

## Ist das Molekül BOK quasi-linear?\*\*\*

Von Pavel Rosmus\*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Während die Moleküle HCN<sup>[1]</sup> und LiNC linear sind<sup>[2,3]</sup> (die lineare Struktur LiNC ist metastabil), weisen die Cyanide NaCN<sup>[4,5]</sup>, KCN<sup>[6]</sup> und RbCN<sup>[7]</sup> in der Gasphase gewinkelte Gleichgewichtsstrukturen auf. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigten, daß die Bewegung des Alkali-Ions M<sup>+</sup> (M = Na, K, Rb) in den stark polaren Molekülen M<sup>+</sup>CN<sup>-</sup> kaum gehindert ist<sup>[5-9]</sup>; nur in HCN<sup>[10]</sup> und LiNC<sup>[2]</sup> liegen relativ hohe Isomerisierungsbarrieren vor. Für die Rotationsschwingungsbewegung von K<sup>+</sup> relativ zu CN<sup>-</sup> in K<sup>+</sup>CN<sup>-</sup> wird ein energetisch ungewöhnlich zeitiger Beginn von klassischem und Quantum-Chaos vorhergesagt<sup>[11-13]</sup>.

Ähnliche Eigenschaften können für die isoelektronischen Borverbindungen MBO erwartet werden. Von dieser Verbindungsklasse ist bislang nur die Grundverbindung HBO experimentell<sup>[14,15]</sup> nachgewiesen worden. Das zu KCN isoelektronische Molekül BOK ist unbekannt. In diesem Beitrag werden die Resultate von ab-initio-Hartree-Fock-Berechnungen der Funktion der potentiellen Energie für den elektronischen Grundzustand von BOK vorgestellt.

Die Funktion der potentiellen Energie  $E(r, R, \Theta)$  für BOK im elektronischen Grundzustand wurde in zwei Dimensionen untersucht. Der BO-Abstand  $r$  (Orientierung des Vektors  $r$  von B zu O) wurde als Gleichgewichtsabstand des BO-Radikals gewählt ( $r_{BO} = 2.27697$  Bohr<sup>[17]</sup>), und die Koordinaten  $R$ , der Abstand des K-Atoms vom BO-Massenschwerpunkt, und  $\Theta$ , der Winkel zwischen  $r$  und  $R$ , wurden variiert. Die Funktion der potentiellen Energie wird für Cyanide üblicherweise in dieser Form dargestellt<sup>[7,8,11-13]</sup>. Es wurden etwa 100 SCF-Gesamtenergien für verschiedene Geometrien berechnet<sup>[16]</sup>, um das Potential für die Bewegung des K-Atoms in BOK zu ermitteln. Die SCF-Energie für die Dissoziation in neutrale Fragmente (K + BO) in deren elektronischen Grundzu-

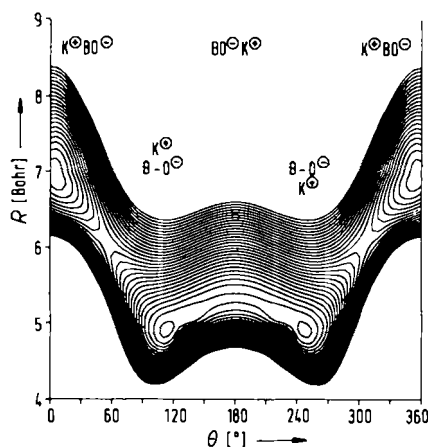


Abb. 1. Das Höhenliniendiagramm der zweidimensionalen Funktion der potentiellen Energie für eine Kreisbewegung von K<sup>+</sup> um den Massenschwerpunkt von BO<sup>+</sup> in K<sup>+</sup>BO<sup>+</sup>.  $\Theta = 0^\circ$  für lineares KBO,  $180^\circ$  für lineares BOK. Die Höhenlinien sind in Schritten von 2 kJ mol<sup>-1</sup>, beginnend mit der Energie des globalen Minimums, gezeichnet.

[\*] Priv.-Doz. Dr. P. Rosmus

Fachbereich Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert (Overseas Fellowship am Churchill College, University of Cambridge, Cambridge, England).

ständen beträgt 212 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[16]</sup>. Im gesamten Bereich der untersuchten Geometrien (vgl. Abb. 1) hat das Molekül eine Ladungsverteilung, die der Ionenschreibweise K<sup>+</sup>BO<sup>+</sup> entspricht. Das SCF-Dipolmoment für die gewinkelte Gleichgewichtsstruktur beträgt 11.67 Debye, für die linearen Strukturen KBO 13.54 Debye und BOK 13.59 Debye. Der überwiegende Anteil des Dipolmoments stammt – wie in Cyaniden<sup>[7]</sup> – aus der Ladungstrennung (hier in K<sup>+</sup> und BO<sup>+</sup>). Weil K<sup>+</sup>BO<sup>+</sup> in der Hartree-Fock-Näherung in ionische Fragmente dissoziiert, wird die Funktion der potentiellen Energie bei sehr großen  $R$ -Werten eine vermiedene Kreuzung mit einem anderen elektronischen Zustand aufweisen, was eine Veränderung der Ladungsverteilung und schließlich die Dissoziation in neutrale Fragmente mit sich bringen wird. Diese Kreuzung wurde hier nicht untersucht.

Die Funktion der potentiellen Energie für eine Umlaufbahn von K<sup>+</sup> um BO<sup>+</sup> ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Form der Funktion läßt leicht erkennen, daß diese Bewegung energetisch kaum gehindert ist. Den Weg der minimalen Energie für eine solche Umlaufbahn zeigt die durchgezogene Linie in Abbildung 2. Daraus geht hervor,

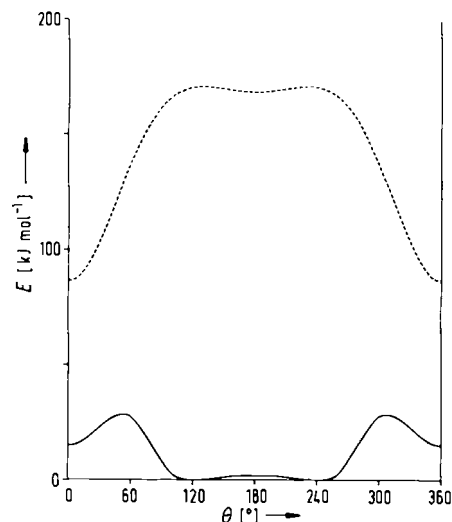


Abb. 2. Die durchgezogene Linie entspricht dem Weg der minimalen Energie für eine Kreisbewegung von K<sup>+</sup> um BO<sup>+</sup> entsprechend dem Höhenliniendiagramm in Abbildung 1 (vgl. [16] für die Definition des Koordinatensystems). Die gestrichelte Linie entspricht einem Energiepfad, bei dem das K<sup>+</sup>-Ion 9 Bohr vom Massenschwerpunkt des BO<sup>+</sup>-Fragments entfernt ist.

daß die Struktur KBO in der Hartree-Fock-Näherung nur einem lokalen Minimum entspricht, das durch eine Barriere von der gewinkelten Gleichgewichtsstruktur getrennt ist. Die berechneten Geometrieparameter des globalen Minimums sind:  $d_{KB} = 5.788$  Bohr und  $\angle KBO = 50.1^\circ$  (KCN<sup>[6]</sup>:  $d_{KC} = 4.91 \pm 0.2$  Bohr,  $\angle KCN = 76^\circ \pm 10^\circ$ ). In SCF-Rechnungen ähnlicher Qualität für KCN<sup>[5,8]</sup> betrug der Fehler zwischen berechnetem und experimentellem Wert für den Abstand  $d_{KC}$  etwa 6 Prozent, und für den Winkel  $\angle KCN$  etwa 10 Prozent; kleine Änderungen des CN-Abstandes hatten kaum einen Einfluß auf die übrigen Gleichgewichtsparameter und das Gesamtbild der K<sup>+</sup>-Bewegung um CN<sup>-</sup><sup>[5]</sup>. Es wird angenommen, daß hier eine ähnliche Genauigkeit für das BOK-Molekül erzielt wurde. Interessanterweise kommt das K<sup>+</sup>-Ion dem BO<sup>+</sup>-Fragment näher in der linearen Struktur BOK ( $d_{OK} = 4.51$  Bohr für

die niedrigste Energie, vgl. Abb. 1) als in der linearen Struktur KBO ( $d_{KB} = 5.53$  Bohr für die niedrigste Energie). Ähnliches fand man für die linearen Strukturen KCN und KNC<sup>[5]</sup>. Die Ursache für dieses Verhalten ist die stärkere elektrostatische Anziehung durch das elektronegativer Atom. Bei einem Abstand von 9 Bohr vom Massenschwerpunkt des BO<sup>+</sup>-Fragments zeigt die Funktion der potentiellen Energie (gestrichelte Linie in Abb. 2) ein entgegengesetztes Verhalten. Dies bedeutet, daß in der Hartree-Fock-Näherung die Annäherung von K<sup>+</sup> an BO<sup>+</sup> für lineare K<sup>+</sup>BO<sup>+</sup>-Strukturen energetisch vorteilhafter ist. Die Barrierenhöhe zwischen dem globalen Minimum und dem lokalen Minimum für lineares KBO wurde zu 30 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet (KCN: 27 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>, 20 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>). Die Energie, die nötig ist, um ausgehend vom globalen Minimum die lineare Struktur BOK zu erreichen, ergab sich zu 2 kJ mol<sup>-1</sup>. Sie ist kleiner als die entsprechende Energie in KCN (7 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[5]</sup>, 8.5 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>, 6 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>), so daß wahrscheinlich schon der Schwingungsgrundzustand von BOK oberhalb der Barriere liegt und das BOK-Molekül quasi-linear mit einer großen Amplitude für die Beugeschwingung ist.

Nach theoretischen Berechnungen<sup>[18]</sup> soll die Kreisbewegung von K<sup>+</sup> in KCN zu einer starken Verbreiterung der ersten drei Banden im Photoelektronenspektrum führen (bis zu 1.2 eV). In den linearen Strukturen KBO und BOK sind die drei höchsten besetzten Molekülorbitale folgende:  $\sigma(-\epsilon^{SCF} = 14.28$  eV (KBO), 15.67 eV (BOK)),  $\pi$  (11.02 eV, 12.13 eV),  $\sigma$  (8.08 eV, 8.81 eV). Das  $\pi$ -Orbital spaltet in der gewinkelten Gleichgewichtsstruktur auf, so daß folgende Orbitale resultieren:  $a'(-\epsilon^{SCF} = 15.84$  eV),  $a'$  (12.35 eV),  $a''$  (12.16 eV),  $a'$  (7.18 eV). Die SCF-Molekülorbitalenergien, die in Klammern angeführt sind und die näherungsweise die energetische Lage der Banden im PE-Spektrum wiedergeben, lassen erwarten, daß die K<sup>+</sup>-Bewegung auch in BOK einen signifikanten Einfluß auf die Bandbreiten des PE-Spektrums hat.

Die berechneten Energiedifferenzen und Barrieren zwischen den Strukturen sind ziemlich klein. Es ist deshalb kaum möglich, eine einfache Erklärung für die Unterschiede in der Stabilität der einzelnen Strukturen zu finden. Die damit verbundene Problematik wurde für LiCN und KCN ausführlich diskutiert<sup>[8]</sup>. Eine genauere Behandlung der Induktions- und Dispersionskräfte würde die Einbeziehung der Elektronenkorrelation erfordern. Solche sehr aufwendigen Rechnungen wurden bisher auch für KCN noch nicht durchgeführt. Es wird aber erwartet<sup>[9]</sup>, daß – wie im Fall von LiCN – die Elektronenkorrelation die Struktur KCN mehr stabilisiert als die Struktur KNC.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Funktion der potentiellen Energie für das BOK-Molekül stark der KCN-Funktion ähnelt. Das K<sup>+</sup>-Ion kann sich fast ohne energetische Hinderung um das BO<sup>+</sup>-Fragment bewegen. Das Molekül ist wahrscheinlich quasi-linear und wird energetisch zeitig eine chaotische K<sup>+</sup>-Bewegung aufweisen. Weitere theoretische Untersuchungen sind notwendig, um die Induktions- und Dispersionskräfte in diesem Salz genauer zu erforschen.

Eingegangen am 11. Februar 1988 [Z 2616]  
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] G. Herzberg: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York 1966.

[2] R. Esser, J. Tennyson, P. E. S. Wormer, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 223.

[3] J. J. van Vaals, W. L. Meerts, A. Dymanus, *Chem. Phys.* 82 (1983) 385.

- [4] J. J. van Vaals, W. L. Meerts, A. Dymanus, *Chem. Phys.* 86 (1984) 147.  
[5] M. L. Klein, J. D. Goddard, D. G. Bounds, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3909.  
[6] T. Toering, J. P. Bekoy, W. L. Meerts, E. Tiemann, A. Dymanus, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4875.  
[7] E. van Leuken, G. Brooks, P. E. S. Wormer, *Chem. Phys.* 110 (1986) 365.  
[8] P. E. S. Wormer, J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 1245.  
[9] C. J. Marsden, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 6451.  
[10] Z. Bacic, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 3065.  
[11] J. Tennyson, S. C. Farantos, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 160.  
[12] S. C. Farantos, J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 800.  
[13] S. C. Farantos, J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 6210.  
[14] Y. Kawashima, Y. Endo, K. Kawaguchi, E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* 135 (1987) 441.  
[15] E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6301.  
[16] a) In den Rechnungen wurden Gauß-Basisätze der Größen 11 s, 7 p (B, O) [16b] und 14 s, 9 p (K) [16c] verwendet. Für B und O wurden nur vier Core-Orbitale des s- und drei des p-Typs, für K vier Core-Orbitale des s- und vier des p-Typs kontrahiert. Der Basissatz wurde um diffuse s-Funktionen (Exponenten: 0.03 (B), 0.06 (O)) erweitert; die letzten beiden Exponenten im K-Basisatz [16c] wurden durch drei s-Funktionen (Exponenten: 0.11, 0.035 und 0.01) ersetzt; diffuse p-Funktionen (Exponenten: 0.02 (B), 0.05 (O) und 0.07, 0.015 (K)) sowie d-Polarisationsfunktionen (Exponenten: 0.4 (B), 0.8 (O) und 0.3354 (K)) wurden hinzugefügt. Der Basissatz bestand aus insgesamt 97 kontrahierten Funktionen. In Anlehnung an die übliche Darstellung der Funktion der potentiellen Energie für Cyanide wurde der Ursprung des Koordinatensystems in den Massenschwerpunkt CM des BO-Fragments gelegt; dieser ist 0.820444 Bohr vom O-Atom entfernt. Am globalen Minimum der zweidimensionalen Funktion der potentiellen Energie wurden für BOK eine Gesamtenergie von -698.789522, für das K-Atom von -599.156203 und für das BO-Fragment von -99.552581 a.u. berechnet; b) S. Huzinaga: *Technical Report: Approximate Atomic Functions*, Department of Chemistry, University of Alberta 1971; c) A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1033.  
[17] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York 1966, S. 502.  
[18] W. von Niessen, R. Combi, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 34 (1984) 291.

## Triazatrimetallabenzole, eine neue Klasse anorganischer Heterocyclen; Synthese und Struktur von [Cp\*Ta(NCl)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>\*\*

Von Herbert Plenio, Herbert W. Roesky\*,  
Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick  
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

1983 berichteten wir über die Synthese und Struktur von (Cl<sub>2</sub>VN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, einem Triaza-1,3-dithiabenzol mit einem Metallatom als sechstem Ringbaustein<sup>[1]</sup>. 1986 beschrieben wir [Cl<sub>3</sub>WN<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], das erste Cyclophosphazen, in dem ein Ringphosphoratom gegen ein Übergangsmetallatom in seiner maximalen Oxidationsstufe ausgetauscht ist<sup>[2]</sup>. Weitere Vertreter dieser Substanzklasse konnten 1987 synthetisiert werden<sup>[3]</sup>.

Hier soll nun das erste Triazatrimetallabenzol vorgestellt werden. Diese Verbindung kann als das Trimer eines Metallnitrids aufgefaßt werden.

Metallnitride der frühen Übergangsmetalle<sup>[4]</sup> existieren in einer großen strukturellen Vielfalt und können als Monomere, zweikernige Mononitride, dreikernige Dinitride, Tetramere und lineare Polymere auftreten. Daraus folgern R. Hoffmann et al., daß Analogien zwischen Übergangsmetallnitriden, organischen Polyenen und Phosphazenen bestehen und somit das benzolanaloge cyclische Trimer eines Nitrids besonders stabil sein sollte<sup>[5]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. H. Plenio, Dr. M. Noltemeyer, Prof. Dr. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.