

## **Molekülgeometrie und angeregte Elektronenzustände, XXII: Quantenchemische Untersuchungen zur Molekülgeometrie und zum vibronischen Spektralverhalten von ausgewählten Borchelaten**

**Klaus Gustav\*, Michael Storch und Harry Schreiber**

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena,  
Deutsche Demokratische Republik

**Molecular Geometry and Excited Electronic States, XXII:  
Quantum Chemical Studies on the Molecular Geometry and the Vibronic Spectral Behaviour of Selected  
Boron Chelates**

**Summary.** The theoretical completely-optimized molecular geometries of selected boron chelates calculated by means of the semi-empirical Warshel-Karplus method, are presented for the electronic states  $S_0$ ,  $S_1$  and  $T_1$ . On this basis the vibronic spectral behaviour in absorption, fluorescence and phosphorescence has been determined by computing the Franck-Condon weighted density functions within the framework of the Condon approximation. The theoretical results obtained are compared with the experimental  $S_1 \leftarrow S_0$  absorption,  $S_1 \rightarrow S_0$  fluorescence and  $T_1 \rightarrow S_0$  phosphorescence, and interpreted with respect to the active vibrational modes. The calculated geometry changes are found to be largely attributed to those modes responsible for the fine structure of the corresponding spectroscopic transitions.

**Keywords.** Boron chelates; Molecular geometry; Vibronic spectral behaviour.

### **Einleitung**

Borchelate mit substituierten 1,3-Diketonen als Liganden [1] beanspruchen wegen ihres elektronischen Spektralverhaltens, ihrer photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften neuerdings besonderes Interesse [2]. Auffallend sind die starke Absorptionsbande im längstwelligen Spektralbereich und die entsprechende  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz, die zumeist schwingungsstrukturiert ist und mit großer Quantenausbeute erfolgt. In einigen Fällen kann außerdem Phosphoreszenz beobachtet werden [2]. Darüber hinaus zeigen verschiedene Borchelate eine bemerkenswerte Laseraktivität [2, 3], die für praktische Anwendungen keineswegs uninteressant ist.

Theoretische Untersuchungen zum elektronischen Spektralverhalten der Borchelate sind lediglich für die Absorption bekannt [4], allerdings ohne Berücksichtigung der in zahlreichen Fällen beobachteten Schwingungsstrukturierung und nicht

auf der Basis einer vollständig-optimierten Molekülstruktur. Quantenchemische Arbeiten zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz dieser Verbindungen fehlen bislang, insbesondere in bezug auf ihr vibronisches Spektralverhalten. Experimentelle Strukturangaben, die für die Interpretation des Spektralverhaltens in Absorption und Emission erforderlich sind, liegen nur für den  $S_0$ -Zustand von einigen Borchelaten vor [5]. Demgegenüber gibt es keine quantitativen experimentellen und ebenso theoretischen Daten über die Molekülgeometrien dieser Verbindungen in den angeregten Elektronenzuständen, die an den betreffenden Elektronenübergängen beteiligt sind.

Es ist daher das Anliegen der Arbeit,

- die theoretischen vollständig-optimierten Molekülgeometrien von ausgewählten Borchelaten mit substituierten 1,3-Diketonen als Liganden für die Elektronenzustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  vorzustellen,
- auf dieser Grundlage das vibronische Spektralverhalten dieser Verbindungen für die  $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption, die  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz und  $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz im Rahmen der Condon-Näherung zu berechnen und mit den entsprechenden experimentellen Spektren zu vergleichen sowie
- die relevanten vibronischen Niveaus der spektroskopischen Peaks zu charakterisieren.

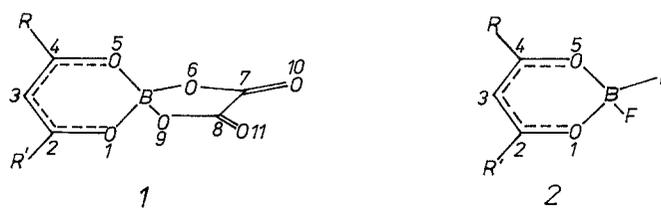
### Theoretische Verfahrensweise

Wie bereits früher dargelegt [6], werden die vollständig-optimierten Molekülgeometrien der Borchelate in den Elektronenzuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$ , die betreffenden Schwingungsenergien und -funktionen mittels der semi-empirischen Warshel-Karplus-Methode [7] berechnet, die bei der Minimierung der Gesamt-Elektronenenergie sämtliche Molekülkoordinaten und eine Konfigurationswechselwirkung mit einfach-angeregten Konfigurationen berücksichtigt. Die für diese Verbindungsklasse benötigten Potentialparameter der  $O_2BX_2$ -Struktureinheit wurden vordem [8] mittels einer Optimierungsprozedur auf der Basis einer Minimierung der Fehlerquadratsumme für willkürliche Funktionen ermittelt. Anschließend werden unter Zugrundelegung der theoretischen vollständig-optimierten Molekülgeometrien, der vibratorischen Eigenwerte und Normalmodenvektoren die vibronischen Strukturen der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption, der  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz und der  $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz mit dem Fracon-Verfahren [9] innerhalb der Condon-Näherung [10] berechnet. Dieses Verfahren basiert auf dem Modell der unabhängigen harmonischen Oszillatoren und gestattet die Bestimmung der Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichten sowie die Charakterisierung der vibronischen Niveaus der betreffenden Elektronenübergänge.

### Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden theoretischen Ausführungen zur geometrischen Struktur und Spektroskopie der Borchelate mit der chemischen Zusammensetzung  $(RR'-dktn)BX_2$  ( $RR'-dktn$ : substituiertes 1,3-Diketonat;  $X$ :  $1/2 C_2O_4^{2-}$ ,  $1/2 C_6H_4O_2^{2-}$ ,  $F^-$ ) werden sich auf Grund der bestehenden Substanzvielfalt [1, 2] lediglich auf einige repräsentative Vertreter dieser Verbindungsklasse beschränken. Die vorgenommene

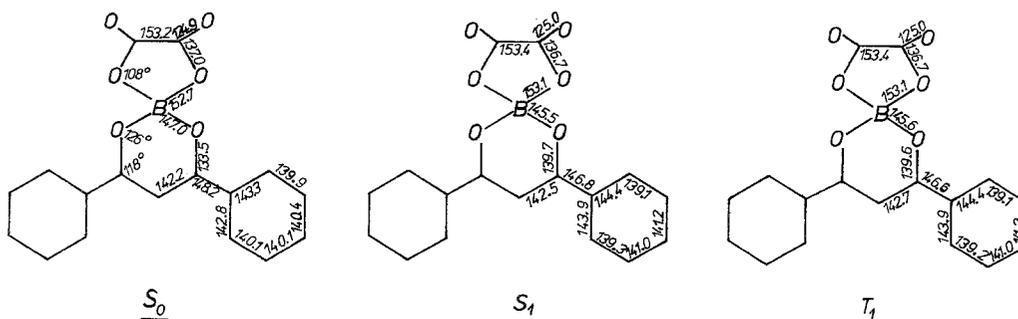
Auswahl bezieht sich gleichermaßen auf den Liganden  $X$  und die Substituenten  $R$  und  $R'$  des komplexchemisch maßgeblichen 1,3-Diketonat-Chelatliganden, wobei  $X = 1/2 C_2O_4^{2-}$  und  $F^-$  sein soll und  $R = \text{Phenyl}$  sowie  $R' = \text{Phenyl, Styryl und Methyl}$  bedeuten. Infolge der Verschiedenartigkeit des Oxalat- und Fluoridliganden ist es aus komplexchemischen Gründen durchaus angebracht, zwischen den Strukturtypen **1** und **2** innerhalb dieser Borchelate zu unterscheiden.



*Molekülgeometrien der Borchelate  $(RR'-dktn)BX_2$*

In Abb. 1 sind die Bindungsabstände und ausgewählte Bindungswinkel der vollständig-optimierten Molekülgeometrien des diphenylsubstituierten 1,3-Diketonatoboroxalats  $(RR'-dktn)BC_2O_4$  ( $R, R'$ : Phenyl) für die Elektronenzustände  $S_0, S_1$  und  $T_1$  dargestellt. Nicht gekennzeichnete Bindungswinkel entfallen entweder aus Symmetriegründen oder besitzen annähernd die Standardwerte von  $120^\circ$  bzw.  $109^\circ$ . Die für den  $S_0$ -Grundzustand angegebenen Bindungswinkel ändern sich nur um wenige Grad bei Elektronenanregung. Die C–H-Bindungsabstände wurden zur besseren Anschaulichkeit der Darstellung weggelassen, da sie in allen Fällen etwa 108 pm betragen und beim Wechsel des Elektronenzustandes keine signifikante Änderung erfahren.

Ogleich in Abb. 1 nicht direkt erkennbar, wird für die Elektronenzustände  $S_0, S_1$  und  $T_1$  dieser Verbindung eine quasi-tetraedrische Mikrosymmetrie der  $O_2BO_2$ -Struktureinheit gefunden, so daß beide Chelatliganden-Ebenen senkrecht zueinander stehen und damit eine strukturelle Separation der  $\pi$ -Konjugation dieser Elektronensysteme angezeigt ist. Dieser Befund kann ebenso für die anderen untersuchten Borchelate  $(RR'-dktn)BX_2$  ( $X: 1/2 C_2O_4^{2-}, 1/2 C_6H_4O_2^{2-}, F^-$ ) des



**Abb. 1.** Theoretische Molekülgeometrien des Dibenzoylmethido-boroxalats im  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustand – Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in  $^\circ$ )

Strukturtyps **1** und **2** bestätigt werden. Gezielte numerische Bemühungen zum Auffinden weiterer Strukturminima, die einer stabilen planaren Koordinierung des Boratoms entsprechen sollten, sind in keinem Fall erfolgreich gewesen. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß das diphenylsubstituierte 1,3-Diketonatoboroxalat die Symmetriegruppe  $C_{2v}$  besitzt, die auch in den angeregten Elektronenzuständen erhalten bleibt und die Koplanarität zwischen den Phenylgruppen und der Diketonat-Ebene einschließt. Das bedeutet zugleich, daß die Phenylsubstituenten selbst eine planare Struktur aufweisen, die bei Elektronenanregung in dieser Hinsicht keine Änderung erfährt.

Eingehende Betrachtungen der Bindungsabstände dieser Verbindung zeigen (Abb. 1), daß der Elektronenzustand die Molekülstruktur des Oxalatliganden nur unwesentlich beeinflusst. Im Vergleich zum unkomplexierten Oxalsäure-dihydrat [11] sind die Bindungslängen mit Ausnahme der zentralen C–C-Bindung ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ : 152.9 pm) im  $S_0$ -Zustand infolge der Koordination erwartungsgemäß aufgeweitet. Demgegenüber existieren teilweise bemerkenswerte strukturelle Änderungen innerhalb des 1,3-Diketonatliganden beim Übergang in die angeregten Elektronenzustände (Abb. 1).

Für den  $S_0$ -Zustand ist zu erkennen, daß die Bindungsverhältnisse im Diketonat-Chelatring und in den Phenylsubstituenten sowie für die beiden C–C(Phenyl)-Bindungen strukturell sinnvoll widerspiegelt werden. Diese Feststellung betrifft insbesondere die C–O-Bindungen, die durch die Enolisierung und Komplexbildung im Vergleich zum freien Diketon, zum hypothetischen unsubstituierten Diketonatoboroxalat (129.7 pm) und zum analogen Acetylacetonat-Komplex (130.1 pm) auf 133.5 pm aufgeweitet sind, die B–O-Bindungen mit 147.0 pm und den weitgehend benzoiden Charakter der Phenylgruppen, für den mit Ausnahme der beiden an der Substitutionsposition benachbarten C–C-Bindungen Bindungsausgeglichenheit von etwa 140 pm typisch ist. Der C–C(Phenyl)-Abstand von 148.2 pm spricht für eine partielle  $\pi$ -Konjugation zwischen dem Chelatring und den Phenylgruppen im  $S_0$ -Zustand, wie sie auch für Biphenyl in diesem Elektronenzustand gefunden wird [6].

Gegenüber dem  $S_0$ -Zustand fallen in den angeregten Elektronenzuständen  $S_1$  und  $T_1$  die unterschiedlichen und zum Teil gegenläufigen Abstandsänderungen der genannten Bindungen auf. Innerhalb des Diketonat-Chelatringes ist die größte Aufweitung der C–O-Bindungen von über +6 pm infolge Elektronenanregung hervorzuheben. Im Unterschied dazu verkürzen sich die B–O-Bindungen lediglich um –1.5 bzw. –1.4 pm, während sich die C–C-Abstände des Chelatringes nahezu unverändert zeigen ( $\Delta R \leq 0.5$  pm). In diesem Zusammenhang ist die strukturelle Veränderung der Phenylgruppen von benzoiden zu quasichinoiden Bindungsverhältnissen ebenso bemerkenswert (Abb. 1). Sie bewirkt eine Verkürzung der C–C(Phenyl)-Abstände und führt zu einer Verstärkung der  $\pi$ -Konjugation im  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustand zwischen dem Diketonat-Chelatring und den Phenylsubstituenten. Quasi-chinoide Molekülstrukturen in angeregten Elektronenzuständen sind bei anderen Verbindungen keineswegs ungewöhnlich und beispielsweise von *p*-Oligophenylen bekannt [12].

Insgesamt läßt die Gesamtheit, aber auch die Größe der Strukturänderungen dieser Verbindung in den untersuchten Elektronenzuständen in spektroskopischer Hinsicht den Schluß zu, daß die Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz gering sein und der 0,0-Übergang eine betonte Position besitzen sollten.

Im weiteren werden ausgewählte Ergebnisse zur Molekülgeometrie von einigen substituierten 1,3-Diketonato-boroxalaten ( $RR'$ -*dktn*) $BC_2O_4$  des Strukturtyps **1** für  $R = \text{Phenyl}$  in Abhängigkeit vom Substituenten  $R'$  ( $\neq R$ ) vorgestellt, wobei  $R' = \text{Methyl}$  und  $\text{Styryl}$  bedeuten. Dabei ist beachtenswert, daß die Variation von  $R'$  für den Oxalatliganden, aber auch für den Diketonat-Chelatring in qualitativer Hinsicht keine signifikant anderen stukturchemischen Erkenntnisse erbringt, als sie vom symmetrischen diphenylsubstituierten Komplex für die Elektronenzustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  bereits bekannt sind. Diese qualitative Übereinstimmung betrifft die früher genannte quasi-tetraedrische  $O_2BO_2$ -Struktureinheit und die dadurch bedingte vertikale Lage der beiden Chelatring-Ebenen mit dem Bor als Spiro-Atom, aber ebenso den unbedeutenden strukturellen Einfluß der Elektronenanregung auf den Oxalatliganden und die dagegen markante Abstandsänderung der C–O-Bindungen innerhalb des Diketonat-Chelatringes beim Übergang in die angeregten Elektronenzustände, die gegenüber den übrigen Bindungen offensichtlich ausgezeichnet sind. Selbstverständlich führt die verschiedenartige Substitution ( $R \neq R'$ ) zu einer Symmetrieverzerrung des Borchelates, die die Aufgabe der Symmetriegruppe  $C_{2v}$  bewirkt.

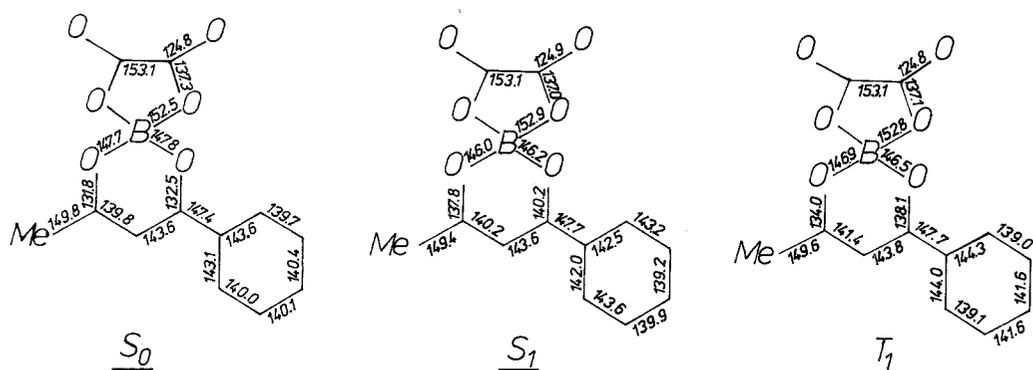


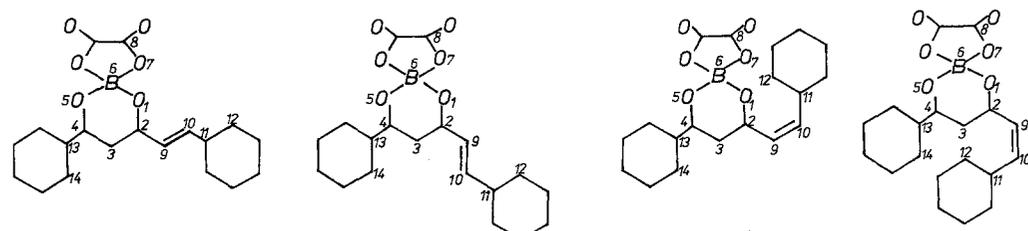
Abb. 2. Theoretische Molekülgeometrien des Benzoylacetonato-boroxalats im  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustand – Bindungsabstände (in pm)

Abb. 2 ist zu entnehmen, daß die damit zusammenhängenden stukturchemischen Konsequenzen im wesentlichen die beiden C–C-Bindungen des Diketonat-Chelatringes im Komplex betreffen, die sich – besonders im  $S_0$ -Zustand – bis 3.8 pm voneinander unterscheiden können. Ein ähnlicher Größenunterschied besteht zwischen den C–C(Phenyl)- und C– $CH_3$ -Bindungsabständen ( $S_0$ : 2.4 pm;  $S_1$ : 1.7 pm;  $T_1$ : 1.9 pm). Interessanterweise bleibt die C–C(Phenyl)-Bindung in diesem Komplex bei Elektronenanregung weitgehend unverändert, wobei entgegen bisherigen Erfahrungen mit Phenylsubstituenten nunmehr eine geringfügige Abstandsweitung angedeutet wird. Abgesehen vom  $S_1$ -Zustand, für den die Elektronenstruktur des Phenylsubstituenten ungewöhnlich erscheint, wird beim Übergang vom  $S_0$ - in den  $T_1$ -Zustand die typische Ausprägung des quasi-chinoiden Charakters der vordem benzoiden Elektronenstruktur gefunden (Abb. 2). Alles in allem zeigen

die Strukturdetails, daß die unsymmetrische Methylsubstitution am Diketonat-Chelatliganden – nicht zuletzt durch die Verkleinerung des  $\pi$ -Elektronensystems im Vergleich zum diphenylsubstituierten Komplex – strukturelle Besonderheiten involviert, die spektroskopisch von Belang sind.

Die Einführung des Styrylsubstituenten anstelle der Methylgruppe am Diketonatliganden vergrößert demgegenüber nicht nur sein  $\pi$ -Elektronensystem, sondern führt wegen der ethenischen Doppelbindung zum Auftreten von *E-Z*-Komplexisomeren mit je zwei koplanaren bzw. akoplanaren Konformeren (Tabelle 1). Die Existenz dieser Konformeren und Isomeren ist gleichfalls für die angeregten Elektronenzustände charakteristisch. Weitere denkbare Konformationen sind beim vorliegenden Borchelat ( $RR'$ -*dktn*) $BC_2O_4$  ( $R$ : Phenyl,  $R'$ : Styryl) numerisch nicht existent, insbesondere keine akoplanaren *E*- und koplanaren *Z*-Isomere des Cinnamoyl-benzoyl-methan-Liganden. Mit Ausnahme des großen Stabilitätsunterschiedes der Konformeren des *Z*-Isomeren im  $S_1$ -Zustand (20 kJ/mol), unterscheiden sich im allgemeinen die Konformationen desselben Komplexisomeren in den entsprechenden Elektronenzuständen energetisch nur unwesentlich voneinander ( $\leq 5$  kJ/mol). Eine weitgehende Analogie wird hierbei ebenfalls für die Übergangsenergien und Oszillatorstärken festgestellt.

**Tabelle 1.** Theoretische Molekülgeometrien des Cinnamoyl-benzoyl-methido-boroxalats; ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und Torsionswinkel (in  $^\circ$ )



$R_{ij}$ ; $\theta_{ijkl}$	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_1$
$R_{16}$	147.1	145.8	147.0	145.7	147.3	146.0	147.4	146.1
$R_{56}$	147.2	145.9	147.0	145.8	146.7	145.0	147.6	146.3
$R_{12}$	133.9	139.8	133.8	139.5	133.1	139.3	133.3	139.4
$R_{45}$	134.2	138.7	134.1	138.7	134.0	139.1	133.6	138.8
$R_{23}$	142.7	142.4	143.0	142.5	142.3	142.4	142.3	141.9
$R_{34}$	141.5	142.0	141.5	142.2	141.9	142.4	141.6	142.1
$R_{4, 13}$	148.4	147.5	148.6	147.6	148.2	147.1	148.4	147.5
$R_{29}$	145.6	144.5	145.2	144.8	146.3	144.6	145.9	145.0
$R_{9, 10}$	137.2	138.8	137.4	138.8	136.3	138.9	136.8	138.6
$R_{10, 11}$	145.8	144.0	145.6	143.9	147.0	144.5	146.6	144.2
$R_{67}$	152.7	153.0	152.7	153.0	152.9	153.2	153.0	153.3
$R_{78}$	136.8	136.5	136.8	136.5	136.7	136.6	136.8	136.6
$\theta_{34, 13, 14}$	0	0	0	0	2.2	3.4	7.4	5.6
$\theta_{329, 10}$	0	0	0	0	11.5	8.4	22.6	21.7
$\theta_{29, 10, 11}$	0	0	0	0	11.1	17.5	14.1	18.6
$\theta_{9, 10, 11, 12}$	0	0	0	0	32.4	25.6	30.3	24.8

Erwartungsgemäß sind demgegenüber die Energieunterschiede zwischen den Konformeren der beiden *E*- und *Z*-Isomeren des Komplexes bereits beachtenswert (abhängig vom Elektronenzustand und von der Konformation: 20–45 kJ/mol), die eindeutig strukturell bedingt und eine Folge der Verdrillung des Styrylsubstituenten (vgl. Tabelle 1) sowie teilweise des Diketonat-Chelatringes sind.

Ansonsten sind die Strukturverhältnisse im styrylsubstituierten (Phenyl-diketonato)-boroxalat für die untersuchten Elektronenzustände qualitativ ohne weiteres mit denen in anderen substituierten Borchelaten des Strukturtyps **1** vergleichbar, worauf schon hingewiesen wurde. Diese Korrespondenz betrifft vor allem den verschiedenartigen Einfluß der Substitution auf die Molekülgeometrie des Oxalatliganden und des Diketonat-Chelatringes. Strukturelle Symmetrieabweichungen, die innerhalb des Diketonat-Chelatringes bei unsymmetrischer Substitution normalerweise vorkommen, treten bei den Konformationen des *Z*-Komplexisomeren wegen der vorhandenen sterischen Hinderungen durch die Styrylgruppe darüber hinaus auch im Oxalatliganden auf.

Es ist erwähnenswert, daß die durch die Styrylgruppe gegebene Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystems des Diketonatliganden im Vergleich zum hypothetischen unsubstituierten Diketonato-boroxalat wie bei der Phenylsubstitution eine deutliche Vergrößerung der C–O- und C–C-Bindungsabstände bzw. eine beträchtliche Verringerung der B–O-Bindungslänge dieses Liganden im  $S_0$ -Zustand bewirkt (C–O: +3.9 pm, +4.2 pm; C–C: +2.4 pm, +0.9 pm; B–O: –2.1 pm), während sich im  $S_1$ -Zustand die Abstandsänderungen im wesentlichen auf die C–O- und B–O-Bindungen beschränken (C–O: +6.5 pm, +5.7 pm; B–O: –1.9 pm, –1.8 pm; C–C: –0.4 pm, –0.7 pm). Allerdings macht die sinnvollere Gegenüberstellung mit dem diphenylsubstituierten Borchelat auch deutlich, daß der Einfluß des Styrylsubstituenten auf die Elektronenstruktur des Diketonat-Chelatringes des Komplexes mit dem der Phenylsubstitution in den betrachteten Elektronenzuständen etwa vergleichbar ist, da die Abstandsunterschiede der betreffenden Bindungen durchweg lediglich  $|\Delta R| \leq 1$  pm betragen. Im folgenden wird die bisherige Strukturdiskussion über die Borchelate des Strukturtypes **1** abschließend exemplarisch durch die vollständig-optimierten Molekülgeometrien des Dibenzoylmethido-borfluorids (*R,R'*-*dktn*)BF<sub>2</sub> (*RR'*: Phenyl) in den Elektronenzuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  (Abb. 3) ergänzt, das definitionsgemäß zum Strukturtyp **2** gehört und anstelle des Oxalat-Chelatliganden die einzähnigen Fluoridliganden enthält.

Abb. 3 ist zu entnehmen, daß die Bindungsalternanz im Diketonat-Chelatring für sämtliche untersuchten Elektronenzustände erheblich und stärker als beim ver-

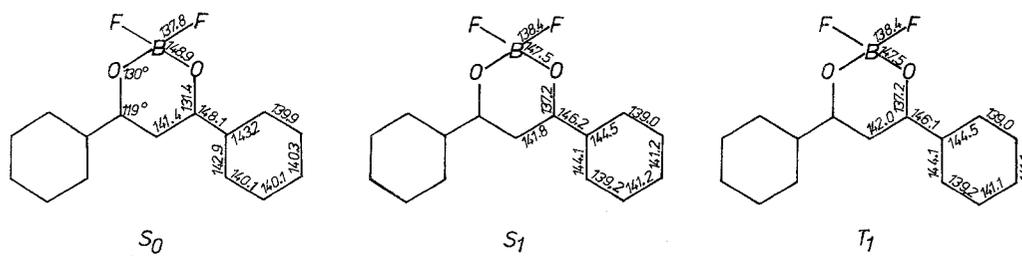


Abb. 3. Theoretische Molekülgeometrien des Dibenzoylmethido-borfluorids im  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustand – Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in °)

wandten diphenylsubstituierten Boroxalat-Komplex (Abb. 1) ausgeprägt ist. Auffallend ist der große B–O-Abstand von 148.9 pm im  $S_0$ -Zustand, der einer „reinen“ B–O-Einfachbindung entspricht und sich beim Elektronenübergang nach  $S_1$  bzw.  $T_1$  jedoch in bekannter Größenordnung um  $-1.4$  pm verringert. Verglichen mit anderen substituierten Diketonato-borchelaten ist im entsprechenden Borfluorid-Komplex, der wiederum  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt, vor allem die kurze C–O-Bindung bemerkenswert ( $S_0$ : 131.4 pm), die in den angeregten Elektronenzuständen beträchtlich aufgeweitet ist ( $S_1, T_1$ : 137.2 pm).

Wie zu erwarten, werden die C–C-Abstände des Chelatrings und die B–F-Bindungen durch die Elektronenanregung nicht signifikant betroffen. Für die Bindungs- und Strukturverhältnisse der übrigen Bindungen dieses Komplexes, wie die C–C(Phenyl)-Bindungen und ihre Beteiligung an der  $\pi$ -Konjugation oder die Koplanarität und Elektronenstruktur der Phenylgruppen, insbesondere deren quasi-chinoide Strukturierung in den angeregten Elektronenzuständen, besteht eine weitgehende Korrespondenz zum entsprechenden Komplex vom Strukturtyp **1** desselben Elektronenzustandes (Abb. 1). In diese Analogie ist gleichfalls die quasi-tetraedrische Mikrosymmetrie der  $O_2BF_2$ -Struktureinheit einbezogen, die bei Änderung des Elektronenzustandes erhalten bleibt. Insgesamt behalten die allgemeinen strukturellen Gemeinsamkeiten auch bei Variation des Substituenten im Komplex  $(RR'-dktn)BF_2$  des Strukturtyps **2** weitgehend ihre Gültigkeit, wie z. B. beim Austausch der Phenylgruppe durch den *p*-Anisylrest. Dieser Befund unterstreicht nochmals die im Vergleich zum jeweiligen Zweitliganden  $C_2O_4^{2-}$  bzw.  $F^-$  dominierende Rolle des substituierten Diketonatliganden in den vorgestellten Borchelaten beider Strukturtypen hinsichtlich ihrer struktur- und komplexchemischen wie auch der zu diskutierenden spektroskopischen Eigenschaften.

### *Vibronisches Spektralverhalten der Borchelate $(RR'-dktn)BX_2$*

Das experimentell ausführlich untersuchte elektronische Spektralverhalten der Borchelate  $(RR'-dktn)BX_2$  [2] ist dadurch charakterisiert, daß die energetische Lage der längstwelligsten Absorptionsbande und das Auftreten einer Emission als Fluoreszenz und ebenso Phosphoreszenz von bestimmten Substituenten besonders abhängig sind. Gleiches trifft für die Feinstruktur der Elektronenspektren zu. So ist das Absorptionsspektrum des Acetylacetonato-boroxalats ( $R, R'$ : Methyl) unstrukturiert, und eine Emission ist nicht festzustellen. Durch die Einführung eines Phenylsubstituenten anstelle einer Methylgruppe, d. h. beim Übergang zum Benzoyl-acetonato-Komplex ( $R$ : Methyl,  $R'$ : Phenyl), ändern sich die spektroskopischen Eigenschaften dahingehend, daß ein wenig strukturiertes Absorptions- und Fluoreszenzspektrum und gleichfalls eine Phosphoreszenz beobachtet werden. Dagegen ist vom symmetrischen diphenylsubstituierten Komplex, dem Dibenzoylmethidoboroxalat ( $R, R'$ : Phenyl), und von der styrylsubstituierten Verbindung ( $R$ : Phenyl,  $R'$ : Styryl) neben der strukturierten Absorption nur die Fluoreszenz bekannt, während das analoge Dibenzoylmethidoborfluorid beide Emissionen zeigt, die unterschiedlich schwingungsstrukturiert sind. Die geringen Stokes-Verschiebungen und die weitgehende Spiegelsymmetrie zwischen den experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzspektren lassen auf ähnliche Molekülstrukturen im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand schließen. Abgesehen von den gefundenen bemerkenswerten C–O-Ab-

standsänderungen des betreffenden Elektronenübergangs, stützen die vorgestellten theoretischen Molekülgeometrien jedoch im wesentlichen diese spektroskopische Schlußfolgerung.

$R/R'$ :	Methyl	Phenyl	Styryl
Methyl	34 338 $\text{cm}^{-1}$ (1)	27 802 $\text{cm}^{-1}$ (1)	–
Phenyl		25 891 $\text{cm}^{-1}$ (1) 25 970 $\text{cm}^{-1}$ (2)	22 979 $\text{cm}^{-1}$ (1)

Eigene Untersuchungen auch zum elektronischen Spektralverhalten der Borchelate der Strukturtypen **1** und **2** mittels des Warshel-Karplus- und des konventionellen *PPP*-*CI*-Verfahrens bestätigen, daß die Vergrößerung des  $\pi$ -Elektronensystems des Diketonatliganden durch geeignete Substitution zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligen  $S_1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ -Elektronenübergangs in der Substituentenreihe Methyl – Phenyl – Styryl führt – wie in der Übersicht für  $(RR'-dktn)BX_2$  [ $X$ :  $1/2 C_2O_4^{2-}$  (**1**),  $F^-$  (**2**)] zu erkennen ist – wobei dieser Elektronenübergang im Diketonatliganden lokalisiert ist. Der Schwerpunkt der Absorptionsbande wird vernünftig wiedergegeben. Gleiches wird für die  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz gefunden. Demgegenüber hat der längstwellige Elektronenübergang in den substituierten Diketonato-borbrenzcatechinenten ( $X$ :  $1/2 C_6H_4O_2^{2-}$ ; Strukturtyp **1**) bereits CT-Charakter. Mit Ausnahme des Absorptionsspektrums vom Benzoylacetono-boroxalat ( $R$ : Methyl,  $R'$ : Phenyl), für das im Spektralbereich bis  $36\,000\text{ cm}^{-1}$  neben dem erlaubten  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang der lediglich etwa  $600\text{ cm}^{-1}$  entfernte intensivere  $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ -Übergang bei  $28\,396\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls zuständig ist, beträgt für die anderen vorgestellten Borchelate (Strukturtyp **1** und **2**) ansonsten das  $S_1$ - $S_2$ -Energiegap annähernd  $4\,000$ – $5\,000\text{ cm}^{-1}$ . In diesen Fällen ist die gefundene Strukturierung der Absorption keinem weiteren  $\pi\pi^*$ -Elektronenübergang außerdem zuzuschreiben, sondern stellt eindeutig eine Schwingungsstruktur dar. Für diese Borchelate besitzt die dominante Elektronenkonfiguration des erlaubten  $S_0$ - $S_1$ -Übergangs in Absorption und Fluoreszenz – abweichend von den methylsubstituierten Komplexen – stets HOMO-LUMO-Charakter.

Im folgenden werden die bisherigen, auf konventionellen quantenchemischen Methoden basierenden Betrachtungen durch theoretische Untersuchungen zum vibronischen Spektralverhalten der Borchelate erweitert, da sie auf Grund ihrer besseren Fundierung und Sensibilität im allgemeinen einen tieferen Einblick in spektroskopische Details und geometrisch-strukturelle Gegebenheiten für die am Elektronenübergang beteiligten Zustände gestatten.

In Abb. 4 sind für einige Borchelate  $(RR'-dktn)BX_2$  beider Strukturtypen (**1** –  $R$ : Phenyl,  $R'$ : Phenyl, Methyl; **2** –  $R, R'$ : Phenyl) die experimentellen Absorptions-, Fluoreszenz- und z. T. Phosphoreszenzspektren mit den im Rahmen der Condon-Näherung [10] berechneten vibronischen Strichspektren (Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichtefunktionen) dargestellt.

Man erkennt, daß mit Ausnahme der Benzoylacetono-boroxalat-Phosphoreszenz für die anderen angegebenen Spektren der 3 Komplexe jeweils der 0,0-Übergang mit der größten Oszillatorstärke berechnet wird und damit maßgeblich

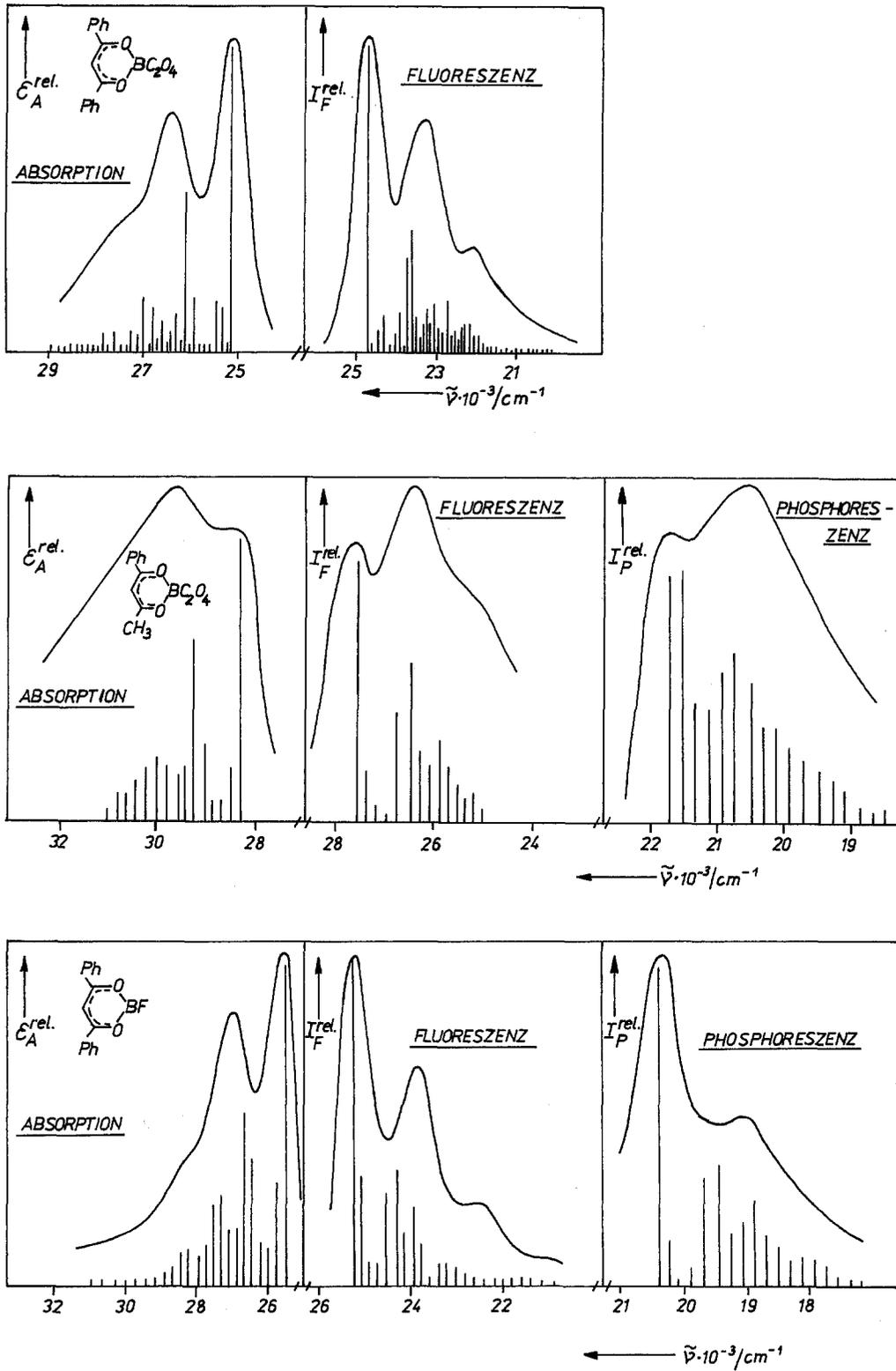


Abb. 4. Experimentelle Absorptions- und Emissionsspektren der Borchelate  $(RR'-dktn)BX_2$  [2] und berechnete vibronische Strichspektren

zur Intensität des entsprechenden 1. Peaks beiträgt, was angesichts der bestehenden Strukturverhältnisse in den beteiligten Elektronenzuständen plausibel erscheint.

Gleichzeitig ist ersichtlich, daß das Profil dieses Peaks und ebenso der weiteren Absorptions- bzw. Emissionsmaxima auf Grund der erreichten experimentellen spektralen Auflösung stets durch mehrere vibronische Übergänge geprägt wird. In Übereinstimmung mit dem Experiment tragen die vibronischen Übergänge der nachfolgenden Peaks im Fall des Dibenzoylmethido-boroxalats und -fluorids eindeutig geringere Oszillatorenstärken. Insgesamt werden die strukturierten Absorptions- und Emissionsspektren dieser Borchelate durch die vibronischen Strichspektren (Abb. 4, 1./3.Reihe) zufriedenstellend wiedergegeben. Dieses Ergebnis stellt damit zugleich eine spektroskopische Bestätigung der entsprechenden theoretischen vollständig-optimierten Molekülgeometrien dar.

Demgegenüber fällt beim Benzoylacetonato-boroxalat (Abb. 4, 2. Reihe) der spektroskopische Experiment-Theorie-Vergleich in bezug auf die relative Größe der Oszillatorstärken nicht nur für die Phosphoreszenz, sondern auch für die Absorption und Fluoreszenz aus dem Rahmen, während die energetische Position der berechneten vibronischen Übergänge akzeptabel ist. Tatsächlich ist für das nahezu unstrukturierte Absorptions- und Emissionsverhalten dieser Verbindung die dominante breite, starke 2. Bande jeweils charakteristisch, was offensichtlich mit der andersartigen energetischen  $S_1$ - $S_2$ -Abfolge beim methylsubstituierten Borchelat im Zusammenhang steht, wie bereits herausgestellt wurde. Wegen des geringen  $S_1$ - $S_2$ -Energiegaps ( $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$ ) und der größeren Oszillatorstärke des  $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ -Übergangs gegenüber dem ersten ( $f^{S_2 \leftarrow S_0} / f^{S_1 \leftarrow S_0} = 0.8707 / 0.1332 \approx 6.5$ ) kommt es im Fall des Absorptionsspektrums  $600 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb vom  $S_1 \leftarrow S_0$ -0,0-Übergang naturgemäß zu einer additiven „Verstärkung“ der Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichten beider Elektronenübergänge. Sie gibt zu einem anderen Spektralverhalten in Absorption als bei den diphenylsubstituierten Borchelaten Anlaß, das mit dem experimentellen Spektrum nunmehr in Übereinstimmung steht.

Im Unterschied dazu liegt der Fluoreszenz und Phosphoreszenz dieser Verbindung zweifelsohne die größere Komplexität zugrunde, da für die jeweilige Emission nur ein einziger Elektronenübergang zuständig ist. Bedingt durch dieselben genannten Fakten – wie die geringe  $S_1$ - $S_2$ -Termdifferenz und das typische Oszillatorstärke-Verhältnis – sowie die niedrige Molekülsymmetrie des unsymmetrischen methylsubstituierten Borchelates ist für die Interpretation seines Fluoreszenzverhaltens bezüglich der Intensitätsverhältnisse eine Erweiterung der benutzten Condon-Näherung [10] zumindest durch Herzberg-Teller-Korrekturterme [13] dringend geboten, die eine graduelle Umverteilung der Condon-genäherten Fluoreszenzintensitäten 0. Ordnung [14] erwarten läßt. Die Untersuchungen dazu sind allerdings bislang nicht abgeschlossen und bedürfen einer weiteren Klärung, was auch für das Phosphoreszenzverhalten der gleichen Verbindung gilt.

In Tabelle 2 sind die charakteristischen aktiven Schwingungsmoden und die vibronischen Niveaus für die  $S_0$ - $S_1$ -Absorptions- und Fluoreszenzmaxima des zum Strukturtyp **1** gehörenden diphenylsubstituierten Borkomplexes  $(RR'-dktn)BC_2O_4$  ( $R, R'$ : Phenyl) zusammengestellt.

Es ist aufschlußreich, daß von den 99 möglichen Normalschwingungen aus Intensitätsgründen lediglich 8 bzw. 9 Moden für die Existenz und Strukturierung des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums verantwortlich sind, von denen die Moden  $\bar{\nu}_{48} = 882 \text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu}_{51} = 940 \text{ cm}^{-1}$  (Absorption) bzw.  $\bar{\nu}_{47} = 900 \text{ cm}^{-1}$

**Tabelle 2.** Berechnete signifikante Moden mit charakteristischen Schwingungen (a) und vibronische Niveaus (b) für die  $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorptions- und  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzpeaks des Dibenzoylmethido-boroxalats (Unterstreichung: Atome im  $C_2O_4^{2-}$ ; *Ph*: Phenyl)

Absorption		Fluoreszenz						
a)	i	$\bar{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	$(I_{rel})$	dominante Schwingungen	i	$\bar{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	$(I_{rel})$	dominante Schwingungen
	12	242	(0.11)	$\delta_{OBO}, \delta_{OBO}, \delta_{COB}, \delta_{COB}$	12	243	(0.09)	$\delta_{OBO}, \delta_{OBO}, \delta_{COB}, \delta_{COB}$
	13	275	(0.12)	$\delta_{OBO}, \delta_{CCC}$	13	277	(0.12)	$\delta_{OBO}, \delta_{CCC}$
	38	732	(0.12)	$\delta_{CCC}^{Ph}, \nu_{CO}$	38	736	(0.10)	$\delta_{CCC}^{Ph}, \nu_{CO}$
	48	882	(0.38)	$\delta_{CCC}, \delta_{OBO}, \nu_{BO}, \delta_{OCC}, \nu_{CO}$	47	900	(0.26)	$\delta_{OBO}, \nu_{BO}, \delta_{CCC}, \delta_{OCC}, \nu_{BO}, \nu_{CO}$
		1764	(0.07)			1800	(0.03)	
	51	940	(0.21)	$\delta_{OBO}, \delta_{OBO}, \tau_{OBO}, \nu_{BO}$	51	950	(0.30)	$\delta_{OBO}, \delta_{OBO}, \tau_{OBO}, \nu_{BO}, \nu_{BO}, \nu_{CO}$
						1900	(0.04)	
	65	1093	(0.04)	$\delta_{CCC}^{Ph}, \delta_{CCH}, \delta_{CCC}$	64	1107	(0.07)	$\delta_{CCC}^{Ph}, \delta_{CCH}, \delta_{CCC}, \delta_{COB}$
	73	1384	(0.06)	$\delta_{CCH}^{Ph}, \nu_{CC(Ph)}$	71	1338	(0.04)	$\delta_{CCH}^{Ph}$
	88	1622	(0.06)	$\delta_{CCH}^{Ph}, \delta_{CCC}^{Ph}, \nu_{CC}^{Ph}$	73	1378	(0.08)	$\nu_{CC(Ph)}, \delta_{OCC}, \delta_{CCC}, \delta_{CCH}^{Ph}$
					87	1605	(0.05)	$\delta_{CCH}^{Ph}$
b)	$\bar{\nu}_{exp}^{max}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{ber}/\text{cm}^{-1}$	vibronische Niveaus	$\bar{\nu}_{ber}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{exp}^{max}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{ber}/\text{cm}^{-1}$	vibronische Niveaus	
	25250 [2]	25250	$\emptyset$ (12 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 13 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 48 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 51 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 65 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 73 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 88 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )	24692 [2]	24692	24692	$\emptyset$ (12 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 13 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 47 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 51 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 64 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 71 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 73 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 87 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )	
		25550	$\emptyset$ (13 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )			24392	$\emptyset$ (13 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )	
		25950	$\emptyset$ (38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )			23992	$\emptyset$ (38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )	
	26650 [2]	26150	$\emptyset$ (48 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (51 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )	23364 [2]	23692	23692	$\emptyset$ (51 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (12 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (13 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )	
		26350	$\emptyset$ (65 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (12 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 48 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )		23292	23292	$\emptyset$ (73 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (12 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 64 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (13 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 64 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )	
		26650	$\emptyset$ (73 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (13 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 65 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )		23092	23092	$\emptyset$ (87 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (12 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 71 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (12 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 73 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ),	
		26850	$\emptyset$ (88 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (12 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 73 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 48 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )				$\emptyset$ (13 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 71 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 47 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )	
		27050	$\emptyset$ (48 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 65 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (48 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 51 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )		22220 [2]	22392	$\emptyset$ (38 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 87 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (47 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 73 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (51 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 71 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ),	
	27400 [2]	27250	$\emptyset$ (12 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 48 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (13 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 48 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (48 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 51 <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (51 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 65 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )				$\emptyset$ (51 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 73 <sub>0</sub> <sup>0</sup> )	

und  $\bar{\nu}_{51} = 950 \text{ cm}^{-1}$  (Fluoreszenz) besonders zu nennen sind. Diese Moden treten in unterschiedlicher Intensitätsabstufung und z. T. als schwache 1. Oberschwingungen ( $2\bar{\nu}_{48}$  bzw.  $2\bar{\nu}_{47}$ ,  $2\bar{\nu}_{51}$ ) auf. Interessanterweise entsprechen vor allem die niedrigeren Moden ( $\bar{\nu}_i \leq \bar{\nu}_{51}$  solchen Deformations- und Streckerschwingungen, deren innere Koordinaten hauptsächlich Heteroatome vom Diketonat- aber auch Oxalatliganden enthalten. Gleichermäßen sind hierbei die Streckerschwingungen  $\nu_{\text{CO}}$  und  $\nu_{\text{BO}}$  der struktur- wie komplexchemisch wichtigen C – O- und B – O-Bindungen und das Auftreten der Schwingung  $\tau_{\text{OBOC}}$  erwähnenswert, die für die gegenseitige Torsion der beiden Chelatringe zuständig ist. Wie man sieht, sind oberhalb von  $\bar{\nu}_i > \bar{\nu}_{51}$  im wesentlichen CCH- und CCC-Deformations- sowie CC-Streckerschwingungen dominant, die vor allem die Phenylgruppen betreffen.

Tabelle 2 verdeutlicht, daß der 1. Absorptions- bzw. Fluoreszenz-Peak neben dem 0,0-Übergang jeweils von weiteren vibronischen Niveaus bestimmt wird, die ausschließlich Grundschwingungen darstellen.

Dagegen werden die nachfolgenden spektroskopischen Peaks der Absorption und Fluoreszenz erwartungsgemäß durch Grund- sowie zunehmend bzw. ausschließlich durch Kombinationsschwingungen der signifikanten Moden beschrieben.

Beim Übergang zum unsymmetrischen methylsubstituierten Borchelat desselben Strukturtyps **1** – dem Benzoylacetato-boroxalat ( $RR'$ -*dktn*) $\text{BC}_2\text{O}_4$  ( $R$ : Phenyl,  $R'$ : Methyl) – sind von den möglichen 78 Normalschwingungen wieder nur 9 bzw. 10 Moden für die Absorption bzw. Fluoreszenz vibronisch signifikant (Tabelle 3), während im Fall der Phosphoreszenz – ohne Details im weiteren wegen einer Reihe von Parallelitäten zu diskutieren – 11 aktive Moden gefunden werden. Im Unterschied zur diphenylsubstituierten Verbindung ist nun das Auftreten der niedrigen Moden  $\bar{\nu}_3 = 56 \text{ cm}^{-1}$  (Absorption) bzw.  $\bar{\nu}_2 = 57 \text{ cm}^{-1}$  (Fluoreszenz) bemerkenswert, die im wesentlichen der Torsion  $\tau_{\text{OBOC}}$  des Oxalat-Chelatringes gegen den Diketonatliganden entsprechen. Intensitätsmäßig sind für die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften jeweils die 2 Moden  $\bar{\nu}_{10}$  und  $\bar{\nu}_{42}$  bzw.  $\bar{\nu}_{10}$  und  $\bar{\nu}_{41}$  besonders dominant. Darüber hinaus gibt es weitere bedeutende Schwingungsmoden unterhalb  $\bar{\nu}_i < \bar{\nu}_{42}$  bzw.  $\bar{\nu}_{41}$  (Tab. 3). Neben den bekannten Deformations- und Streckerschwingungen, denen maßgeblich die Heteroatome beider Chelatringe zugrunde liegen, wird das Spektralverhalten dieses Borchelats in stärkerem Maße auch durch Torsionen des Oxalat- und Diketonatliganden geprägt, was offenbar für eine größere Verdrillungsfähigkeit (Strukturflexibilität) der Verbindung spricht. Oberhalb  $\bar{\nu}_i > \bar{\nu}_{42}$  bzw.  $\bar{\nu}_{41}$  stellen die Moden Deformations-, Streck- und Torsionsschwingungen dar, die den Methyl- und Phenylsubstituenten, aber auch den Diketonat-Chelatring betreffen. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß wie beim Spektralverhalten der diphenylsubstituierten Verbindung mehrere vibronische Niveaus, die durch Grund- und Kombinationsschwingungen beschrieben werden, für die Absorptions- und Fluoreszenz-Peaks des Benzoylacetato-boroxalats verantwortlich sind, auch wenn die Details der Intensitätsverhältnisse weiter abzuklären sind.

An dieser Stelle sei eingeführt, daß sich für die Phosphoreszenz der methylsubstituierten Verbindung in bezug auf die Anzahl der dominanten Schwingungen des  $T_1 \rightarrow S_0$ -Elektronenübergangs qualitativ ein ähnliches Bild wie bei der Fluoreszenz ergibt. Allerdings treten hinsichtlich der Modenfolge ( $\bar{\nu}_2$ ,  $2\bar{\nu}_3$ , ...,  $12\bar{\nu}_3$ ,  $2\bar{\nu}_4$ ,  $\bar{\nu}_{10}$ ,  $\bar{\nu}_{31}$ ,  $\bar{\nu}_{36}$ ,  $\bar{\nu}_{37}$ ,  $\bar{\nu}_{41}$ ,  $\bar{\nu}_{42}$ ,  $\bar{\nu}_{51}$  und  $\bar{\nu}_{68}$ ) und des Wellenzahlbereiches beachtliche Unterschiede auf, die eine gewisse Präferenz der niedrigen Moden und ihrer z. T.

**Tabelle 3.** Berechnete signifikante Moden mit charakteristischen Schwingungen (a) und vibronische Niveaus (b) der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption und  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des Benzoylacetato-boroxalats (Unterstreichung: Atome im  $C_2O_4$ ; *Ph*: Phenyl; *Me*: Methyl)

Absorption				Fluoreszenz			
a) i	$\bar{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	( $I_{\text{rel}}$ )	dominante Schwingungen	i	$\bar{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	( $I_{\text{rel}}$ )	dominante Schwingungen
3	56	(0.11)	$\tau_{\text{OBOC}}$	2	57	(0.11)	$\tau_{\text{OBOC}}$
10	254	(0.26)	$\delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{OBO}}$	10	258	(0.22)	$\delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{OBO}}, \tau_{\text{BOCO}}$
31	726	(0.15)	$\delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CO}}$	16	404	(0.05)	$\tau_{\text{OBOC}}, \tau_{\text{OBOC}}, \tau_{\text{BOCC}}$
36	854	(0.14)	$\delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{OCC}}, \nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCC}}$	31	733	(0.13)	$\delta_{\text{CCC}}^{\text{Ph}}, \nu_{\text{CO}}$
37	875	(0.06)	$\nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{OBO}}, \tau_{\text{OBOC}}$	36	882	(0.06)	$\nu_{\text{BO}}, \tau_{\text{OBOC}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{COB}}$
40	906	(0.16)	$\delta_{\text{OBO}}, \nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \tau_{\text{COBO}}$	37	892	(0.15)	$\delta_{\text{COB}}, \nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{OCC}}, \delta_{\text{OBO}}, \nu_{\text{CO}}$
42	957	(0.24)	$\delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{OBO}}, \nu_{\text{BO}}, \tau_{\text{OBOC}}, \delta_{\text{COB}}$	41	968	(0.26)	$\delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{OBO}}, \nu_{\text{BO}}$
50	1 078	(0.06)	$\tau_{\text{COBO}}, \nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{CO}}$	42	1 012	(0.04)	$\delta_{\text{CC(Me)}}, \tau_{\text{CC(Me)}}$
57	1 362	(0.06)	$\delta_{\text{CC(Me)}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{OCC}}, \nu_{\text{CO}}$	55	1 330	(0.05)	$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCH}}^{\text{Ph}}, \nu_{\text{CO}}$
			$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCH}}^{\text{Ph}}, \nu_{\text{CO}}$	68	1 602	(0.06)	$\delta_{\text{CCH}}^{\text{Ph}}, \delta_{\text{CCH}}^{\text{Ph}}, \delta_{\text{CCH}}^{\text{Ph}}$
b) $\bar{\nu}_{\text{exp}}^{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}/\text{cm}^{-1}$	vibronische Niveaus	$\bar{\nu}_{\text{exp}}^{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}/\text{cm}^{-1}$	vibronische Niveaus		
28 368 [2]	28 368	$\emptyset$ (3 <sup>0</sup> 10 <sup>0</sup> 31 <sup>0</sup> 36 <sup>0</sup> 37 <sup>0</sup> 40 <sup>0</sup> 42 <sup>0</sup> 50 <sup>0</sup> 57 <sup>0</sup> )	27 550 [2]	27 550	$\emptyset$ (2 <sup>0</sup> 10 <sup>0</sup> 16 <sup>0</sup> 31 <sup>0</sup> 36 <sup>0</sup> 37 <sup>0</sup> 41 <sup>0</sup> 42 <sup>0</sup> 58 <sup>0</sup> 68 <sup>0</sup> )		
29 580 [2]	29 368	$\emptyset$ (40 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (42 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (50 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (3 <sup>0</sup> 36 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (3 <sup>0</sup> 37 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (3 <sup>0</sup> 40 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (3 <sup>0</sup> 42 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (10 <sup>0</sup> 31 <sup>0</sup> )	26 450 [2]	26 550	$\emptyset$ (41 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (42 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (2 <sup>0</sup> 36 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (2 <sup>0</sup> 27 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (2 <sup>0</sup> 41 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (10 <sup>0</sup> 31 <sup>0</sup> )		
	30 168	$\emptyset$ (31 <sup>0</sup> 50 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (36 <sup>0</sup> 37 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (36 <sup>0</sup> 40 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (36 <sup>0</sup> 42 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (37 <sup>0</sup> 40 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (37 <sup>0</sup> 42 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (40 <sup>0</sup> 42 <sup>0</sup> )	25 000 [2]	24 950	$\emptyset$ (68 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (2 <sup>0</sup> 68 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (10 <sup>0</sup> 55 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (31 <sup>0</sup> 36 <sup>0</sup> ), $\emptyset$ (31 <sup>0</sup> 37 <sup>0</sup> )		

hohen Oberschwingungen sowie die stärkere Ausprägung der Rolle der Torsionsschwingungen betreffen. Abschließend werden die dominanten charakteristischen Schwingungen der spektroskopisch relevanten Moden und die vibronischen Niveaus für die  $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption und Fluoreszenz des zum Strukturtyp 2 gehörenden, symmetrischen diphenylsubstituierten Borfluorid-Komplexes  $(RR'-dktn)BF_2$  ( $R, R'$ : Phenyl) vorgestellt (Tabelle 4).

In Analogie zum Spektralverhalten der diskutierten Borchelate des Strukturtyps 1 sind von den 87 möglichen Normalschwingungen tatsächlich nur 11 Moden jeweils für das Absorptions- wie Fluoreszenzspektrum bedeutungsvoll, während die Phosphoreszenz dieser Verbindung durch 9 aktive Moden getragen wird. Es ist aufschlußreich, daß abweichend vom Spektralverhalten des analogen Diketonato-boroxalats (Strukturtyp 1) beim Borfluorid-Komplex auch die niedrigen Moden  $2\bar{\nu}_1$ ,  $2\bar{\nu}_4$  und  $2\bar{\nu}_6$  bzw.  $2\bar{\nu}_5$  und  $2\bar{\nu}_6$  als Oberschwingungen, die hauptsächlich verschiedenartige Torsionsschwingungen darstellen, an den vibronischen Niveaus des Absorptions- bzw. Fluoreszenzübergangs beteiligt sind. Dieser Befund verdeutlicht die gestiegene Strukturflexibilität dieses Borchelats, die offensichtlich nach dem Ersatz des Oxalat- durch die Fluoridliganden zu verzeichnen ist, d. h. in Abhängigkeit vom substituierten Diketonatliganden wird dem Borchelat durch den Oxalatrest eine mehr oder weniger große Verdrillungsfestigkeit aufgeprägt. Insofern scheint zwischen dem Dibenzoylmethido-borfluorid und dem Benzoylacetato-boroxalat eine bessere Ähnlichkeit als zum analogen Dibenzoylmethido-boroxalat zu bestehen, die jedoch keinesfalls aus der Analyse der signifikanten Moden der Phosphoreszenz ableitbar ist.

Demgegenüber stellen die Moden  $\bar{\nu}_{12} \leq \bar{\nu}_i \leq \bar{\nu}_{43}$ , von denen  $\bar{\nu}_{12}$ ,  $\bar{\nu}_{35}$  und  $\bar{\nu}_{43}$  aus Intensitätsgründen hervorzuheben sind, sowohl beim Absorptions- als auch Fluoreszenzverhalten in Analogie zum Dibenzoylmethido-boroxalat (Tabelle 2) vornehmlich Deformations- und Streckschwingungen dar, die im wesentlichen Heteroatome einbeziehen. Wiederum bestehen die nachfolgenden Moden  $\bar{\nu}_i \geq \bar{\nu}_{54}$  bzw.  $\bar{\nu}_{55}$  aus Deformations- und Streckschwingungen, die besonders die Phenylgruppen betreffen. Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß die spektroskopischen Peaks in Übereinstimmung mit dem bisherigen Befund durch eine Vielzahl von vibronischen Grund- und Kombinationsniveaus charakterisiert werden.

Ergänzend ist anzumerken, daß die Phosphoreszenz des Dibenzoylmethido-borfluorids im Vergleich zu seiner Absorption und Fluoreszenz bezüglich einiger Moden und ihrer Charakterisierung nennenswerte Besonderheiten bietet. Ihr wesentliches Merkmal besteht darin, daß die 9 aktiven Moden der Phosphoreszenz  $\bar{\nu}_{12}$ ,  $\bar{\nu}_{21}$ ,  $\bar{\nu}_{33}$ ,  $\bar{\nu}_{35}$ ,  $\bar{\nu}_{43}$ ,  $\bar{\nu}_{55}$ ,  $\bar{\nu}_{61}$ ,  $\bar{\nu}_{63}$  und  $\bar{\nu}_{76}$  keinerlei niedrigere Moden ( $\bar{\nu}_i < \bar{\nu}_{12}$ ) und zudem – einschließlich der intensitätsstarken  $\bar{\nu}_{12}$ ,  $\bar{\nu}_{35}$  und  $\bar{\nu}_{43}$  – auch keine erwähnenswerten Torsionsanteile enthalten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

1. die vorgestellten theoretischen Molekülgeometrien der ausgewählten Borchelate des Strukturtyps 1 und 2 in den Elektronenzuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  stellen physikalisch-sinnvolle Strukturen dar, die Aussagen zum Einfluß der substituierten 1,3-Diketonatliganden sowie des Zweitliganden auf die Strukturverhältnisse des Borkomplexes gestatten;

2. auf dieser Basis gelingt eine vernünftige Interpretation des vibronischen Spektralverhaltens dieser Verbindungsklasse für die Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz innerhalb der Condon-Näherung mittels der Franck-Condon-ge-

**Tabelle 4.** Berechnete signifikante Moden mit dominanten Schwingungen (a) und vibronische Niveaus (b) der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorptions- und  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzpeaks des Dibenzoylmethido-borfluorids ( $Ph$ : Phenyl)

Absorption				Fluoreszenz				
a)	i	$\bar{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	$(I_{rel})$	dominante Schwingungen	i	$\bar{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	$(I_{rel})$	dominante Schwingungen
	1	38	(2 $\bar{\nu}_1$ ; 0.06)	$\tau_{COBF}, \tau_{COBO}$	5	198	(2 $\bar{\nu}_5$ ; 0.09)	$\tau_{COBF}, \tau_{COBOC}$
	4	173	(2 $\bar{\nu}_4$ ; 0.07)	$\tau_{CC(Ph)}, \tau_{CCOB}, \tau_{Ph}, \tau_{CCCH}$	6	212	(2 $\bar{\nu}_6$ ; 0.07)	$\tau_{Ph}, \tau_{CCOB}, \tau_{CC(Ph)}, \tau_{CCCH}$
	6	194	(2 $\bar{\nu}_6$ ; 0.05)	$\tau_{Ph}, \tau_{CC(Ph)}, \tau_{CCOB}$	12	299	(0.20)	$\delta_{FBF}, \delta_{OBO}$
	12	295	(0.22)	$\delta_{FBF}, \delta_{OBO}$	21	525	(0.06)	$\nu_{BF}, \delta_{OBO}, \delta_{COB}$
	21	522	(0.22)	$\delta_{OBO}, \nu_{BF}, \delta_{COB}, \delta_{CCC}, \delta_{FBF}$	33	797	(0.09)	$\delta_{COB}, \delta_{OBO}, \nu_{BO}, \delta_{FBF}, \delta_{CCC}$
	33	787	(0.10)	$\delta_{COB}, \nu_{BO}, \delta_{OBO}, \delta_{CCO}$	35	849	(0.20)	$\delta_{FBF}, \nu_{BO}, \delta_{CCO}, \nu_{BF}, \tau_{COBF}$
	35	833	(0.26)	$\delta_{FBF}, \delta_{CCO}, \delta_{CCC}, \nu_{BO}, \nu_{BF}, \tau_{COBF}, \nu_{CO}$	43	954	(0.28)	$\delta_{OBO}, \delta_{FBF}, \delta_{COB}, \nu_{BO}, \tau_{COBF}, \delta_{CCC}, \nu_{CO}, \nu_{BF}$
	43	943	(0.24)	$\delta_{OBO}, \delta_{FBF}, \delta_{COB}, \nu_{BO}, \nu_{BF}$	55	1105	(0.05)	$\delta_{CCH}, \delta_{CCO}, \delta_{CCC}$
	54	1090	(0.05)	$\delta_{CCC}, \delta_{CCH}, \delta_{CCC}$	61	1334	(0.04)	$\delta_{CCH}, \delta_{CCC}$
	63	1387	(0.06)	$\delta_{CCH}, \nu_{CC(Ph)}, \delta_{CCO}$	63	1378	(0.07)	$\nu_{CC(Ph)}, \delta_{CCH}, \delta_{CCO}$
	76	1608	(0.09)	$\delta_{CCH}, \delta_{CCC}, \nu_{CC}$	76	1606	(0.07)	$\delta_{CCH}, \delta_{CCC}, \nu_{CC}$
b)	$\bar{\nu}_{exp}^{\max}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{ber}/\text{cm}^{-1}$	vibronische Niveaus	$\bar{\nu}_{exp}^{\max}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{ber}/\text{cm}^{-1}$	vibronische Niveaus		
	25 641 [2]	25 641	$\emptyset$ (10 $\downarrow$ 60 $\uparrow$ 120 $\downarrow$ 210 $\uparrow$ 330 $\downarrow$ 50 $\uparrow$ 430 $\downarrow$ 540 $\uparrow$ 630 $\downarrow$ 760 $\uparrow$ )	25 316 [2]	25 316	$\emptyset$ (50 $\downarrow$ 60 $\uparrow$ 120 $\downarrow$ 180 $\uparrow$ 330 $\downarrow$ 50 $\uparrow$ 430 $\downarrow$ 550 $\uparrow$ 610 $\downarrow$ 630 $\uparrow$ 760 $\downarrow$ )		
	27 000 [2]	26 641	$\emptyset$ (43 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (54 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (10 $\downarrow$ 43 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (40 $\downarrow$ 33 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (48 $\downarrow$ 35 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (6 $\downarrow$ 33 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (6 $\downarrow$ 35 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (12 $\downarrow$ 33 $\downarrow$ )	24 000 [2]	24 316	$\emptyset$ (43 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (52 $\downarrow$ 33 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (5 $\downarrow$ 35 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (6 $\downarrow$ 33 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (6 $\downarrow$ 35 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (12 $\downarrow$ 33 $\downarrow$ )		
		27 241	$\emptyset$ (76 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (10 $\downarrow$ 76 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (4 $\downarrow$ 63 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (6 $\downarrow$ 63 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (12 $\downarrow$ 63 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (21 $\downarrow$ 54 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (33 $\downarrow$ 35 $\downarrow$ )	23 953 [2]	23 716	$\emptyset$ (76 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (5 $\downarrow$ 61 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (5 $\downarrow$ 63 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (6 $\downarrow$ 61 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (6 $\downarrow$ 63 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (12 $\downarrow$ 61 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (12 $\downarrow$ 63 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (21 $\downarrow$ 55 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (33 $\downarrow$ 35 $\downarrow$ )		
			$\emptyset$ (33 $\downarrow$ 35 $\downarrow$ )	22 536 [2]	22 916	$\emptyset$ (33 $\downarrow$ 76 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (35 $\downarrow$ 76 $\downarrow$ ), $\emptyset$ (43 $\downarrow$ 63 $\downarrow$ )		

wichteten Zustandsdichtefunktionen in überwiegenden Fällen, die durch die Analyse der dominanten Schwingungen und vibronischen Niveaus ebenso Einblick in struktur- wie komplexchemisch bedingte spektroskopische Konsequenzen ermöglicht und eine mittelbare Bestätigung der berechneten Molekülgeometrien bedeutet;

3. infolge des angestellten Experiment-Theorie-Vergleiches sind im Fall der methylsubstituierten Borchelate weitergehende, die vibronische Kopplung einschließende theoretische Untersuchungen zu ihrem Emissionsverhalten erforderlich.

## Dank

Herrn Dr. H.-D. Ilge sei an dieser Stelle für die Bereitstellung der Absorptions- und Emissionsspektren der diskutierten Borchelate herzlich gedankt.

## Literatur

- [1] Michailov B. M. (1977) *Pure Appl. Chem.* **49**: 749
- [2] Ilge H. D., Faßler D., Hartmann H. (1984) *Z. Chem.* **24**: 218, 292; Ilge H. D., Birckner E., Faßler D., Kozmenko M. V., Kuzmin M. G., Hartmann H. (1986) *J. Photochem.* **32**: 177; Ilge H. D. (1987) Promotion B. Fr.-Schiller-Univ., Jena
- [3] Hartmann H., Hultsch R., Ilge H. D., Friedrich B., Hebenstreit J., Faßler D., Meinel U. (1984) Patentschrift DD 225884 A3
- [4] Wähner P. (1987) Promotion A. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg; Wähner P. (1984) Diplomarbeit. Techn. Univ. Dresden
- [5] Hanson A. W. (1972) *Acta Cryst.* **B28**: 1961; Cotton F. A., Ilsley W. H. (1982) *Inorg. Chem.* **21**: 300
- [6] Gustav K., Sühnel J., Wild U. P. (1978) *Chem. Phys.* **31**: 59; Gustav K., Sühnel J., Wild U. P. (1978) *Helv. Chim. Acta* **61**: 2100
- [7] Warshel A., Karplus M. (1972) *J. Am. Chem. Soc.* **94**: 5612
- [8] Gustav K., Storch M., Schreiber H. (1987) *Wiss. Z. Fr.-Schiller-Univ. Jena* **36**: 569
- [9] Jung Ch., Kawksi A., Zukowska M. I. (1979) *Z. Naturforsch.* **34 a**: 105
- [10] Roche M., Jaffe H. H. (1976) *Chem. Soc. Rev.* **5**: 165
- [11] Ahmed F. R., Cruickshank D. W. J. (1953) *Acta Cryst.* **6**: 385
- [12] Gustav K., Reischl P., Richter J. (1984) *Z. Chem.* **24**: 233; Gustav K., Reischl P. (1984) *Z. Chem.* **24**: 275; Gustav K., Geyer A. (1986) *Z. Chem.* **26**: 210
- [13] Azumi T., Matzuzaki K. (1977) *Photochem. and Photobiol.* **25**: 315
- [14] Baranov V. I., Gribov L. A. (1978) *Opt. i Spekr.* **45**: 463; Baranov V. I., Gribov L. A. (1979) *Zh. Prikl. Spekr.* **31**: 476; Baranov V. I., Gribov L. A. (1979) *Opt. i Spekr.* **47**: 91, 255

*Eingegangen 7. Juli 1988. Angenommen 12. Juli 1988*