

Bindungsverhältnisse und Elektronenverteilung im Br_4^{2-} -Ion

H. MÜLLER

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR

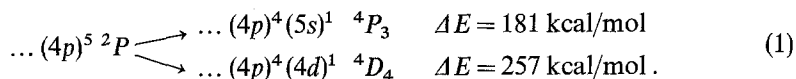
Eingegangen am 1. Oktober 1970

Electronic Structure, Binding Energy and Charge Distribution of Br_4^{2-}

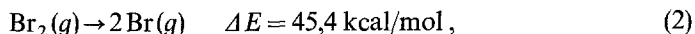
The linear ions Br_4^{2-} which has been discovered for the first time by Siepmann and Schnering [13] in W_6Br_{16} have been studied theoretically using the free electron model for the valence electrons. Electronic structure, binding energy and charge distribution show that Br_4^{2-} is a typical electron deficient compound stabilized by a 4c–6e bond.

In der kürzlich von Siepmann und Schnering [13] aufgeklärten Kristallstruktur von Wolframbromid W_6Br_{16} konnten erstmals miteinander verbundene polynukleare Kationen und Polyhalogenidionen nachgewiesen werden. In der Struktur sind $\{[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4\}$ -Baugruppen durch lineare $[\text{Br}_4]$ -Einheiten zu eindimensional unendlichen gewinkelten Ketten verbunden. Da ein Polybromid mit Br_4^{2-} -Gruppen (Br-Abstände: 2,98 Å ($2\times$) und 2,43 Å ($1\times$)) bisher noch nicht beobachtet wurde, sollen seine Elektronenstruktur und seine Bindungsverhältnisse im FE-Modell (FEM) [6, 1] diskutiert werden [11].

Wir schließen die Behandlung von Br_4^{2-} an jene der Trihalogenidanionen X_3^- an (vgl. unsere Berechnung am Trijodidanion J_3^- [7, 8]), da es sich hier ebenfalls um ein System der Symmetrie $D_{\infty h}$ handelt, welches allerdings 30 Valenzelektronen besitzt. Die Verwandtschaft zum Br_3^- folgt auch daraus, daß man sich Br_4^{2-} aus Br_2 und 2Br^- aufgebaut denken kann; das sind aber wiederum Systeme, die nach der konventionellen Auffassung komplette Oktetts besitzen, so daß man die Beschreibung der im Br_4^{2-} zusätzlich auftretenden Bindungen wie üblich im Bilde der Hybridisierung durchzuführen hätte (unter der Voraussetzung, daß man krasse ionale Bindungsformulierungen ausschließen kann). Die mit einer Hybridisierung verknüpften Promotionsbeträge entnimmt man aus dem Spektrum von $\text{Br}(g)$ [3] zu



Im Vergleich zu diesen hohen Energiebeträgen steht der geringe Gewinn an Bindungsenergie [2]



so daß diese konventionelle Beschreibung wie oft, so auch hier, auf energetische Schwierigkeiten stößt.

Das FEM gestattet im Gegensatz hierzu wieder eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Br_4^{2-} ohne Verwendung höherer Orbitale, nur unter Benutzung der FE-AO's, die die Konfiguration $(5s)^2(5p)^5$ charakterisieren, unter Berücksichtigung aller 30 Valenzelektronen. Wegen der Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des zugrundeliegenden Modells für mehratomige Systeme verweisen wir auf [4, 5, 9].

Bestimmung der Bindungsenergie

Tabelle 1 enthält die Orbitalenergien der Valenzelektronen in Einheiten von $\tilde{B} = h^2/(32 m_{\text{eff}} r_{\text{Br}}^2)$ ($= 68,5$ kcal/mol). Im Gegensatz zur HMO-Methode lassen sich die FE-Energieeinheiten \tilde{B} stets zahlenmäßig berechnen. Fig. 1 zeigt die tiefsten besetzten Zustände des Valenzelektronen-Termschemas von Br_4^{2-} . Der Grundzustand des Polyhalogenidions ist also ein $^1\Sigma_g^+$ -Zustand:

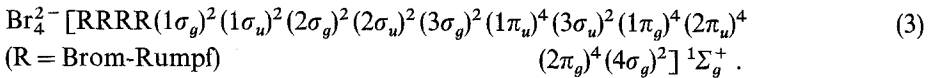


Tabelle 1. Orbitalenergien der Valenzelektronen im Br_4^{2-} in \tilde{B} -Einheiten

<i>l</i> _{pn}	011	012	013	014	015	111	016	112	113	114	017
Symm.	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_u$	$3\sigma_u$	$1\pi_g$	$2\pi_u$	$2\pi_g$	$4\sigma_g$
$E_{l_{pn}}$	1,091	1,239	1,486	1,832	2,276	2,694	2,820	2,842	3,089	3,435	3,461

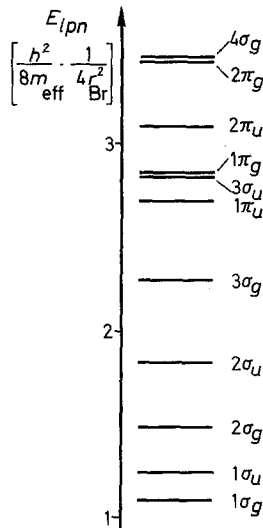
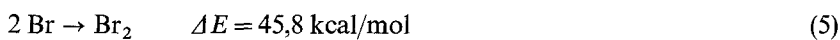
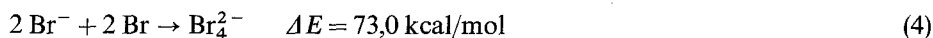


Fig. 1. Die tiefsten besetzten Einelektronenzustände des Br_4^{2-} -Ions (FEM)

Aus den obigen Eigenwerten und den früheren Ergebnissen [6] bei der Br_2 -Bildung aus den Br-Atomen kann man die Energieumsätze folgender Reaktionen bestimmen:

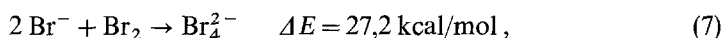


(im Vergleich zum experimentellen Wert von $\Delta E = 45,4 \text{ kcal/mol}$, vgl. Gl. (2))

Obwohl nur die Valenzelektronen berücksichtigt werden, beträgt der Energiegewinn in Gl. (4)

$$\Delta E = 77,697 \tilde{B} - 76,630 \tilde{B} = 1,067 \tilde{B} \cong 73,0 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

nur etwa 1% der Gesamtenergie der Valenzelektronen! Aus den Gln. (4) und (5) ergibt sich für den Aufbau von Br_4^{2-} aus 2 Br^- und einem Br_2 -Molekül, der aus den obigen Strukturdaten nahegelegt wird,

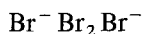


was bedeutet, daß die beiden äußeren Bindungen ($\text{Br}^- - \text{Br}_2$) eine Energie von je 13,6 kcal/mol besitzen im Vergleich zur mittleren Bindung von 45,8 kcal/mol. Da der Kernabstand im festen Br_2 2,27 Å beträgt, der Abstand innerhalb des „ Br_2 “ im Br_4^{2-} aber 2,43 Å, erkennt man, daß ein gewisser Bindungsausgleich eingetreten ist. Ein vollständiger Ausgleich, von dem aber das Polybromidion weit entfernt ist, hätte nach Gl. (4) eine mittlere Energie von 24,4 kcal/mol zur Folge, so daß die Energien der Rand- bzw. Zentralbindung wie folgt eingeschachtelt werden können:

$$13,6 \lesssim \Delta E (\text{Randbindung}) \ll 24,3 \ll \Delta E (\text{Zentralbindung}) \lesssim 45,8 \text{ [kcal/mol]}. \quad (8)$$

Diskussion der Ladungsverteilung

Diese Auffassung der Bindungsverhältnisse im Br_4^{2-} -Ion wird durch eine Diskussion der Ladungsverteilung an Hand einer Populationsanalyse gestützt. Tabelle 2 enthält die Orbital- und Gesamtpopulationen der den Grundzustand von Br_4^{2-} aufbauenden FE-MO's [4]. Diese Analyse der Ladungsverteilung zeigt, daß die Randatome A_1 und A_4 negativer als die Zentralatome A_2 und A_3 sind, daß aber die zentrale Bindung B_{2-3} die stärkere im Vergleich zu den Randbindungen (B_{1-2} ; B_{3-4}) ist, so daß die Populationsanalyse für Br_4^{2-} in grober Näherung die Struktur



widerspiegelt, in der Br^- durch $\text{Br}^{-\delta}$ und Br_2 durch ein etwas aufgelockertes Brommolekül ($\text{Br}-\text{Br}$) zu ersetzen ist



Tabelle 2. *Orbital- und Gesamtpopulationen des Polybromidions Br_4^{2-}*

n	$\text{pop}_n V(A_{1,4})$	$\text{pop}_n V(A_{2,3})$	$\text{pop}_n V(B_{1-2})_{3-4}$	$\text{pop}_n V(B_{2-3})$	$\text{pop}_n V(R_{1,4})$	\sum_x
1	0,113	0,389	0,260	0,440	0,018	2,00
2	0,324	0,187	0,415	0,018	0,066	2,00
3	0,406	0,130	0,130	0,406	0,130	2,00
4	0,299	0,370	0,102	0,066	0,195	2,00
5	0,160	0,104	0,318	0,348	0,244	2,00
6	0,130	0,268	0,268	0,130	0,268	2,00
7	0,193	0,233	0,167	0,281	0,267	2,00
ges.	3,909	3,833	3,474	3,548	2,006	30,0
σ			1,660	1,688		
π			1,814	1,860		

Die 4c—6e Bindung

Der aus der Elektronenstruktur, den Bindungsenergien und der Ladungsverteilung folgende Aufbau des Polybromidions Br_4^{2-} zeigt die typischen Kennzeichen einer vorliegenden Mehrzentrenbindung ($kc - v_k e$) [10]; die obigen Bemerkungen bezüglich Promotion und Hybridisierung weisen Br_4^{2-} als Orbital-Defizit-Verbindung aus, die durch $v_k = 2(k - 1)$ mit $k = 3, 4, \dots$ charakterisiert werden [10], so daß in unserem Fall eine 4c—6e Bindung vorliegt. Die Beschreibung von Br_4^{2-} im Konzept der Mehrzentrenbindung ist natürlich wesentlich einfacher, da man statt 30 nur 6 Elektronen und auch nur 4 FE-AO's benötigt, aus denen man die Vierzentrenzustände aufbaut [10].

Fig. 2a zeigt die Energien der Vierzentren-FE-MO's und macht deutlich, daß sich dort 4 der 6 Elektronen in den beiden tiefsten bindenden Zuständen unterbringen lassen, während die beiden letzten Elektronen im nichtbindenden zweiten angeregten Zustand Platz finden (vgl. auch die Lage der entsprechenden 4c-LCAO-MO-Niveaus, die nur eine sehr geringe Stabilität der 4c—6e Bindung zur

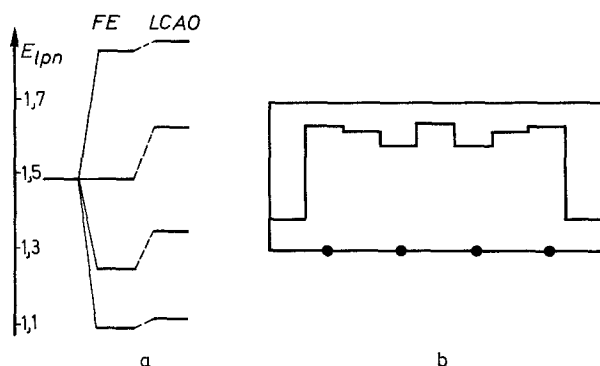


Fig. 2. a) FE- und LCAO-4-Zentren-Zustände des Br_4^{2-} -Ions bezogen auf die Energie des isolierten AO's.
b) Elektronenprofil des Polybromidions

Folge hätten. Ein bezüglich der Stabilität ähnlich ungünstiges Energietermschema erhielt Pimentel [12] im LCAO-Bild bereits im Fall der $3c-4e$ Bindung, abermals im Gegensatz zur FE-Formulierung [7, 8]). Der hierbei auftretende gesamte Energiegewinn der $4c-6e$ Bindung beträgt, wieder in \tilde{B} -Einheiten

$$\Delta E = 1,284,$$

was einer Energie von

$$\Delta E = 88,0 \text{ kcal/mol}$$

entspricht und mit dem Wert von 73,0 kcal/mol, der bei Berücksichtigung aller 30 Valenzelektronen gewonnen wurde (vgl. Gl. (4)), zu vergleichen ist. Für die Einschachtelung der Bindungsenergien folgt hieraus – in Abänderung der Gl. (8)

$$21,1 \lesssim \Delta E (\text{Randbindung}) \ll 29,3 \ll \Delta E (\text{Zentralbindung}) \lesssim 45,8 \text{ [kcal/mol]}. \quad (10)$$

Auch hier macht die Ladungsverteilung, die durch die drei besetzten $4c$ -FE-MO's impliziert wird, deutlich, daß – wie aus dem „Elektronenprofil“ (Auftragung der Elektronenpopulationen über der Molekülachse) der Fig. 2 b zu erkennen ist – neben der Positivierung der Zentralatome im Vergleich zu den Randatomen, die zentrale Bindung wieder die stärkste ist, womit sich auch im Konzept der $4c-6e$ Bindung die Struktur (9) widerspiegelt.

Herrn Prof. Dr. H. Dunken bin ich für sein stetes Interesse und die rege Anteilnahme an diesen Modellrechnungen zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

1. Dunken, H., Müller, H.: Z. Chem. **2**, 25 (1962).
2. Herzberg, G.: Spectra of diatomic molecules, Bd. 1, New York: D. van Nostrand Comp. Inc. 1957.
3. Landolt-Börnstein: I. Bd., 1. Teil: Atome-Ionen, S. 173. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950.
4. Müller, H.: Z. Chem. **3**, 369 (1963).
5. — Z. Naturforsch. **19b**, 867 (1964).
6. — Dunken, H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 97 (1965).
7. — Angew. Chem. **77**, 918 (1965); internat. Edit. **4**, 882 (1965).
8. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 445 (1966).
9. — Heegn, H.: Acta chim. Acad. Sci. Hung. **53**, 67 (1967).
10. — Z. Chem. **7**, 81 (1967).
11. — Habilitationsschrift, Jena 1968.
12. Pimentel, G. C.: J. chem. Physics **19**, 446 (1951).
13. Siepmann, R., von Schnering, H. G.: Z. anorg. allg. Chem. **357**, 289 (1968).

Doz. Dr. habil. Hans Müller
Sektion Chemie
Fachbereich Theoretische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität
DDR-69 Jena, Am Steiger 3, Haus 3