

Quantenchemische Rechnungen am Borin (Borabenzol)

Gerhard Raabe, Eberhard Heyne, Wolfgang Schleker und Jörg Fleischhauer *

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **39 a**, 678–681 (1984); eingegangen am 19. April 1984

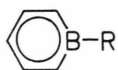
Quantumchemical Calculations on Borine (Borabenzene)

Although many Borinato-transition metal-complexes have been isolated after the first synthesis and characterisation of such a molecule in 1970, nobody succeeded so far in isolating the unsubstituted neutral ligand Borine (Borabenzene) C_5H_5B .

It is the aim of this theoretical investigation to find at least a partial answer to the question why the free borine should be a highly reactive molecule.

The results of semiempirical and ab-initio-calculations presented here show that the LUMO of the free and unsubstituted borine in contrast to benzene and pyridine should be a σ^* -molecular orbital which causes pronounced σ -acceptor properties.

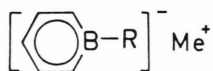
Obwohl nach der erstmaligen Isolierung und Charakterisierung eines Borinato-Übergangsmetall-Komplexes durch Herberich et al. [1] im Jahre 1970 zahlreiche Komplexe mit Borin-Liganden



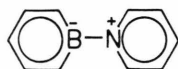
dargestellt wurden, entzog sich das freie Borin (Borabenzol)



bisher allen Versuchen der Darstellung.
Borinat-Salze

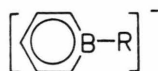


sind dagegen z.B. durch Cyanid-Abbau der entsprechenden Übergangsmetall-Komplexe [2] oder durch Deprotonierung von Bora-2,5-cyclohexadien-Derivaten [12] zugänglich. Auch gelang es in jüngster Zeit, das Borin in Form eines Pyridin-Adduktes



abzufangen [3].

Während zahlreiche theoretische Untersuchungen Borinato-Übergangsmetall-Komplexe und Borinat-Anionen vom Typ



zum Gegenstand haben [4–7], wurde über das unsubstituierte neutrale Borin bisher nur sehr wenig berichtet [11]. Da außerdem in der zuletzt erwähnten Arbeit kein Versuch unternommen wurde, anhand der elektronischen Struktur des Moleküls zu erklären, warum dieses bisher nicht isoliert werden konnte, führten wir sowohl semiempirische (MNDO [8, 9]) als auch ab-initio-Rechnungen (STO-3G [10]) durch, um einen Beitrag zur Lösung dieses Problems zu leisten.

Die vermutlich hohe Reaktivität des Borins kann verschiedene Ursachen haben.

So wäre es zum Beispiel denkbar, daß Borabenzol, anders als Benzol und Pyridin, im Grundzustand nicht über drei sondern über zwei doppelt besetzte π -Molekülorbitale verfügt, während zwei Elektronen ein weitgehend am Boratom lokalisiertes σ -Molekülorbital besetzen. Der elektronische Zustand des Borins entspräche dann dem eines instabilen „Anti-Hückel“-Systems.



* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer, Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen, D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1.

0340-4811 / 84 / 0700-0678 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

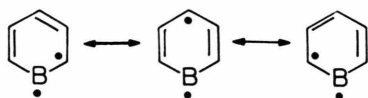
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

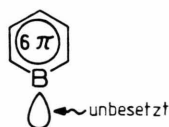
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Herberich *et al.* [13] nehmen als Ursache für die Instabilität des Borins zwei Erklärungsmöglichkeiten an:

- Der Grundzustand des Borins ist ein Triplett und entspricht einem biradikalischen System mit zwei ungepaarten Elektronen.



- Das Borin verfügt im Grundzustand über drei doppelt besetzte π -Molekülorbitale. Das Boratom besitzt aber im Gegensatz zum Kohlenstoff im Benzol oder Stickstoff im Pyridin ein unbesetztes nichtbindendes sp^2 -Orbital, welches dem Molekül starke σ -Akzeptoreigenschaften verleiht.



Trifft die letzte Annahme zu, dann sollten Rechnungen am Borabenzol neben den drei doppelt besetzten π -Molekülorbitalen ein weitgehend am Boratom lokalisiertes σ^* -MO liefern, welches energetisch unterhalb der π^* -Molekülorbitale liegt.

Um charakteristische Unterschiede des Borins zu seinen um zwei Elektronen reicheren N- und C–H-Analogen herauszuarbeiten, führten wir die entsprechenden Untersuchungen auch für die Moleküle Pyridin und Benzol durch.

Ausgehend von plausiblen Startgeometrien optimierten wir die drei Moleküle zunächst mit der MNDO-Methode.

Im Falle des Borins wurde auch von einer nicht planaren Startgeometrie ausgegangen. Diese Rechnung lieferte ebenfalls eine planare Minimumsgeometrie. Die optimierte Geometrie des Borins ist in den Abbildungen 1a und 1b wiedergegeben. Die so erhaltenen Gleichgewichtsgeometrien verwendeten wir in unseren ab-initio-Rechnungen.

Ergebnisse

Wie Benzol und Pyridin besitzt auch das Borin drei doppelt besetzte π -Molekülorbitale.

Die Eigenwerte der tiefsten doppelt besetzten π -Molekülorbitale sind für ein gegebenes Molekül

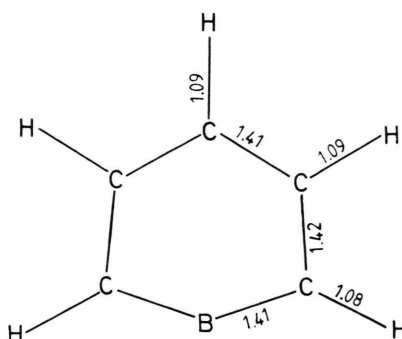


Abb. 1a. MNDO-optimierte Bindungslängen im Borin (in Å).

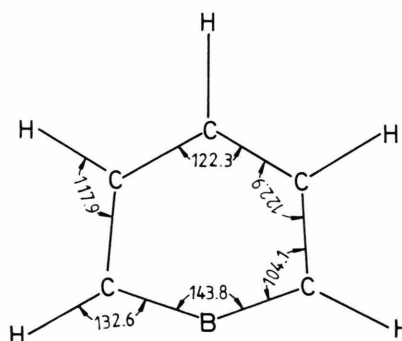


Abb. 1b. MNDO-optimierte Bindungswinkel im Borin (in Grad).



Abb. 2. Ladungsverteilung im Borin a) nach STO-3G, b) nach MNDO (in e_0).

nach STO-3G und MNDO sehr ähnlich. Dagegen erhält man mit der MNDO-Methode für die anderen beiden doppelt besetzten π -Molekülorbitale Energien, die um ca. 2 eV negativer sind als die entsprechenden ab-initio-Ergebnisse. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ist nach STO-3G um 4–5 eV größer als nach MNDO. Beide Verfahren liefern für das Borin eine positive Ladung am Boratom sowie negative Ladungen in o- und p-Position. Die Ladung am m-Kohlenstoffatom ist nach beiden Methoden sehr klein, und

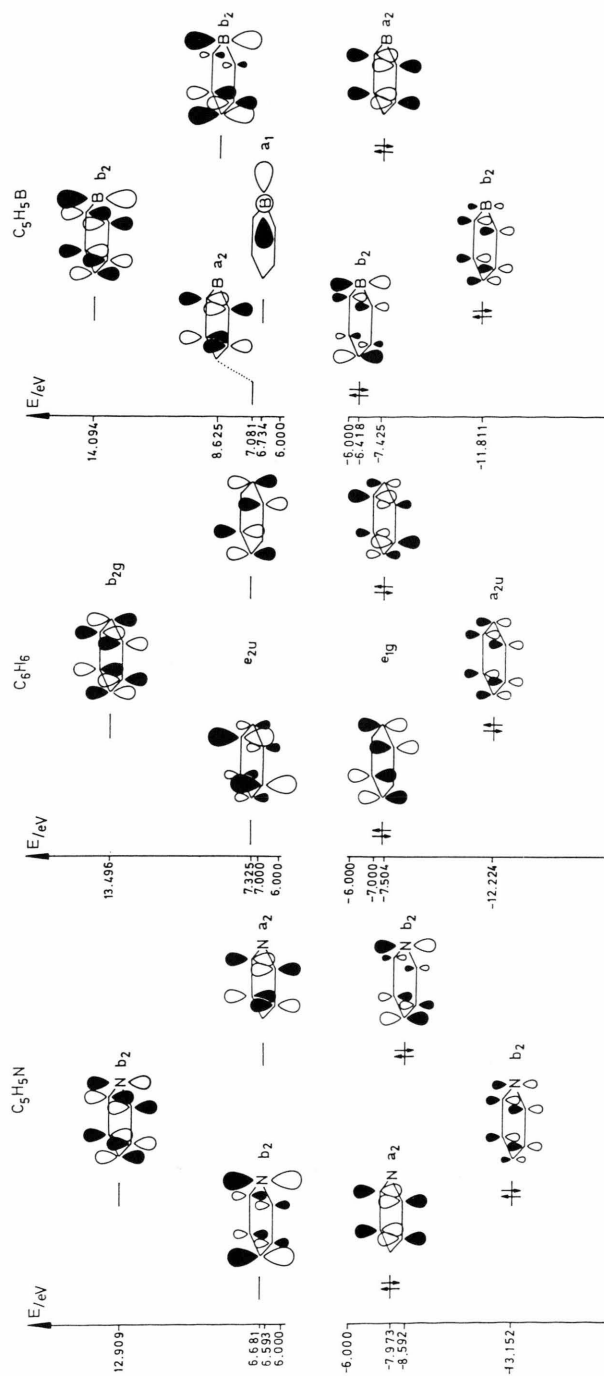


Abb. 3. Ausschnitt aus den MO-Schemata der Moleküle Pyridin, Benzol und Borin nach STO-3G.

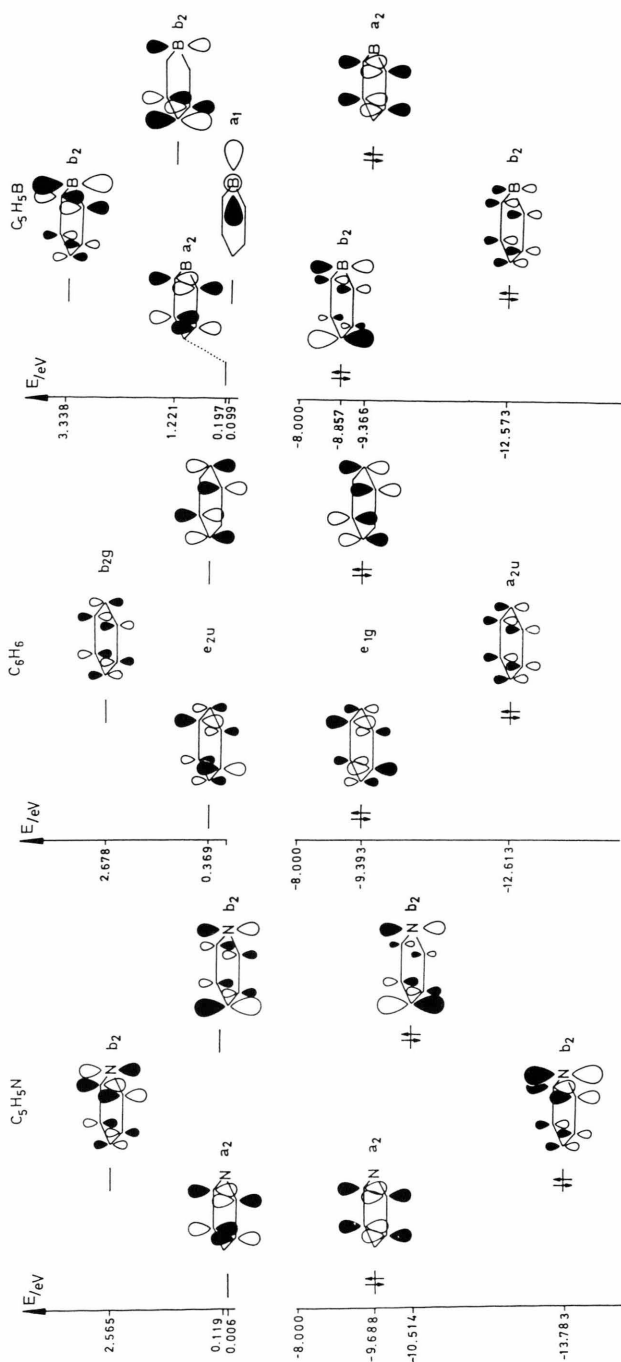


Abb. 4. Ausschnitt aus den MO-Schemata der Moleküle Pyridin, Benzol und Borin nach MNDO.

Tab. 1. „Gross“-Orbitalpopulationen am Boratom nach MNDO und STO-3G.

	STO-3G	MNDO
2 s	0.90409	1.23007
2 p _x	0.68650	0.66152
2 p _y	0.27855	0.31219
2 p _z	0.80548	0.68986

zwar nach MNDO negativ und nach STO-3G positiv (Abb. 2a, 2b). Beide Methoden liefern sehr ähnliche Mullikensche „gross“-Populationen für die 2p-Funktionen am Boratom (Tabelle 1).

In Abb. 3 sind Ausschnitte der MO-Schemata im Grenzoritalbereich für die drei untersuchten Moleküle wiedergegeben, wie wir sie mit der STO-3G-Methode erhielten. Die entsprechenden Ergebnisse der MNDO-Rechnungen sind in Abb. 4 graphisch dargestellt. Was das Borin charakteristisch von seinem N-Homologen Pyridin und C-H-Homologen Benzol unterscheidet, ist ein energetisch unterhalb der π^* -Molekülorbitale liegendes σ^* -Molekülorbital (a_1), das beiden Methoden zufolge überwiegend am Boratom lokalisiert ist. (Die sehr kleinen Kompo-

nenten an den anderen Atomen wurden für dieses MO in den Abbildungen 3 und 4 nicht wiedergegeben.)

Dieses tiefliegende σ^* -Molekülorbital sollte dem Borin ausgeprägte σ -Akzeptoreigenschaften verleihen. Diese könnten eine so hohe Reaktivität des Moleküls zur Folge haben, daß eine Isolierung des freien Borins sehr erschwert wird. Bei der Bildung von Borinat-Anionen bzw. des Pyridin-Adduktes wird dieses Akzeptororbital durch Wechselwirkung mit einem geeigneten σ -Donatororbital abgesenkt und doppelt besetzt.

Zusätzlich führten wir eine MNDO-Rechnung für den Triplett-Zustand des Borins unter Geometrieoptimierung durch („Halb-Elektronen-Methode“ [14]). Die Gesamtenergie des Triplett-Borins liegt um ca. 1 eV oberhalb des Wertes für den oben betrachteten Singulett-Zustand, der somit der Grundzustand des Moleküls ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Paetzold für die Anregung zu dieser Untersuchung.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung und dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für die Bereitstellung von Rechenzeit.

- [1] G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, *Angew. Chem.* **82**, 838 (1970); *Internat. Edit.* **9**, 805 (1970).
- [2] G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke u. W. Koch, *Chem. Ber.* **109**, 2382 (1976).
- [3] Privatmitteilung von P. Paetzold (RWTH Aachen) über eine gemeinsame Arbeit mit G. Maier (Universität Gießen).
- [4] D. W. Clack und K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **208**, 183 (1981).
- [5] N. M. Kostić u. R. F. Fenske, *Organometallics* **2**, 1319 (1983).
- [6] D. W. Clack u. K. D. Warren, *Inorg. Chem.* **18**(2), 513 (1979).
- [7] C. W. Allen u. D. E. Palmer, *J. Chem. Ed.* **55**(8), 497 (1978).
- [8] M. J. S. Dewar u. W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4907 (1977).
- [9] M. J. S. Dewar u. M. L. McKee, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**(16), 5231 (1977).
- [10] QCPE-Programm Nr. 304.
- [11] J. M. Schulman, R. L. Disch u. M. L. Sabio, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**(14), 3785 (1982).
- [12] A. J. Ashe u. P. Shu, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1804 (1971).
- [13] G. E. Herberich u. G. Greiß, *Chem. Ber.* **105**, 3413 (1972).
- [14] M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall u. C. G. Verner, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1953 (1968).