

# Argumente zur Orbital-Reihenfolge in Borazin<sup>[1]</sup>

Von Hans Bock und Werner Fuß<sup>[a]</sup>

MO-Rechnungen unter Einschluß aller Valenzelektronen<sup>[2-5]</sup> ergeben für Borazin eine Orbital-Reihenfolge, die mit seinem Photoelektronen(PE)-Spektrum<sup>[5]</sup> nicht in Einklang zu bringen ist<sup>[6]</sup>; insbesondere soll das oberste besetzte Molekülorbital vom  $\sigma$ -Typ sein. Für eine andersartige Zuordnung sprechen folgende Überlegungen und experimentelle Daten:

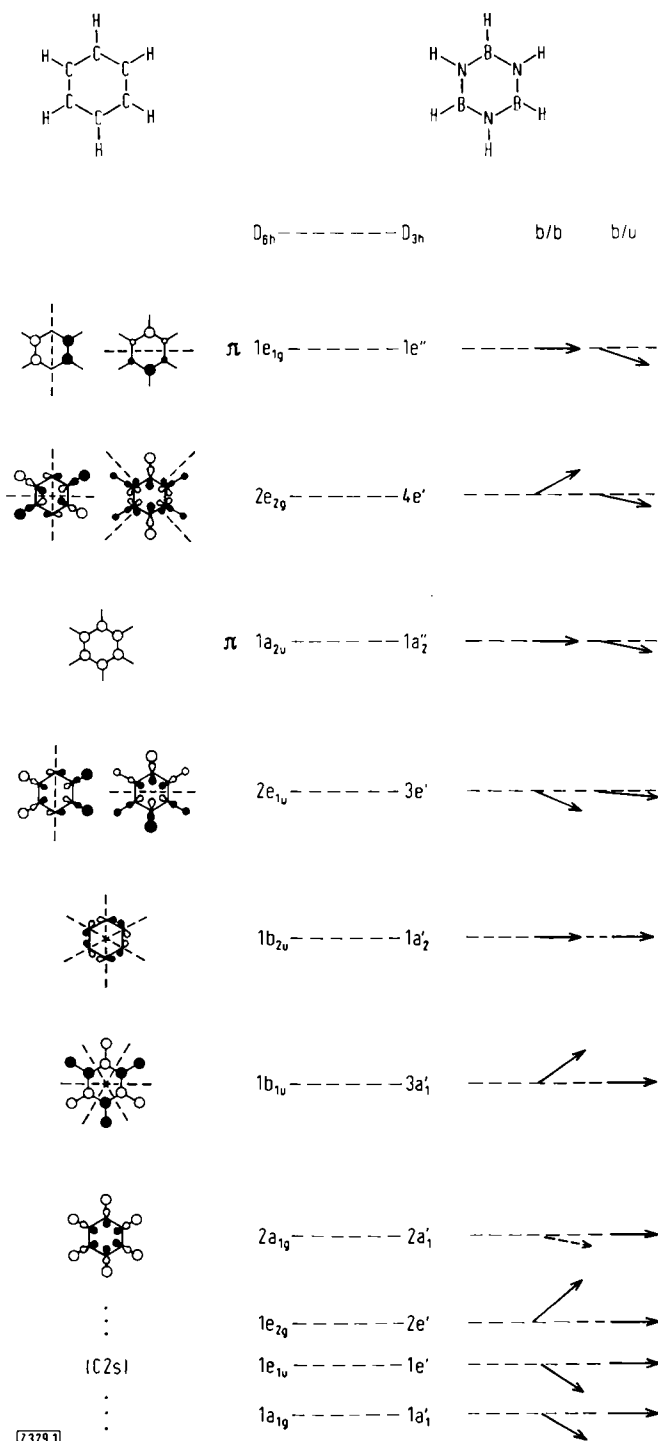


Abb. 1. Qualitative Niveaushiftungen beim Übergang von Benzol zu Borazin.

1. Aus dem vollständig zugeordneten<sup>[7]</sup> PE-Spektrum des mit Borazin isoelektronischen Benzols geht die in Abbildung 1 mit Orbitaldiagrammen und irreduziblen Darstellungen der Molekülorbitale charakterisierte Reihenfolge der Energieniveaus hervor. Bei Übergang von  $D_{6h}$ - zu  $D_{3h}$ -Symmetrie fallen jeweils die irreduziblen Darstellungen  $e_{2g}$  und  $e_{1u}$  in  $e'$  sowie  $b_{1u}$  und  $a_{1g}$  in  $a_1'$  zusammen<sup>[8]</sup>. Wird durch eine abwechselnd erhöhte und erniedrigte Kernladung der Ringatome eine Störung mit der Symmetrie  $D_{3h}$  eingeführt, dann mischen jeweils die Molekülorbitale gleicher irreduzibler Darstellung: Je kleiner die Energiedifferenz zwischen zwei Niveaus ist, desto stärker „stoßen sie sich ab“. Die durch Wechselwirkungen zwischen den besetzten Molekülorbitalen resultierenden Niveaushiftungen sind in Abbildung 1 qualitativ durch die Pfeile b/b, die bei Berücksichtigung der unbesetzten Molekülorbitale zusätzlich auftretende Änderungen durch die Pfeile b/u dargestellt. Ob sich bei dieser Korrelation Benzol  $\rightarrow$  Borazin die Reihenfolge der Orbitale ändert, kann experimentell durch die Zuordnung einzelner Banden im PE-Spektrum entschieden werden.

2. Im PE-Spektrum von Borazin (Abb. 2) bis 21.21 eV<sup>[9]</sup> lassen sich (mindestens) sechs Banden unterscheiden. Die erste Bande bei 10.09 eV ist bereits aufgrund der erkennbaren Schwingungsfeinstruktur einer  $\pi$ -Ionisierung zuzuordnen: Die Progression mit  $1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  kann nur zu einer Ringschwingung  $E'$  (IR-Spektrum von Borazin:  $\nu_{13} = 1465$  oder  $\nu_{14} = 1406 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[10]</sup>) gehören und läßt wie bei Benzol<sup>[7]</sup> auf ein entartetes Niveau schließen, während die Progression mit  $800 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$  einer Ringschwingung  $A_1'$  entspricht (Raman-Spektrum von Borazin:

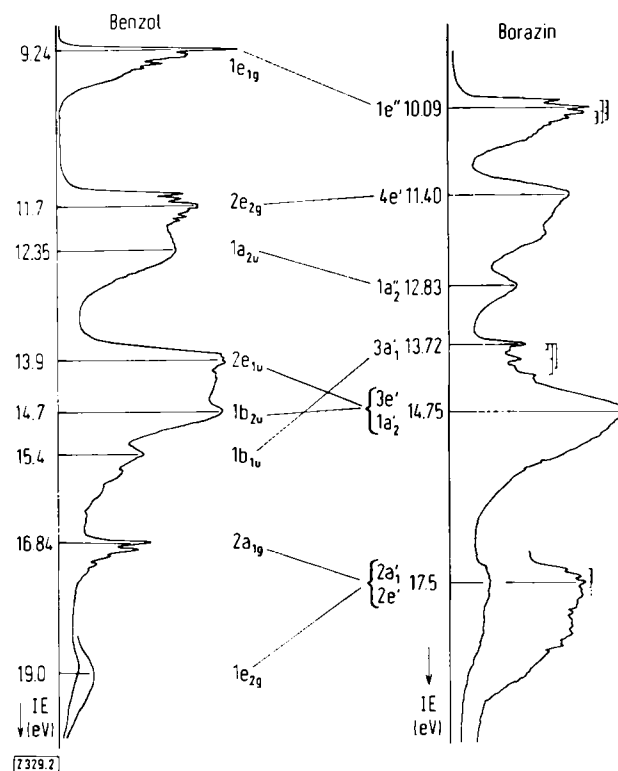


Abb. 2. Korrelation der Photoelektronen-Spektren von Benzol und Borazin [9].

$\nu_3 = 944$  oder  $\nu_4 = 842 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>) und daher dem „ringbindenden“  $\pi$ -Orbital  $1e''$  zuzuweisen ist. Für das kaum „B/N-bindende“  $\sigma$ -Orbital  $4e'$  bleibt dann nur die unstrukturierte zweite Bande bei 11.40 eV übrig. Des weiteren kann die Bande bei 13.72 eV anhand ihrer Schwingungsfeinstruktur dem „stark B/H-bindenden“ Orbital  $3a_1'$  zugeordnet werden: Dies belegt vor allem das Auftreten der B/H-Streckschwingung 1880

$\pm 100 \text{ cm}^{-1}$  der Rasse  $A_1$  (Raman-Spektrum von Borazin:  $\nu_2 = 2442 \text{ cm}^{-1}$  [11]), welche wie die C/H-Streckschwingung der  $1b_{1u}$ -Bande im PE-Spektrum von Benzol durch Ionisierung drastisch erniedrigt wird [7]. Die restlichen Banden des Borazin-Photoelektronen-Spektrums werden aufgrund der qualitativen Orbital-Korrelationen (Abb. 1) sowie anhand der ungefähren Intensitätsverhältnisse entarteter und nichtentarteter Molekülorbitale in die Reihenfolge  $e''/e'/a_2''/a_1''/(e' + a_2'')/(a_1' + e') \dots$  eingeordnet (Abb. 2).

3. Weitere Argumente für die  $\pi$ -Zuordnung des obersten besetzten Borazin-Molekülorbitals liefern die PE-Spektren von Methyl- und Halogen-Derivaten, deren erste Ionisierungsenergien Abbildung 3 wiedergibt.

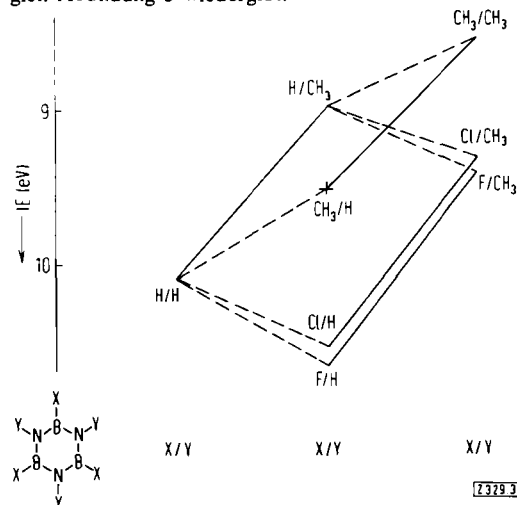


Abb. 3. Erste Ionisierungsenergien von Borazin und einigen Methyl- und Halogen-Derivaten.

Durch Halogen-Substituenten  $X = F, Cl$  sollte das oberste besetzte  $\sigma$ -Niveau stark abgesenkt werden, während im  $\pi$ -System der mesomere Effekt von  $X$  dem induktiven entgegenwirkt [12]. Die erste Bande in den PE-Spektren des  $B$ -Trifluor-borazins bei  $10.66 \text{ eV}$  und des  $B$ -Trichlor-borazins bei  $10.55 \text{ eV}$  entspricht somit sicherlich einer  $\pi$ -Ionisierung. Aus der geringeren Stö-

rung des  $\pi$ -Systems folgt zugleich, daß von den beiden PE-Banden des Borazins bei  $10.09$  und  $11.40 \text{ eV}$  (Abb. 2) ebenfalls die erste einem  $\pi$ -Orbital zuzuordnen ist.

Durch Methylgruppen sollte das oberste besetzte  $\pi$ -Orbital in Borazin und seinen Derivaten angehoben werden. Nach Störungsrechnung 1. Ordnung wird die Änderung der Orbitalenergie

$$\delta \epsilon_j = \sum_i c_{ij}^2 \delta \alpha_i$$

durch die Störung  $\delta \alpha_i$  und die Quadrate der Orbitalkoeffizienten  $c_{ij}^2$  am gestörten Zentrum  $i$  wiedergegeben; für mehrere Störungen ist Additivität zu erwarten: Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, ändert sich die erste Ionisierungsenergie bei  $N$ -Methylierung (—) unabhängig von den  $B$ -Substituenten und bei  $B$ -Methylierung oder  $B$ -Halogenierung (---) unabhängig vom  $N$ -Substituenten jeweils um gleiche Beträge. Diese Additivität ist für  $\sigma$ -Orbitale – insbesondere bei Einschluß der  $B$ -Halogenborazine – nicht zu erwarten.

Bei Annahme einer konstanten Störung  $\delta \alpha_i (CH_3)$  läßt sich zusätzlich das Verhältnis der  $B$ - und  $N$ -Orbitalkoeffizientenquadrate berechnen: Aus der Störungsformel folgt mit den gemessenen mittleren Änderungen der Orbitalenergien  $\delta \epsilon_j (B-CH_3) = 0.55 \pm 0.05 \text{ eV}$  und  $\delta \epsilon_j (N-CH_3) = 1.1 \pm 0.1 \text{ eV}$  für die obersten besetzten  $\pi$ -Orbitale aller in Abbildung 3 aufgeführten Borazin-Derivate  $\sum_B c_{jB}^2 : \sum_N c_{jN}^2 \approx 1 : 2$ .

Anmerkung bei der Korrektur (9. Febr. 1971): Unterdessen ist von S. D. Peyerimhoff u. R. J. Buenker, Theoret. Chim. Acta 19, 1 (1970), eine ab-initio-Rechnung veröffentlicht worden, die unsere Zuordnung voll bestätigt.

Eingegangen am 13. November 1970 [Z 329]

## Erdalkalimetallhalogenid-Hydrate: IR-Spektren zur Phasenanalyse und zur Bestimmung der möglichen Strukturtypen [1]

Von Heinz Dieter Lutz, Hans Jürgen Klüppel und George Khol [1]

Untersuchungen über die Gitterschwingungen der Erdalkalimetallhydroxide haben ergeben [1–3], daß IR-Spektren zur Identifizierung und Charakterisierung von Hydroxiden und Hydroxidhydraten erheblich besser geeignet sind als die meistens sehr linienreichen und ohne Einkristallmessungen nur sehr schwierig indizierbaren Röntgen-Aufnahmen. Im folgenden soll am Beispiel der Erdalkalimetallhalogenid-Hydrate gezeigt werden, daß bei Verbindungen gleicher Stöchiometrie aufgrund der Gitterschwingungsspektren auch die Zugehörigkeit zu gleichen oder verschiedenen Strukturtypen sehr leicht festgestellt werden kann, wodurch die Indizierung der Pulveraufnahmen beträchtlich erleichtert wird.

So geht aus den Spektren, insbesondere aus Zahl und Lage der Streck- ( $3000\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ ) und Deformationsschwingungen ( $1600\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie der Librationen ( $300\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ ) des Kristallwassers, hervor, daß die Strontiumhalogenid-Hexahydrate  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  und  $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ , wie aus röntgenographischen Daten bekannt [4], gleiche Strukturen besitzen und die monoklin kristallisierenden Barium- und Strontiumhalogenid-Dihydrate  $SrCl_2 \cdot 2H_2O$  [4],  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  [4] und  $BaBr_2 \cdot 2H_2O$  [5] sowie  $BaJ_2 \cdot 2H_2O$  [6] drei verschiedenen Strukturtypen angehören (Abb. 1).

Die Monohydrate der Erdalkalimetallhalogenide, von denen wir  $SrBr_2 \cdot H_2O$ ,  $SrJ_2 \cdot H_2O$  und  $BaJ_2 \cdot H_2O$  erstmals dargestellt haben, sind nach den IR-Spektren (Abb. 2) mit Ausnahme von  $SrJ_2 \cdot H_2O$  alle isotyp. Die von uns daraufhin bestimmten Kristalldaten der nach Elektronenbeugungsmessungen an  $BaCl_2 \cdot H_2O$  [7] in der Raumgruppe  $Pnma$  kristallisierenden Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle. Kristalldaten von Erdalkalimetallhalogenid-Monohydraten (A).

$MX_2 \cdot H_2O$	a	b	c
$BaCl_2 \cdot H_2O$ [7]	4.51	9.02	11.28
$BaBr_2 \cdot H_2O$ [7]	4.59	9.41	11.59
$BaJ_2 \cdot H_2O$	4.73	9.92	12.15
$SrBr_2 \cdot H_2O$	4.88	8.96	11.47

[\*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. W. Fuß  
Chemische Institute der Universität  
6 Frankfurt/Main, Ludwig-Rehm-Straße 14

[1] 2. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 1. Mitteilung: E. Heilbronner, V. Hornung, H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 81, 537 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 524 (1969).

[2] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 40, 2474 (1964).

[3] P. M. Kuznesov u. D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1683 (1968).

[4] D. W. Davies, Trans. Faraday Soc. 64, 2881 (1968).

[5] D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell u. I. A. Stenhouse, Chem. Phys. Lett. 5, 291 (1970).

[6] a) D. R. Lloyd u. N. Lynaugh, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 268, 97 (1970); b) vgl. auch D. R. Armstrong u. D. T. Clark, Chem. Commun. 1970, 99 sowie c) die Deutung der Ionisierungsenergien alkylierter Borazine [3].

[7] L. Åsbrink, E. Lindholm u. O. Edquist, Chem. Phys. Lett. 5, 609 (1970).

[8] Vgl. z. B. E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross: Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. McGraw-Hill, New York 1955, S. 337.

[9] Die PE-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS 16-Gerät aufgenommen (He I-Lampe; elektrostatisches Sektorfeld  $127^\circ$ ). Für höhere Energien ist ein apparativ bedingter Intensitätsabfall zu berücksichtigen. Alle angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf vertikale Ionisierungsenergien; bei Banden mit aufgelöster Schwingungsfineinstruktur ist das Signal höchster Intensität angegeben. Das Benzol-Spektrum wurde zur besseren Vergleichbarkeit bei kleiner Auflösung aufgenommen.

[10] K. Niedenzu, W. Sawodny, H. Watanabe, J. W. Dawson, T. Totani u. W. Weber, Inorg. Chem. 6, 1453 (1967).

[11] B. L. Crawford u. J. T. Edsall, J. Chem. Phys. 7, 223 (1939).

[12] E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendungen. Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968, S. 137.