁾ M. F. Guest und I. H. Hillier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **70**, 398 (1974).
- ²⁵⁾ J. H. Hall und W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **13**, 710 (1974); J. H. Hall, T. A. Halgren, D. A. Kleier und W. N. Lipscomb, ebenda **13**, 2520 (1974).
- ²⁶⁾ Vgl. z. B. H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973), und dort zitierte Lit.
- ²⁷⁾ H. Fußstetter, J. Kroner und H. Nöth, unveröffentlicht.
- ²⁸⁾ J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, *Chem. Ber.* **108**, 3807 (1975).
- ²⁹⁾ J. Kroner, H. Nöth und K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **71**, 165 (1974).

initio-Rechnungen im Vergleich zu Trihalogenboranen³⁻⁷⁾ und Trimethylboran^{30,31)} diskutiert. Zusätzliche Argumente zur relativen π -Bindungsstärke in dreifach koordinierten Bor-Verbindungen liefert die Gegenüberstellung mit ab initio- und CNDO-Rechnergebnissen für Methoxy-, Methylthio- und Dimethylaminoborane.

1. Photoelektronenspektren

Vergleicht man die PE-Spektren der Monohalogenborane $(\text{CH}_3)_2\text{BX}$ (Abb. 1) bzw. der Dihalogenborane CH_3BX_2 (Abb. 2) jeweils untereinander, so zeigt sich, daß beim Übergang von $\text{X} = \text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ zunehmend besser separierte Banden auftreten. Insbesondere sind die typischen Halogen-Orbitalionisierungen der Chlor- und Brom-Derivate ausgeprägter und damit leichter identifizierbar als die der Fluor-Derivate.

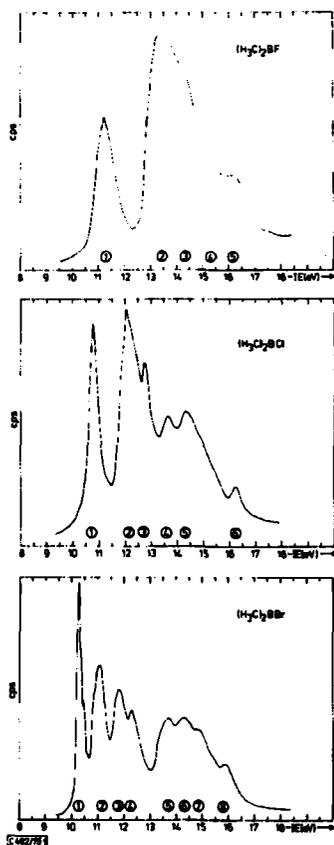


Abb. 1. PE-Spektren von Dimethylfluor-, Dimethylchlor- und Dimethylbromboran

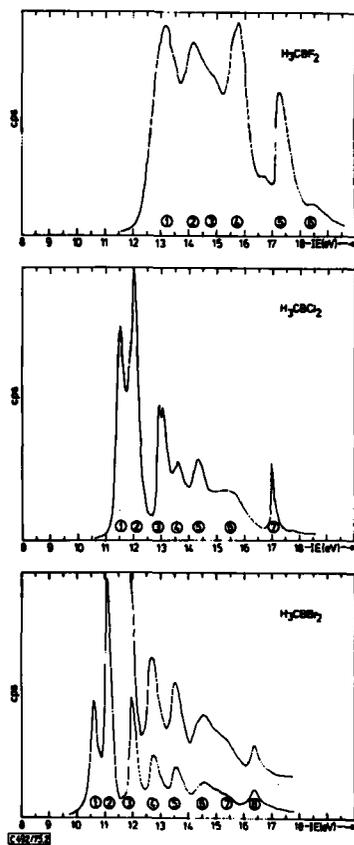


Abb. 2. PE-Spektren von Methyldifluor-, Methylchlor- und Methylbromboran

³⁰⁾ A. K. Holliday, W. Reade, R. A. W. Johnstone und A. F. Neville, Chem. Commun. 1971, 51.

³¹⁾ ^{31a)} W. Fuß, Dissertation, Univ. Frankfurt 1971. — ^{31b)} W. Fuß und H. Bock, in C. Sandorfy, P. J. Ausloos und M. B. Robin, Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum-Ultraviolet, S. 223, Dordrecht, Holland 1974. — ^{31c)} W. Fuß und H. Bock, J. Chem. Phys. 61, 1613 (1974).

Die „Halogen“-Banden sind von denen der Alkylgruppen deutlich abgesetzt. Im Gegensatz zu den Trihalogenboranen führt der Austausch von Halogen gegen Methylgruppen – mit Ausnahme von CH_3BCl_2 – zu einem Verlust der Bandenfeinstruktur. Dies erschwert die Interpretation. Die Zuordnung der PE-Spektren von Methylhalogenboranen stützt sich daher auf substituentenspezifische Bandenverschiebungen bei Vergleich der einzelnen Derivate sowie auf die Ergebnisse von ab initio-Rechnungen^{32–34}.

Schrittweise Substitution der Halogenatome in BX_3 durch Methylgruppen (Abb. 3 und 4) bzw. Austausch der Halogenatome $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ (Abb. 5) führt zu der erwarteten Anhebung der besetzten Molekülorbitale und damit zu einer Erniedrigung der Ionisierungsenergien (Tab. 1). Geht man von der in zahlreichen Interpretationen der PE-Spektren des Trifluor- und Trichlorborans^{3–7}) zugrundegelegten Orbitalreihenfolge aus, so ergeben sich an Hand der PE-spektroskopischen Daten der Tab. 1, durch Vergleich mit den nach ab initio-Verfahren berechneten Orbitalenergien, die im folgenden diskutierten Korrelationsdiagramme $\text{BX}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{BX}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{BX} \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_3$ (Abb. 3, 4 und 5) für Fluor- (vgl. 1.1.) und Chlorborane (vgl. 1.2.).

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien (eV) der Methylhalogenborane

Verbindung	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
$(\text{CH}_3)_3\text{BF}$	11.25	13.4	(14.3)	(15.3)	16.1	17.6 ^{a)}	18.07 ^{a)}	
CH_3BF_2	13.16	14.15	(14.9)	15.80	17.29	(18.5)		
$(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$	10.78	12.05	12.76	13.62	14.32	16.22		
CH_3BCl_2	11.51	12.02	12.92 ^{b)}	13.62	14.32	(15.5)	16.99 ^{c)}	
$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$	10.25	11.05	11.8	12.3	13.7	14.3	(14.9)	15.9
CH_3BBr_2	10.60	11.07	11.98	12.75	13.55	14.58	(15.4)	16.35

^{a)} Siehe Lit.³¹⁾

^{b)} $\nu^{\oplus} = 1050 \text{ cm}^{-1}$.

^{c)} $\nu^{\oplus} = 480 \text{ cm}^{-1}$.

1.1. Methylfluorborane

In Richtung zunehmender Ionisierungsenergien werden die He(I)-PE-Banden des Trifluorborans^{3–7}) in Übereinstimmung mit den Walsh-Regeln³⁵) nichtbindenden $\sigma_{\text{F}}(1a'_2)$ - und $\pi_{\text{F}}(1e'')$ -Orbitalen zugeordnet, die aus Symmetriegründen keine Beiträge des Boratoms aufweisen. Im Anschluß daran folgen $\sigma_{\text{F(B)}}(4e')$ -Orbitale mit geringer Koeffizienten-Beteiligung des Bors sowie die BF-bindenden $\pi_{\text{BF}}(1a'_2)$ - und $\sigma_{\text{BF}}(3e')$ -Orbitale (vgl. Abb. 3, Tab. 2).

Um die Zuverlässigkeit des zur Berechnung der Methylhalogenborane eingesetzten ab initio-Verfahrens mit 4-31G- und STO-NG($N = 3, 4$)-Basissätzen^{32–34}) zu überprüfen, wurden die Trihalogenborane BF_3 (Tab. 2) und BCl_3 (Tab. 4) berechnet und ihre Orbital- und Gesamtenergien mit Literaturdaten^{19–21, 23}) verglichen. Die Zuordnung der PE-Banden von Trifluor- und

³²⁾ Vgl. z. B. *W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople, J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969); *M. D. Newton, W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, ebenda* **51**, 3927 (1969).

³³⁾ *R. Ditchfield, W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971), und dort zitierte Lit.

³⁴⁾ *W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart und J. A. Pople, J. Chem. Phys.* **52**, 2769 (1970).

³⁵⁾ *A. D. Walsh, J. Chem. Soc.* **1953**, 2301; *R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff, Chem. Rev.* **74**, 127 (1974).

Tab. 2. Vergleich von vertikalen Ionisierungsenergien IE_v (eV) und nach verschiedenen ab initio-Verfahren berechneten Orbitalenergien ε (eV) und Gesamtenergien E_G (at. Einheiten) für Trifluorboran

IE_v ^{6, 4)}	Zuordnung	$-\varepsilon^a)$	$-\varepsilon^b)$	$-\varepsilon^c)$	$-\varepsilon^{19)}$	$-\varepsilon^{20)}$	$-\varepsilon^{21)}$	$-\varepsilon^{23)}$
15.95	$1a'_2 \sigma_F$	16.69	13.36	13.11	16.67	16.79	17.32	16.15
16.67	$1e'' \pi_F$	17.25	13.33	13.08	17.09	17.37	17.88	16.72
17.14	$4e' \sigma_F$	17.44	13.42	13.14	17.34	17.51	18.06	16.90
19.13	$1a''_2 \pi_{BF}$	19.50	17.02	16.82	19.68	19.45	20.07	18.92
20.09	$3e' \sigma_{BF}$	20.55	17.68	17.47	20.31	20.52	21.04	19.93
21.4	$4a'_1 \sigma_{BF}$	21.53	18.83	18.62	21.60	21.69	21.91	21.10
$-E_G$		322.782	320.926	318.661	322.902	322.452	323.178	322.733

Alle Orbitalenergien, mit Ausnahme von b) und c), wurden mit 0.92 multipliziert ³⁶⁾.

a) Diese Arbeit, 4-31G-Basis.

b) Diese Arbeit, STO-4G-Basis.

c) Diese Arbeit, STO-3G-Basis.

Trichlorboran war Gegenstand zahlreicher Diskussionen ^{3-7, 17-23)}. Inzwischen wird jedoch die Sequenz $1(2)a'_2 > 1(2)e'' > 4(7)e' > 1(2)a'_2 > 3(6)e'$ in Richtung sinkender Orbitalenergien als wahrscheinlich angesehen ^{37, 38)}. Sie ist im Einklang mit Ergebnissen von ab initio-Rechnungen ¹⁹⁻²³⁾, auch den hier vorgelegten 4-31G-Rechnungen (vgl. Tab. 2 und 4) ³⁹⁾. Kürzlich haben allerdings Lappert und Mitarbb. ^{7)*)} die Reihenfolge der energetisch eng benachbarten $1(2)e''$ - und $4(7)e'$ -Orbitale erneut in Frage gestellt. Wie Tab. 2 zeigt, liefern alle aufgeführten ab initio-Rechenverfahren mit erweiterten Basissätzen (4-31G sowie ^{19-21, 23)} übereinstimmend gleiche Orbitalsequenzen und befriedigende numerische Korrelationen von Ionisierungs- und Orbitalenergien unter der Annahme, daß Koopmans' Theorem ⁴⁰⁾ gültig ist. Berücksichtigt man, daß im 4-31G-ab initio-Verfahren experimentelle Geometrien und Standardexponenten eingesetzt wurden, so ordnet sich die Gesamtenergie E_G für BF_3 recht gut zwischen den Extremwerten ein, die von Walker und Horsley ²¹⁾ sowie von Armstrong und Perkins ²⁰⁾ berechnet wurden (Tab. 2). Demgegenüber sind die Gesamtenergien aus Rechnungen mit Minimal-Basis (STO-3G, STO-4G) erwartungsgemäß schlechter ³²⁻³⁴⁾. Dies gilt auch für die Orbitalenergien, die, wie in semiempirischen Verfahren ⁷⁾ üblich, zu wenig aufspreizen. Hierbei sei allerdings angemerkt, daß die Diskrepanz zwischen berechneten Orbitalenergien mit STO-NG-Basis ($N = 3, 4$) und erweiterten

³⁶⁾ H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner, J. Chem. Phys. **51**, 82 (1969); C. R. Brundle, D. W. Turner, M. B. Robin und H. Basch, Chem. Phys. Lett. **3**, 292 (1969); C. R. Brundle, M. B. Robin und H. Basch, J. Chem. Phys. **53**, 2196 (1970).

³⁷⁾ Die Numerierung entspricht den ab initio-Konventionen, wonach die inneren Orbitale mitgezählt werden. Wir haben sie im Rahmen dieser Arbeit aus Vergleichsgründen auch dann beibehalten, wenn sich Ergebnisse auf Orbitalenergien semiempirischer Verfahren beziehen, die nur die Valenzelektronenschale berücksichtigen. Die eingeklammerten Zahlen entsprechen der Numerierung für BCl_3 .

³⁸⁾ Diese Orbitalsequenz wird auch bei der Diskussion der Vakuum-UV-Spektren von Trihalogenboranen zugrundegelegt: - ^{38a)} A. A. Planckaert, P. Sauvageau und C. Sandorfy, Chem. Phys. Lett. **20**, 170 (1973). - ^{38b)} M. B. Robin, Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Vol. I und II, Academic Press, New York 1974/1975; vgl. jedoch. - ^{38c)} H. J. Maria, J. R. McDonald und S. P. McGlynn, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1050 (1973), sowie Lit. ³⁹⁾.

³⁹⁾ CNDO/2- und CNDO/S-Rechnungen ergeben die mit den PE-Spektren nicht in Einklang zu bringende Reihenfolge $e' > a'_2 > e'' > a'_2 > e'$.

* Anm. bei der Korrektur: Bezüglich einer neueren Arbeit siehe G. K. Barker, M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp und N. P. C. Westwood, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1765.

⁴⁰⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1933); W. G. Richards, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **2**, 419 (1969).

Basissätzen (4-31G) sowie experimentellen Ionisierungsenergien für BF_3 besonders groß ist⁴¹⁾. Wie Tab. 3 und 5 zeigen, wird bei Austausch von Fluor gegen Methylgruppen oder Chlor die Übereinstimmung stetig besser. Es ist anzunehmen, daß auch für Fluorborane z. B. bei Optimierung der Slater-Exponenten, eine befriedigendere Korrelation erreicht werden kann.

Für die aus ESCA-Spektren erhaltenen B_{1s} - und F_{1s} -Bindungsenergien⁴²⁾ von 202.8 eV bzw. 694.8 eV ergeben 4-31G-ab initio-Rechnungen etwas zu niedrige Werte von 195.8 eV bzw. 658.5 eV, STO-3G-Rechnungen etwas zu hohe Werte von 205.5 eV bzw. 706.4 eV.

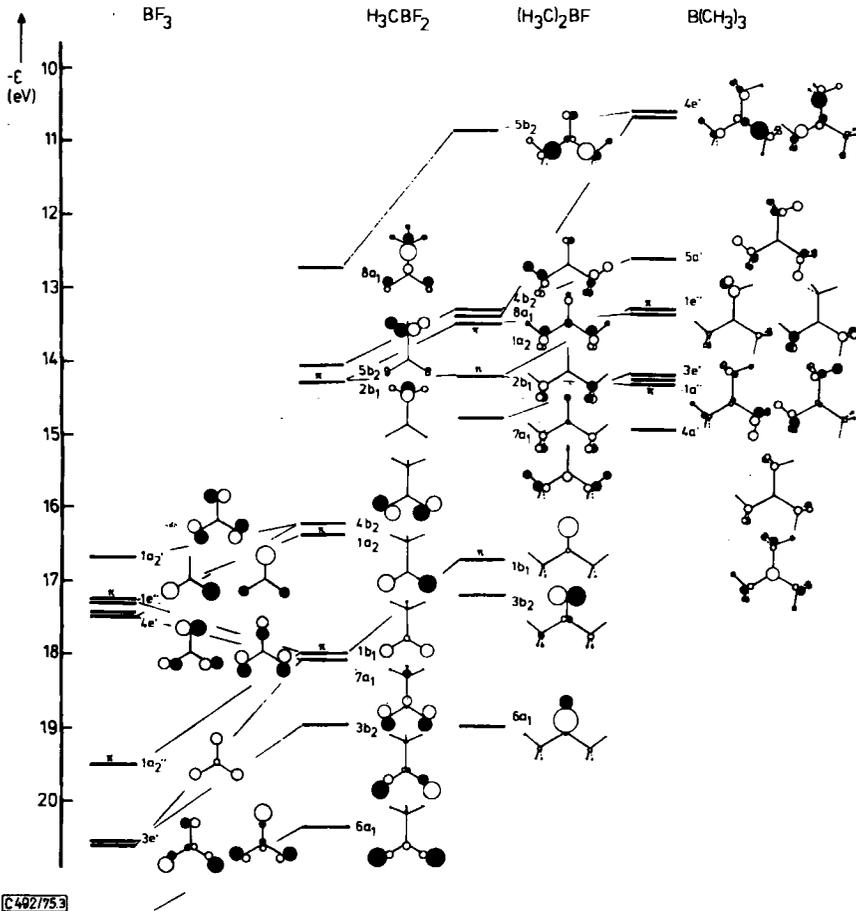


Abb. 3. Korrelation der 4-31G-ab initio-Orbitalenergien (eV) von Fluorboranen und Trimethylboran

⁴¹⁾ Die Diskussion bezieht sich daher zumeist auf Ergebnisse mit 4-31G-Basis; STO-NG-Rechnungen dienen zum Vergleich. Für größere Moleküle (vgl. 2. und 3.) wurden ausschließlich STO-3G-Rechnungen durchgeführt.

⁴²⁾ D. A. Allison, G. Johansson, C. J. Allan, U. Gelius, H. Siegbahn, J. Allison und K. Siegbahn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1, 269 (1972/73).

Da B–C-Bindungen leichter ionisierbar sind als B–F-Bindungen sollten die ersten PE-Banden des Methyldifluorborans ($< 15 \text{ eV}$) (Abb. 2) weitgehend der Ionisierung aus BC- und CH_3 -Orbitalen und erst die daran anschließenden Banden ($> 15 \text{ eV}$) der Ionisierung aus BF- und lokalen F-Orbitalen entsprechen (Abb. 3, Tab. 3). Im Methyldifluorboran kann das antisymmetrische π_{F} -Orbital ($1a_2$) aus Symmetriegründen (C_{2v}) nicht mit Methylgruppen-Orbitalen in Wechselwirkung treten und sollte daher, bis auf induktive Effekte, weitgehend unbeeinflusst bleiben. Wie Untersuchungen zum „Perfluoreffekt“ in Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen zeigen⁴³⁾, ist der –I-Effekt des Fluors jedoch sehr ausgeprägt; nach unserer Zuordnung (Tab. 3) beläuft sich die Abnahme der Ionisierungsenergie auf $0,87 \text{ eV}$. Der Ersatz von Fluor durch eine Methylgruppe sollte auch das lokale σ_{F} -Orbital ($1a'_2$) des Trifluorborans energetisch nur wenig beeinflussen; wir ordnen daher Bande ④ des Methyldifluorborans zusätzlich dem $4b_2$ -Orbital zu, dessen Ionisierungsenergie um $0,15 \text{ eV}$ relativ zu BF_3 erniedrigt ist. Die Banden ⑤ und ⑥ unterliegen bei Vergleich von BF_3 und CH_3BF_2 wesentlich größeren Verschiebungen, da BF-bindende durch schwächere, BC-bindende Wechselwirkungen mit energetisch höherliegenden Methylgruppen-Orbitalen ersetzt werden. Ab initio-Rechnungen ergeben zwar für die entsprechenden π_{BF} - und σ_{BF} -Banden in beiden Verbindungen die gleiche Sequenz (Tab. 2 und 3); wegen der geringen Energieunterschiede ist jedoch eine Umkehr der Reihenfolge nicht auszuschließen. Die verbleibenden PE-Banden ①–③ des Methyldifluorborans ordnen wir aufgrund der Knotenverhältnisse – in Übereinstimmung mit der berechneten Sequenz – dem $\sigma_{\text{BC}}(8a_1)$ -, dem $\sigma_{\text{CH}_3}(5b_2)$ - sowie dem $\pi_{\text{CH}_3}(2b_1)$ -Orbital zu (Abb. 3).

Im PE-Spektrum des Dimethylfluorborans (Abb. 1)⁴⁴⁾ wird nur eine, dem unstrukturierten „ σ -Gebirge“ vorgelagerte Bande beobachtet, die wir der im Vergleich zu Methyldifluorboran um $1,9 \text{ eV}$ erniedrigten σ_{BC} -Orbitalionisierung ($5b_2$) zuschreiben. Der daran anschließenden breiten Bande mit Maximum bei $13,4 \text{ eV}$ ordnen wir die Ionisierung aus mindestens drei Methylgruppen-Orbitalen vom σ - und π -Typ unter geringer Koeffizienten-Beteiligung des Boratoms zu. Die Schulter bei $14,3 \text{ eV}$ dürfte vermutlich auf das symmetrische, mäßig BF-bindende π_{CH_3} -Orbital zurückzuführen sein. Für die verbleibenden Banden bzw. Schultern im Bereich $> 15 \text{ eV}$ fordern die ab initio-Rechnungen ein σ_{BC} -, ein π_{BF} - sowie zwei σ_{BF} -Orbitale (Abb. 3, Tab. 3).

Der Ersatz eines weiteren Fluoratoms durch eine Methylgruppe führt zum Trimethylboran, dessen PE-Spektrum von Holliday, Reade, Johnstone und Neville³⁰⁾, Fuß und Bock³¹⁾ sowie Robin^{38b)} aufgenommen, jedoch nur bezüglich der durch Jahn-Teller-Effekt aufgespaltenen ersten Bande diskutiert wurde⁴⁵⁾. Diese wird der Ionisation aus

⁴³⁾ C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler und H. Basch, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1451 (1972); C. R. Brundle, M. B. Robin und N. A. Kuebler, ebenda **94**, 1466 (1972).

⁴⁴⁾ Das PE-Spektrum des Dimethylfluorborans wurde bereits durch Fuß und Bock³¹⁾ aufgenommen.

⁴⁵⁾ Grundzustandseigenschaften berechneten M. F. Guest, I. H. Hillier und V. R. Saunders, J. Organomet. Chem. **44**, 59 (1972) (ab initio-Verfahren); UV-Spektren diskutieren B. G. Ramsey, J. Phys. Chem. **70**, 4097 (1966), G. Kuehnlenz und H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. **58**, 2238 (1973), sowie Lit.^{31, 38b, 47)}.

⁴⁶⁾ J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, Tetrahedron **28**, 1585 (1972); J. Kroner, W. Strack, F. Holsboer und W. Kosbahn, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 188 (1973); J. Kroner und D. Proch, Tetrahedron Lett. **1972**, 2537.

⁴⁷⁾ D. R. Armstrong und P. G. Perkins, Theor. Chim. Acta **9**, 412 (1968).

einem σ_{BC} -Orbital ($4e'$) zugeordnet. Die nach höheren Ionisierungsenergien folgende intensive Bande läßt drei definierte Maxima (12,8, 13,25, 14,4 eV) sowie eine Schulter (15,5 eV) erkennen, die nach den in Tab. 3 aufgeführten Ergebnissen des ab initio-Verfahrens mit unterschiedlichen Basissätzen – im Einklang mit CNDO/S-Rechnungen⁴⁶⁾ – der Sequenz $5a'(\sigma_{CH_3}) > 1e''(\pi_{CH_3}) > 3e'(\sigma_{BC}) \approx 1a''(\pi_{BC}) > 4a'(\sigma_{BC})$ entsprechen sollten. *Armstrong* und *Perkins*⁴⁷⁾ hatten mit Hilfe des CNDO/2-Modells eine Vertauschung des zweiten und dritten Orbitals berechnet.

Tab. 3. Vergleich vertikaler Ionisierungsenergien IE_v (eV) und nach ab initio-Verfahren berechneter Orbitalenergien ε (eV) von Trimethylboran und Methylfluorboranen

Verbindung	IE_v	Zuordnung	$-\varepsilon^a)$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$
			4-31G	STO-4G	STO-3G
$B(CH_3)_3$	10.69/11.26 ^{b)}	$4e' \sigma_{BC}$	10.69	10.57	10.52
	12.8	$5a' \sigma_{CH_3}$	12.69	13.02	12.99
	13.25	$1e'' \pi_{CH_3}$	13.35	13.70	13.68
	14.4	$3e' \sigma_{BC}$	14.26	14.62	14.61
		$1a'' \pi_{BC}$	14.28	14.68	14.66
$(CH_3)_2BF$	15.5	$4a' \sigma_{BC}$	15.00	15.29	15.27
	11.25	$5b_2 \sigma_{BC}$	10.93	9.96	9.83
	13.4	$4b_2 \sigma_{CH_3}$	13.34	13.24	13.17
		$8a_1 \sigma_{BC}$	13.43	12.94	12.85
		$1a_2 \pi_{CH_3}$	13.57	13.70	13.65
	(14.3)	$2b_1 \pi_{CH_3}$	14.26	13.50	13.38
	(15.3)	$7a_1 \sigma_{BC}$	14.85	14.91	14.87
	16.1	$1b_1 \pi_{BF}$	16.77	15.26	15.19
	17.6 ^{c)}	$3b_2 \sigma_{BF}$	17.24	15.75	15.68
	18.07 ^{c)}	$6a_1 \sigma_{BF}$	19.02	17.37	17.25
CH_3BF_2	13.16	$8a_1 \sigma_{BC}$	12.77	10.95	10.76
	14.15	$5b_2 \sigma_{CH_3}$	14.10	13.05	12.84
	(14.9)	$2b_1 \pi_{CH_3}$	14.33	13.94	13.85
	15.80	$4b_2 \sigma_F$	16.24	13.91	13.81
		$1a_2 \pi_F$	16.39	12.89	12.68
	17.29	$1b_1 \pi_{BF}$	18.01	15.86	15.72
	(18.5)	$7a_1 \sigma_{BF}$	18.10	16.08	15.97
		$3b_2 \sigma_{BF}$	18.98	16.55	16.38
	$6a_1 \sigma_{BF}$	20.36	18.15	17.99	

^{a)} Die Eigenwerte wurden mit 0.92 multipliziert³⁶⁾.

^{b)} Jahn-Teller-Aufspaltung; IE_v -Werte nach³¹⁾.

^{c)} IE_v -Werte dieser beiden Banden sind³¹⁾ entnommen.

Bei Übergang vom Dimethylfluorboran zum Trimethylboran fallen die σ_{BC} -Orbitale $5b_2/8a_1$ (Tab. 3, Abb. 3) in $4e'$ zusammen, dessen Ionisation der ersten PE-Bande von $B(CH_3)_3$ entspricht. Das $4b_2$ - σ -Orbital des Dimethylfluorborans, das kaum Koeffizienten-Anteile des Boratoms besitzt, wird durch induktive Effekte bei Ersatz von Fluor durch eine Methylgruppe um ≈ 0.6 eV destabilisiert, während das antisymmetrische π_{CH_3} -Orbital ($1a_2$) – den Erwartungen des Perfluoreffekts⁴³⁾ entsprechend – nur um ≈ 0.15 eV angehoben wird. Das symmetrische, mäßig BC-antibindende und BF-bindende

$2b_1$ - π -Orbital von $(\text{CH}_3)_2\text{BF}$ korrespondiert mit dem um 1.05 eV höherliegenden $1e''$ - π -Orbital und dem nahezu unveränderten $1a''$ - π -Orbital von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Die Differenz der Ionisierungsenergien des Trimethylborans, die lokalen $\pi_{\text{CH}_3}(1e'')$ - und bindenden π_{BC} -Orbitalen ($1a''$) zugeschrieben werden, beläuft sich – gemäß dem relativ geringen π -Charakter der B–C-Bindung²⁾ – auf nur 1.15 eV (4-31G: 0.93 eV, vgl. Tab. 3 sowie 2. und 3.).

Für Trimethylboran liegen bislang keine Literaturangaben über die inneren Ionisierungsenergien vor. Zum Vergleich für die nach dem ab initio-Verfahren mit 4-31G (STO-3G)-Basis berechneten B_{1s} - und C_{1s} -Bindungsenergien von 189.4 eV (201.2 eV) und 279.4 eV (299.1 eV) können indes näherungsweise die ESCA-Werte des Triäthylborans von 195.5 eV und 289.8/290.5 eV⁴²⁾ herangezogen werden. Die Relation von berechneten und gemessenen Werten ist ähnlich wie im Falle des Trifluorborans (s. oben).

1.2. Methylchlorborane

Bei der Zuordnung des PE-Spektrums von Trichlorboran (Tab. 4)^{4, 6, 7)} wird in der Regel eine dem Trifluorboran analoge Orbitalreihenfolge^{19–23)} zugrundegelegt. Diese resultiert für BCl_3 auch nach ab initio-Rechnungen von Goutier und Burnelle²³⁾ sowie hier durchgeführten 4-31G-Rechnungen ohne Beteiligung von Chlor-3d-Orbitalen (Tab. 2 und 4). Wie Tab. 4 zeigt, sind die Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Basissätzen berechneten Orbitalenergien – mit Ausnahme der STO-NG-Rechnungen – gering, obgleich die Gesamtenergien E_G um 1.2 at. Einheiten differieren. Die Orbitalreihenfolge unterscheidet sich – wie bei BF_3 – wiederum bezüglich $2e'(\pi)/7e'(\sigma)$ von der durch Lappert und Mitarbb.⁷⁾ vorgeschlagenen Interpretation. Die Ionisierung aus nichtbindenden, antisymmetrischen Orbitalen vom $2e'(\pi)$ -Typ (vgl. B_2Cl_4 , $IE_v = 12.49 \text{ eV}^{8a)}$ liegt mit 12.28 eV deutlich über der des $a_2(\pi)$ -Orbitals von C_{3v} -Systemen wie SiHCl_3 (11.94 eV), PCl_3 (11.69 eV), SbCl_3 (11.50 eV) und CHCl_3 (11.48 eV)⁴⁸⁾. Dies unterstreicht die π -Akzeptoreigenschaften des Bors.

Tab. 4. Vergleich der vertikalen Ionisierungsenergien IE_v (eV) sowie nach ab initio-Verfahren berechneter Orbitalenergien ε (eV) und Gesamtenergien E_G (at. Einheiten) für Trichlorboran

IE_v ⁶⁾	Zuordnung	$-\varepsilon^a)$	$-\varepsilon^b)$	$-\varepsilon^c)$	$-\varepsilon^{23)}$
11.73	$2a'_2 \sigma_{\text{Cl}}$	11.67	11.72	11.66	11.78
12.39	$2e'' \pi_{\text{Cl}}$	12.19	12.20	12.06	12.28
12.66	$7e' \sigma_{\text{Cl}}$	12.34	12.09	12.03	12.41
14.42	$2a''_2 \pi_{\text{BCl}}$	14.18	14.30	14.25	14.10
15.54	$6e' \sigma_{\text{BCl}}$	15.39	15.50	15.47	15.27
17.74	$6a'_1 \sigma_{\text{BCl}}$	17.61	17.70	17.71	17.74
$-E_G$		1401.724	1396.122	1388.229	1402.897

Die Orbitalenergien der ersten und vierten Spalte sind mit 0.92 multipliziert ³⁶⁾.

a) Diese Arbeit, 4-31G-Basis.

b) Diese Arbeit, STO-4G-Basis.

c) Diese Arbeit, STO-3G-Basis.

⁴⁸⁾ D. G. Nicholson und P. Rademacher, Acta Chem. Scand., Ser. A 28, 1136 (1974).

Während die B_{1s} -Bindungsenergie des Trichlorborans (199.8 eV)⁴²⁾ durch ab initio-Rechnungen mit 4-31G- (195.1 eV) und STO-3G-Basis (207.9 eV) auf der Grundlage von Koopmans' Theorem⁴⁰⁾ befriedigend reproduziert wird, liegen die theoretischen Cl_{2s} -Werte von 264.7 eV (4-31G) bzw. 284.2 eV (STO-3G) erheblich über den experimentellen Cl_{2s} -Bindungsenergien aus ESCA-Messungen (208.6 eV/207.0 eV)⁴²⁾. Ein um d-Orbitale erweiterter Basissatz sowie eine Optimierung der Slater-Exponenten könnte hier zu einer Verbesserung der Übereinstimmung führen.

Tab. 5. Vergleich vertikaler Ionisierungsenergien IE_v (eV) und nach ab initio-Verfahren berechneter Orbitalenergien ε (eV) von Methylchlorboranen

Verbindung	IE_v	Zuordnung	$-\varepsilon^{a1}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$
			4-31G	STO-4G	STO-3G
$(CH_3)_2BCl$	10.78	$6b_2$ σ	10.51	10.10	10.04
	12.05	$3b_1$ π_{BCl}	11.62	11.25	11.20
		$10a_1$ σ	12.12	12.00	11.94
	12.76	$5b_2$ σ	12.26	12.39	12.35
	13.62	$1a_2$ π_{CH_3}	13.74	14.22	14.20
	14.32	$4b_2$ σ	14.35	14.72	14.70
		$2b_1$ π_{CH_3}	14.66	15.17	15.15
		$9a_1$ σ_{BC}	14.75	15.20	15.19
	16.22	$8a_1$ σ_{BCl}	15.93	16.11	16.10
	CH_3BCl_2	11.51	$8b_2$ σ_{Cl}	11.35	11.15
12.02		$11a_1$ σ	11.35	11.01	10.95
		$2a_2$ π_{Cl}	11.66	11.41	11.36
12.92		$3b_1$ π_{BCl}	12.72	12.61	12.56
13.62		$7b_2$ σ	13.23	13.28	13.24
14.32		$10a_1$ σ	14.33	14.47	14.44
(15.5)		$2b_1$ π_{CH_3}	14.83	15.41	15.40
		$6b_2$ σ	15.28	15.69	15.68
16.99		$9a_1$ σ_{BCl}	16.79	16.92	16.92

^{a1)} Orbitalenergien wurden mit 0.92 multipliziert ³⁶⁾.

Im PE-Spektrum des Methylchlorborans (Abb. 2) entsprechen nach Lage und Form die ersten Banden – im Gegensatz zu seinem Fluor-Analogen – Orbitalen mit überwiegendem Halogen-Charakter (Abb. 4, Tab. 5). Aus Intensitätsgründen sollte Bande ② auf eine Ionisation aus zwei MOs zurückzuführen sein. Bande ③ weist eine einfache Progression $\nu^{\oplus} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ auf, deren Zuordnung durch zahlreiche BC- und CH_3 -Valenzschwingungen dieses Bereichs im Raman-Spektrum des Neutralmoleküls⁴⁹⁾ erschwert ist. Die scharfe Bande ④ ($\nu^{\oplus} = 480 \text{ cm}^{-1}$) bei 16.99 eV ist zweifellos dem $9a_1$ -Orbital zuzuschreiben. Im PE-Spektrum des BCl_3 wird eine vergleichbare Bande bei 17.74 eV ($\nu_1^{\oplus} = 440 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = 471 \text{ cm}^{-1}$), deren Form auf Ionisation aus einem nichtbindenden MO schließen läßt, einem $6a_1$ -Orbital zugeschrieben⁶⁾. Der nichtbindende Charakter beruht nach Bassett und Lloyd⁶⁾ darauf, daß sich bindende B_{2s} - Cl_{3p} - und antibindende B_{2s} - Cl_{3s} -Wechselwirkungen annähernd kompensieren.

Die Korrelation von Molekülorbitalen des Trichlor- und des Methylchlorborans (Abb. 4) zeigt deutlich die leichtere Ionisierbarkeit der „ σ_{BC} “ bzw. „ π_{BCl} “-Bindung

⁴⁹⁾ H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. 271, 243 (1953).

relativ zur „ σ_{BCl} “- bzw. „ π_{BC} “-Bindung, wie dies auch der Zuordnung der PE-Spektren des Trichlor- und Trimethylborans (Tab. 4 und 3) sowie deren σ - und π -Ladungsdichten (vgl. 3.) zu entnehmen ist. Bei Vergleich von BCl_3 und CH_3BCl_2 sind die in Tab. 6 zusammengestellten Orbital-⁵⁰⁾ und Ionisierungsenergieänderungen, entsprechend der Zuordnung in Tab. 4 und 5, zu erwarten.

Tab. 6. Differenzen der Ionisierungs- und Orbitalenergien (eV) von Trichlor- und Methylchlorboran

	$2a_2'/8b_2$	$7e'/11a_1$	$2e''/2a_2$	$2e''/3b_1$	$6e'/7b_2$
$\Delta I E_v$	-0.22	-0.64	-0.37	+0.53	-1.92
$-\Delta \epsilon$ (4-31G)	-0.32	-0.99	-0.53	+0.53	-2.16
$-\Delta \epsilon$ (STO-3G)	-0.57	-1.08	-0.70	+0.50	-2.23
	$7e'/7b_2$	$6e'/10a_1$	$2a_2''/2b_1$	$6e'/6b_2$	$6a_1'/9a_1$
$\Delta I E_v$	+0.96	-1.22	+1.08	0.	-0.75
$-\Delta \epsilon$ (4-31G)	+0.89	-1.06	+0.65	-0.11	-0.82
$-\Delta \epsilon$ (STO-3G)	+1.21	-1.03	+1.15	+0.21	-0.79

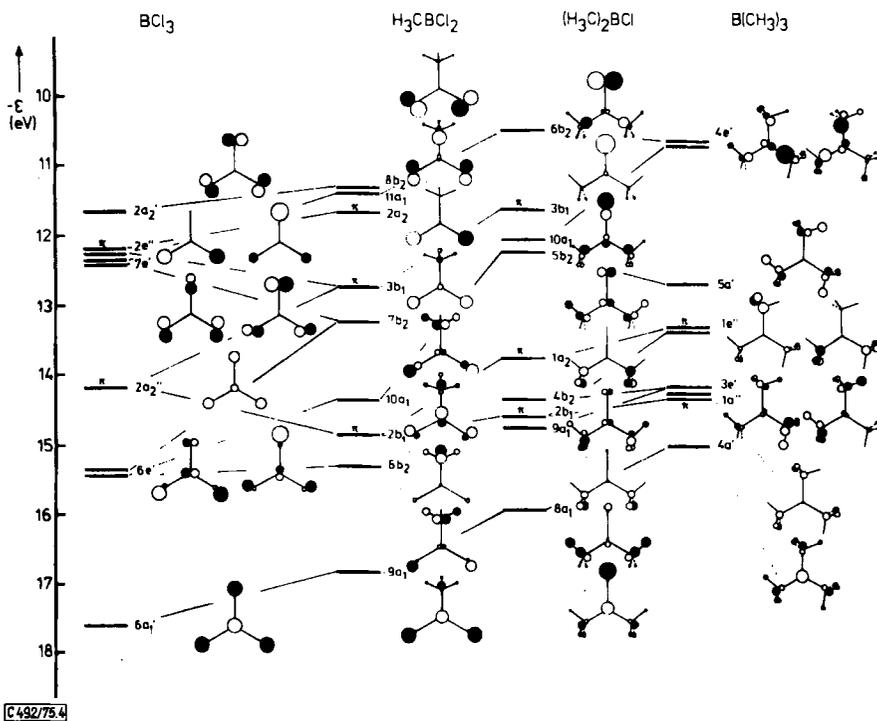


Abb. 4. Korrelation der 4-31G-ab initio-Orbitalenergien (eV) von Chlorboranen und Trimethylboran

⁵⁰⁾ Das $7b_2$ -Orbital des Methylchlorborans geht aus einer Mischung der $7e'$ - und $6e'$ -Orbitale des Trichlorborans hervor und ist deshalb in Tab. 6 zweimal aufgenommen.

Die über das gesamte BCl_3 -Molekülgerüst delokalisierten σ - ($7e'$, $6e'$, $6a_1'$) und π -Orbitale ($2a_2''$) werden wesentlich mehr stabilisiert oder destabilisiert (+1.1 bis -1.9 eV) als die vorwiegend an den Substituenten lokalisierten Orbitale $2a_2'$ und $2e''(\pi)$, die lediglich durch unterschiedliche induktive Effekte von Methylgruppe und Chlor-Substituenten angehoben werden (<0.4 eV) (Abb. 4). Ab initio-Rechnungen mit 4-31G- und STO-NG-Basis ($N = 3, 4$) liefern bezüglich Größe und Richtung dieser Verschiebungen eine brauchbare Übereinstimmung mit gemessenen IE_v -Änderungen (Tab. 6).

Das PE-Spektrum des Dimethylchlorborans (Abb. 1) weist im He(I)-Bereich sechs Banden auf, von denen die zweite und fünfte jeweils der Ionisation aus mehreren MOs entsprechen sollte. Seine Orbitalsequenz läßt sich vorteilhafter von der des Trimethylborans als von der des Methylchlorborans ableiten (Abb. 4). Ersetzt man eine Methylgruppe des Trimethylborans (vgl. 1.1.) durch Chlor, so spalten die entarteten $4e'$ - σ_{BC} -Orbitale in $6b_2$, mit beträchtlichen Koeffizienten-Anteilen des Chlors, sowie $10a_1$ auf und werden aufgrund der höheren Ionisierungsenergie einer σ_{BCl} - relativ zur σ_{BC} -Bindung stark abgesenkt ($10a_1$) oder durch zusätzlich entgegengerichtete antibindende Wechselwirkungseffekte ($\sigma_{\text{BCl}} > \sigma_{\text{BC}}$) nur wenig verändert ($6b_2$). Einen analogen, jedoch wegen $-I_{\text{F}} > -I_{\text{Cl}}$ größeren Effekt beobachtet man beim Übergang von $\text{B}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{BF}$ (vgl. 1.1., Tab. 3 und 5) sowie von $\text{BH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{BF}^{19}$). Die für CH_3BCl_2 getroffene Zuordnung des BCl-bindenden $3b_1(\pi)$ -Orbitals (Tab. 5) läßt ferner für das analoge Orbital von $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ eine Ionisierungsenergie <12.9 eV erwarten. Wir ordnen daher die zweite Bande des Dimethylchlorborans (12.05 eV) aus Intensitätsgründen sowie wegen der berechneten geringen Energiedifferenz (0.5–0.75 eV) einer Ionisation aus den Orbitalen $3b_1(\pi)$ und $10a_1$ zu.

Die dem $5b_2$ - sowie den energetisch kaum unterscheidbaren $4b_2/2b_1(\pi)/9a_1$ -Orbitalen entsprechenden PE-Banden des Dimethylchlorborans werden relativ zu denen des Trimethylborans nur unwesentlich verschoben, hingegen $1a_2(\pi)$ und $8a_1$ (vgl. $\text{CH}_3\text{BCl}_2 \rightarrow \text{BCl}_3$, Tab. 5) durch den $-I$ -Effekt des Chlors deutlich abgesenkt (Abb. 4). Eine für die nicht weiter auflösbare breite Bande $\textcircled{6}$ vorgeschlagene Zuordnung erscheint aufgrund der Ergebnisse von ab initio-Rechnungen sinnvoll. Für Trimethylboran und Dimethylchlorboran fordern diese in einem Energiebereich von 0.5 eV drei Orbitale ($3e'/1a''(\pi)$ bzw. $4b_2/2b_1(\pi)/9a_1$). Einen Vergleich der berechneten Orbitalenergieänderungen (4-31G-

Tab. 7. Differenzen der Ionisierungs- und Orbitalenergien (eV) von Trimethyl- und Dimethylchlorboran

	$4e'/6b_2$	$4e'/10a_1$	$5a'/5b_2$	$1e''/1a_2$
ΔIE_v	-0.20^{a}	$+1.08^{\text{a}}$	≈ 0	$+0.37$
$-\Delta\varepsilon$ (4-31G)	-0.18	$+1.43$	-0.43	$+0.39$
$-\Delta\varepsilon$ (STO-3G)	-0.48	$+1.42$	-0.64	$+0.52$
	$3e'/4b_2$	$3e'/9a_1$	$1a''/2b_1$	$4a'/8a_1$
ΔIE_v	≈ 0	0	0	$+0.72$
$-\Delta\varepsilon$ (4-31G)	$+0.09$	$+0.49$	$+0.38$	$+0.93$
$-\Delta\varepsilon$ (STO-3G)	$+0.09$	$+0.58$	$+0.49$	$+0.83$

^a) Bezogen auf den IE_v -Mittelwert der durch Jahn-Teller-Effekt aufgespaltenen Bande.

und STO-3G-Basis) bei Übergang von Trimethylboran zum Dimethylchlorboran mit den Änderungen der vertikalen Ionisierungsenergien, die entsprechend vorstehender Diskussion zugeordnet wurden, enthält Tab. 7.

Die den ESCA-Spektren entnehmbaren B_{1s} - (197.0 eV), C_{1s} - (290.2 eV, 290.6 eV) und Cl_{2s} - (207.4 eV, 205.8 eV) Bindungsenergien des Diäthylchlorborans⁴²⁾ können wiederum näherungsweise den berechneten Orbitalenergien für Dimethylchlorboran gegenübergestellt werden. Mit 4-31G (STO-3G)-Basis berechnen wir für B_{1s} , 191.3 eV (203.5 eV), C_{1s} , 280.0 eV (299.9 eV) und Cl_{2s} , 263.3 eV (282.1 eV) in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

1.3. Methylbromborane

Die relativen Energien der Halogen-Basisorbitale $F \ll Cl < Br$ bedingen, daß die PE-Spektren von Trihalogen- und Methylhalogenboranen mit $X = Cl$ und $X = Br$ untereinander mehr Ähnlichkeiten aufweisen als zu Derivaten mit $X = F$. Dies gilt auch für die Trihalogenborane BX_3 ($X = F, Cl, Br$), obwohl eine Vertauschung der e''/e' -Orbitale erst beim Übergang $Cl \rightarrow Br$ postuliert wird⁴⁻⁷⁾. Bassett und Lloyd⁶⁾ ordnen das PE-Spektrum des Tribromborans wie folgt zu: $3a_2'$ (10.65 eV), $10e'$ (11.36 eV), $3e''$ (11.71 eV), $3a_2''$ (13.18 eV), $9e'$ (14.20/14.46 eV), $8a_1'$ (16.74 eV). Basierend auf den Orbitalreihenfolgen von Trihalogenboranen sowie Methylfluor- (1.1.) und Methylchlorboranen (1.2.) wird im folgenden eine qualitative Zuordnung der PE-Spektren von Methylbromboranen (Abb. 1 und 2) diskutiert.

Das PE-Spektrum von CH_3BBR_2 gleicht bezüglich der Bandenformen und der relativen Bandenintensitäten dem des Methylchlorborans (Abb. 2). Sämtliche Banden sind lediglich um ≈ 0.9 eV nach niedrigeren Ionisierungsenergien verschoben (Tab. 1). Wir nehmen daher eine dem CH_3BCl_2 analoge Orbitalsequenz $11b_2$ (10.60 eV) $> 14a_1 \approx 3a_2(\pi)$ (11.07 eV) $> 4b_1(\pi)$ (11.98 eV) $> 10b_2$ (12.75 eV) $> 13a_1$ (13.55 eV) $> 9b_2 \approx 3b_1(\pi)$ (14.58 eV) $> 12a_1$ (15.4 eV) an. Schwingungsfeinstrukturen werden bei CH_3BBR_2 nicht beobachtet. Hingegen wird, wie bei Trihalogenboranen⁶⁾ auch bei Methylchlorboranen, für $X = Cl \rightarrow Br$ eine Verbreiterung derjenigen PE-Banden festgestellt, die B_{2s} -Ionisationen entsprechen ($IE = 16 - 18$ eV). Außerdem sind in Methylchlorboranen die nichtbindenden π -Orbitale e'' und die BX -bindenden π -Orbitale a_2' der Trihalogenborane bei $X = Cl$ um 0.37 bzw. 1.50 eV, bei $X = Br$ um 0.64 bzw. 1.20 eV angehoben (Tab. 1, 4 und 5).

In den Dimethylhalogenboranen $(CH_3)_2BX$ sind die Bandenverschiebungen für $X = Cl \rightarrow Br$ zwangsläufig geringer. Daher ist für Dimethylbromboran (Abb. 1) auch keine Änderung der Orbitalreihenfolge des Dimethylchlorborans zu erwarten, dessen Banden – mit Ausnahme von ② und ⑤ – um mindestens 0.7 eV voneinander separiert sind. Auffälligster Unterschied zwischen den PE-Spektren beider Verbindungen ist die Aufspaltung der zweiten Bande von $(CH_3)_2BCl$ beim Übergang zu $(CH_3)_2BBR$. Von den hierbei resultierenden Banden ② und ③ der Brom-Verbindung ordnen wir ② dem BX -bindenden $4b_1(\pi)$ -Orbital zu. Wie die Gegenüberstellung der nichtbindenden $a_2(\pi)$ -Orbitale von CH_3BX_2 und der BX -bindenden $b_1(\pi)$ -Orbitale von $(CH_3)_2BX$ zeigt, kompensieren sich Unterschiede in den induktiven Effekten von Methylgruppen und Halogen und BX -bindende Wechselwirkungen im $3b_1(\pi)$ -Orbital des Chlor-Derivats. Analoges gilt für Dimethylbromboran nur, wenn die zweite Bande einem π -Orbital zugeordnet wird. Für die Reihenfolge der Orbitale in $(CH_3)_2BBR$ schlagen wir daher $7b_2$ (10.25 eV) $>$

$4b_1(\pi)$ (11.05 eV) > $12a_1$ (11.8 eV) > $6b_2$ (12.3 eV) > $1a_2(\pi)$ (13.7 eV) > $5b_2 \approx 3b_1(\pi) \approx 11a_1$ (14.3, 14.9 eV) > $10a_1$ (15.9 eV) vor (Tab. 1, Abb. 5). Das Korrelationsdiagramm der Abb. 5 faßt die PE-Bandeninterpretationen zusammen.

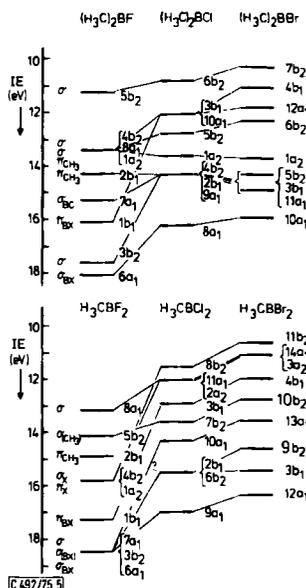


Abb. 5. Korrelationsdiagramm der vertikalen Ionisierungsenergien von Fluor-, Chlor- und Bromboranen $(CH_3)_{3-n}BX_n$ ($n = 1, 2$)

2. Vergleich der π -Wechselwirkungen in dreifach koordinierten Bor-Verbindungen

Eine Gegenüberstellung der PE-Spektren von Methylhalogenboranen sowie Methylthio-²⁾, Methoxy-²⁾ und Dimethylaminboranen^{7, 51, 52)} gibt Aufschlüsse über die π -Wechselwirkungen in Bor-Verbindungen der Koordinationszahl 3. Tab. 8 faßt die Ionisierungsenergien der ausschließlich am Substituenten X lokalisierten π -Orbitale sowie der BX-bindenden π -Orbitale für Systeme mit X = F, Cl, Br, OCH₃, SCH₃, N(CH₃)₂ und CH₃ zusammen.

Diese erlauben – stets unter der Annahme, daß Koopmans' Theorem ($IE_v = -\epsilon_j$)⁴⁰⁾ gültig ist – folgende Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in dreifach koordinierten Bor-Verbindungen:

A) Die energetische Reihenfolge der am Substituenten X lokalisierten Orbitale ist in di- und trisubstituierten Verbindungen ($n = 2, 3$) übereinstimmend $F < (CH_3) < Cl < Br < OCH_3 < SCH_3 < N(CH_3)_2$. Die Orbitalenergieunterschiede von $n = 3$ (e'') und $n = 2$ (a_2/a'') sind für X = Halogen > Null (F: 0.87 eV, Cl: 0.37 eV, Br: 0.64 eV), für alle

⁵¹⁾ H. Bock und W. Fuß, Chem. Ber. 104, 1687 (1971).

⁵²⁾ M. F. Lappert, J. B. Pedley, P. N. K. Riley und A. Tweedale, Chem. Commun. 1966, 788.

übrigen Derivate jedoch \approx Null. In Halogenboranen müssen daher induktive Effekte eine wesentliche Rolle spielen.

Tab. 8. π -Ionisierungsenergien IE_v (eV) von $(CH_3)_{3-n}BX_n$ -Verbindungen ($n = 1-3$)

$(CH_3)_{3-n}BX_n$	X	= F	Cl	Br	OCH ₃	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃
n = 3 ^{a)}	e''	16.67	12.39	11.71	10.40	8.74	7.58	13.25
	a ₂ ''/a''	19.13	14.42	13.18	12.33	10.61	9.20	14.4
	$\Delta_3(a_2''/a'' - e'')$	2.46	2.03	1.47	1.93	1.87	1.62	1.15
n = 2 ^{b)}	a ₂ /a''	15.80	12.02	11.07	10.40	8.74	7.63	(13.25)
	b ₁ /a''	17.29	12.92	11.98	11.71	10.21	9.15	(14.4)
	$\Delta_2(b_1/a'' - a_2/a'')$	1.49	0.90	0.91	1.31	1.47	1.52	(1.15)
n = 1 ^{b)}	b ₁ /a''	16.1	12.05	11.05	11.16	9.40	8.92	(14.4)

a) Molekülsymmetrie D_{3h} bzw. C_{3h} .

b) Molekülsymmetrie C_{2v} bzw. C_s .

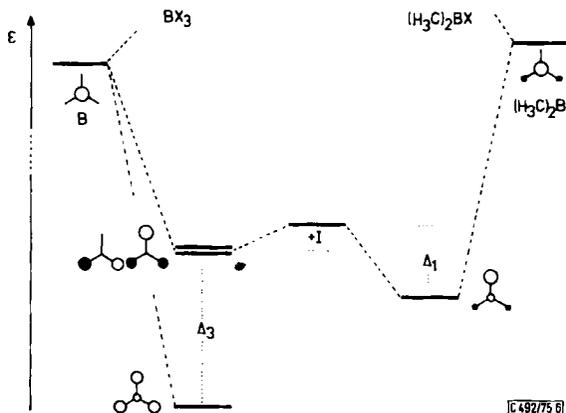
Die einander entgegengerichteten σ -Akzeptor- ($X = F > Cl > Br$) und schwächeren π -Donoreffekte der Halogenatome gegenüber Bor bestimmen die Polarität der B-X-Bindung. Bei Ersatz von $X = \text{Halogen} \rightarrow CH_3$ führen der relative σ - sowie der π -Donorcharakter der Methylgruppen insgesamt zu einer Destabilisierung der „lokalen“ Halogen-Orbitale. Beim Übergang $BX_3 \rightarrow CH_3BX_2 \rightarrow (CH_3)_2BX$ wird dieser σ -Effekt in Systemen mit $X = OCH_3, SCH_3, N(CH_3)_2$ – im Gegensatz zu solchen mit $X = \text{Halogen}$ – durch die ausgeprägteren π -Donoreigenschaften der entsprechenden Substituenten offensichtlich ausgeglichen. Demzufolge sollten sich auch die π -Ladungsdichten am Zentrum X in di- und trisubstituierten Boranen ($X \neq \text{Halogen}$) nur wenig unterscheiden²⁾.

B) Auch die Energien der BX-bindenden π -Orbitale folgen – analog denen der nicht-bindenden – in CH_3BX_2 und BX_3 der gleichen Sequenz $F < Cl < Br < OCH_3 < SCH_3 < N(CH_3)_2$. Dies gilt ferner für die monosubstituierten Borane, mit Ausnahme des Methoxy- und des Brom-Derivats. Die jeweiligen Energiedifferenzen bei Di- und Trisubstitution (Tab. 8: $\Delta(a_2''/a'' - b_1/a'')$) unterscheiden sich wiederum deutlich: für $X = \text{Halogen}$ finden sich Werte ≥ 1.2 eV, für alle übrigen Derivate ≤ 0.6 eV.

C) Ein angenähertes „Maß“ für die Größe der π -Wechselwirkung in dreifach koordinierten Bor-Verbindungen ist die Aufspaltung Δ_3 von nichtbindenden (e'') und BX-bindenden Orbitalen (a_2''/a'') der BX_3 -Systeme (Tab. 8 und 9, Abb. 6)^{6, 26)}. Dies gilt insbesondere in Fällen, wo induktive Effekte keine dominierende Rolle spielen, so in Boranen mit $X = OCH_3, SCH_3, N(CH_3)_2$, deren nichtbindende π -Orbitale sich in BX_3 und CH_3BX_2 energetisch kaum unterscheiden. Die Relativgröße Δ_3 erfaßt dann für BX_3 die Stabilisierung der X-Substituenten-Orbitale durch Bildung von drei BX- π -Bindungen.

Tab. 9. IE_v -Differenzen von nichtbindenden und bindenden π -Orbitalen in BX_3 (Δ_3) und BX_3 bzw. $CH_3BX_2/(CH_3)_2BX$ (Δ_1) (in eV)

X	= F	Cl	Br	OCH ₃	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃
Δ_3	2.46	2.03	1.47	1.93	1.87	1.62	1.15
$\Delta_1(n = 1-3)$	-0.57	-0.34	-0.66	0.76	0.66	1.34	–
$\Delta_1(n = 1-2)$	0.30	-0.03	-0.02	0.76	0.66	1.29	–

Abb. 6. π -Orbitalwechselwirkungen in Bor-Verbindungen

Eine alternative Beschreibung relativer π -Bindungseffekte (Tab. 9, Abb. 6) ist durch Energievergleich von nichtbindenden π -Orbitalen der BX_3 - und CH_3BX_2 -Systeme mit bindenden π -Orbitalen der $(CH_3)_2BX$ -Verbindungen möglich²⁾. Die durch Wechselwirkung zwischen $e''(BX_3)$ - bzw. $a_2''/a''(CH_3BX_2)$ -Orbitalen und unbesetzten Bor- $2p_x$ -Orbitalen bei Bildung *einer* B–X-Bindung resultierende Stabilisierung Δ_1 ist zwangsläufig kleiner als Δ_3 . Berücksichtigt man, daß der zu geringe Δ_3 -Wert für X = N(CH₃)₂ durch eine reduzierte π -Konjugation aufgrund sterischer Effekte im verdrillten Tris(dimethylamino)boran⁵³⁾ zustande kommt, so ergibt sich PE-spektroskopisch^{2, 7, 51, 52)}, an Hand von CNDO/S-^{2, 28)}, CNDO/2-⁵⁴⁾ und ab initio-Rechnungen (vgl. auch 3.)^{55, 56)} ein abnehmender π -Anteil der B–X-Bindung in der Reihe $BN \gg BO > BS > BC$.

Wie Tab. 9 zeigt, ist eine analoge Abschätzung von Δ_1 für Halogenborane nicht ohne weiteres möglich, da – bedingt durch beträchtliche induktive Effekte – die nichtbindenden Halogen- π -Orbitale zumeist energetisch tiefer liegen als BX-bindende (Abb. 6). Nimmt man näherungsweise gleiche induktive Effekte der Methylgruppen für $BX_3 \rightarrow CH_3BX_2$ (F: 0.87 eV, Cl: 0.37 eV, Br: 0.64 eV) und $CH_3BX_2 \rightarrow (CH_3)_2BX$ an, so können wir die Energiedifferenzen von nichtbindenden Orbitalen in di- und trisubstituierten Verbindungen (n = 3 bzw. 2) von der a_2/a'' -Orbitalenergie des jeweiligen Methyl-dihalogenborans subtrahieren. Damit erhalten wir formal ein induktiv-destabilisiertes Basis-Orbital X (Abb. 6), das nun durch konjugative Wechselwirkung mit B_{2p_x} abgesenkt wird (Δ_1). Durch Vergleich mit den π -Ionisierungsenergien der Dimethylhalogenborane kann Δ_1 für F, Cl bzw. Br zu 1.17, 0.40 bzw. 0.62 eV abgeschätzt werden⁵⁷⁾.

⁵³⁾ A. H. Clark und G. A. Anderson, Chem. Commun. **1969**, 1082.

⁵⁴⁾ O. Gropen und P. Vassbotn, Acta Chem. Scand. **27**, 3079 (1973).

⁵⁵⁾ O. Gropen und H. M. Seip, Chem. Phys. Lett. **25**, 206 (1974); H. M. Seip und H. Jensen, ebenda **25**, 209 (1974); J. E. Williams und A. Streitwieser, Tetrahedron Lett. **1973**, 5041; N. L. Allinger und J. H. Siefert, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 752 (1975); O. Gropen, E. Wisløff Nilssen und H. M. Seip, J. Mol. Struct. **23**, 289 (1974); O. Gropen und R. Johansen, ebenda **25**, 161 (1975).

⁵⁶⁾ J. D. Dill, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 3402 (1975).

⁵⁷⁾ Die aperiodische Änderung der Δ_1 -Werte (F > Br > Cl) könnte auch auf einer nicht völlig gesicherten Zuordnung der e''/e' -Orbital-Sequenz von BCl_3 und BBR_3 beruhen. Allerdings findet sich eine derartige Aperiodizität in der Halogen-Reihe auch bei anderen Meßgrößen, wie z. B. ¹¹B-Kernresonanzverschiebungen¹⁰⁾.

Abnehmende π -Bindungsbeiträge bei Halogenboranen in der Reihe $X = F \rightarrow Cl$, Br werden ferner durch die Δ_3 -Werte der Tab. 9 unterstrichen. Obwohl sich somit aus Δ_1 und Δ_3 noch keine eindeutigen Rückschlüsse bezüglich der relativen Größen von π -Anteilen in B-Halogen-Bindungen einerseits und B-N-, B-O-, B-S- und B-C-Bindungen andererseits ergeben⁵⁸⁾, erscheint uns indes die Annahme einer sinkenden π -Bindungstendenz $BF > BCl \approx BBr$ aufgrund der PE-spektroskopischen Befunde gerechtfertigt. Diese ist weiterhin im Einklang mit nachstehend diskutierten Berechnungen relativer π -Konjugationsenergien und einer Analyse von Substituenteneffekten auf das π^* -Orbital sowie mit Ladungsdichten und Bindungsordnungen (vgl. 3.). Auch Kraftkonstantenberechnungen^{15, 49, 59, 60)}, NMR-spektroskopische^{10, 61)} und frühere theoretische Untersuchungen^{2, 18, 20)} stützen diese Schlußfolgerungen, die jedoch im Widerspruch zur Interpretation der π -Bindungseffekte an Hand von EHT-Rechnungen⁷⁾ stehen. Hierzu ist allerdings einschränkend anzumerken, daß EHT-Rechnungen, auch mit einer iterativen Variante des Modells, häufig unzureichende Ergebnisse bei der Beschreibung der Eigenschaften polarer Moleküle ergeben.

Weitere Argumente bezüglich des relativen π -Charakters der BX-Bindung liefern die Änderungen der Gesamtenergien (ΔE_G) bei Unterbrechung der π -Konjugation durch Nullsetzen der entsprechenden Resonanzintegrale (Tab. 10). Diese Methode haben wir in einer vorangegangenen Arbeit²⁸⁾ dazu benutzt, π -Konjugationseffekte in fünfgliedrigen Heterocyclen des Bors abzuschätzen. Da sich das CNDO/S-Modell zur Berechnung von Gesamtenergien nicht eignet²⁸⁾, wurden die in Tab. 10 für einige typische mono- und trisubstituierte Borane zusammengestellten Energieänderungen wiederum mit Hilfe des ursprünglichen CNDO/2-Verfahrens⁶²⁾ berechnet. Wesentlich sind hierbei nicht die Absolutwerte der Energieunterschiede, da bekannt ist, daß CNDO/2-Verfahren häufig unbefriedigende Bindungsenergien liefern. Wir nehmen jedoch an, daß die Relativwerte die π -Bindungstendenz strukturell verwandter Verbindungen, wie z. B. cyclischer Systeme²⁸⁾ oder der hier untersuchten nichtcyclischen Borane, sinnvoll widerspiegeln.

Tab. 10. Abnahme der CNDO/2-Gesamtenergien ΔE_G (kcal/mol) bei Unterbrechung der BX- π -Konjugation

X	= F	Cl	OCH ₃	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃
(CH ₃) ₂ BX	66.1	31.6 38.3 ^{a)}	61.5	36.2 48.1 ^{a)}	77.0	42.8
BX ₃	205.6	113.3 134.3 ^{a)}	189.7	115.0 148.0 ^{a)}	204.2 ^{b)}	143.0

^{a)} Mit d-Orbital-Berücksichtigung.

^{b)} Verdrillung um die BN-Bindung: 30°⁵³⁾.

Tab. 10 verdeutlicht, daß in X-substituierten Dimethylboranen der Verlust an π -Bindungsenergie in der Reihe $X = N(CH_3)_2 > F > OCH_3 > SCH_3 > CH_3 > Cl$ abnimmt. Diese Sequenz, die bei Berücksichtigung der verringerten π -Konjugation durch sterische Effekte im Tris-

⁵⁸⁾ So entspricht der durch Δ_3 nahegelegte höhere π -Charakter der B-F- relativ zur B-N-Bindung nicht den Erwartungen, da sterische Effekte unberücksichtigt bleiben.

⁵⁹⁾ H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. **291**, 151 (1957).

⁶⁰⁾ B-Br-Kraftkonstanten von $(CH_3)_{3-n}BBr_n$ ($n = 1 \rightarrow 3$): ≈ 2.5 mdyn/cm (W. Schabacher und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **294**, 183 (1958)).

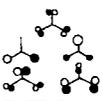
⁶¹⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3089 (1974), vgl. die dort zitierte Lit.

⁶²⁾ J. A. Pople und D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.

(dimethylamino)boran auch für BX_3 -Verbindungen Gültigkeit besitzt, entspricht genau derjenigen, die vorstehend an Hand der PE-spektroskopischen Bandenaufspaltungen abgeleitet wurde. Eine Berücksichtigung von d-Orbitalen verstärkt zwar die π -Bindung, ist jedoch unwesentlich für die Reihenfolge der Substituenten. Erwähnt sei ferner, daß sich die Abnahme der CNDO/2-Gesamtenergie bei Unterbrechung der π -Konjugation von drei Bindungen in BX_3 und einer Bindung in $(CH_3)_2BX$ wie $\geq 3:1$ verhält, mit Ausnahme von $X = N(CH_3)_2$, in dem die erwähnte Verdrihlung ein kleineres Verhältnis von 2.6:1 bedingt. Insgesamt resultiert somit – wie auch bei C–X-Verbindungen⁶³⁾ – eine Abnahme des π -Bindungscharakters bei Austausch von Substituenten der zweiten gegen solche der dritten Periode. Besonders auffällig ist hierbei wiederum der wesentlich geringere π -Charakter der B–Cl- im Vergleich zur B–F-Bindung. Bezüglich der relativen π -Bindungsstärke der B–O- und der B–S-Bindung²⁾ stehen unsere Ergebnisse im Widerspruch zur energetischen Folge der Rotationsschwellen um die B–X-Bindung, die Seip und Mitarbb.⁵⁵⁾ für H_2B-X ($X = NH_2 > SH > OH > CH=CH_2$) mit einem ab initio-Verfahren berechneten. Die Autoren weisen allerdings darauf hin, daß die Absolutwerte der Gesamtenergien des Mercaptoborans kritisch von der Wahl des Basissatzes (d-Orbitale) abhängen.

Dreifach koordinierte Bor-Verbindungen des Typs BX_3 lassen sich bezüglich ihrer höchsten besetzten Orbitale in drei Gruppen einteilen⁷⁾. Die PE-Banden niedrigster Ionisierungsenergie entsprechen für $X =$ Halogen nichtbindenden Orbitalen vom $a'_2(\sigma)$ -Typ (vgl. 1.), für $X = OCH_3, SCH_3, N(CH_3)_2$ nichtbindenden Orbitalen vom $e''(\pi)$ -Typ und für $X = CH_3$ BC-bindenden Orbitalen vom $e'(\sigma)$ -Typ (vgl. 1.1., Tab. 11).

Tab. 11. Vergleich der Ionisierungsenergien (eV) von nichtbindenden und BX -bindenden σ - und π -Orbitalen in BX_3 -Verbindungen

	X	= F	Cl	Br	OCH ₃	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃
	$a'_2(\sigma)/a'(\sigma)$	15.95	11.73	10.65	(14.4)	11.44	12.5	12.8
	$e''(\pi)$	16.67	12.39	11.71	10.40	8.74	7.58	13.25
	$e'(\sigma)$	17.14	12.66	11.36	11.38	10.27	11.6	10.69/ 11.26

Der Charakter der höchsten besetzten Orbitale von Halogenboranen im Sinne der Walsh-Regeln³⁵⁾ wird demnach bestimmt durch antibindende σ -Wechselwirkungen nichtgebundener Zentren X („through space“)⁶⁴⁾ und die sich hieraus ergebende beträchtliche Destabilisierung des $a'_2(\sigma)$ -Orbitals relativ zu Halogen-Basisorbitalen⁶⁵⁾, deren Wechselwirkungs-Möglichkeiten durch größere Abstände eingeschränkt sind. In Methoxy-, Methylthio- und Dimethylaminoboranen sowie Trimethylboran, in denen diese Effekte vermutlich gering sind, ist demgegenüber die leichtere Ionisierbarkeit der „lone pair“- π -Orbitale von X bzw. der σ_{BC} -Orbitale für den Typ des höchsten besetzten Orbitals verantwortlich (Tab. 11).

⁶³⁾ H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Tetrahedron Lett. 1971, 3713; Chem. Ber. 105, 3850 (1972).

⁶⁴⁾ R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 4, 1 (1971); R. Hoffmann, A. Imamura und W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1499 (1958); R. Gleiter, Angew. Chem. 86, 770 (1974), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 696 (1974).

⁶⁵⁾ Dieser Effekt wird durch CNDO/S- und CNDO/2-Rechnungen unterbewertet.

Von besonderem Interesse sind darüber hinaus die niedrigsten unbesetzten π^* -Orbitale der Methylhalogen- und Trihalogenborane, da sie in Relation zu deren Lewis-Akzeptoreigenschaften^{6, 7, 17, 26, 56, 66} stehen sollten. Durch den $-I$ -Effekt der Halogenatome wird die Akzeptortendenz des Bors verstärkt ($F > Cl > Br > J$), jedoch durch π -Donorwirkung der Substituenten ($F > Cl > Br > J$) abgeschwächt. Für die unterschiedliche Lewis-Acidität $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 \approx BJ_3$ ist weiterhin der Verlust an π -Stabilisierungsenergie^{26, 67}) von Bedeutung, der das Gleichgewicht der Adduktbildung beeinflusst.

In allen hier untersuchten Halogen-Derivaten sind die niedrigsten unbesetzten Orbitale vom π^* -Typ und bezüglich der B-Halogen-Bindung stark antibindend, bezüglich der B-CH₃-Bindung mäßig bindend. Im BH₃ liegt π^* aus Symmetriegründen (D_{3h}) als reines B-2p _{π} -Orbital vor. Bereits im Trimethylboran (C_{3h}) mischt dieses geringfügig mit symmetrieeigneten Methylgruppen-Orbitalen und wird bei Austausch von CH₃ gegen F sukzessiv in ein stark (B-Halogen)-antibindendes π^* -Orbital übergeführt. Eine steigende Zahl von F-Substituenten bewirkt eine lineare Anhebung von π^* (Abb. 7)⁶⁸.

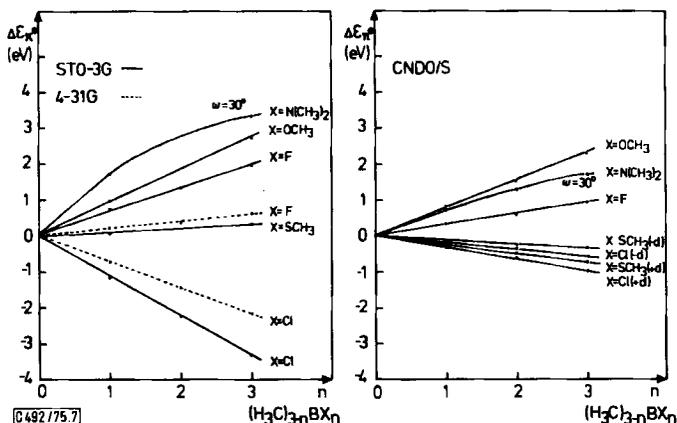


Abb. 7. Substituenten-Einfluß auf das π^* -Orbital in $(CH_3)_{3-n}BX_n$ ($X = F, Cl$) nach ab initio (4-31G, STO-3G)- und CNDO/S-Rechnungen (mit und ohne Cl-3d-Orbitalberücksichtigung)⁶⁹

Dies gilt für CNDO/S- und ab initio-Rechnungen sowohl mit 4-31G- als auch mit STO-3G-Basis, wobei lediglich die Gerade des reduzierten Basissatzes (STO-3G) eine größere Steilheit zeigt. Die Anhebung des π^* -Orbitals in der Reihe $(CH_3)_{3-n}BF_n$ für $n = 1 \rightarrow 3$ ist im Einklang mit der steigenden Zahl antibindender B-F-Wechselwirkungen, die hier offensichtlich den $-I$ -Effekt B \rightarrow F weit übertreffen. Für eine von Bock

⁶⁶) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 100, 3353 (1967); G. Robinet, C. Leibovici und J. F. Labarre, Chem. Phys. Lett. 15, 90 (1972); R. Dorschner, F. Choplin und G. Kaufmann, J. Mol. Struct. 22, 421 (1974); J. S. Hartman und J. M. Miller, Inorg. Chem. 13, 1467 (1974); D. R. Armstrong und P. G. Perkins, Inorg. Chim. Acta 10, 77 (1974); D. R. Armstrong, ebenda 13, 121 (1975); M. J. Bula, J. S. Hartman und C. V. Raman, Can. J. Chem. 53, 326 (1975); D. L. Black und R. C. Taylor, Acta Crystallogr., Sect. B 31, 1116 (1975), sowie dort angegebene Lit.

⁶⁷) Vgl. hierzu die oben diskutierten CNDO/S-Rechnungen mit unterbrochener π -Konjugation²⁸).

⁶⁸) Ein analoger Effekt wurde durch Schwartz und Allen¹⁹) für die Reihe $BH_3 \rightarrow BF_3$ beobachtet.

⁶⁹) Die Werte sind normiert auf die des Trimethylborans (4-31G: 3.92 eV; STO-3G: 7.57 eV; CNDO/S: 2.69 eV).

und Ramsey²⁶⁾ bei der Deutung der B–F- π -Wechselwirkung in Trifluorboran geforderte Verringerung des Orbitalabstandes der Bor- und Fluor-Basisorbitale durch $-I_F$ -Effekt, die Anlaß für eine verstärkte B \leftarrow F- π -Rückbindung sein sollte, liegen keine numerischen Abschätzungen vor.

Ab initio-Rechnungen mit und ohne B–F- π -Wechselwirkung sollten hier eine Separierung von induktiven und konjugativen Effekten ermöglichen⁷⁰⁾. Insgesamt ergibt sich jedoch mit der π^* -Orbitalenergie von BH₃ (4-31G: 2.34 eV) für BF₃ eine Destabilisierung des Bor-2p_x-Orbitals um 2.2 eV, die recht gut einer Stabilisierung der nichtbindenden π -Orbitale (4-31G: 2.25 eV; $\Delta I E_V$: 2.46 eV; vgl. Tab. 3) entspricht.

Auch für Methylchlorborane und Trichlorboran resultiert eine lineare Beziehung in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad n (Abb. 7). Im Gegensatz zu den Fluor-Derivaten wird jedoch trotz des geringeren $-I_{Cl}$ -Effekts mit steigendem n eine Absenkung des π^* -Orbitals berechnet. Dieser Effekt findet eine einleuchtende Erklärung bei Annahme einer, im Vergleich zu Fluor, geringeren π -Wechselwirkung des Chlors mit dem Bor-2p_x-Orbital. Eine Einführung von 3d-Orbitalen des Chlors sollte – wie dies die CNDO/S-Rechenergebnisse der Abb. 7 bestätigen – die Stabilisierung noch verstärken. Demnach wird die in dieser Reihe beobachtete Absenkung des π^* -Orbitals weitgehend durch den $-I$ -Effekt der Chlor-Substituenten bestimmt.

Auch die unterschiedliche Beeinflussung des π^* -Orbitals durch Fluor- bzw. Chlor-Substituenten in Methylhalogen- und Trihalogenboranen läßt aufgrund der Ergebnisse von ab initio- und CNDO/S-Rechnungen somit nur die Schlußfolgerung zu, daß die B–Halogen- π -Wechselwirkung in Fluorboranen wesentlich größer als in Chlorboranen ist. Weitere Informationen zur π -Bindungstendenz in Bor-Verbindungen der Koordinationszahl 3 sind den anschließend diskutierten Ladungsdichten und Bindungsordnungen zu entnehmen.

3. Orbital- und Überlappungspopulationen

Orbital- (q_B) und Überlappungspopulationen (p_{BX}) nach Mulliken⁷¹⁾ sollten ebenfalls den unterschiedlichen π -Charakter der B–Halogen-, B–N-, B–O-, B–S- und B–C-Bindung widerspiegeln. In Tab. 12 sind die aus ab initio-Rechnungen mit STO-3G-Basis erhaltenen q_B - und p_{BX} -Werte für einige typische Methylborane zusammengefaßt.

In recht guter Übereinstimmung mit den PE-spektroskopischen Befunden bezüglich der Bindungsverhältnisse in Boranen (vgl. 1. und 2.) entnimmt man Tab. 12.

A) Die π -Überlappungspopulationen p_{BX}^{π} nehmen in mono- und trisubstituierten Derivaten in der Reihe X = N(CH₃)₂ > OCH₃ > F > SCH₃ > Cl \gg CH₃ ab⁷²⁾. Die B–X-Bindung des Trimethylborans verfügt über die geringsten, die B–N-Bindung – trotz der nichtplanaren Molekülgeometrie des Tris(dimethylamino)borans⁵³⁾ – stets über die größten π -Beiträge. Die σ -Bindungstendenz fällt in der Reihe BC > BN >

⁷⁰⁾ Fuß und Bock³¹⁾ gingen ferner bei der Interpretation des Vakuum-UV-Spektrums von Dimethylfluorboran davon aus, daß sich beim Übergang B(CH₃)₃ \rightarrow (CH₃)₂BF induktive Stabilisierung und konjugative Destabilisierung des π^* -Orbitals etwa kompensieren. Unsere Rechnungen ergeben indes eine Destabilisierung um 0.23 eV bis 0.72 eV.

⁷¹⁾ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).

⁷²⁾ Diese Sequenz entspricht sowohl den Energieänderungen der π^* -Orbitale (Abb. 7), als auch früheren NMR-spektroskopischen Interpretationen^{10, 11, 61)}.

BS > BO > BCl > BF, die Gesamt-Überlappungspopulation in der Reihe BN > BC > BS \approx BO > B-Halogen, wobei in letzterer die relative Stärke der B-F- und B-Cl-Bindung vom Substitutionsgrad (n) abhängt.

Tab. 12. Ab initio (STO-3G)-Netto-Orbitalpopulationen (q_B) und Überlappungspopulationen (p_{BX}) von $(CH_3)_{3-n}BX_n$ -Verbindungen

$(CH_3)_{3-n}BX_n$	X	q_B^n	q_B^0	q_B^{+*}	p_{BX}^n	p_{BX}^0	p_{BX}^{+*}	$\Delta q_{B/X}^n$	$\Delta q_{B/X}^0$	$\Delta q_{B/X}^{+*}$
n = 1	F	-0.295	0.782	0.487	0.083	0.223	0.306	0.526	1.208	0.682
	Cl ^{a)}	-0.194	0.632	0.438	0.054	0.234	0.288	0.311	1.006	0.695
	OCH ₃	-0.296	0.745	0.449	0.087	0.270	0.357	0.550	1.307	0.757
	SCH ₃ ^{a)}	-0.265	0.505	0.240	0.075	0.287	0.362	0.477	0.634	0.157
	N(CH ₃) ₂	-0.326	0.752	0.426	0.106	0.339	0.445	0.630	1.414	0.784
n = 2	F	-0.416	0.975	0.559	0.070	0.215	0.285	0.611	1.383	0.772
	Cl ^{a)}	-0.283	0.737	0.454	0.053	0.242	0.295	0.402	1.062	0.660
n = 3	F	-0.520	1.182	0.662	0.062	0.211	0.273	0.693	1.576	0.883
	Cl ^{a)}	-0.378	0.839	0.461	0.052	0.249	0.301	0.504	1.119	0.615
	OCH ₃	-0.513	1.095	0.582	0.065	0.270	0.335	0.706	1.627	0.921
	SCH ₃ ^{a)}	-0.468	0.409	-0.059	0.056	0.280	0.336	0.656	0.522	0.134
	N(CH ₃) ₂	-0.478	1.048	0.570	0.065	0.354	0.419	0.890	1.853	0.963
	CH ₃	-0.111	0.526	0.415	0.016	0.377	0.393	0.113	0.832	0.719

a) Ohne 3d-Orbital-Berücksichtigung.

B) Mit zunehmendem Substitutionsgrad $n = 1 \rightarrow 3$ ergibt sich für die jeweiligen Substituenten X eine Abnahme der B-X- π -Bindungsstärke und der Gesamt-Bindungspopulation (Ausnahme X = Cl)⁷³⁾, während die σ -Bindungsstärken (p_{BX}^n) im Falle X = Cl und X = N(CH₃)₂ sogar leicht zunehmen. Bislang bekannte Kraftkonstanten von $(CH_3)_{3-n}BX_n$ -Verbindungen (X = N(CH₃)₂: 7.5, 7.0, 5.5 mdyn/cm⁷³⁾; X = F: 6.4, 6.3, 6.6 mdyn/cm^{15, 59)}; X = Cl: 2.50, 3.42, 3.21 mdyn/cm^{15, 49)}; X = SCH₃: \approx 2.5 mdyn/cm⁷⁴⁾) lassen keine numerische Relation zu berechneten Überlappungspopulationen erkennen, wenn auch der allgemeine Trend abnehmender π -Bindungsstärke mit BN > BF > BS \approx BCl befriedigend parallel verläuft. Auch die erwähnte Abstufung der Rotationsschwellen von H₂B-X-Systemen (X = NH₂ > SH > OH > CH=CH₂)⁵⁵⁾ unterscheidet sich von derjenigen der π -Bindungsordnungen.

C) Eine weitere angenähert lineare Korrelation verdeutlicht die Beziehung von Größen, die nach unterschiedlichen Modellen berechnet wurden (ΔE_G , vgl. Tab. 10, p_{BX}^n , vgl. Tab. 12). So nehmen erwartungsgemäß mit steigendem π -Charakter der B-X-Bindung die π -Wechselwirkung Δ_1 (vgl. Tab. 9) sowie der Verlust an CNDO/2- π -Bindungsenergie ΔE_G (Abb. 8), der sich durch Nullsetzen der B-X- π -Resonanzintegrale errechnet²⁸⁾ (vgl. 2.), proportional den STO-3G- π -Überlappungspopulationen zu.

D) Die Polarität der B-X-Bindung wird von den σ -Donoreigenschaften des Bors und den σ -Akzeptoreigenschaften der Substituenten X beherrscht, die der π -Akzeptor-

⁷³⁾ H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 273 (1952); 287, 285 (1956); H. J. Becher und J. Goubeau, ebenda 268, 133 (1952).

⁷⁴⁾ H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 28, 181 (1971).

tendenz des Bors und der π -Donortendenz der X-Substituenten entgegenwirken (Tab. 12)⁷¹. Nach ab initio-Rechnungen sinkt die Polarität der $(\sigma + \pi)$ -Bindung für $n = 1$ bzw. $n = 3$ in der Folge $X = N(CH_3)_2 > OCH_3 > F > Cl > CH_3 > SCH_3$, die Polarität der π -Bindung für $X = N(CH_3)_2 > OCH_3 > F > SCH_3 > Cl \gg CH_3$ (vgl. Tab. 12: $\Delta q_{B/X}$).

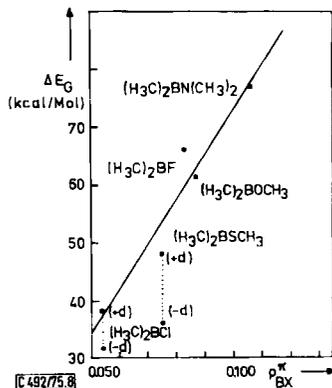


Abb. 8. Korrelation von π -Überlappungspopulationen der B-X-Bindung p_{BX}^{π} (STO-3G) und ΔE_G (CNDO/2)-Werten

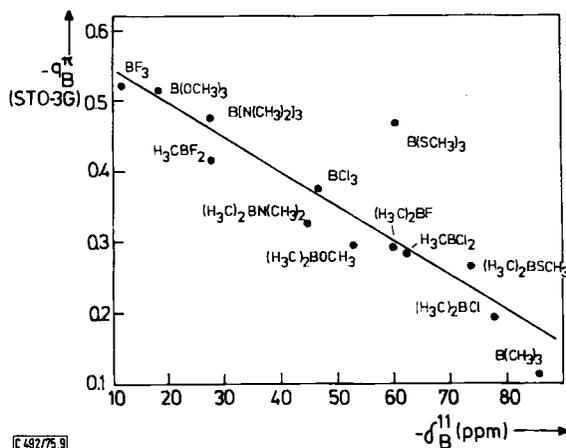


Abb. 9. Korrelation von chemischen Verschiebungen $\delta^{11}B$ und ab initio- π -Orbitalpopulationen q_B^{π} (STO-3G) für $(CH_3)_{3-n}BX_n$ -Verbindungen

E) Analog den Überlappungspopulationen der B-X- π -Bindung nimmt die π -Akzeptortendenz des Bors – wie die π -Orbitalpopulationen q_B^{π} der Tab. 12 zeigen – in der Sequenz $X = N(CH_3)_2 > F \approx OCH_3 > SCH_3 > Cl > CH_3$ ab. Untersuchungen an zahlreichen nichtcyclischen²⁾ und cyclischen Bor-Verbindungen^{1, 27–29)} haben ergeben, daß chemische Verschiebungen der ^{11}B -Kernresonanzsignale stets mit CNDO/S- π -Ladungsdichten des Bors linear korrelierbar sind, ein Hinweis auf den überwiegenden Beitrag des paramagnetischen Terms⁷⁵⁾ zur chemischen Verschiebung. Daß es sich hierbei nicht um

⁷⁵⁾ C. J. Jameson und H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **40**, 1714 (1964).

Tab. 13. Gemessene und berechnete Dipolmomente von $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{BX}_n$ -Derivaten

	$(\text{CH}_3)_2\text{BF}$	CH_3BF_2	$(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$	CH_3BCl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{BOCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$
Gemessen ^{76, 16)}	1.32	1.62–1.81	0.86	1.45	—	—	1.40
4-31G ^{a)}	1.51	1.81	2.06	1.97	—	—	—
STO-3G ^{a)}	0.38	0.50	2.12	1.98	1.18	0.91	1.26
STO-4G ^{a)}	0.44	0.57	2.11	1.97	—	—	—
CNDO/S ^{a)}	1.88	1.89	2.44	2.37	1.59	2.75	1.21
CNDO/S ^{b)}	—	—	1.66	1.60	—	1.63	—
CNDO/S ^{c)}	—	—	1.57	1.46	—	2.05	—

^{a)} Ohne 3d-Orbital-Berücksichtigung.

^{b)} Partielle Berücksichtigung (30%) von 3d-Orbitalen.

^{c)} Volle Berücksichtigung von 3d-Orbitalen.

⁷⁶⁾ A. L. McCallan, Tables of Experimental Dipole Moments, W. H. Freeman, San Francisco, London 1963.

ein modellbedingtes Artefakt handelt, ist aus einer entsprechenden Korrelation für Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{BX}_n$ ($X = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3$) zu ersehen, die auf π -Orbitalpopulationen nach ab initio-STO-3G-Rechnungen basiert (Abb. 9).

Der wesentlich größere $\text{B} \leftarrow \text{X}$ - π -Rückbindungseffekt von Fluor relativ zu Chlor kommt hierbei durch eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung der ^{11}B -Kernresonanzsignale von Fluorboranen zum Ausdruck^{10,11,61}). Auch früher qualitativ abgeleitete π -Beiträge zur chemischen Verschiebung entsprechen exakt den rechnerischen Erwartungen. Demnach nimmt mit abnehmender Zahl π -bindungsfähiger Substituenten X der Beitrag zur $\text{B}-\text{X}$ -Bindung zu. Selbst detaillierte Folgerungen wie beispielsweise das Vorliegen nahezu identischer π -Beiträge für $X = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3$ und F in Boranen des Typs RBX_2 ^{10,61}) werden bei Mittelung der q_{B}^{π} -Werte von mono- und trisubstituierten Derivaten ($X = \text{N}(\text{CH}_3)_2$: 0.402; $X = \text{OCH}_3$: 0.405; $X = \text{F}$: 0.408, berechnet für CH_3BF_2 : 0.416) durch die Rechnungen vorzüglich bestätigt.

Die Korrelation der Abb. 9 erreicht nicht die Qualität der aus semiempirischen Rechnungen abgeleiteten Beziehungen, da im STO-3G-Basissatz keine d-Orbitale oder symmetriegeeignete X-Akzeptororbitale berücksichtigt wurden. Deshalb weichen aufgrund zu hoher π -Ladungsdichten vor allem Borane mit Substituenten der dritten Periode bei steigendem Substitutionsgrad n zunehmend von der Regressionsgeraden ab.

Hochliegende unbesetzte X-Akzeptororbitale sind demnach – wie dies auch CNDO-Rechnungen mit und ohne d-Orbitale nahelegen – zwar von untergeordneter Bedeutung bei der Berechnung von Eigenwerten, führen jedoch zu einer besseren Übereinstimmung mit Experimentalwerten, die in Relation zu eigenvektorbezogenen Größen stehen. Dies wird weiterhin durch die Gegenüberstellung von berechneten und gemessenen Dipolmomenten verdeutlicht (Tab. 13).

Während ab initio-Rechnungen mit 4-31G-Basis für beide Fluorborane eine recht gute Übereinstimmung mit den Meßwerten erkennen lassen, werden für beide Chlorborane deutlich zu hohe Dipolmomente berechnet. CNDO/S-Rechnungen zeigen, daß z. B. eine Berücksichtigung von d-Orbitalen in der Regel zu einer Reduzierung der theoretischen Werte führt. Im Falle der Chlorborane unterscheiden sich berechnete Dipolmomente nach einem erweiterten (4-31G) und reduzierten Basissatz (STO-NG) nur unwesentlich.

Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer danken wir für die Überlassung des ab initio-Rechenprogrammes, dem Bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus für Rechenzeit an der IBM 370/158, dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, für Rechenzeit an der Telefunken TR 440.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Methylhalogenborane erfolgte nach bekannten Vorschriften¹¹). Zur Kontrolle der Reinheit dienten NMR- und Massenspektren sowie die Reproduzierbarkeit der PE-Spektren.

PE-Spektren nahmen wir an einem Photoelektronen-Spektrometer PS 16/18 der Firma Perkin-Elmer, Beaconsfield, unter Verwendung einer He(I)-Quelle auf. Als Kalibrier gases dienten Xe und Ar.

Ab initio-Rechnungen wurden nach der Methode von Pople und Mitarbb.³²⁻³⁴) (Programm: „Gaussian 70“ mit Minimal-Basis (STO-3G, STO-4G)³²) und erweiterter Basis (4-31G)³³)

durchgeführt. STO-NG-Basisätze resultieren aus Linearkombinationen von N Gauß-Funktionen, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate exponentiellen Slater-Typ-Atomorbitalen (STO) angepaßt wurden. Bei 4-31G-Basis wird jede innere 1s-Schale durch eine, jede der inneren 2s,p-Schalen durch vier Basisfunktionen beschrieben, die jeweils der Summe von vier Gauß-Orbitalen entsprechen. Valenz-Orbitale werden in innere und äußere Beiträge aufgespalten, die durch drei bzw. eine, im Falle der Wasserstoffatome durch je eine Gauß-Funktion dargestellt werden. Die Slater-Exponenten entsprechen Standardwerten für Elemente der zweiten³²⁾ und dritten³⁴⁾ Periode; d-Orbitale wurden nicht berücksichtigt. Von einer Optimierung der Exponenten sowie der Molekülgeometrie wurde abgesehen. CNDO/S- und CNDO/2-Rechnungen erfolgten in der früher beschriebenen Parametrisierung^{46, 62)}.

Für die Rechnungen wurden vorwiegend aus Elektronenbeugungs-Untersuchungen stammende experimentelle Geometrien verwendet: $(\text{CH}_3)_2\text{BF}$ ⁷⁷⁾, CH_3BF_2 ⁷⁷⁾, BF_3 ⁷⁸⁾, BCl_3 ⁷⁹⁾, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ⁸⁰⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ ⁸¹⁾, $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ⁸²⁾, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ⁸³⁾. Für $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ und CH_3BCl_2 wurden die Bindungsabstände $\text{BCl} = 1.75 \text{ \AA}$, $\text{BC} = 1.56 \text{ \AA}$, $\text{CH} = 1.09 \text{ \AA}$, und Bindungswinkel von 120° bzw. 109.5° eingesetzt; die Strukturparameter aller weiteren Moleküle entsprechen Standardwerten²⁾.

⁷⁷⁾ S. H. Bauer und J. M. Hastings, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2686 (1942).

⁷⁸⁾ A. H. Nielsen, J. Chem. Phys. **22**, 659 (1954); eine neuere Elektronenbeugungs-Untersuchung durch K. Kuchitsu und S. Konaka, J. Chem. Phys. **45**, 4342 (1966), ergab einen BF-Abstand von 1.313 Å.

⁷⁹⁾ M. Atoji und W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **27**, 195 (1957); S. Konaka, Y. Murata, K. Kuchitsu und Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 1134 (1966) ($\text{BCl} = 1.742 \text{ \AA}$).

⁸⁰⁾ H. A. Lévy und L. O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2085 (1937); für den CH-Abstand wurde abweichend 1.09 Å angenommen. Vgl. auch die Elektronenbeugungs-Untersuchung von L. S. Bartell und B. L. Carroll, J. Chem. Phys. **42**, 3076 (1965) ($\text{BC} = 1.58 \text{ \AA}$, $\text{CH} = 1.11 \text{ \AA}$).

⁸¹⁾ K. Brendhaugen, E. Wisløff Nilssen und H. M. Seip, Acta Chem. Scand. **27**, 2965 (1973).

⁸²⁾ R. Johansen, E. Wisløff Nilssen, H. M. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand. **27**, 3015 (1973).

⁸³⁾ S. H. Bauer und J. Y. Beach, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1394 (1941).