

# IONISIERUNGS- UND ANREGUNGSENERGIEN METHYL- UND FLUOR-SUBSTITUIERTER BORAZINE\*

J. KRONER, D. PROCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

W. FUSS und H. BOCK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt

(Received in Germany 25 September 1971; Received in the UK for publication 4 October 1971)

**Zusammenfassung**—Die Photoelektronen(PE)-Spektren und Gasphasen-Vakuum-UV-Spektren von Borazinen (XB<sub>3</sub>NY)<sub>3</sub> mit X = H, CH<sub>3</sub>, F, Cl und Y = H, CH<sub>3</sub> werden diskutiert. Modifizierte CNDO-CI-Rechnungen mit neuen Bor- und Fluorparametern liefern—soweit experimentell nachprüfbar—befriedigende Voraussagen nicht nur der Orbitalreihenfolgen und der photoelektronenspektroskopischen Ionisierungsenergien, sondern auch der Substituenteneffekte auf die UV-Anregungsenergien.

**Abstract**—The photoelectron spectra and the gas phase far UV spectra of borazines (XB<sub>3</sub>NY)<sub>3</sub> where X = H, CH<sub>3</sub>, F, Cl and Y = H, CH<sub>3</sub> are presented. Modified CNDO CI calculations with new parameters for boron and fluorine give satisfying predictions—as far as experimentally verifiable—not only of orbital sequences and of the ionization energies determined by photoelectron spectroscopy but also of substituent effects on the UV excitation energies.

PHOTOLEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE Argumente<sup>1,2</sup> fordern für Borazin eine gegenüber zahlreichen "Extended Hückel"<sup>3,4</sup> CNDO-<sup>2,5-7</sup> und INDO-Rechnungen<sup>8</sup> abweichende Orbitalreihenfolge, die durch eine jüngst publizierte *ab initio*-Rechnung<sup>9</sup> gestützt werden. Während die semiempirischen Modelle durchwegs ein  $\sigma$  über dem höchsten besetzten  $\pi$ -Niveau voraussagen, sprechen Störungsbetrachtungen und eine Analyse der Schwingungsfeinstrukturen der ersten Banden<sup>1,2,7</sup> für die umgekehrte Reihenfolge. Weitere Orbitalvertauschungen sowie teils beträchtliche Abweichungen der berechneten von den gemessenen Ionisierungsenergien betreffen die tieferliegenden Energieniveaus. Auch die PE-Spektren von B-Trimethyl-, N-Trimethyl- und B-Trifluorborazin konnten mit INDO-, CNDO-<sup>2,6,7</sup> und Mulliken-Wolfsberg-Helmholz-Rechnungen<sup>4</sup> nicht befriedigend interpretiert werden.

Von den Elektronenspektren der Borazine war bisher nur der langwellige Teil bekannt<sup>10-12</sup>. Die Anregungsenergien des unsubstituierten Borazins waren vorwiegend Gegenstand reiner  $\pi$ -Modellbetrachtungen<sup>13-19</sup> sowie einer CNDO/l-<sup>6</sup> und einer *ab initio*-Rechnung<sup>9</sup>; bei den Derivaten liegen lediglich für B- und N-Trimethylborazin CNDO/l-Rechnungen<sup>6</sup> vor.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Aufnahme und Interpretation der PE- und Vakuum-UV-Spektren von Borazin und seinen Derivaten. Mit einem modifizierten

\*Zugleich 6. Mitt. über Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften. 5. Mitt. H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Tetrahedron Letters 3713 (1971).

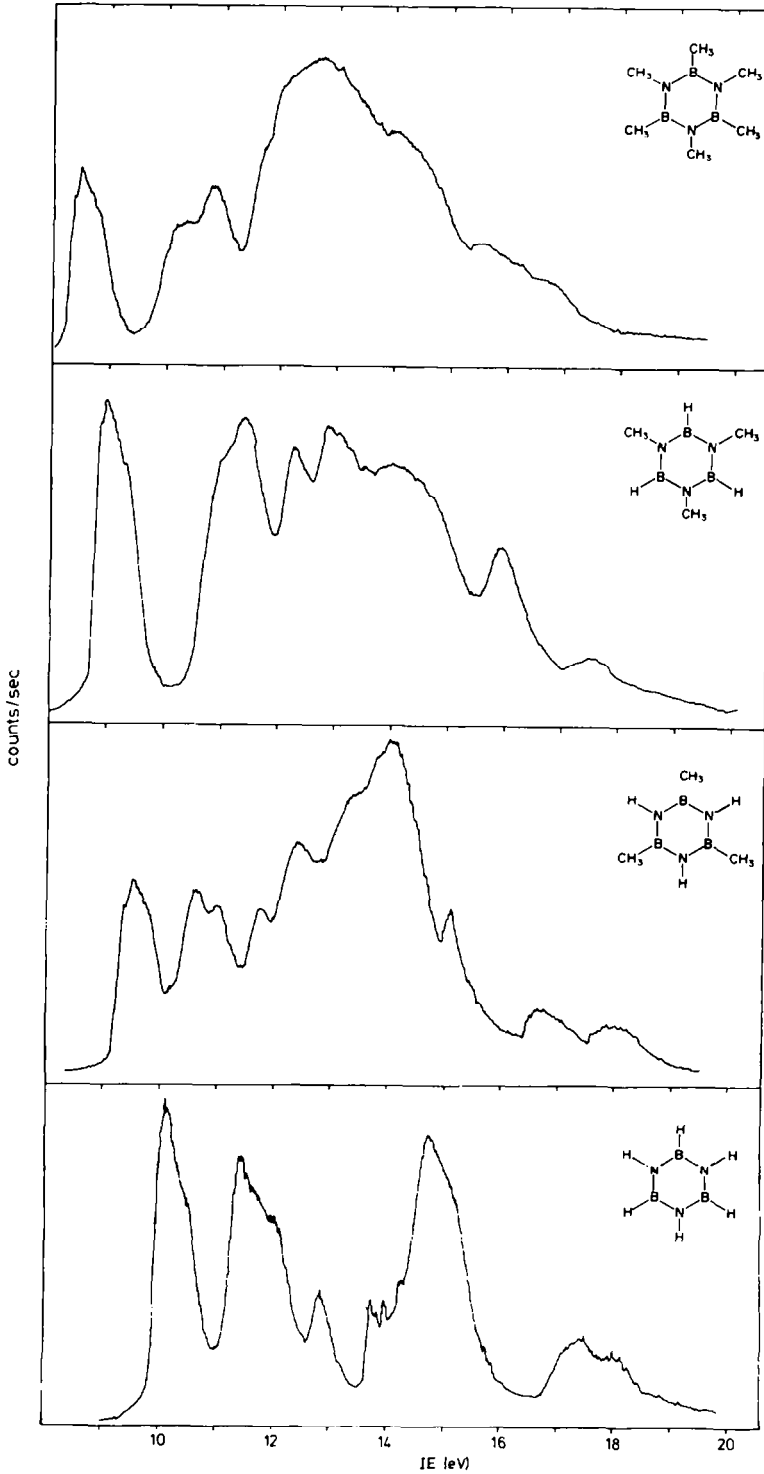
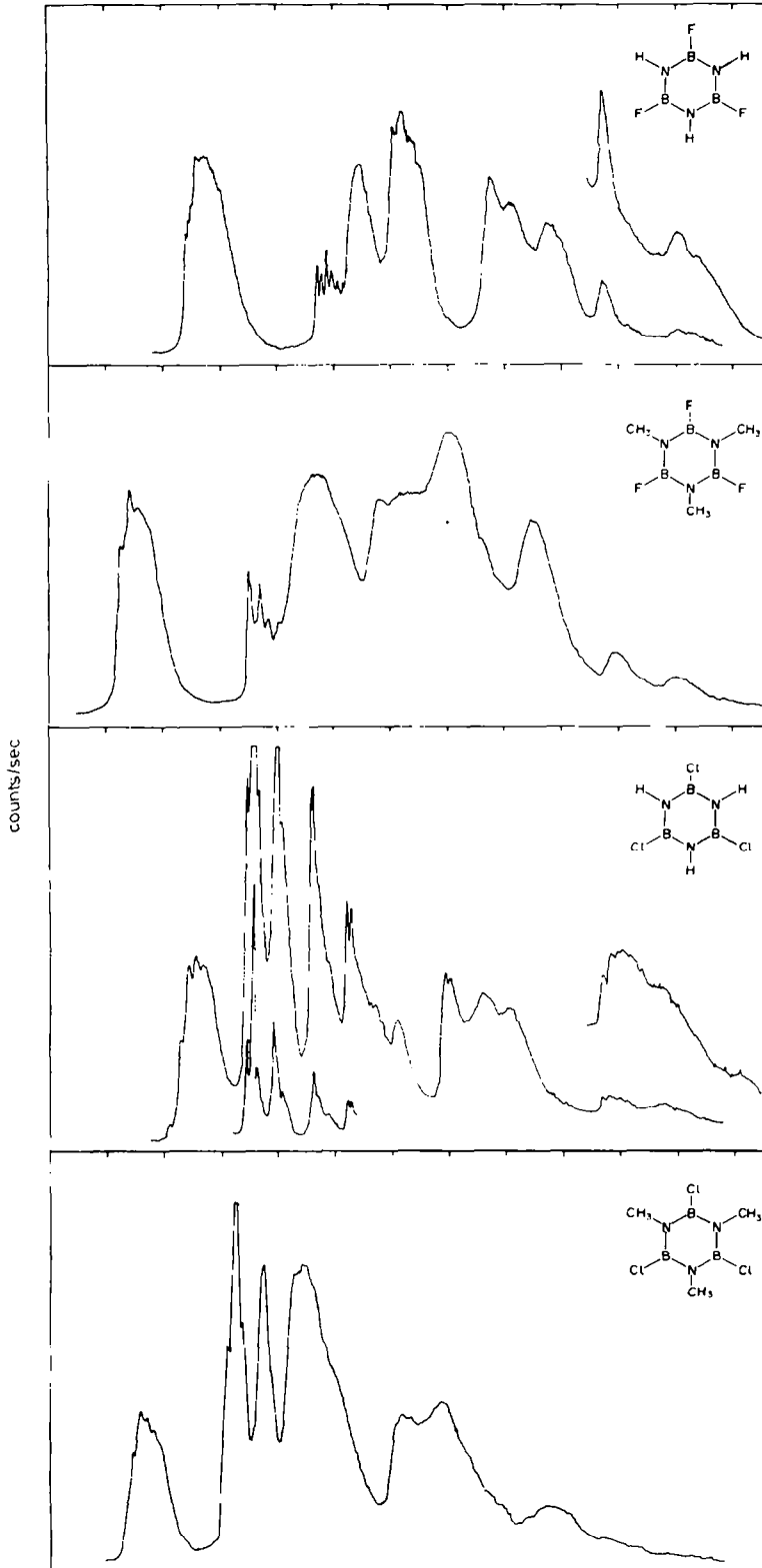


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von Borazin und seinen symmetrischen Methyl-, Fluor- und Chlorderivaten



CNDO-CI-Rechenverfahren<sup>20</sup> und neuen Bor- und Fluor-Parametern<sup>21</sup> sollte versucht werden, sowohl die PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien als auch die UV-Anregungsenergien zu berechnen.

### CNDO-CI-Rechenverfahren

Das von Del Bene und Jaffé<sup>20</sup> modifizierte CNDO-CI-Rechenverfahren liefert—wie Untersuchungen an verschiedenen  $\pi$ -Systemen<sup>21</sup> zeigen—Orbitalenergien mit der Qualität des für Bor und Fluor nicht parametrisierten MINDO/2-Verfahrens.<sup>22</sup> Darüberhinaus gelingt es mit dieser Methode, UV-spektroskopische Anregungsenergien wiederzugeben.

Von der ursprünglichen Version von Pople<sup>23</sup> unterscheidet sich das modifizierte CNDO-CI-Modell durch veränderte Einzentren-Elektronenabstoßungsintegrale ( $\gamma_{\mu\mu}$ ), Zweizentren-Resonanzintegrale ( $\beta_{A,B}^\circ$ ) sowie durch eine reduzierte  $\pi$ -Überlappung ( $K_\pi$ ):

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K (\beta_A^\circ + \beta_B^\circ) S_{\mu\nu} \quad (K_\sigma = 1.000, K_\pi = 0.585) \quad (1)$$

Der Faktor  $K_\pi$  führt z.B. zu einer Herabsetzung der im CNDO/2-Modell nach Pople übertriebenen Aufspaltung der Benzol- $\pi$ -Orbitale  $e_{1g}$  und  $a_{2u}$  von 9.5 eV auf 4.7 eV. Für die Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale  $\gamma_{\mu\nu}$  verwendeten wir die Ohno-Beziehung (2):<sup>24</sup>

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14.3997}{\sqrt{\left[ r_{AB}^2 + \left( \frac{28.7994}{\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}} \right)^2 \right]}} \quad (\text{eV}) \quad (2)$$

Die bislang für das modifizierte CNDO-CI-Rechenverfahren unbekanntenen  $\beta_A^\circ$ - und  $\gamma_{\mu\mu}$ -Parameter für Bor und Fluor ermittelten wir durch Justierung an Borazin und Fluor-substituierten  $\pi$ -Systemen.<sup>21</sup> Als geeignete Parameter zur Berechnung von Ionisierungs- und Anregungsenergien erwiesen sich:

$$\begin{array}{ll} \beta_B^\circ = -7.00 \text{ eV} & \gamma_{BB} = 8.30 \text{ eV} \\ \beta_F^\circ = -35.00 \text{ eV} & \gamma_{FF} = 18.00 \text{ eV} \end{array} \quad (3)$$

Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Parameter wurden aus<sup>20</sup>, die (I + A)/2-Werte für Bor und Fluor aus<sup>23</sup> übernommen. Im Anschluss an die SCF-Rechnung für den Grundzustand erfolgte eine CI-Rechnung unter Berücksichtigung der 30 energetisch niedrigsten, einfach angeregten Singulett-Konfigurationen.

Als Strukturparameter für Borazin und seine Derivate dienten die von Davies<sup>5</sup> CNDO/2-minimierten Borazin-Bindungslängen  $BN = 1.4565 \text{ \AA}$ ,  $BH = 1.198 \text{ \AA}$  und  $NH = 1.063 \text{ \AA}$ . Der BC-Abstand ( $1.56 \text{ \AA}$ ) wurde von Trimethylboran,<sup>25</sup> der BF-Abstand ( $1.31 \text{ \AA}$ ) von Bortrifluorid,<sup>25</sup> der NC-Abstand ( $1.47 \text{ \AA}$ ) von Trimethylamin<sup>25</sup> übernommen. Alle Bindungswinkel wurden gleich  $120^\circ$  gesetzt, die der gestaffelten Methylgruppen ( $CH = 1.09 \text{ \AA}$ ) gleich  $109.5^\circ$ .

### PE-Spektren

Die PE-Spektren von Borazin und den hier untersuchten Methyl- und Halogen-Derivaten sind in Abb. 1 dargestellt; die zugehörigen Ionisierungsenergien sind in Abb. 2 sowie Tab. 1 mit berechneten Orbitalenergien verglichen. Hierbei wurde stets die Gültigkeit von Koopmans' Theorem<sup>26</sup> vorausgesetzt.

**Borazin.** Das PE-Spektrum von Borazin ist von Lloyd und Lynaugh<sup>2</sup> sowie von Bock und Fuss<sup>1</sup> auf Grund von Schwingungsfeinstrukturen, Symmetrie- und Störungsargumenten zugeordnet worden. Eine *ab initio*-Rechnung von Peyerimhoff und Buenker<sup>9</sup> sichert diese Zuordnung. Die mit neuen Bor-Parametern durchgeführte CNDO-Rechnung kommt zu vergleichbaren Resultaten, wie die Gegenüberstellung

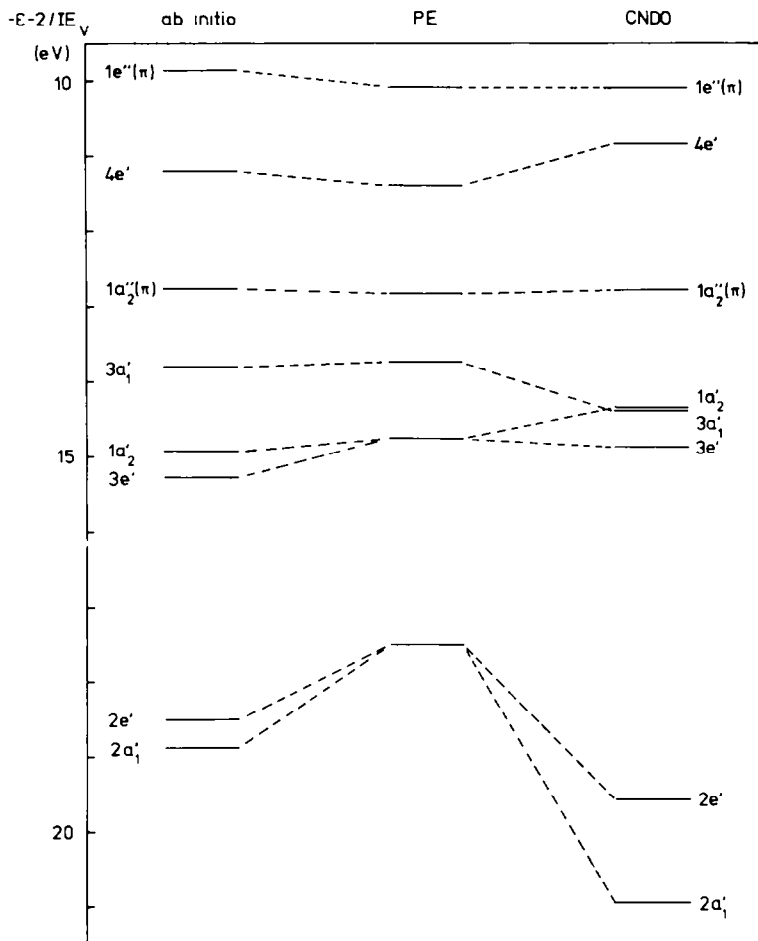


ABB. 2. Vergleich der vertikalen PE-Ionisierungsenergien von Borazin mit negativen Orbitalenergien nach der modifizierten CNDO-Methode und nach *ab initio*-Rechnungen

mit experimentellen Ionisierungsenergien und *ab initio*-Eigenwerten in Abb 2. zeigt. Wie ersichtlich, führt eine Nullpunktverschiebung von  $-2$  eV sogar zu einer befriedigenden numerischen Korrespondenz. Aus diesem Grunde sind alle Werte für die Borazinderivate (Tab. 1) mit einer solchen Korrektur versehen.

Das für Bor neu parametrisierte Modell liefert für Borazin eine  $\pi$ -Aufspaltung von

2.7 eV (*ab initio*: 2.91 eV, experimentell:<sup>1</sup> 2.74 eV), die gegenüber Benzol (experimentell:<sup>1,27</sup> 3.1 eV) deutlich erniedrigt erscheint. Ursache dieser verringerten Aufspaltung ist eine reduzierte BN- $\pi$ -Wechselwirkung. Dies zeigen auch die  $H_{\mu\nu}(\pi)$ -Werte  $\beta_{BN} = -2.08$  eV und  $\beta_{CC} = -2.43$  eV aus der Hamilton-Matrix, die der empirischen Korrektur<sup>16,17</sup>  $\beta_{BN} \sim 0.85 \beta_{CC}$  im PPP-Verfahren entsprechen. Im Vergleich hierzu hatten alle bisherigen CNDO- und INDO-Rechnungen mit Parametrisierung nach Pople für Borazin  $\pi$ -Aufspaltungen  $>7$  eV, für Benzol  $>9$  eV ergeben, während im "Extended Hückel"-Modell bei gleichfalls falscher Orbitalreihenfolge die zu geringe  $\pi$ -Niveaudifferenz von 0.8 eV resultiert.<sup>28</sup> Nach dem modifizierten CNDO-Verfahren ist des weiteren das oberste besetzte Molekülorbital vom  $\pi$ -Typ. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu anderen Rechnungen, lässt sich jedoch experimentell insbesondere durch Störungsargumente aus dem Vergleich mit Benzol und den nachfolgend näher erläuterten Substituenteneffekten<sup>1,7</sup> belegen. Als Grundlage für die weitere Diskussion sind daher in Abb 3 die CNDO-Orbitaldiagramme der höchsten besetzten Molekülorbitale abgebildet.

*Methyl- und Fluor-Substituenteneffekte.* Aus den Orbitaldiagrammen (Abb. 3) lassen sich bereits die Substituenteneffekte auf die einzelnen Energieniveaus voraussehen. Die Orbitale  $le''(\pi)$ ,  $la_2''(\pi)$  und  $la_2'$  haben bei Borazin an N-Zentren grössere Koeffizienten als an B-Zentren (Abb. 3). Daher ist für diese Orbitale bei N-Methylierung eine stärkere Anhebung als bei B-Methylierung zu erwarten. Umgekehrt sollte bei dem  $\sigma$ -Niveau  $4e'$  der Substituenteneffekt bei B-Methylierung denjenigen bei N-Methylierung übertreffen, da die  $4e'$ -Orbitale grössere BH-bindende als NH-bindende Beiträge enthalten (Abb. 3). B-Fluorierung sollte zu einer Absenkung von  $le''(\pi)$ ,  $la_2''(\pi)$  und  $4e'$  führen; zusätzliche N-Methylierung muss dieser entgegenwirken.

Eine Gegenüberstellung der mit dem modifizierten CNDO-Rechenverfahren gewonnenen Orbitalenergien und der gemessenen Ionisierungsenergien substituierter Borazine enthält Tab. 1, die Änderungen der Energieniveaus relativ zu denen des Borazins veranschaulicht Abb. 4.

Die Rechnungen bestätigen—wie ein Blick auf Abb. 4 zeigt—die geschilderten qualitativen Erwartungen. Quantitativ lassen sich die berechneten Substituenteneffekte jedoch nicht ohne weiteres auf die PE-Spektren (Abb. 1) übertragen. So liegen bei Borazin und seinem B-Trimethyl-Derivat die berechneten obersten  $e'$ -Niveaus bezogen auf die experimentellen  $IE_V$ -Werte offensichtlich um etwa 0.8 eV zu hoch. Andererseits ist bei B-Methylierung die Anhebung des  $le''(\pi)$ -Niveaus, dem jeweils die erste PE-Bande entspricht, bis zu 0.5 eV zu klein. Die Berücksichtigung derartiger Korrekturen würde bei B-Trimethylborazin für die experimentell gesicherte Sequenz  $2e''(\pi)/6e'$  sorgen. Nimmt man eine zu geringe Anhebung auch für das zweite  $\pi$ -Niveau  $la_2''$  an, so ergibt sich für die obersten besetzten Molekülorbitale bei Hexamethyl- und N-Trimethylborazin die Sequenz  $e''(\pi)/a_2''(\pi)/e'$ . Lloyd und Lyneugh<sup>7</sup> schliessen eine derartige Zuordnung ebenfalls nicht aus. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist jedoch eine eindeutige Entscheidung zu Gunsten einer Zuordnung nicht möglich, da weitere Abweichungen durch Fehlergrenzen von Koopmans' Theorem sowie eine gewisse Willkür bei der Ablesung der  $IE_V$ -Werte unsymmetrischer Banden bedingt sein können. Im B-Trifluorborazin bewirkt die induktive Akzeptoreigenschaft des Fluors eine stärkere Stabilisierung des  $\sigma$ -Orbitals gegenüber den beiden  $\pi$ -Orbitalen, wodurch sich im Gegensatz zu Borazin die Sequenz  $2e''(\pi)/2a_2''(\pi)/6e'$  (vgl. Abb. 4 sowie Abb. 2 und Tab. 1) ergibt.

Ein Vergleich des berechneten Energieniveauschemas (Abb. 4) mit dem PE-Spektrum (Abb. 1) von B-Trifluorborazin zeigt, dass dessen Intensitätsmuster im Bereich zwischen 13 und 15 eV nicht voll reproduziert wird; ein Kompromiss zwischen den von Lloyd und Lynaugh<sup>2</sup> vorgebrachten Argumenten und den hier erhaltenen Rechenergebnissen liegt in einer  $6e'$ -Zuordnung der dritten und einer  $2a_2'/5e'$ -Zuordnung der vierten PE-Bande. Zusätzliche Ionisierungen im Bereich  $>15$  eV sind eng beieinanderliegenden, weitgehend lokalisierten  $e''(\pi)$ - und  $e'$ -Fluororbitalen zuzuschreiben. Hingewiesen sei

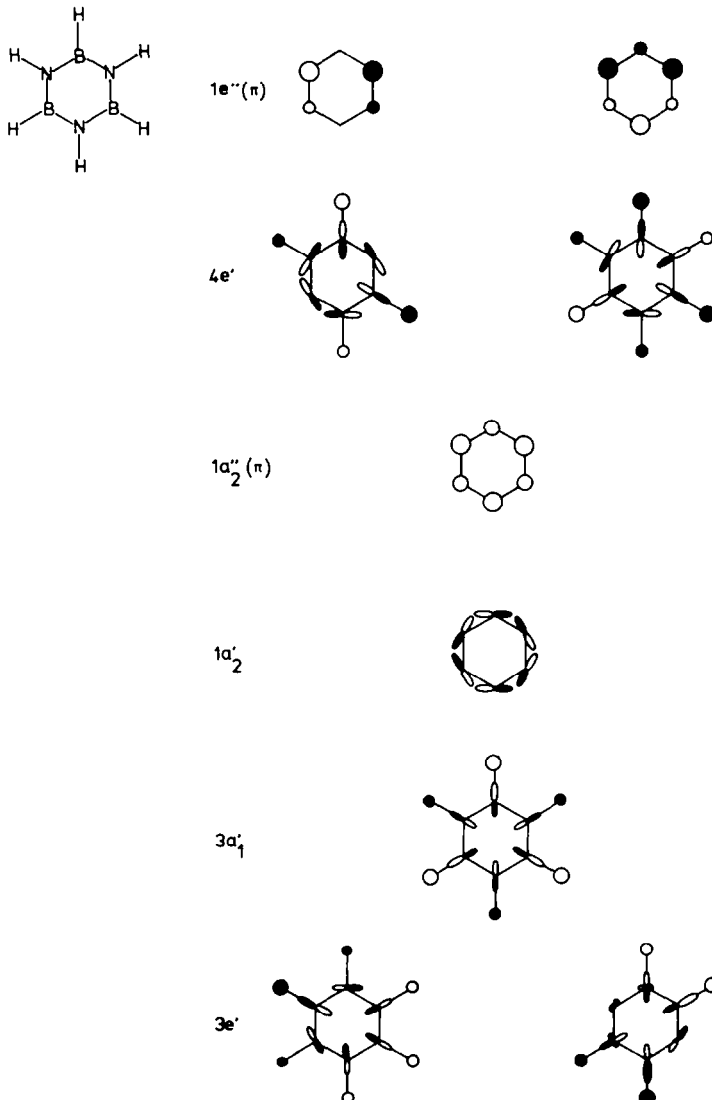


ABB. 3. CNDO-Orbitaldiagramme für Borazin

darauf, dass die Anhebung der einzelnen Energieniveaus bei N-Methylierung von B-Trifluorborazin und von B-Trimethylborazin weitgehend übereinstimmen.

Insgesamt erweisen sich die Rechnungen als wertvolle Hilfe, mit der unter Berücksichtigung von Bandenzahl, Bandenintensität, Schwingungsfinestruktur und Störungsargumenten eine weitgehende Zuordnung der PE-Spektren gelingt. Entsprechende Vorschläge sind in Tab. 1 gegeben.

Von den aufgelösten Schwingungsfinestrukturen seien hier wegen ihrer Bedeutung nur die der ersten Bande diskutiert, die in Tab. 2 den Raman- $A_1'$ -Schwingungen vergleichbarer Frequenz gegenübergestellt sind.

In allen Fällen handelt es sich um diejenige totalsymmetrische Ringschwingung, bei der die Auslenkung der B-Atome grösser ist als die der N-Atome<sup>31,33</sup> und bei der sich B und N bemerkenswerterweise in Phase bewegen. Bei den B-substituierten Derivaten

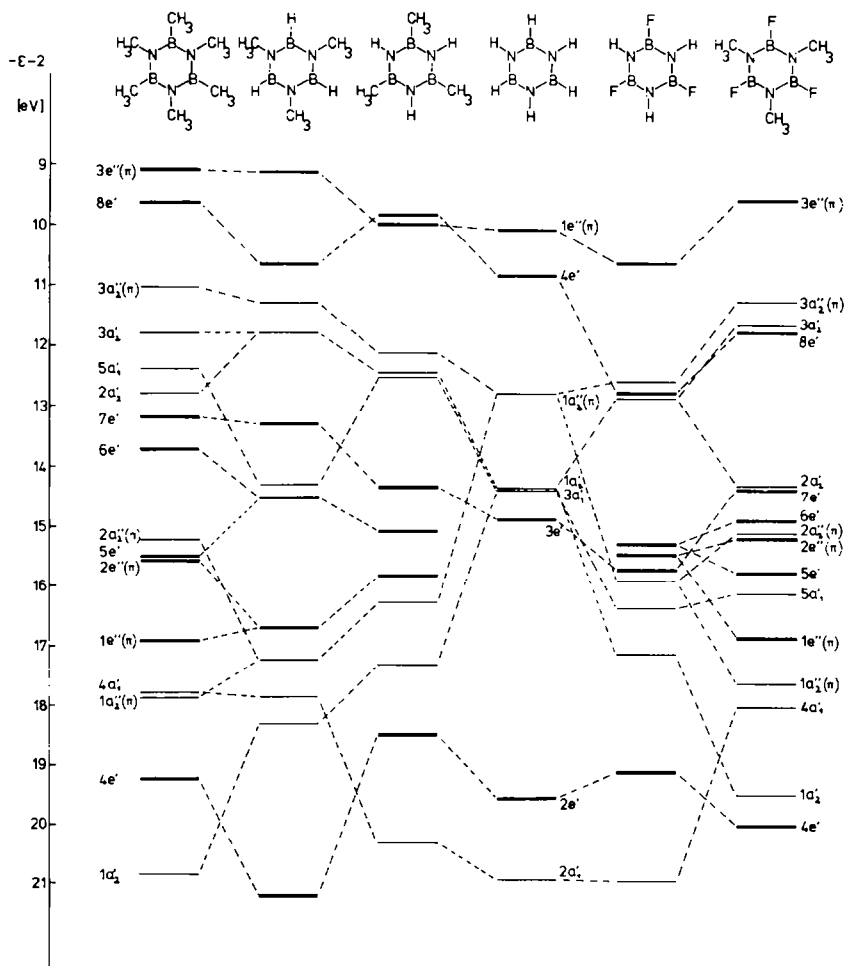


ABB. 4. CNDO-Energieniveauschema für Borazin sowie Methyl- und Fluor-substituierte Derivate



TABELLE 1. CNDO-ORBITALENERGIEN  $\epsilon$  (eV) <sup>a</sup> UND VERTIKALE PE-IONISIERUNGSENERGIEN IE<sub>v</sub> (eV) SUBSTITUIERTER BORAZINE (BIS 21 eV)

Orbitalenergie $\epsilon$ (eV)	Methylborazin		Methylammonborazin		Methylperfluorborazin		Methylperfluorborazin		Methylperfluorborazin		Methylperfluorborazin							
	$\epsilon$	IE <sub>v</sub>	$\epsilon$	IE <sub>v</sub>	$\epsilon$	IE <sub>v</sub>	$\epsilon$	IE <sub>v</sub>	$\epsilon$	IE <sub>v</sub>	$\epsilon$	IE <sub>v</sub>						
9-05	3e'' $\pi$	8-53	9-10	2e'' $\pi$	8-99	9-97	2e'' $\pi$	9-50	10-64	2e'' $\pi$	10-66	9-56	3e'' $\pi$	9-48	10-55	2e'' $\pi$	9-45	3e'' $\pi$
11-02	3a <sub>1</sub> ' $\pi$	10-30	11-29	2a <sub>1</sub> ' $\pi$	11-1	9-83	6e'' $\pi$	10-60	12-60	2a <sub>1</sub> ' $\pi$	12-74	11-29	3a <sub>1</sub> ' $\pi$	11-51	11-55	3a <sub>1</sub> ' $\pi$	11-11	3e'' $\pi$
9-62	8e'	10-88	10-61	6e'	11-45	12-13	2a <sub>1</sub> ' $\pi$	11-15	12-78	6e'	13-48	11-67	3a <sub>1</sub> '	12-72	11-95	12-60	11-58	
11-77	3a <sub>1</sub> '		11-76	2a <sub>1</sub> '	12-38	12-45	2a <sub>1</sub> '	11-90	12-86	2a <sub>1</sub> '	14-20	11-78	8e'	13-8	12-60	12-60	12-50	
12-38	5a <sub>1</sub> '	b)	13-29	5e'	13-00	12-51	4a <sub>1</sub> '	14-0	15-28	5e'	15-8	14-32	2a <sub>1</sub> '	13-3	13-33	13-33	14-7	
12-82	2a <sub>1</sub> '	12-7	14-28	4a <sub>1</sub> '	14-1	14-34	5e'	15-2	15-45	1e'' $\pi$	16-2	14-89	6e'	15-0	14-12	14-12	16-7	
13-15	7e'		14-50	4e'	15-06	15-06	4e'	15-2	15-71	4e'' $\pi$	16-8	15-13	2a <sub>1</sub> ' $\pi$	16-5	15-02	15-02	18-0	
13-67	6e'		16-67	1e'' $\pi$	16-00	15-83	1e'' $\pi$	16-75	15-92	1a <sub>1</sub> ' $\pi$	17-75	15-18	2a <sub>1</sub> ' $\pi$	15-7	15-7	15-7		
15-21	2a <sub>1</sub> ' $\pi$		17-22	1a <sub>1</sub> ' $\pi$	17-6	16-27	1a <sub>1</sub> ' $\pi$	18-0	16-38	4a <sub>1</sub> '	17-75	15-18	2a <sub>1</sub> ' $\pi$	16-5	15-7	15-7		
13-49	5e'		17-83	3a <sub>1</sub> '		17-35	1a <sub>1</sub> '		17-13	3e'	19-0	15-76	5e'	18-0	16-1	16-1		
13-51	2e'' $\pi$		18-30	1a <sub>1</sub> '		18-48	3e'		19-13	3e'	19-0	16-15	5a <sub>1</sub> '	18-0	16-1	16-1		
16-88	1e'' $\pi$		21-20	3e'		20-34	3a <sub>1</sub> ' $\pi$		20-97	3a <sub>1</sub> '	19-0	16-87	1e'' $\pi$	19-0	18-8	18-8		
17-75	4a <sub>1</sub> '											17-65	1a <sub>1</sub> ' $\pi$					
17-83	1a <sub>1</sub> ' $\pi$											18-03	4a <sub>1</sub> '					
19-21	4e'											19-53	1a <sub>1</sub> '					
20-83	1a <sub>1</sub> '											20-02	4e'					

<sup>a</sup> Die Reduzierung der Molekülsymmetrie (D<sub>3h</sub> → C<sub>2v</sub>) in Methyl-Derivaten wurde vernachlässigt  
<sup>b</sup> nicht aufzählbarer Bandenzug

TABELLE 2. SCHWINGUNGSSTRUKTUR  $\nu''$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER ERSTEN PE-BANDE VON BORAZINEN UND RAMANSCHWINGUNGEN  $\nu'$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER SYMMETRIE  $A_1'$

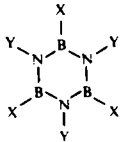
	1100 ± 200	—	1100 ± 200	1400 ± 100	1100 ± 40	1050 ± 100
	—	—	800 ± 200	—	—	—
	800 ± 200	—	800 ± 40 (1400 ± 100) 940 ( $\nu_2$ )	—	—	—
	1100 ± 200	1118 ("' $\nu_2$ '")	852 ( $\nu_2$ )	—	—	—
	—	940 ("' $\nu_2$ '")	837 ( $\nu_2$ ) 350 ( $\nu_2$ )	—	—	—
	—	—	1400 ± 200 500 ± 80? 1377 ( $\nu_2$ ) <sup>a</sup>	1400 ± 100	1100 ± 40	1050 ± 100
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
<b>Verbindung</b>						
$\nu''$						
$\nu''^a$						
$\nu'$						
Lit.						

<sup>a</sup> B und N in Phase  
<sup>b</sup> B und N in Gegenphase  
<sup>c</sup> berechnet<sup>1</sup>

erscheint sie durch Kopplung mit  $\nu$ -BX höherfrequent. Die dadurch noch entstehende niederfrequente Schwingung (bei der die BX-Bindungslänge erhalten bleibt) ist es wohl, die in B-Trifluorborazin mit  $500\text{ cm}^{-1}$  gerade noch erkennen ist. Das Auftreten dieser Ringschwingung spricht in analoger Weise wie bei Borazin dafür, dass die erste Bande einer Ionisierung aus dem obersten besetzten  $e''(\pi)$ -Orbital und nicht dem obersten besetzten, nicht ringbindenden  $e'$ -Orbital entspricht. Die Entartung wird bei allen Derivaten durch Jahn-Teller-Schultern bewiesen. Der  $\pi$ -Typ des obersten besetzten Niveaus folgt für Hexamethylborazin auch aus UV-Messungen von CT-Komplexen mit Akzeptoren wie TCNE, Pikrinsäure u.a.<sup>32,34</sup> Nach der Art der Extrapolation<sup>35,36</sup> kann die daraus gewonnene Ionisierungsenergie von  $8.5\text{ eV}$ ,<sup>32</sup> die mit dem ersten PE-Maximum übereinstimmt, nur zu einem  $\pi$ -Orbital gehören.

Abschliessend seien die Ergebnisse der modifizierten CNDO-Rechnung hinsichtlich der  $\pi$ -Delokalisation über den BN-Ring betrachtet. Ein Mass dafür ist in erster Näherung die Energiedifferenz zwischen den beiden besetzten  $\pi$ -Niveaus  $e''$  und  $a_2''$ . Relativ zu Benzol ( $\Delta I E_{\pi} = 3.1\text{ eV}$ )<sup>1</sup> ist diese in Borazin und vor allem in seinen Derivaten deutlich erniedrigt (Tab. 3).

TABELLE 3. EXPERIMENTELLE UND NACH DEM MODIFIZIERTEN CNDO-MODELL BERECHNETE ENERGIEDIFFERENZEN ZWISCHEN DEN  $e''(\pi)$ - UND  $a_2''(\pi)$ -NIVEAUS

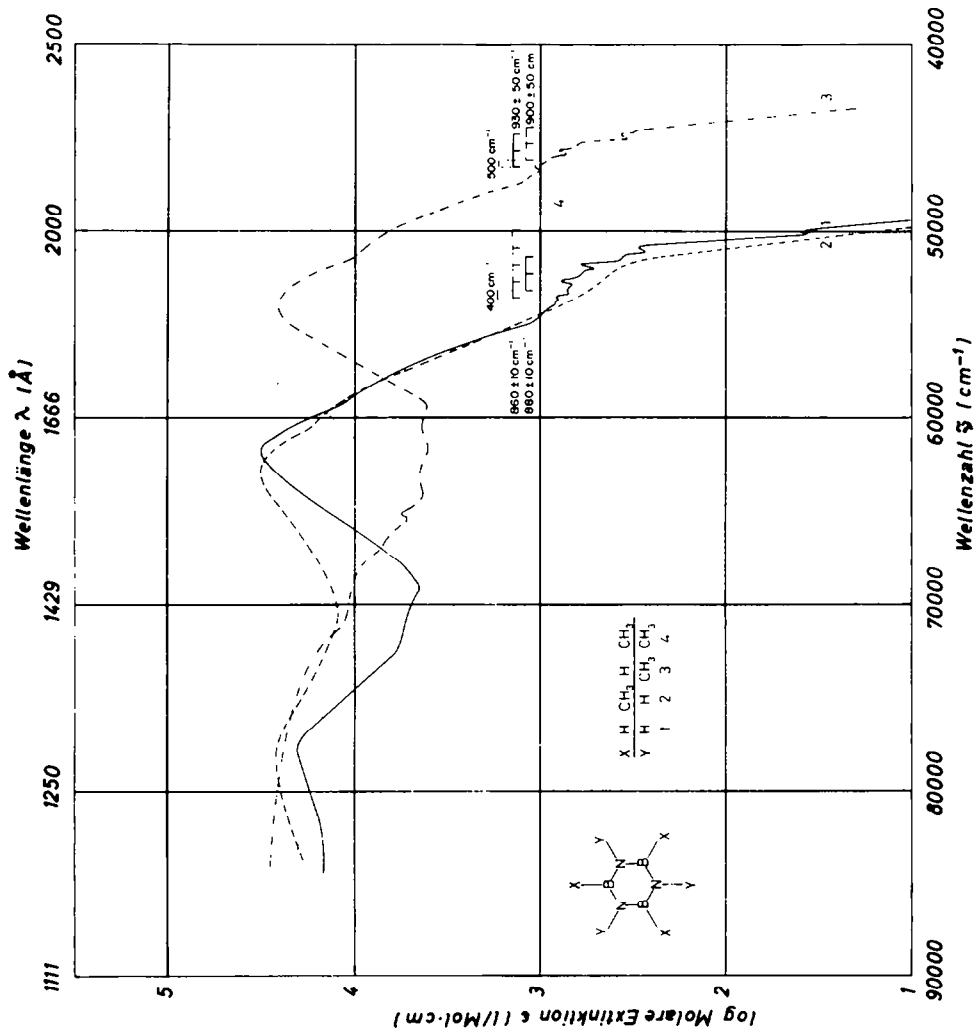
	X	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	F	F
	Y	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
$\Delta I E_{\pi}^{\text{CNDO}}$		2.70	2.16	2.19	1.97	1.96	1.73
$\Delta I E_{\pi}^{\text{PE}}$		2.74	1.65	2.11	1.77	2.08	2.03

Hervorzuheben ist die gute Übereinstimmung zwischen den spektroskopischen und den berechneten Werten. Die  $\pi$ -Delokalisation muss nach gängigen Vorstellungen durch B-Alkylierung vermindert werden, während B-Halogenierung oder N-Alkylierung den Bindungsausgleich fördern sollte. Die Werte der Tab. 3 spiegeln diese Effekte deutlich wider und bestätigen damit erneut die Zuordnung. Ein weiteres Kriterium für  $\pi$ -Delokalisation ist das Verhältnis  $\sum_{\mu=N} c_{\mu}^2 : \sum_{\mu=B} c_{\mu}^2$  für die einzelnen  $\pi$ -Orbitale. Bei Benzol beträgt es 1:1, für Borazin lässt sich aus Störungsargumenten 2:1 ( $1e''$ ) abschätzen.<sup>1</sup> Das modifizierte CNDO-Verfahren liefert bei Borazin die möglicherweise zu grossen Verhältnisse 9:1 ( $1e''$ ) und 3:1 ( $1a_2''$ ).

### UV-Spektren

Bisher waren von Borazin sowie Methyl- und Fluorderivaten nur Lösungsspektren bekannt,<sup>10, 12</sup> die bei  $58000\text{ cm}^{-1}$  enden. Bis zu dieser Grenze sind jedoch—abgesehen von N-Trimethyl- und Hexamethylborazin—nur die "Vorbanden" zu sehen, bei B-Trifluorborazin<sup>12</sup> nicht einmal diese. Deshalb erschien es sinnvoll, den bekannten Messungen die Gasphasen-UV-Spektren hinzuzufügen (Abb. 5). Die Zahlenwerte sind in Tab. 4 den Anregungsenergien und Oszillatorstärken aus CNDO-CI-Rechnungen unter Einschluss der 30 energetisch niedrigsten, einfach angeregten Singulettkonfigurationen gegenübergestellt.

Die Spektren von Borazin und seinen methylierten Derivaten gleichen sich in ihrem langwelligen Teil. Bis  $65000\text{ cm}^{-1}$  erscheint nur ein intensives Maximum, dem jeweils



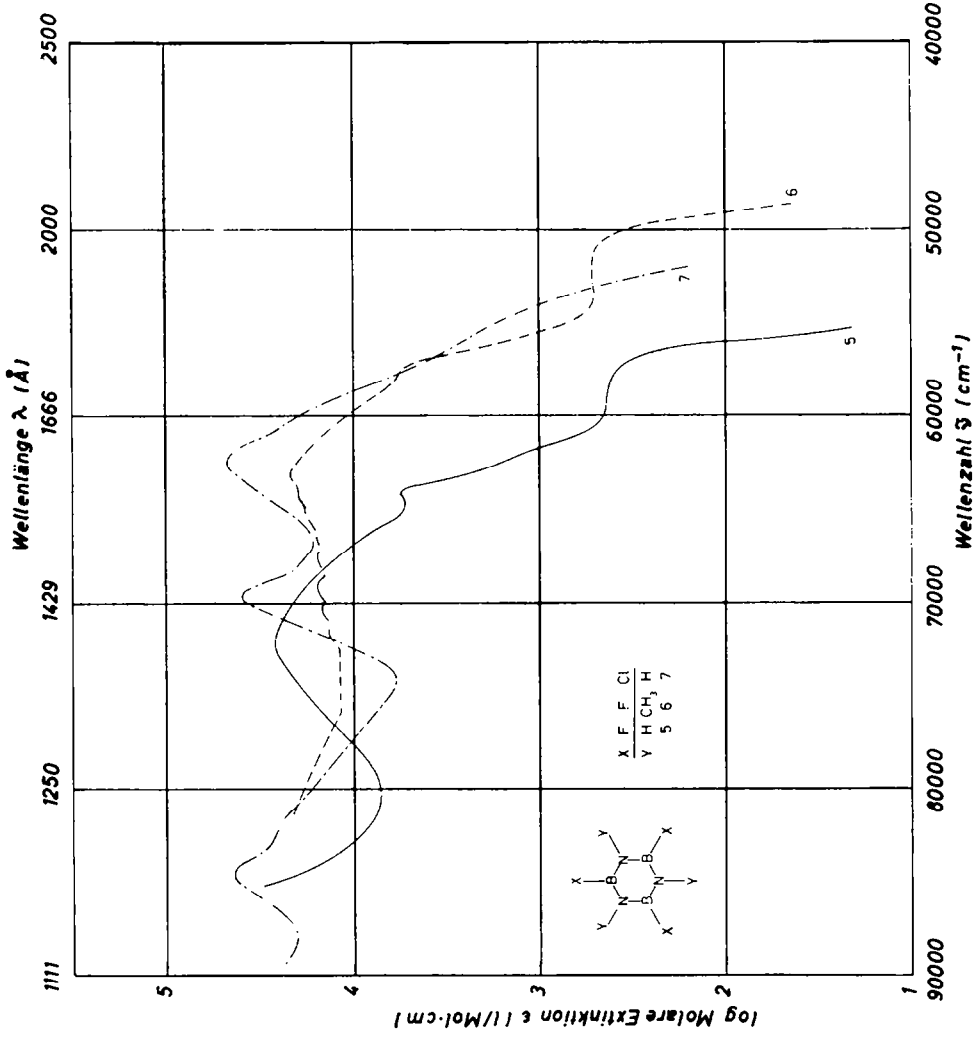


Abb. 5. Gasphasen-UV-Spektren von Borazin sowie Methyl-, Fluor- und Chlorderivaten

TABELLE 4. VERGLEICH DER  $\pi \rightarrow \pi^*$ -UV-ABSORPTIONSMAXIMA  $\nu^{UV} \text{ (cm}^{-1}\text{)}/\epsilon \text{ (l}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\text{)}$  MIT CNDO-CI-ANREGUNGSENERGIEN  $\nu^{CNDO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  UND -OSZILLATORSTÄRKEN  $f$  FÜR BORAZIN, METHYL- UND FLUOR-SUBSTITUIERTE BORAZINE

		${}^1A_2'$	${}^1A_1'$	${}^1E'$
(HBNH) <sub>3</sub>	$\nu^{UV}/\epsilon$	51720/590	(57500/5200)s	61700/31800
	$\nu^{CNDO}/f$	52570/760		
(H <sub>3</sub> CBNH) <sub>3</sub>	$\nu^{UV}/\epsilon$	(51800/360)s	58200/0	61400/0-48
	$\nu^{CNDO}/f$	52000/0	58200/0	61400/0-48
(HBNCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\nu^{UV}/\epsilon$	(51800/360)s	(59000/10000)s	62900/32500
	$\nu^{CNDO}/f$	53100/0	62400/0	61700/0-52
(H <sub>3</sub> CBNCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\nu^{UV}/\epsilon$	45450/790	(49800/6600)s	53750/26000
	$\nu^{CNDO}/f$	46300/1050		
(H <sub>3</sub> CBNCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\nu^{UV}/\epsilon$	47200/0	53100/0	56000/0-44
	$\nu^{CNDO}/f$	47200/0	53100/0	56000/0-44
(FBNH) <sub>3</sub>	$\nu^{UV}/\epsilon$	a)	(52400/8000)s	57500/24000
	$\nu^{CNDO}/f$	48200/0	54200/0	56500/0-48
(FBNCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\nu^{UV}/\epsilon$	58500/440	64100/5700	72200/27000
	$\nu^{CNDO}/f$	58100/0	65400/0	65600/0-45
(CIBNH) <sub>3</sub>	$\nu^{UV}/\epsilon$	52000/520	(57500/5700)s	63000/22000
	$\nu^{CNDO}/f$	52800/0	59450/0	60400/0-47
(CIBNH) <sub>3</sub>	$\nu^{UV}/\epsilon$	(55000/1200)s	(59000/12000)s	62500/40400

s = Schulter a) zu geringer Dampfdruck

zwei schwächere Schultern vorgelagert sind. Die erste davon zeigt bei Borazin und seinem N-Trimethyl-Derivat Schwingungsprogressionen, die auf Anregung der  $A_1'$ -Ringschwingung  $\nu_3$  zurückzuführen sind. Im UV-Spektrum von B-Trichlorborazin findet sich im Bereich  $< 65000 \text{ cm}^{-1}$  ebenfalls nur eine intensive Bande, deren beide längerwellige Schultern kaum noch zu erkennen sind. Die UV-Spektren von B-Trifluorborazin und seinem N-Trimethyl-Derivat weichen beträchtlich ab.

Roothaan und Mulliken<sup>13</sup> haben schon 1948 betont, dass zwischen den UV-Spektren von Benzol und Borazin eine eins-zu-eins-Beziehung bestehen sollte; den  ${}^1B_{2u}$ -,  ${}^1B_{1u}$ - und  ${}^1E_{1u}$ -Zuständen von Benzol ( $D_{6h}$ ) entsprechen die  ${}^1A_2'$ -,  ${}^1A_1'$ - und  ${}^1E'$ -Zustände von Borazin und  $D_{3h}$ -substituierten Derivaten. Unter anderem lassen sich folgende spektroskopische Beobachtungen bei einer Benzol-analogen Zuordnung der ersten drei Borazin-Elektronenübergänge zwanglos deuten: Mit zunehmendem Unterschied der Coulomb-Integrale oder Kernladungen von B und N sollten sich die unbesetzten von den besetzten  $\pi$ -Niveaus entfernen, d.h. der Schwerpunkt der  ${}^1A_2'$ -,  ${}^1A_1'$ - und  ${}^1E'$ -Banden von Borazin sollte gegenüber dem Schwerpunkt der entsprechenden Benzol-Banden nach kürzeren Wellenlängen verschoben sein. Das ist tatsächlich der Fall: Man findet bei Borazin etwa  $58800 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber etwa  $50000 \text{ cm}^{-1}$  bei Benzol. Zugleich sagt die Rechnung ein Zusammenrücken der drei Banden voraus, das auch beobachtet wird.

Die erste Bande von N-Trimethylborazin zeigt eine ähnliche Struktur wie die von Borazin. Hier konnte durch Deuteriummarkierung an Bor gezeigt werden, dass BH-Streck- und BH-Deformations-Schwingungen nicht angeregt werden. Daraus ist zu schliessen, dass BH-bindende oder -antibindende Orbitale am ersten elektronischen Übergang nicht beteiligt sind. Vielmehr legt das Auftreten der Ringschwingung  $\nu_3$  in Analogie zum Benzol die Annahme eines  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges nahe, der die Ringbindungen schwächt.

Die Intensität der  $62000\text{ cm}^{-1}$ -Bande ( ${}^1E'$ ) von Borazin stimmt mit derjenigen der  ${}^1E_{1u}$ -Bande von Benzol bei  $54500\text{ cm}^{-1}$  gut überein. Die beiden vorangehenden Schultern ( ${}^1A_2'$  und  ${}^1A_1'$ ) erscheinen intensiver als die entsprechenden Benzol-Banden ( ${}^1B_{2u}$  und  ${}^1B_{1u}$ ), da sie bei Borazin dem Fuß der elektronisch erlaubten  ${}^1E'$ -Absorption überlagert sind. Zusätzlich kann der elektronisch verbotene  ${}^1A_1' \rightarrow {}^1A_2'$ -Übergang durch Kopplung mit  $E'$ -Schwingungen Intensität gewinnen.

Die CNDO-CI-Rechnungen (Tab. 4) bestätigen die Benzol-analoge Zuordnung der drei ersten Borazin-Absorptionen und reproduzieren darüber hinaus alle Substituenteneffekte.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Untersuchungen im Rahmen der Schwerpunktprogramme "Theoretische Chemie" und "Vakuum-UV-Spektroskopie". Die Rechnungen wurden an der IBM 360/91 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik (München-Garching) durchgeführt.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der Borazine folgte bekannten Vorschriften.<sup>37</sup> Die Präparate wurden durch Umkondensation oder Sublimation gereinigt. Als Reinheitskriterium diente neben  ${}^1H$ - und  ${}^{11}B$ -NMR der Schmelzpunkt oder der Dampfdruck. Borazin und die Halogen-Derivate wurden bei tiefer Temperatur aufbewahrt.

N-Trimethyl-B-d<sub>3</sub>-borazin wurde aus N-Trimethylborazin durch wiederholten H-D-Austausch mit D<sub>2</sub> analog<sup>38</sup> dargestellt. Nach der zwölften Umsetzung von etwa 150 Torr Substanz mit jeweils 600 Torr D<sub>2</sub> bei 250° war der B-H-Gehalt, nach dem IR-Spektrum zu urteilen, unter 3% gesunken.

Die Vakuum-UV-Spektren wurden mit einem Zweistrahl-Spektrographen McPherson 225 mit einer Wasserstoffentladungslampe nach Hinteregger gemessen.

Die Aufnahme der PE-Spektren erfolgte mit einem Photoelektronen-Spektrometer Perkin-Elmer PS 16. Hierzu wurden im Vakuum abgeschmolzene Ampullen am Messgerät im Vakuum geöffnet. Als Substanzvorrat diente die kondensierte Phase, die gasförmigen Proben gelangten über ein Druckregulierventil direkt in den Ionisationsraum. Alle PE-Spektren wurden in gesonderten Aufnahmen mit Argon geeicht.

### LITERATUR

- <sup>1</sup> H. Boock und W. Fuss, *Angew. Chem.* **83**, 169 (1971); *Ibid.* Internat. Edit. **10**, 182 (1971)
- <sup>2</sup> D. R. Lloyd und N. Lynaugh, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **268**, 97 (1970)
- <sup>3</sup> R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **40**, 2474 (1964)
- <sup>4</sup> V. M. Scherr und D. T. Haworth, *Theoret. Chim. Acta, Berlin* **21**, 143 (1971)
- <sup>5</sup> D. W. Davies, *Trans. Farad. Soc.* **64**, 2881 (1968)
- <sup>6</sup> P. M. Kuznesof und D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1683 (1968)
- <sup>7</sup> D. R. Lloyd und N. Lynaugh, *Chem. Comm.* 125 (1971)
- <sup>8</sup> D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell und I. A. Stenhouse, *Chem. Phys. Letters* **5**, 291 (1970)
- <sup>9</sup> S. D. Peyerimhoff und R. J. Buenker, *Theoret. Chim. Acta, Berlin* **19**, 1 (1970)
- <sup>10</sup> J. R. Platt, H. B. Klevens und G. W. Schaeffer, *J. Chem. Phys.* **15**, 598 (1947); L. E. Jacobs, J. F. R. Platt und G. W. Schaeffer, *Ibid.* **16**, 116 (1948); C. W. Rector, G. W. Schaeffer und J. R. Platt, *Ibid.* **17**, 460 (1949)
- <sup>11</sup> H. B. Klevens und J. R. Platt, *Ibid.* **17**, 470 (1949)
- <sup>12</sup> K. Hensen und K. P. Messer, *Theoret. Chim. Acta, Berlin* **9**, 17 (1967)
- <sup>13</sup> C. C. J. Roothaan und R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **16**, 118 (1948)
- <sup>14</sup> D. W. Davies, *Trans. Farad. Soc.* **56**, 1713 (1960)
- <sup>15</sup> D. F. Shriver, D. E. Smith und P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5153 (1964)
- <sup>16</sup> O. Chalvet, R. Daudel und J. J. Kaufman, *Ibid.* **87**, 399 (1965)
- <sup>17</sup> P. G. Perkins und D. H. Wall, *J. Chem. Soc. A* 235 (1966)
- <sup>18</sup> D. A. Brown und C. G. McCormack, *Theoret. Chim. Acta, Berlin* **6**, 350 (1966)
- <sup>19</sup> J. F. Labarre, M. Graffeuil und M. Padeloup, *J. Chim. Phys.* **63**, 1236 (1966)

- <sup>20</sup> J. Del Bene und H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807, 4050 (1968), **49**, 1221 (1968), **50**, 563, 1126 (1969)
- <sup>21</sup> J. Kroner und D. Proch, *Theoret. Chim. Acta, Berlin*, im Druck; J. Kroner und W. Strack, *Angew. Chem.*, im Druck
- <sup>22</sup> M. J. S. Dewar und E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget und E. Haselbach, *Ibid.* **92**, 3854 (1970); N. Bodor und M. J. S. Dewar, *Ibid.* **92**, 4270 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar und S. D. Worley, *Ibid.* **92**, 19 (1970)
- <sup>23</sup> J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S129 (1965); J. A. Pople und G. A. Segal, *Ibid.* **43**, S136 (1965); **44**, 3289 (1966); J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate, Molecular Orbital Theory*, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York (1970)
- <sup>24</sup> K. Ohno, *Theoret. chim. Acta, Berlin* **2**, 219 (1964)
- <sup>25</sup> L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publications No. 11 and 18. Chemical Society, London (1958/1965)
- <sup>26</sup> T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933); vgl. W. G. Richards, *J. Mass Spectrom. Ion Physics* **2**, 419 (1969)
- <sup>27</sup> L. Åsbrink, E. Lindholm und O. Edqvist, *Chem. Phys. Letters* **5**, 609 (1970); L. Åsbrink, O. Edqvist, E. Lindholm und L. E. Selin, *Ibid.* **5**, 192 (1970)
- <sup>28</sup> J. Kroner, unveröffentlicht
- <sup>29</sup> B. L. Crawford und J. T. Edsall, *J. Chem. Phys.* **7**, 223 (1939)
- <sup>30</sup> J. Goubeau und H. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **272**, 303 (1953)
- <sup>31</sup> R. E. Hester und C. W. J. Scaife, *Spectrochim. Acta* **22**, 455 (1966)
- <sup>32</sup> N. G. S. Champion, R. Foster und R. K. Mackie, *J. Chem. Soc.* 5060 (1961); R. Foster, *Nature Lond.* **195**, 490 (1962)
- <sup>33</sup> K. Niedenzu, W. Sawodny, H. Watanabe, J. W. Dawson, T. Totani und W. Weber, *Inorg. Chem.* **6**, 1453 (1967)
- <sup>34</sup> E. K. Mellon und J. J. Lagowski, *Nature, Lond.* **199**, 997 (1963)
- <sup>35</sup> Vgl. z.B. A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York (1961)
- <sup>36</sup> G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*. Springer, Berlin (1961)
- <sup>37</sup> K. Niedenzu und J. W. Dawson, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer, Berlin (1965); H. Steinberg und R. J. Brotherton, *Organoboron Chemistry Volume 2*. Interscience, New York (1966)
- <sup>38</sup> G. H. Dahl und R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3034 (1961)