

Spektroskopische und theoretische Untersuchungen am Borazolmolekül und seinen Bortrihalogenoderivaten

KARL HENSEN und KLAUS PETER MESSER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 1. Juni 1967

Hückel-MO calculations are performed for Borazine and the B-Trihalogenoborazines; the parameters used are calibrated with the UV-spectra, which had either been measured here or obtained from the literature. The calculated π -electron densities compare favorably well with the ^{11}B - and ^{14}N -nuclear magnetic resonances determined for the above mentioned compounds.

Es werden Hückel-MO-Rechnungen am Borazol und den B-Trihalogenoborazolen durchgeführt und die entsprechenden Parameter an den teils bekannten und teils gemessenen UV-Spektren geeicht. Die für diese Verbindungen bestimmten chemischen Verschiebungen der ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanz lassen sich mit den berechneten π -Elektronendichten erklären.

Le borazole et les B-trihalogenoborazoles sont calculés par la méthode de Hückel en utilisant des paramètres calibrés sur les spectres U.V. mesurés ou obtenus dans la littérature. Les densités électroniques π sont en bon accord avec le déplacement chimique de N.M.R. de ^{11}B et ^{14}N déterminé pour les composés cidessus.

I. Einleitung

Seit der Entdeckung des Borazols bilden diese interessante Verbindung und von ihr abgeleitete Substitutionsprodukte immer wieder den Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen, die vor allem Aufschluß über die Verteilung der π -Elektronen im Ring geben sollen. In der vorliegenden Arbeit werden in bezug auf diese Fragestellung Kernresonanzmessungen am Borazol und seinen B-Trifluoro-, -Trichloro- und -Tribromoderivaten zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen an den Stickstoff- und Borkernen vorgenommen. Die Ergebnisse können zusammen mit den zum Teil schon bekannten, zum Teil selbst gemessenen Elektronenübergängen niedrigster Energie mit Hilfe einfacher Hückel-MO-Rechnungen gedeutet werden.

II. Experimenteller Teil

Kernresonanz

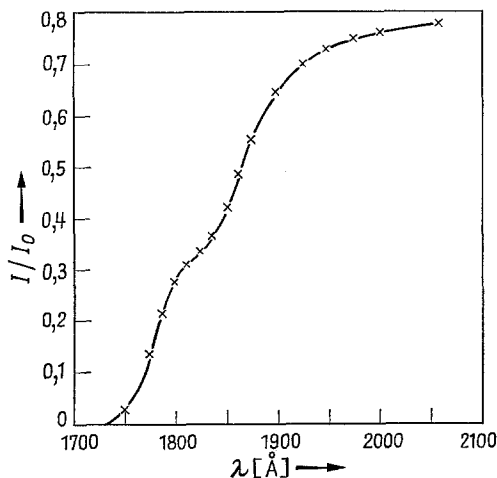
Die chem. Verschiebungen wurden mit einem Kernresonanzspektrometer VF 16, Varian Associates, Palo Alto, gemessen, das nach der Blochschen Methode der gekreuzten Spulen mit Zeeman-Modulation arbeitet. Sowohl am Stickstoff (^{14}N) als auch am Bor (^{11}B) liegen innerhalb der Trihalogenoborazole die chemischen Verschiebungen im Bereich von 40 ppm; die ^{14}N -Resonanz des Borazols ist um +278 ppm gegen 65%ige HNO_3 verschoben. Die in Tab. 1 angegebenen Werte der chem. Verschiebung $\delta = \frac{\nu - \nu_b}{\nu_b} = \sigma - \sigma_b$ (ν_b bzw. σ_b sind die Resonanzfrequenz bzw. Abschirmkonstante eines Bezugskernes; in Tab. 1 des ^{14}N - bzw. ^{11}B -Kernes von Borazol) zeigen praktisch keine Abhängigkeit von Konzentration und Lösungsmittel. Die Linienbreiten der ^{14}N -Signale betragen bei einem äußeren Feld von 10000 Gauß etwa 0,5 Gauß.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der ^{14}N - und ^{11}B -Resonanz im Borazol und seinen B-Trihalogenoderivaten

	Konzentration [Mol-%]	Chemische Verschiebung [ppm]		Lösungsmittel
		^{14}N	^{11}B	
$(\text{BH-NH})_3$	flüss. Reinsubst.	0	0	
$(\text{BF-NH})_3$	8	$35,0 \pm 1,1$	$4,8 \pm 0,1$	Toluol
$(\text{BF-NH})_3$	15	$35,6 \pm 1,1$	$4,7 \pm 0,1$	Benzol
$(\text{BCl-NH})_3$	7,1	$3,7 \pm 1,0$	—	Cyclohexan
$(\text{BCl-NH})_3$	60	$3,4 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,2$	Benzol
$(\text{BBr-NH})_3$	7,0	$-3,5 \pm 1,0$	$2,1 \pm 0,6$	Benzol

UV-spektroskopische Untersuchungen

Von RECTOR, SCHAEFFER und PLATT [16] sind die längstwelligen UV-Banden von Borazol und B-Trichloroborazol bei 1945 Å und 1900 Å bereits beschrieben, wobei im Falle des Borazols sogar die Schwingungsstruktur zu erkennen ist (der angegebene Wert bezieht sich auf das Bandenzentrum). Die entsprechende Bande des B-Trifluoroborazols liegt noch weiter nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben und damit im Vakuum-UV-Gebiet. Mit einem McPherson-Spektrographen konnte diese längstwellige Bande des $(\text{BF-NH})_3$ bei 1827 Å in einer $6,64 \cdot 10^{-2}$ -molprozentigen Lösung als Schulter der nächstfolgenden Bande beobachtet werden (Fig. 1). Als Lösungsmittel diente n-Hexan (Uvasol) der Firma Merck, die 1-mm-Küvette war eine für Messungen im Vakuum geeignete Suprasil-Spezialanfertigung der Firma Hellma.

Fig. 1. UV-Spektrum von $(\text{BF-NH})_3$ in n-Hexan

Präparativer Teil

Die Darstellung des Borazols erfolgte durch die Reaktion von gelöstem B-Trichloroborazol mit Natriumborhydrid [18, 11], wobei das frei werdende Diboran durch Tri-*n*-butylamin gebunden wurde [3]. Für die Kernresonanzmessungen diente die bei 54,4 °C übergangene und unter Vakuum in Glasampullen von 16 mm Durchmesser eingeschmolzene Fraktion.

B-Trifluoroborazol konnte durch Transfluorierung von in Toluol gelöstem B-Trichloroborazol mit Antimontrifluorid gewonnen werden [12], wobei das gebildete $(\text{BF-NH})_3$ von der im Vakuum abdestillierten Toluollösung durch Ausfrieren getrennt wurde. Lösungen von

(BF-NH)₃ in Toluol und Benzol wurden in die Ampullen für Kernresonanzmessungen eingeschmolzen. Bei der Prüfung der Reinheit der Substanz ergab sich nach KJELDAHL 99,4% der berechneten Stickstoffmenge und durch Titration mit Thoriumnitrat 99% der berechneten Fluormenge.

Das zur Darstellung von (BH-NH)₃ und (BF-NH)₃ benötigte (BCl-NH)₃ wurde aus Bortrichlorid und Ammoniumchlorid, (BBr-NH)₃ aus Bortribromid und Ammoniumbromid gewonnen [1], wobei Kobalt als Katalysator die Ausbeuten verbesserte [6]. Die Lösungen von B-Trichloroborazol und B-Tribromoborazol wurden ebenfalls für die Kernresonanzmessungen in Ampullen eingeschmolzen. Auch bei diesen Substanzen ergaben nach mehrmaliger Sublimation die quantitativen Analysen Reinheiten von mehr als 99,5% für (BCl-NH)₃ und von etwa 99% für (BBr-NH)₃.

III. HMO-Rechnungen am (BH-NH)₃, (BF-NH)₃, (BCl-NH)₃ und (BBr-NH)₃

In der Literatur findet sich häufig der Hinweis und es wird u. a. auch von I. FISCHER-HJALMARS [7] gezeigt, daß einfache Hückel-Rechnungen innerhalb von Verbindungsreihen zur Berechnung von bestimmten Moleküleigenschaften verbesserten MO-Rechnungen nicht nur gleichwertig, sondern zum Teil sogar überlegen sind. Der Grund hierfür ist offenbar die größere Sensitivität der einfachen Hückel-Methode bezüglich Änderungen in den Parametersätzen. Am Borazol selbst sind bereits Rechnungen mit verbesserten MO-Methoden durchgeführt worden [2, 4, 10, 14, 17]. Nach ROTHAAAN und MULLIKEN [17] hat der für Benzol bei 4,9 eV (2500 Å) liegende Übergang im Borazol sein Zentrum bei 6,4 eV.

Legt man die von RECTOR, SCHAEFFER und PLATT [16] angegebenen Übergänge für Benzol zugrunde, so ergibt sich für das Hückel- β_{CC} des Benzols ein Wert von -2,44 eV. Für das β_{BN} im Borazol finden sich in der Literatur Werte zwischen -1,39 eV [5] und -2,44 eV [2, 20]. Das Verhältnis der Überlappungsintegrale $S_{\text{Borazol}}/S_{\text{Benzol}}$ der $2p_z$ -Funktionen beträgt 0,888 [2], womit sich mit der Annahme, das Hückelsche β und das entsprechende Überlappungsintegral seien einander etwa proportional, für die verschiedenen Borazolverbindungen die β_{BN} -Werte der Tab. 2 ergeben. Die β_{BN} -Werte der Halogenderivate konnten aus den in [9] angegebenen B-N-Bindungslängen und der [20] entnommenen Abhängigkeit der Überlappungsintegrale von den Atomabständen gewonnen werden.

Hiermit und mit dem von RECTOR u. Mitarb. [16] bestimmten Wert von 1945 Å für das Zentrum des langstwelligen Überganges im Borazol liefert die MO-Berechnung nach Hückel für das Coulomb-Integral am Bor $\alpha_B = 4,62$ eV wenn willkürlich $\alpha_N = 0$ gesetzt wird. Dieser Wert für α_B ist seinem Betrag nach wesentlich größer als es nach dem für HMO-Rechnungen üblichen, aus dem Unterschied der Elektronegativitäten sich herleitenden Verfahren zu erwarten wäre, jedoch finden für Heteroatome häufig α -Werte Verwendung, die nicht dieser Herleitung aus den Elektronegativitäten entsprechen. Bei WATANABE ITO und KUBO [21] ist für $\alpha_N - \alpha_B = 4,83$ eV angegeben, BROWN und McCORMACK [1] setzen $\beta_{BN} = -2,17$ eV, womit sich aus dem UV-Übergang α_B zu 5,27 eV ergibt. Nimmt man an, daß durch die Anlagerung von Halogenatomen an das Boratom des Borazolringes die Werte von α_B und β_{BN} nicht wesentlich geändert werden, so sind für die Berechnung des langstwelligen Überganges im (BF-NH)₃ und (BCl-NH)₃ noch je zwei Parameter, $\alpha_F(\alpha_{Cl})$ und $\beta_{BF}(\beta_{BCl})$ frei zu wählen. Die Fig. 2 zeigt jedoch, daß für alle überhaupt in Frage kommenden β_{BX} -Werte (X = F, Cl) die Wahl des α_X die Energiedifferenz zwischen dem letzten besetzten und dem ersten unbesetzten Niveau zwischen $\alpha_X = -2,0$ und $\alpha_X = -6,5$ eV nicht wesentlich beeinflußt, womit zur

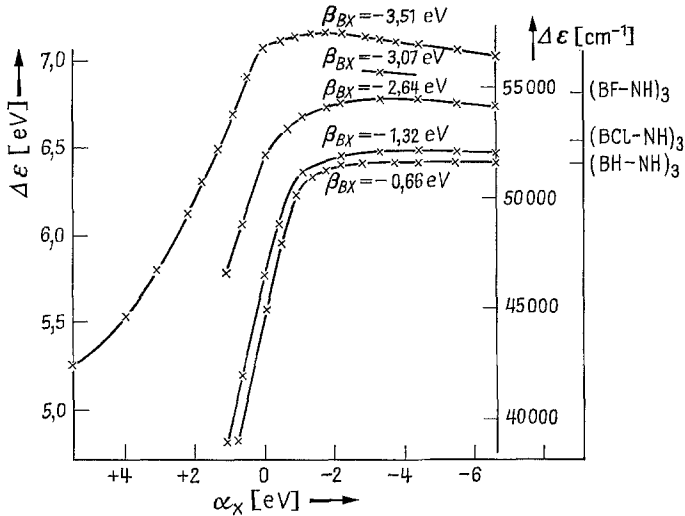


Fig. 2. Abhängigkeit des längstwelligen Elektronenüberganges von den Hückel-Parametern ($\beta_{\text{BN}} = -2,20 \text{ eV}$)

Anpassung der Rechnung an das UV-Spektrum nur die Variation des β_{BX} -Wertes von entscheidender Bedeutung ist.

Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß sich für $\alpha_{\text{X}} > 0$ das letzte besetzte MO nach der irreduziblen Darstellung A_2'' transformiert, während für $\alpha_{\text{X}} < 0$ der letzte besetzte Zustand zweifach bahnentartet ist und zur irreduziblen Darstellung E'' gehört.

Nach [20] liegen mögliche Werte für α_{F} zwischen $-2,5$ und $-7,0 \text{ eV}$ und für α_{Cl} zwischen $-1,9 \text{ eV}$ und $-6,8 \text{ eV}$. Wenn auch die Werte für α_{X} nach der häufig verwandten Elektronegativitätsbeziehung zu niedrig sind, so kann doch angenommen werden, daß die Reihenfolge $|\alpha_{\text{Br}}| < |\alpha_{\text{Cl}}| < |\alpha_{\text{F}}|$ besteht. Die folgenden Parametersätze der Tab. 2 ergeben sich aus den obigen Überlegungen und aus der Forderung nach Übereinstimmung des Elektronenüberganges vom letzten be-

Tabelle 2. Parameter α und β für die Hückelrechnungen in eV

	α_{B}	α_{X}	β_{BX}	β_{BN}
(BH-NH) ₃	4,62	—	—	-2,20
(BF-NH) ₃	4,62	-2,20	-2,74	-2,22
(BCl-NH) ₃	4,62	-1,54	-1,65	-2,28
(BBr-NH) ₃	4,62	-1,10	-0,76 ₈	-2,28

Tabelle 3. Berechnete π -Elektronendichten

	q_{N}	q_{B}	q_{X}
(BH-NH) ₃	1,638	0,362	
(BF-NH) ₃	1,713	0,437	1,851
(BCl-NH) ₃	1,660	0,410	1,930
(BBr-NH) ₃	1,633	0,385	1,981

setzten zum ersten unbesetzten Zustand mit den teils schon bekannten, teils von uns gemessenen UV-Spektren. Die aus diesen Parametersätzen resultierenden π -Elektronendichten ρ_i sind in Tab. 3 zusammengestellt.

VI. Diskussion der Ergebnisse

Um einen besseren Überblick über die zu diskutierenden Meßresultate zu geben, sind in den Figs. 3, 4 und 5 die chemischen Verschiebungen graphisch dargestellt. Die Verschiebungen am Bor bei den entsprechenden Bortrihalogeniden wurden von PHILIPS, MILLER und MUETTERTIES [15] bestimmt.

Das auffallendste aus den chemischen Verschiebungen sich ergebende Resultat ist die Tatsache, daß fast alle Resonanzen der Halogenderivate des Borazols gegenüber dem Borazol selbst in Richtung des stärkeren Feldes verschoben sind, d. h., der jeweilige Kern ist stärker durch Elektronen abgeschirmt. Im Gegensatz dazu

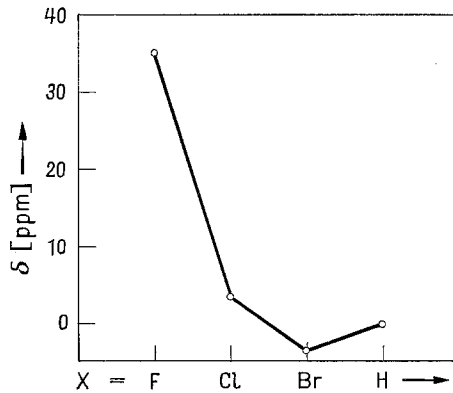


Fig. 3

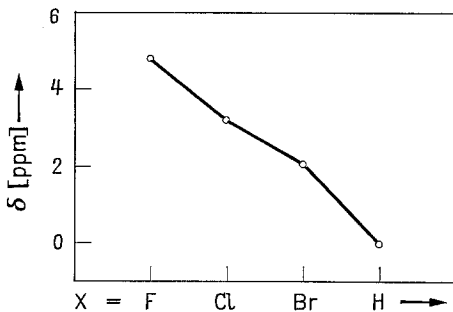


Fig. 4

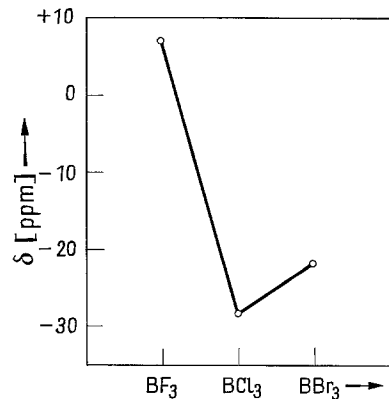


Fig. 5

Fig. 3. Chemische Verschiebungen der ^{14}N -Resonanz im Borazol und den B-Trihalogenborazolen $(\text{BX-NH})_3$

Fig. 4. Chemische Verschiebungen der ^{11}B -Resonanz im Borazol und den B-Trihalogenborazolen $(\text{BX-NH})_3$

Fig. 5. Chemische Verschiebungen der ^{11}B -Resonanz in den B-Trihalogeniden (nach [15])

sollte man aber aufgrund der in der Reihenfolge H, Br, Cl, F steigenden Elektronegativitäten (2,15; 2,80; 3,00; 3,95 nach GORDY und ORVILLE-THOMAS [8]) erwarten, daß um so mehr Elektronen vom Bor und damit auch vom Stickstoff weggesaugt werden je elektronegativer der Substituent ist. Die teilweise Umkehrung dieser Reihenfolge erklärten zuerst ONAK, LANDESMANN, WILLIAMS und SHAPIRO [13] für die B-Trihalogenide und die gleiche Erklärung gilt offenbar auch für die Borazolverbindungen.

Im BCl_3 und BBr_3 ist die Reihenfolge der chemischen Verschiebung (wenn auch nicht der jeweilige Abstand in *ppm*) noch den Elektronegativitäten entsprechend. Bei der Fluorverbindung jedoch bilden die nichtbindenden Elektronen des Fluoratoms mit der für die σ -Bindungen nicht beanspruchten *p*-Funktion des Boratoms eine π -Bindung, die auch die Bindungsverkürzung im Bortrifluorid gegenüber der aus der Summe der kovalenten Radien sich ergebenden Bindungslänge erklärt. (Da die Bindungen auch bei den anderen Bortrihalogeniden in diesem Sinne etwas verkürzt sind, können hier gleiche, wenn auch wesentlich schwächere „Rückbindungseffekte“ angenommen werden.)

Diese Erklärung der chemischen Verschiebungen wird durch die UV-Spektren und die an diesen justierten HMO-Rechnungen bestätigt. Die in den Figs. 6 und 7 aufgetragenen π -Elektronendichten zeigen einen den Figs. 3 und 4 entsprechenden Verlauf. Der durch die Kernresonanzuntersuchungen postulierte vom Fluor über Chlor zum Brom abnehmende Rückbindungseffekt findet sich bestätigt durch die von 1,85 e über 1,93 e auf 1,98 e steigende π -Elektronendichte an den Substituenten.

Daß nicht nur eine ganz spezielle Wahl der Parameter β_{BX} und α_{X} diese Übereinstimmung zwischen den gemessenen chem. Verschiebungen und den berechneten π -Elektronendichten hervorruft, zeigt die Fig. 8. Variiert man die Parametersätze unter den durch die UV-Spektren geforderten Voraussetzungen $2,6 \text{ eV} < |\beta_{\text{BF}}| < 3,0 \text{ eV}$; $1,5 \text{ eV} < |\beta_{\text{BCl}}| < 2,2 \text{ eV}$, so kann keine Paarung β_{BX} , α_{X} gefunden werden, für die nicht die π -Elektronendichte am Bor und Stickstoff vom $(\text{BH-NH})_3$ über $(\text{BCl-NH})_3$ zum $(\text{BF-NH})_3$ zunimmt.

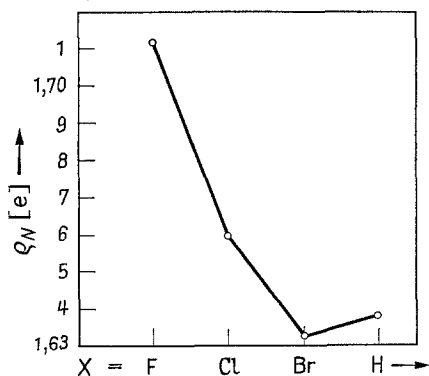


Fig. 6

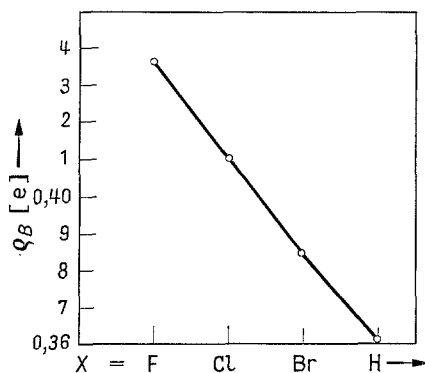


Fig. 7

Fig. 6. π -Elektronendichten am Stickstoff im Borazol und den B-Trihalogenoborazolen $(\text{BX-NH})_3$

Fig. 7. π -Elektronendichten am Bor im Borazol und den B-Trihalogenoborazolen $(\text{BX-NH})_3$

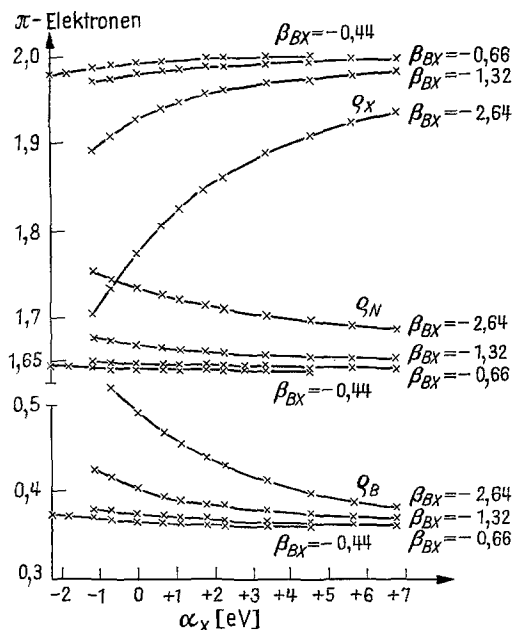


Fig. 8. Abhängigkeit der berechneten π -Elektronendichten von den Parametern ($\beta_{BN} = -2,20$ eV)

Da der entsprechende längstwellige UV-Übergang im $(\text{BBr-NH})_3$ weder in Lösung noch im gasförmigen Zustand gefunden werden konnte, besteht für diese Verbindung nicht die Möglichkeit einer Eichung der Hückel-Parameter. Nimmt man jedoch für β_{BBr} und α_{Br} Werte an, die in bezug auf die für Fluor und Chlor gewählten Parameterwerte sinnvoll sind (Tab. 2), so ergibt sich gute Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen der Bromverbindung. Man sollte nach dieser Rechnung den verbotenen längstwelligen Elektronenübergang etwa bei 1950 \AA finden.

Es ist selbstverständlich nicht möglich eine genaue Relation zwischen den absoluten Größen der errechneten π -Elektronendichte und der chemischen Verschiebung herzustellen, da hierzu ein Kenntnis des paramagnetischen Anteiles an den chemischen Verschiebungen und seiner Änderung innerhalb einer Verbindungsreihe notwendig wäre. Hier sei nur auf den praktisch linearen Zusammenhang zwischen errechneter π -Elektronendichte und chemischer Verschiebung hingewiesen (Fig. 9). Es kann daher angenommen werden, daß eine Proportionalität zwischen π -Elektronendichten und chemischen Verschiebungen existiert. Diese Annahme wird gestützt durch die Arbeit von SPIESECKE und SCHNEIDER [19] in der ein linearer Zusammenhang zwischen ^{13}C -chemischer Verschiebung und der π -Elektronendichte im C_7H_7^+ , C_6H_6 , C_5H_5^- , $\text{C}_3\text{H}_3^{2-}$ nachgewiesen wird. Zur Trennung von π -Anteil und σ -Anteil an den gemessenen chem. Verschiebungen ist beabsichtigt, ähnliche Untersuchungen wie die oben beschriebenen auch noch an den entsprechenden durchhydrierten Verbindungen vorzunehmen.

Weiterhin soll durch Übergang auf andere Heterosysteme untersucht werden, inwieweit auch hier das Hückelsche Einelektronenmodell geeignet ist, Kernreso-

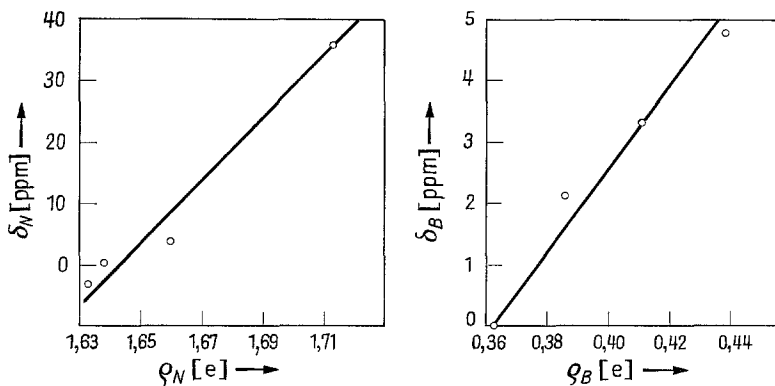


Fig. 9. Zusammenhang zwischen berechneten π -Elektronendichten und der chemischen Verschiebung

nanzmessungen mit an den Elektronenspektren geeichten Parametersätzen zu erklären. Es liegt die Vermutung nahe, daß die hohe Symmetrie der untersuchten Borazolverbindungen zumindest mitverantwortlich ist für den Erfolg des verwandten Einelektronenmodells, so daß seine Anwendbarkeit auf Systeme niedrigerer Symmetrie nicht ohne weiteres gegeben ist.

Herrn Professor Dr. H. HARTMANN danken wir für sein stetes Interesse und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Für die Hilfe bei der Aufnahme des Vakuum-UV-Spektrums von Fluorborazol danken wir Herrn Diplom-Physiker E. MOHLER.

Literatur

1. BRENNAN, R., G. H. DAHL, and R. SCHAEFFER: *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6248 (1960).
2. BROWN, D. A., u. C. G. McCORMACK: *Theoret. Chim. Acta* **6**, 350 (1966).
3. DAHL, G. H., and R. SCHAEFFER: *J. inorg. nucl. Chem.* **12**, 380 (1959).
4. DAVIES, D. W.: *Trans. Farad. Soc.* **56**, 1713 (1960).
5. DEWAR, M. J. S., and A. R. LEFLEY: *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4560 (1961).
6. EMELÉUS, H. J., and G. J. VIDELA: *J. chem. Soc. (London)* **1959**, 1306.
7. FISCHER-HJALMARS, I.: *Arkiv Fysik* **21**, 123 (1962); reprinted in: *Quantum theory of molecular electronic structure*, S. 422; ed. PARR, R. G. New York-Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc. 1963.
8. GORDY, W., and W. J. ORVILLE-THOMAS: *J. chem. Physics* **24**, 439 (1956).
9. HESTER, R. E., u. C. W. J. SCAIFE: *Spectrochim. Acta* **22**, 455 (1966).
10. HOFFMANN, R.: *J. chem. Physics* **40**, 2474 (1964).
11. HOHNSTEDT, L. F., and D. T. HAWORTH: *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 89 (1960).
12. LAUBENGAYER, A. W., K. WATTERSON, D. R. BIDINOSTI und R. F. PORTER: *Inorg. Chem.* **2**, 519 (1963).
13. ONAK, T. P., H. LANDESMANN, R. E. WILLIAMS, and I. SHAPIRO: Paper presented before the Division of Inorg. Chem., National Meeting of the A.C.S., Boston, Mass., April 1959 (s. a. Literaturstelle [15]).
14. PERKINS, P. G., and D. H. WALL: *J. chem. Soc. (London) A* **1966**, 235.
15. PHILIPS, W. D., H. C. MILLER, and E. L. MUETTERTIES: *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4496 (1959).
16. RECTOR, C. W., G. W. SCHAEFFER, and J. R. PLATT: *J. chem. Physics* **17**, 460 (1949).
17. Roothaan, C. C. J., and R. S. MULLIKEN: *J. chem. Physics* **16**, 118 (1948).
18. SCHAEFFER, R., M. STEINDLER, L. HOHNSTEDT, H. S. SMITH Jr., L. B. EDDY, and H. I. SCHLESINGER: *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3303 (1954).
19. SPIESECKE, H., and W. G. SCHNEIDER: *Tetrahedron Letters* **1961**, 468.

20. STREITWIESER, A.: Molecular orbital theory for organic chemists. New York: John Wiley and Sons 1961.
21. WATANABE, H., K. ITO, and M. KUBO: J. Amer. chem. Soc. 82, 3294 (1960).

Dr. KARL HENSEN
Institut für Physikalische Chemie
der Universität
6 Frankfurt am Main 1