

Journal of Organometallic Chemistry, 71 (1974) 165–179
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BOR-VERBINDUNGEN

III*. π -ELEKTRONENDELOKALISATION IN 1,3,2-DIAZABOROLINEN

J. KRONER, H. NÖTH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

und K. NIEDENZU

Department of Chemistry, University of Kentucky, Lexington, Kentucky 40506 (U.S.A.)

(Eingegangen den 7. November 1973)

Summary

Comparison of the He(I) photoelectron (PE) spectra of derivatives of 1,3,2-diazaborolin(I) and 1,3,2-diazaborolidin(II) demonstrates a considerable delocalization of the six π electrons within the unsaturated five-membered heterocycle. This result agrees with ^{11}B NMR chemical shift and UV data and CNDO/S calculations.

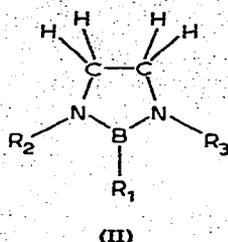
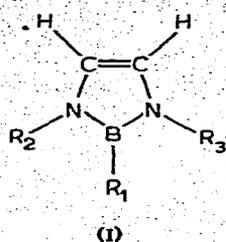
Zusammenfassung

Der Vergleich der He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren von Derivaten des 1,3,2-Diazaborolins (I) und 1,3,2-Diazaborolidins (II) belegt, im Einklang mit ^{11}B -Kernresonanz- und UV-Daten sowie CNDO/S-Modellrechnungen, eine ausgeprägte cyclische Delokalisation der 6 π -Elektronen im ungesättigten Fünfringsystem.

Einleitung

Das mit dem Cyclopentadienyl-Anion isoelektronische Diazaborolin-System (1,3-Diaza-2-boracyclopenten) (I) wurde kürzlich von Merriam und Niedenzu [3] erstmals durch Dehydrierung des Diazaborolidins (1,3-Diaza-2-boracyclopentan) (II) [4] dargestellt. Nach Elektronenbeugungsuntersuchungen ist das Ringsystem II in der B-Chlor-Verbindung nahezu planar [5]; auch für den Heterocyclus I ist daher ein planares Gerüst zu erwarten.

* II. Mittell., siehe Zitat 1; zugleich LVI. Mittell. über Bor-Stickstoff-Verbindungen; LV. Mittell., siehe Zitat 2.



	R ₁	R ₂	R ₃
Ia, IIa	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
Ib, IIb	C ₆ H ₅	CH ₃	H
Ic, IIc	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
II d	H	CH ₃	CH ₃

Um eine cyclische Delokalisation der π -Elektronen im Grundzustand sowie in den Anregungszuständen von I abzuschätzen, sollte sich neben ^{11}B -Kernresonanz [3], und UV-Messungen [2] besonders die Photoelektronen(PE)-Spektroskopie eignen. Im folgenden werden daher die PE-Spektren von Derivaten der ungesättigten (I) und gesättigten (II) (B–N–C)-Heterocyclen einander gegenübergestellt und qualitativ sowie mit Hilfe von modifizierten CNDO-Modellrechnungen (CNDO/S) [1, 6–8] interpretiert. Weitere Informationen bezüglich der Elektronenstruktur liefert ein Vergleich der chemischen Verschiebungen [$\delta(^{11}\text{B})$] mit berechneten π -Ladungsdichten (q_{π}^{B}).

1. Photoelektronenspektren

Die Photoelektronenspektren von 1,3-Dimethyl-2-*t*-butyl-1,3,2-diazaborolin (Ia) und -diazaborolidin (IIa), zusammen mit einem π -Wechselwirkungsschema zeigt Fig. 1; die PE-Spektren der *B*-Phenylderivate Ib, c und IIb, c sowie der B–H-Verbindung II d enthält Fig. 2. Die aus den PE-Spektren entnehmbaren vertikalen Ionisierungsenergien (IE_{ν}) ausgeprägter Bandenmaxima und Schultern sind in Tabelle 1 den nach dem CNDO/S-Verfahren berechneten Orbitalenergien (ϵ) gegenübergestellt. Die Gültigkeit von Koopmans' Theorem [9] wurde hierbei wiederum vorausgesetzt; Orbitalenergien sind wie in früheren Arbeiten [1, 7, 8] auf einen um -2 eV korrigierten Nullpunkt bezogen.

Die beiden ersten Banden des Diazaborolins Ia und Diazaborolidins IIa zeigen jeweils mehr oder weniger ausgeprägte Schwingungsfeinstrukturen ($\pm 50 \text{ cm}^{-1}$) (Ia (1) 1290 cm^{-1} , (2) $970, 600 \text{ cm}^{-1}$; IIa: (1) 800 cm^{-1} , (2) $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$) und sind nach Lage, Form und Strukturierung sowie nach Modellrechnungen (Tabelle 1) π -Ionisierungen zuzuordnen. Im cyclisch fixierten Diazaborolidin IIa liegt zweifellos eine den offenkettigen Diaminoboranen entsprechende π -Orbitalreihenfolge vor [10, 11]. Diese Sequenz der beiden ersten π -Banden ist in der ungesättigten Verbindung Ia jedoch vertauscht (Fig. 3); wie die reduzierte "CC"-Strettschwingung der ersten Diazaborolin-Bande (Molekülkation $\nu^{\star} 1290 \text{ cm}^{-1}$, Grundzustand $\nu 1480 \text{ cm}^{-1}$ [2]) beweist, die analog der Äthylen- π -Bande ($\nu^{\star} 1230 \text{ cm}^{-1}$, $\nu 1623 \text{ cm}^{-1}$ [12]) der Ionisierung eines CC-bindenden π -Molekülorbitals entstammt. Das der zweiten Bande (IE_2 9.37 eV) im PE-Spektrum von IIa entsprechende, BNB-bindende Molekülorbital wird somit durch antibindende Wechselwirkung mit dem Äthylen- π -Orbital (IE_1 10.51 eV [12]) in Ia um $\Delta_2 \sim 2$ eV destabilisiert, das zugehörige ringbindende π -MO um $\Delta_3 \sim 1.8$ eV stabilisiert (Fig. 1). Das "nichtbindende" π -Orbital des Diazaborolidins IIa (IE_1 7.46 eV) erfährt durch bindende Beimischung des Äthylen- π^{\star} -Orbitals eine Absenkung um $\Delta_1 \sim 1.5$ eV. Unterschiedliche induk-

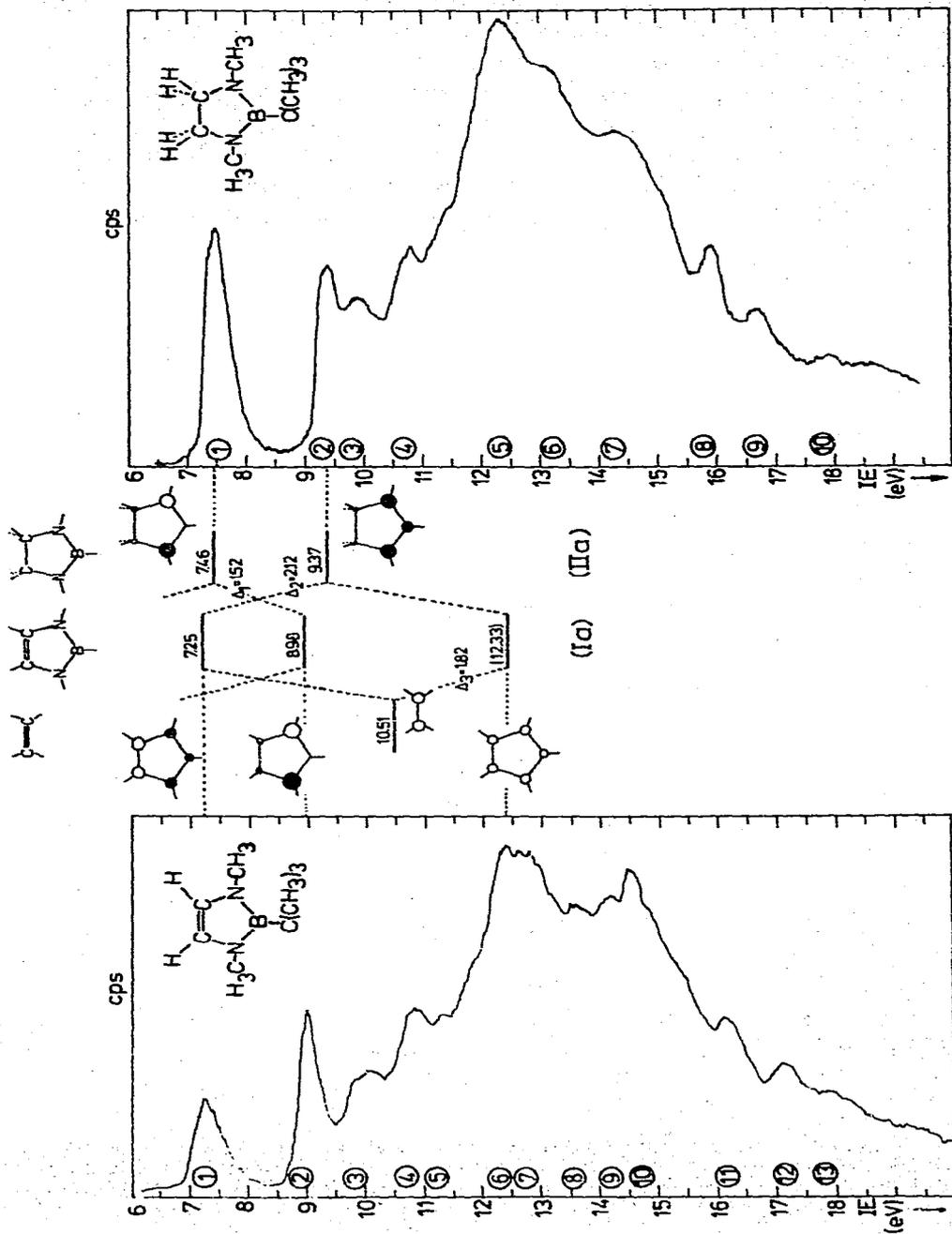
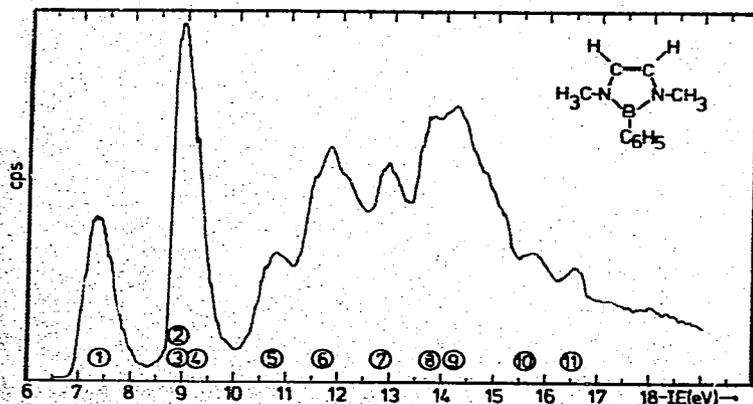
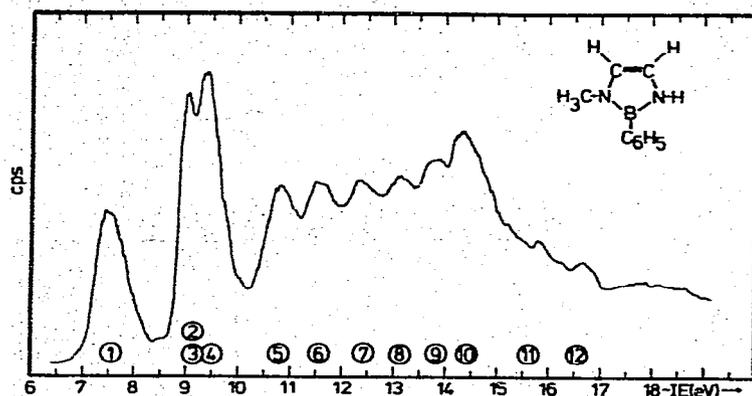


Fig. 1. PE-Spektren von 1,3-Dimethyl-2-t-butyl-1,3,2-diazaborolane und diazaborolane mit π -Wechselwirkungsdiagramm. (Nummerierung der PE-Banden in der Abbildung stehen im Text und in der Tabelle in Klammern.)

tive Effekte der Äthylen- bzw. Äthangruppierung wurden im π -Wechselwirkungsdiagramm der Fig. 1 vernachlässigt, da sie vermutlich hinreichend gering sind.

Auch in den *B*-Phenyldiazaborolinen Ib, c, die nach EHT-Rechnungen* [13] eine orthogonale Einstellung der Benzol- zur Fünfringebene aufweisen sollten, erfolgen vergleichbare Aufspaltungen (Fig. 2, Tabelle 1). Neben diesen Ionisierungen der heterocyclischen Fünfringerüste werden jedoch zusätzlich lokale Phenylbanden ($IE_v < 9.3$ eV) beobachtet, die im Diazaborolin Ic doppelte Intensität erreichen und im Diazaborolidin IIc aufspalten. Durch die induktive Donorwirkung der Fünfringe sind diese gegenüber Benzol (IE_v 9.24 eV [12]) nach niedrigeren Ionisierungsenergien verschoben.**

Es besteht kein Zweifel daran, dass die Hauptursache der beobachteten beträchtlichen π -Aufspaltung auf eine ausgeprägte Konjugation der Äthylenbrücke mit den Aminogruppen zurückzuführen ist. Zum Vergleich sei auf die Destabilisierung der π -Molekülorbitale von planaren bzw. pyramidalen Dimethylaminogruppen in Enaminen hingewiesen. Bei Substitution eines H-Atoms der



*Eingesetzt wurden Standardparameter mit Ausnahme des Wasserstoff-Slaterexponenten (ξ_H 1.3).

**Die Werte der π -Ionisierungsenergien (Tabelle 1) werden auch durch PPP-Rechnungen befriedigend reproduziert: Ia: 7.44; 9.49; 12.11 eV; IIa: 7.34; 9.34 eV; Ic: 7.45; 8.69 (C_6H_5), 8.73 (C_6H_5), 9.50, 11.64 (C_6H_5), 12.13 eV; IIc: 7.36; 8.56 (C_6H_5), 8.61 (C_6H_5), 9.37, 11.51 (C_6H_5) eV.

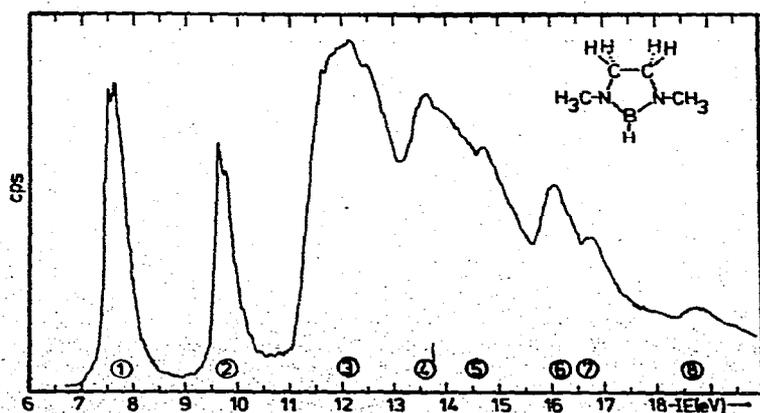
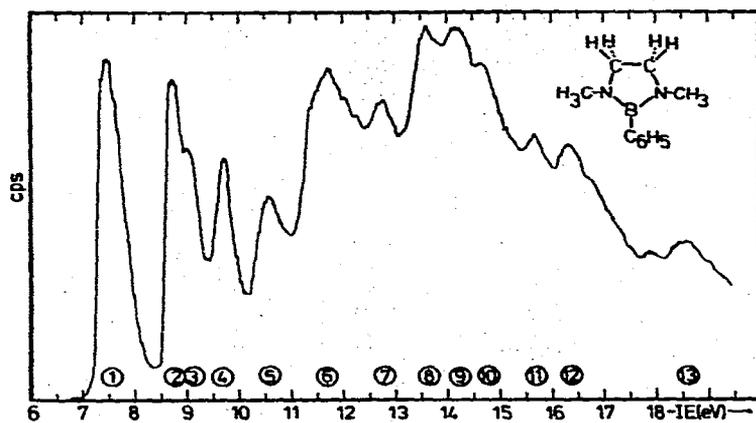
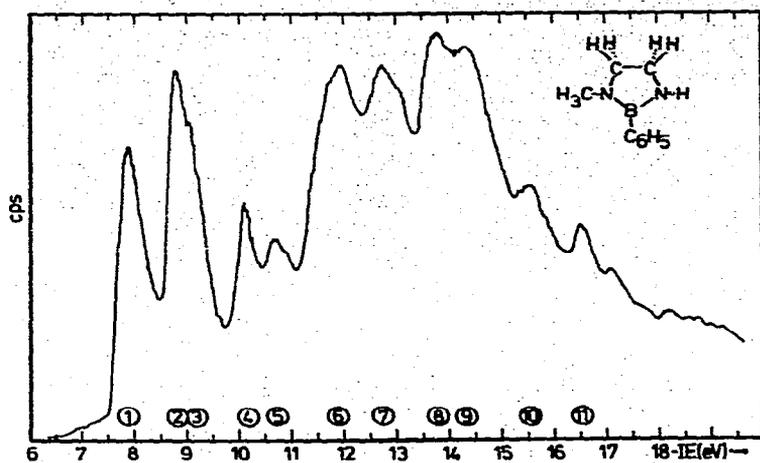
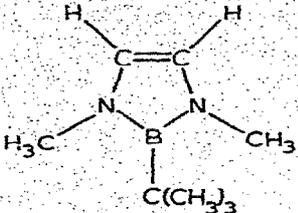
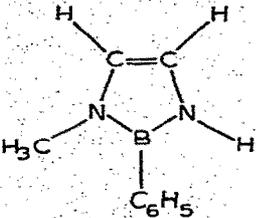
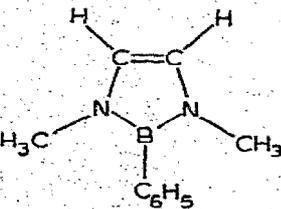
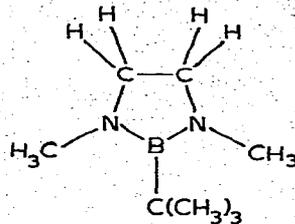


Fig. 2. PE-Spektren von 1-Methyl-2-phenyl-1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaborolidin und -diazaborolidin sowie 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin.

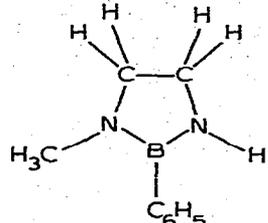
TABELLE 1
 VERTIKALE IONISIERUNGSENERGIEN (IE_v) (eV) UND CNDO/S-ORBITALENERGIEN ($-\epsilon-2$) (eV
 (< 13 eV) VON DIAZABOROLINEN UND DIAZABOROLIDINEN

Verbindung		IE_v	$-\epsilon-2$	a)
 <p>(Ia)</p>	(1)	7.25	7.44	$18a'(\pi)$
	(2)	8.98	9.04	$13a'(\pi)$
	(3)	9.98	8.98	$17a'$
	(4)	10.81	10.62	$12a'$
	(5)	11.28	11.42	$16a'(\pi)$
	(11.81)	12.10	$11a''$	
	(6)	12.33	12.59	$15a'(\pi)$
(7)	12.75	12.69	$14a'$	
	b	12.91	$10a''$	
 <p>(Ib)</p>	(1)	7.53	7.69	$10a''(\pi)$
	(2)	9.03	8.17	$20a'(\pi)^f$
	(3)	9.03	8.43	$9a''(\pi)^i$
	(4)	9.38	9.38	$19a'$
	(5)	10.82	9.58	$8a''(\pi)$
	(6)	11.5	11.20	$7a''$
	(7)	12.4	12.16	$18a'$
	d	12.70	$17a'$	
		13.02	$16a'(\pi)^i$	
		13.08	$6a''(\pi)$	
 <p>(Ic)</p>	(1)	7.34	7.55	$8b_2(\pi)$
	(2)	8.95	8.14	$8b_1(\pi)^f$
	(3)	8.95	8.41	$3a_2(\pi)^i$
	(4)	9.24	9.12	$2a_2(\pi)$
	(10.6)	9.34	$14a_1$	
	(5)	10.80	11.18	$7b_2$
	(11.6)	11.77	$7b_1$	
(6)	11.8	12.46	$6b_2(\pi)$	
(7)	12.91	12.60	$13a_1$	
	f	12.93	$12a_1$	
		12.98	$6b_1(\pi)^f$	

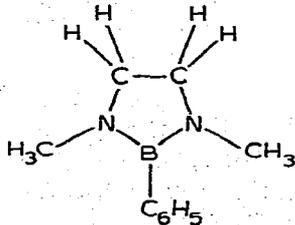
^a Bei der angenommenen Einstellung der Substituenten besitzen II d C_{2v} , Ia und II a C_s , sowie Ic und II c bei Verdrehung der Phenylkerne um 90° C_{2v} -Symmetrie; Ib und II b sind ebenfalls nach C_s klassifiziert, wobei die Symmetrieebene im Gegensatz zu Ia und II a der Fünfringebene entspricht. ^b (8) 13.58, (9) 14.15, (10) 14.48, (11) 16.08, (12) 17.08, (13) (17.8) eV. ^c (6) 13.2, (7) 14.3, (8) 15.9, (9) 16.7, (10) (17.8) eV. ^d (8) 13.1, (9) 13.8, (10) 14.34, (11) 15.8, (12) (16.7) eV. ^e (8) 13.8, (9) 14.4, (10) 15.6, (11) 16.6 eV. ^f (8) 13.8, (9) 14.2, (10) 15.6, (11) (16.6) eV. ^g (8) 13.6, (9) 14.2, (10) 14.7, (11) 15.6, (12) 16.3, (13) 18.6 eV. ^h (4) 13.6, (13.9); (5) 14.7; (6) 16.1; (7) 16.75, (8) 18.8 eV. ⁱ Am Phenylsubstituenten lokalisierte π -Orbitale.

Verbindung		IE_V	$-e-2$	a)
	(1)	7.46	7.92	14a''(π)
	(2)	9.37	9.69	17a'(π)
	(3)	9.92	9.06	18a''
	(4)	10.76	10.83	13a''
	(11.5)	11.30	11.69	16a'
(5)	12.35	11.90	15a'(π)	
	c		12.45	12a''(π)
				11a''

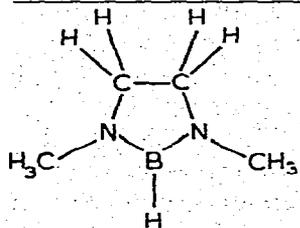
(IIa)

	(1)	7.91	8.25	10a''(π)
	(2)	8.82	8.20	21a'(π) ⁱ
	(3)	9.08	8.44	9a''(π) ⁱ
			9.42	20a'
	(4)	10.12	10.25	8a''(π)
	(5)	10.72	11.27	7a'
	(6)	11.98	11.61	19a''
(7)	12.79	12.29	6a''(π)	
	e		12.46	18a'(π) ⁱ
			12.83	17a

(IIb)

	(1)	7.48	7.99	3a ₂ (π)
	(2)	8.73	8.18	9b ₁ (π) ⁱ
	(3)	9.06	8.42	2a ₂ (π) ⁱ
			9.39	13a ₁
	(4)	9.73	9.85	9b ₂ (π)
	(5)	10.58	11.24	8b ₂
	(6)	11.7	11.41	12a ₁
(7)	12.7	11.96	8b ₁ (π)	
	g		12.17	7b ₁ (π) ⁱ
			12.69	11a ₁

(IIc)

	(1)	7.55	7.87	3a ₂ (π)
	(2)	9.62	9.93	3b ₂ (π)
	(3)	12.10	11.25	8a ₁
	h		11.81	7a ₁
			11.90	2a ₂ (π)
			12.15	6b ₁

(IIId)

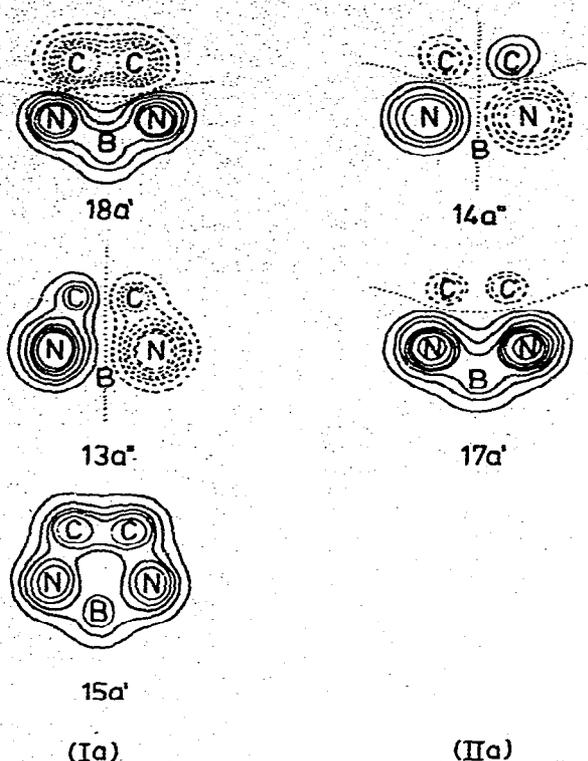


Fig. 3. CNDO/S- π -Orbitaldiagramme des Diazaborolin- und Diazaborolidin-Gerüsts (durchgezogene oder unterbrochene Linien kennzeichnen unterschiedliche Vorzeichen) (Ia, IIa).

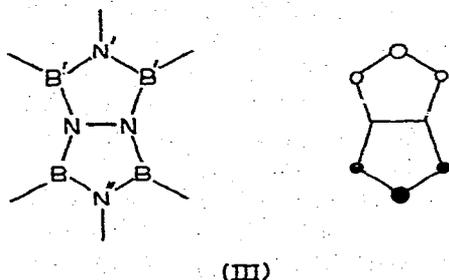
Methylengruppe des Isobutens (IE_1 9.23 eV [14]) durch eine Dimethylamino-gruppe wird die erste Ionisierungsenergie in $(CH_3)_2C=CH[N(CH_3)_2]$ um 0.43 eV [15] (bezogen auf IE_1 $(N(CH_3)_3)$ 8.5 eV [16]), bei Substitution der H-Atome in Äthylen durch vier Dimethylaminogruppen in $[(CH_3)_2N]_2C=C[N(CH_3)_2]_2$ um ~ 1.6 eV (bezogen auf $IE_2 \sim 7.5$ eV der an sp^2 -N-Atomen lokalisierten Orbitale [17] verringert*. Dass jedoch im Diazaborolin darüberhinaus eine cyclische π -Konjugation über das Bor erfolgt, wird ersichtlich aus der Grösse der Aufspaltung, IE_1 $(CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3)$ 8.55 eV [15] gegenüber IE_2 (IIa) 9.37 eV, aus den erheblichen Hochfeldverschiebungen der ^{11}B - und Tieffeldverschiebungen der ^{14}N -Kernresonanzsignale sowie aus den Zunahmen der BN- und CN- π -Bindungsordnungen (vgl. 2.). Ein Vergleich der CNDO/S-Schnitt-diagramme der Fünfringgerüst- π -Orbitale veranschaulicht die unterschiedliche π -Delokalisation in Diazaborolin und Diazaborolidin darüberhinaus graphisch (Fig. 3).

Da die Grösse der Wechselwirkung bei Berücksichtigung induktiver Effekte direkt aus der Differenz der Ionisierungsenergien isolierter Molekülfragmente und des cyclischen π -Systems ablesbar sind, sei zum Vergleich die π -Aufspaltung

*Es ist allerdings anzunehmen, dass die Aufspaltung in Tetrakis(dimethylamino)äthylen durch Verdrillung der $C(NR_2)_2$ -Teilsysteme, analog $B_2[NR_2]_4$ [18], vergrössert wird.

im Hexamethylborazin, einem Benzolanalogen mit cyclischer π -Elektronendelokalisation, betrachtet.

Als Ausgangsorbitale zur formalen Ableitung [19] der π -Wechselwirkung in Hexamethylborazin seien wiederum ein, dieses Mal offenkettiges, Diaminoboran sowie ein Diborylamin gewählt. Die Summe induktiver und konjugativer Effekte der *N*-Methylgruppen in Diaminoboranen beträgt für die beiden ersten π -Banden, die einer Ionisierung des "nichtbindenden" $\pi(N\leftarrow)$ - bzw. des $\pi(NBN)$ -bindenden Orbitals entsprechen [10, 11], ~ 0.7 eV ($\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$: IE_1 7.63 eV, IE_2 9.15 eV [10], $\text{CH}_3\text{B}[\text{NHCH}_3]_2$: IE_1 8.28 eV, IE_2 9.87 eV [20]). Nimmt man eine geringere induktive Donorwirkung der Boryl- relativ zur Methylgruppe an (~ 0.35 eV), so entspricht dieses den Mittelwerten der ersten bzw. zweiten Ionisierungsenergien beider Diaminoborane. Die Lage des weiterhin zur Kombination benötigten lokalen BNB- π -Molekülorbitals lässt sich aufgrund der sterisch fixierten Molekülgeometrie besser aus dem PE-Spektrum des bicyclischen Bor-Stickstoff-Systems III, als aus dem des verdrehten Diborylamins $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}-\text{BR}_2$ entnehmen. Bei der angenommenen Planarität des Gerüsts sowie bei Vernachlässigung von "through space"-Wechselwirkungen [19] ($d(\text{BB}')$ 2.7 Å, $d(\text{N}'-\text{N}'')$ 4.2 Å) wird die im PE-Spektrum von III bei ~ 9.84 eV auftretende Bande, einem lokalen BNB- π -Orbital zugeordnet, bei dem induktive Akzeptorwirkungen des Stickstoffs bereits erfasst sind. Darüberhinaus kann angenommen werden, dass die Effekte der Winkelaufweitung im Borazin sowie einer BN-Abstandsverkürzung sich etwa kompensieren. Das durch Kombination dieser NBN- und BNB- π -Molekülorbitale resultierende Aufspaltungsschema zeigt Fig. 4.



Aus dem Orbitalschema der Fig. 4. ist zu entnehmen, dass die π -Wechselwirkung eines NBN-Molekülorbitals mit einem BNB-Molekülorbital in jedem Fall deutlich geringer ist, als mit einer $\text{C}=\text{C}$ -Einheit im Diazaborolin*. Sowohl die Stabilisierung des "nichtbindenden" Stickstoff- π -Orbitals als auch die Destabilisierung des NBN-bindenden π -Orbitals und damit die Konjugation, ist im Diazaborolin-Fünfring Ia (Δ_1 1.52 eV, Δ_2 2.12 eV) wesentlich grösser als im Hexamethylborazin ($\Delta_1 \sim 0.5$ eV, $\Delta_2 \sim 1.0$ eV). Obwohl somit Diazaborolin über eine nicht unbeträchtliche cyclische π -Delokalisation sowie eine niedrige π -Ionisierungsenergie verfügt, ist das isoelektronische Cyclopentadienyl-Anion z.B.

* Auf die Stabilisierung Δ_3 zum vollbindenden π -MO des Hexamethylborazins (IE_2 10.30 eV, IE_3 10.88 eV [7]) sei wegen der Zuordnungsschwierigkeiten nicht näher eingegangen.

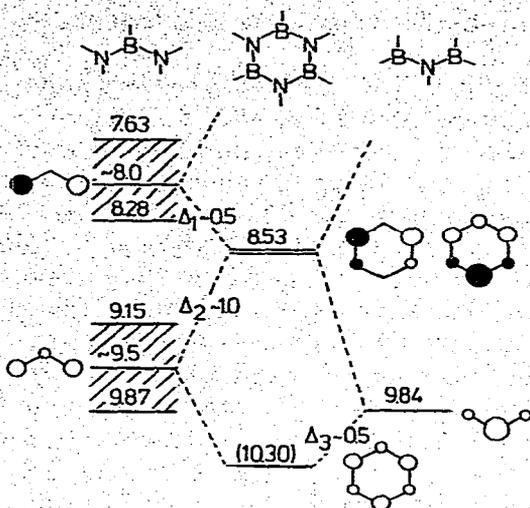


Fig. 4. π -Wechselwirkungsdiagramm für Hexamethylborazin (Ionisierungsenergien in eV).

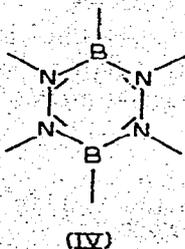
aufgrund seiner π -Donoreigenschaften (IE_1^π (ab initio) 0.93 eV*, IE_1^π (CNDO/S) 1.01 eV) als π -Komplexligand ähnlich begünstigt wie Benzol gegenüber Borazin. Trotzdem bietet Diazaborolin als Ligand geeignete Voraussetzungen für koordinationschemische Untersuchungen**.

Der Versuch, die im Anschluss an (1) und (2) folgenden Banden des Diazaborolins Ia zu analysieren (Fig. 1), dient dem Zweck, unabhängig vom Wechselwirkungsdiagramm der Fig. 1, das auf einer ungefähr symmetrischen π -Aufspaltung beruht, durch Zuordnung einiger σ -Ionisierungen die Lage der π -Banden des ringbindenden MOs ($15a'$, vgl. Tabelle 1) abzuschätzen. Dieses ist durch qualitativen Vergleich mit PE-Spektren geeigneter Modellverbindungen sowie durch quantenchemische Näherungsrechnungen mit Vorbehalten möglich.

Nach den CNDO/S-Modellrechnungen sind die Banden (2) (IE_v 9.98 eV) und (4) (IE_v 10.81 eV) des Diazaborolins Ia σ -Ionisierungen der *t*-Butylgruppen mit geringen Fünfring-Gerüstbeimischungen zuzuschreiben (Fig. 5). Vergleich-

*In Zitat 21 werden auch Messungen und halbempirische Abschätzungen der Elektronenaffinität von $C_5H_5\cdot$ durch H. Hartmann zitiert, die Werte gleicher Größenordnung ergeben.

**An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich auch in einem weiteren Bor-Stickstoff-Heterocyclus, dem 8π -Elektronensystem der Tetrazadiborine IV ausgeprägte π -Wechselwirkungen PE-spektroskopisch nachweisen lassen [22].



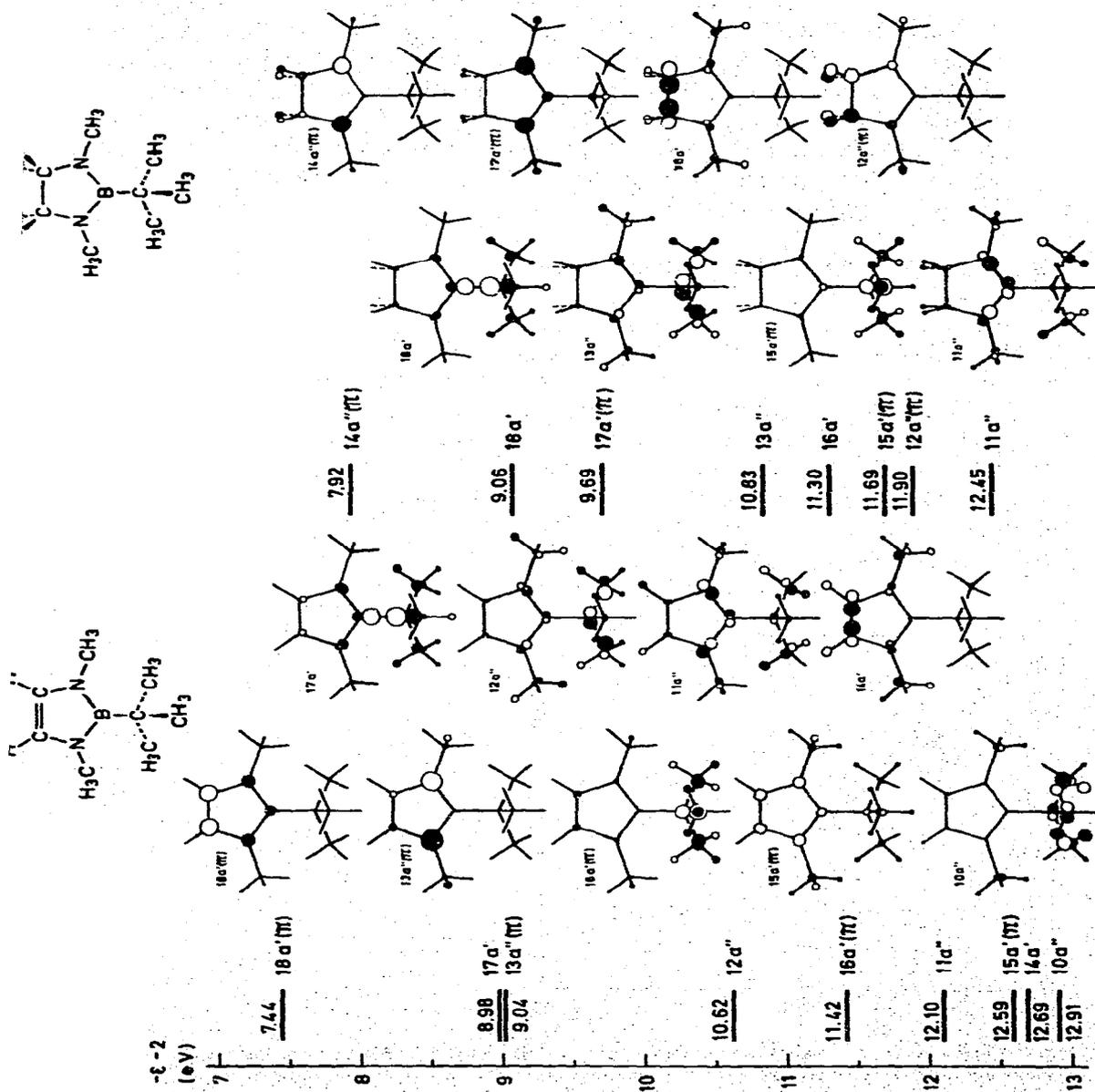


Fig. 5. CNDO/S-Orbitaldiagramme für 1,3-Dimethyl-2-t-butyl-1,3,2-diazaborolin (Ia) und -diazaboroldin (IIa) (< 13 eV).

bare BC- σ -Ionisierungen werden in Trimethylboran (IE_1 10.9 eV [23], 10.69 eV [10]) und Bis(dimethylamino)methylboran ($IE_{3,4}$ 11.1, 11.8 eV [10, 11]) sowie in IIa (IE_3 9.92 eV, IE_4 10.76 eV) beobachtet, dagegen nicht in der B-H-Verbindung II d. In letzterer tritt zwischen 9.6–11.7 eV keine Bande auf, was die Annahme von mehr oder weniger lokalen $C(CH_3)_3$ -Ionisierungen in Ia und IIa in diesem Bereich stützt. Im PE-Spektrum von Ia anschließende Banden ((5): 11.28 eV, 11.81 eV) könnten t-Butylgruppen-Ionisierungen aus einem Orbital mit π -Symmetrie sowie einem NBN-bindenden σ -Orbital ($CH_3B[N(CH_3)_2]_2$, $IE_{3,4}$ 11.1, 11.8 eV [10, 11]) zugeordnet werden. Die Energieunterschiede dieser Molekülorbitale werden durch die CNDO/S-Rechnung (Ia: 12.10 eV, IIa: 12.45 eV, II d: 12.15 eV) in guter Übereinstimmung mit Banden dieses Energiebereichs (Ia: 11.81 eV, IIa: 12.35 eV, II d: 12.10 eV) wiedergegeben. Im Bereich > 12 eV ist demnach im PE-Spektrum von Ia die π -Ionisierung des ringbindenden Molekülorbitals zu erwarten, die wir der Bande bei 12.33 eV zuordnen. Berücksichtigt man die in derartigen Rechenverfahren häufig übertriebene Anhebung von σ -Orbitalen niedriger Ionisierungsenergie, so ist die Übereinstimmung zwischen berechneten Orbitalenergien und gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien, wie Tabelle 1 zeigt, recht befriedigend.

2. Ladungsdichten und Bindungsordnungen

Wie schon in früheren Untersuchungen an offenkettigen [8] und heterocyclischen [1] Bor-Stickstoff-, Bor-Sauerstoff- und Bor-Schwefel-Verbindungen beobachtet, lassen sich chemische Verschiebungen der ^{11}B -Kernresonanzsignale [$\delta(^{11}\text{B})$] mit berechneten π -Ladungsdichten am Bor (q_B^π) linear korrelieren. Dieses ist auch für die hier untersuchten Diazaboroline und Diazaborolidine der Fall, wobei die Gerade der Fig. 6 der für andere heterocyclische Bor-Verbindungen [1] geltenden entspricht. Eine analoge Beziehung zwischen gemessenen ^{14}N -Daten [24] und π - oder Gesamtladungsdichten am Stickstoff konnte jedoch nicht abgeleitet werden.

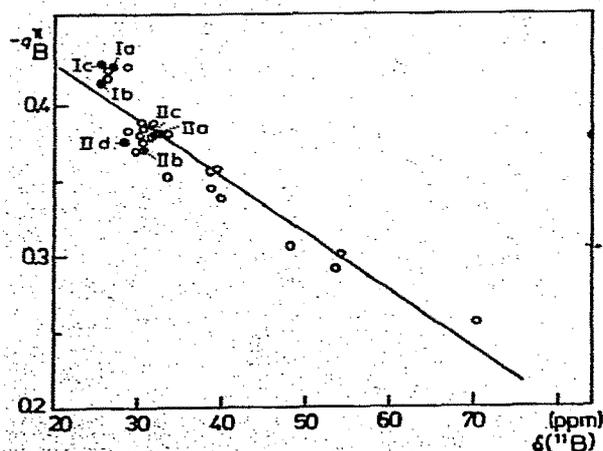


Fig. 6. Korrelation von chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ und CNDO/S- π -Ladungsdichten q_B^π von Diazaborolinen und Diazaborolidinen (die unausgefüllten Kreise entsprechen Werten aus Zitat [1]).

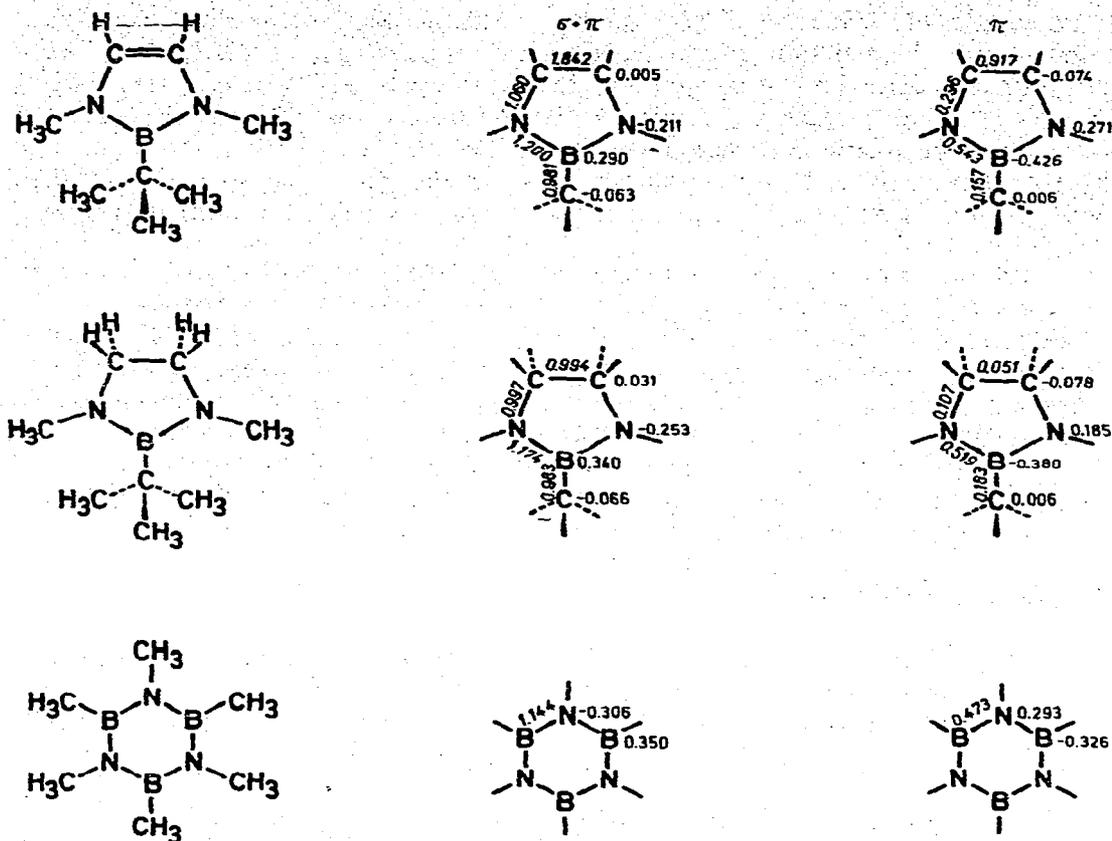


Fig. 7. Ladungsdichten ($q_{\mu}^{\sigma+\pi}, q_{\mu}^{\pi}$) und Bindungsordnungen ($\rho_{\mu\nu}^{\sigma+\pi}, \rho_{\mu\nu}^{\pi}$) von 1,3-Dimethyl-2-t-butyl-1,3,2-diazaborolin, -diazaborolidin und Hexamethylborazin.

Die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte der Diazaboroline (I) zeigen relativ zu denen der Diazaborolidine (II) eine beträchtliche Hochfeldverschiebung um ~ 5.6 ppm, während die ^{14}N -Signale eine drastische Tieffeldverschiebung um ~ 55 ppm erfahren*. Anhand der Ladungsdichte/Bindungsordnungs-Diagramme der Fig. 7 finden diese Effekte eine einleuchtende Erklärung.

So wird die Bor- π -Ladungsdichte im ungesättigten System Ia deutlich vergrößert; der π -Donoreffekt des Stickstoffs nimmt zu und führt zu einer zusätzlichen Positivierung, in Übereinstimmung mit den Erwartungen einer durch Konjugation verstärkten $\text{B}^{\pi} \leftarrow \text{N}$ -Bindung. Dementsprechend erfolgt eine Zunahme der B-N- π -Bindungsordnung. Sowohl ($\sigma+\pi$)-Indices nach Wiberg [26], als auch die π -Bindungsordnungen der Dichtematrix veranschaulichen den erwarteten Bindungsausgleich bei Ersatz der Äthan- durch die Äthylen-Brücke. Dieser ist im Diazaborolin-Heterocyclus zwangsläufig nicht so vollkommen wie im Borazin-

*Dieser Gang der chemischen Verschiebung ist ungewöhnlich, denn bei Bor-Stickstoff-Verbindungen der Koordinationszahl 3 ändern sich $\delta(^{11}\text{B})$ - und $\delta(^{14}\text{N})$ -Werte üblicherweise gleichsinnig im Verhältnis 1/4 [25].

Gerüst, doch führen die auf fünf Zentren entfallenden sechs π -Elektronen zu einer durchschnittlichen Bindungsordnung $\bar{p}_\pi = 0.52$ ($\bar{p}_{\sigma+\pi} = 1.28$), die erwartungsgemäss über der des Hexamethylborazins mit $\bar{p}_\pi = 0.47$ ($\bar{p}_{\sigma+\pi} = 1.14$) liegt. Der Vergleich der Gesamtladungsdichten von I und II zeigt schliesslich deutlich eine Abnahme der positiven Ladungen am Bor, während die σ -Ladungsdichte unverändert bleibt. Der induktive Donoreffekt der Diazaborolin- und Diazaborolidin-Fünfringe auf den stark verdrillten Phenylsubstituenten ist nach den Modellrechnungen nahe zu gleich.

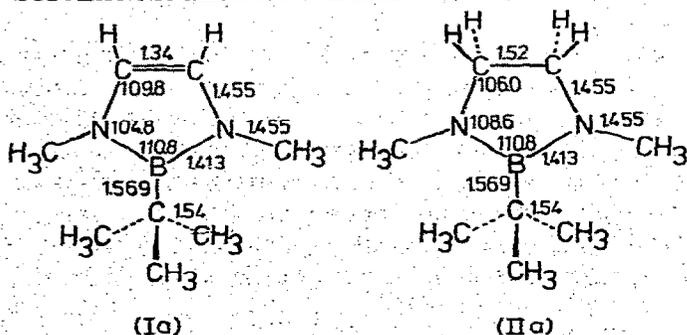
Zusammenfassend bestätigen somit auch ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanzdaten im Einklang mit Modellrechnungen die PE-spektroskopisch nachgewiesene π -Elektronendelokalisation im Diazaborolin. Abschliessend sei erwähnt, dass auch UV-spektroskopische Untersuchungen [2] für das Diazaborolin Ic eine π -Donorwirkung und cyclische π -Delokalisation ergeben. So gleicht der langwellige Teil des UV-Spektrums von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaborolin dem des Phenols, wobei die 1L_b -Bande des Benzols um etwa 2700 cm^{-1} bathochrom verschoben auftritt. Die Absorptionen des Fünfrings sollten hingegen erst an der Grenze zum Vakuum-UV-Bereich zu beobachten sein.

3. Experimenteller Teil

Die Synthese der untersuchten Verbindungen ist an anderer Stelle [2–4] beschrieben. Ihre Reinheit wurde durch NMR- und Massenspektren überprüft.

Die PE-Spektren wurden an einem Photoelektronen-Spektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England) (He(I)-Lampe, O_2 -Eichung) aufgenommen.

CNDO/S-Modellrechnungen wurden mit früher eingesetzten Parametern in der beschriebenen Programmversion [1, 7, 8] an der TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München durchgeführt. Die Aufzeichnung der Orbitaldiagramme erfolgte über einen Benson-Plotter. Die Plot-Programme verdanken wir Herrn Dr. H.U. Wagner, Institut für Organische Chemie der Universität München. Für EHT- [19] und PPP-Rechnungen* verwendeten wir Standardparameter. Die in die Modellrechnungen eingesetzten Molekülgeometrien entsprechen den Strukturdaten aus Elektronenbeugungsuntersuchungen am 1,3-Dimethyl-2-chlor-1,3,2-diazaborolidin [5], die für Diazaboroline modifiziert wurden:



* $U(\text{C}) = -9.61\text{ eV}$, $U(\text{B}) = 0.5\text{ eV}$, $U(\text{N}) = 19.58\text{ eV}$, $\beta(\text{BN}) = -2.20\text{ eV}$, $\beta(\text{NC}) = \beta(\text{CC}) = -2.31\text{ eV}$, $\gamma(\text{CC}) = 11.08\text{ eV}$, $\gamma(\text{BB}) = 5.97\text{ eV}$, $\gamma(\text{NN}) = 12.33\text{ eV}$; Zweizentrenintegrale wurden nach Nishimoto-Mataga berechnet [27].

Bor-Phenylsubstituenten ($B-C = 1.56 \text{ \AA}$) wurden gemäss EHT-Rechnungen um 90° gegenüber der Fünfringebene verdreht.

Literatur

- 1 J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 2 K. Niedenzu und J.S. Merriam, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 3 J.S. Merriam und K. Niedenzu, J. Organometal. Chem., 51 (1973) C1.
- 4 E.B. Bradley, R.H. Herber, P.J. Busse und K. Niedenzu, J. Organometal. Chem., 52 (1973) 297.
- 5 H.M. Seip, R. Seip und K. Niedenzu, J. Mol. Structure, 17 (1973) 361.
- 6 J. Del Bene und H.H. Jaffé, J. Chem. Phys., 48 (1968) 1807, 4050; 49 (1968) 1221; 50 (1969) 563, 1126; R.L. Ellis, G. Kuehnlenz und H.H. Jaffé, Theoret. Chim. Acta, 26 (1972) 131; G. Kuehnlenz und H.H. Jaffé, J. Chem. Phys., 58 (1973) 2238.
- 7 J. Kroner, D. Proch, W. Fuss und H. Bock, Tetrahedron, 28 (1972) 1585.
- 8 J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 28 (1973) 413.
- 9 T. Koopmans, Physica, 1 (1934) 104; W.G. Richards, J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 2 (1969) 419.
- 10 H. Bock und W. Fuss, Chem. Ber., 104 (1971) 1687;
H. Bock und B.G. Ramsey, Angew. Chem., 85 (1973) 773;
W. Fuss, Dissertation Universität Frankfurt, 1971.
- 11 M.F. Lappert, J.B. Pedley, P.N.K. Riley und A. Tweedale, Chem. Commun., (1966) 788;
G.H. King, S.S. Krishnamurthy, M.F. Lappert und J.B. Pedley, Discuss. Faraday Soc., 54 (1972) 70.
- 12 D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London, 1970;
C.R. Brundle und M.B. Robin in F.C. Nachod und J. Zuckerman (eds.); Determination of Organic Structures, Volume III Academic Press, New York 1971, S. 1;
S.D. Worley, Chem. Rev., 71 (1971) 295.
- 13 R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39 (1963) 1397 und folgende Arbeiten.
- 14 P.A. Clark, Theoret. Chim. Acta, 28 (1972) 75.
- 15 J. Kroner, unveröffentlicht.
- 16 A.B. Cornford, D.C. Frost, F.G. Herring und C.A. McDowell, Canad. J. Chem., 49 (1971) 1135.
- 17 B. Cetinkaya, G.H. King, S.S. Krishnamurthy, M.F. Lappert und J.B. Pedley, Chem. Commun., (1971) 1370.
- 18 H.J. Becher, W. Sawodny, H. Nöth und W. Meister, Z. Anorg. Allg. Chem., 314 (1962) 226.
- 19 R. Hoffmann, Accounts Chem. Res., 4 (1971) 1; Pure Appl. Chem., 28 (1972) 181.
- 20 H. Nöth und J. Kroner, unveröffentlicht.
- 21 H. Preuss und G. Dierksen, Int. J. Quant. Chem., 1 (1967) 349.
- 22 H. Nöth, D. Nölle, W. Winterstein und J. Kroner, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 23 A. Holliday, W. Reade, R.A.W. Johnstone und A.F. Neville, Chem. Commun., (1971) 51.
- 24 H. Nöth und K. Niedenzu, unveröffentlicht.
- 25 W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber., 105 (1972) 2883.
- 26 K.B. Wiberg, Tetrahedron, 24 (1968) 1083.
- 27 N. Mataga und K. Nishimoto, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 13 (1957) 140.