

DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES TRIPHENYLBORANS

F. ZETTLER*, H.D. HAUSEN und H. HESS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. Dezember 1973)

Summary

The crystal structure of triphenylborane has been determined. The compound crystallizes in the orthorhombic space group *Pbcn* with $Z = 4$ and $a = 17.265$, $b = 10.355$, $c = 8.03$ Å. In contrast to triphenylgallium and triphenylindium which belong to the same space group and have similar cell dimensions, no intermolecular interactions are found for the title-compound. The phenyl groups are tilted by about 30° with respect to the boron valence plane.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur des Triphenylborans wurde bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 17.265$, $b = 10.355$, $c = 8.03$ Å enthält vier Moleküle. Im Gegensatz zum Triphenylgallium und Triphenylindium, die dieselbe Raumgruppe und ähnliche Gitterkonstanten aufweisen, lassen sich hier keine intermolekularen Wechselwirkungen erkennen. Die Phenylgruppen sind um etwa 30° propellerartig aus der Koordinationsebene des Bor-Atoms herausgedreht.

Einleitung

In den letzten Jahren waren die Kristallstrukturen des Triphenylaluminiums [1], des Triphenylgalliums [2] und des Triphenylindiums [2] bestimmt worden. Wir berichten hier über die Kristall- und Molekülstruktur des ersten Vertreters dieser Reihe, des Triphenylborans. Von Interesse ist dabei die Frage nach einer etwaigen Assoziation der Moleküle. Eine Dimerisierung, etwa über Phenylbrücken wie beim Triphenylaluminium, konnte aufgrund von kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen [3] ausgeschlossen werden. Auch der Schmelzpunkt, Triphenylboran besitzt innerhalb der homologen Reihe der Triarylverbindungen

* Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, 1973.

den niedrigsten Schmelzpunkt, deutet von vornherein auf eine nicht assoziierte Struktur hin; andererseits liegt der Schmelzpunkt des assoziierten Triphenylgalliums nur um 24° höher (166° gegenüber 142° C).

Kristalldaten

Formel: $(C_6H_5)_3B$. Formelgewicht: 242.13. Elementarzelle: orthorhombisch, $a = 17.265 \pm 0.04$, $b = 10.355 \pm 0.03$, $c = 8.03 \pm 0.02$ Å, $V = 1437$ Å³. Gemessene Dichte: 1.1 g/cm³, Röntgendichte: 1.118 g/cm³. Raumgruppe *Pbcn*. Zahl der Moleküle in der Elementarzelle $Z = 4$.

Strukturanalyse

Da die Raumgruppe *Pbcn* eine achtzählige Punktlage aufweist, in der Elementarzelle jedoch nur vier Formeleinheiten vorhanden sind, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Molekülhälfte. Demnach müssen die Moleküle die zweizähligen Achsen (in $c/4$ bzw. $3c/4$ parallel zu b) einschliessen. Das Bor-Atom und zwei Kohlenstoff-Atome eines Phenylrings befinden sich in spezieller, die übrigen in allgemeiner Lage. Trotz dieses Hinweises war es infolge Überlagerung von vielen Peaks nicht möglich, die dreidimensionale Patterson-Funktion zu interpretieren. Deshalb erschien es zweckmässig, auf direkte Methoden auszuweichen. Es ergab sich folgende *E*-Wert-Statistik (theoretische Werte in Klammern): $\langle |E| \rangle = 0.75$ (0.798), $\langle E^2 \rangle = 1.05$ (1.00), $\langle |E^2 - 1| \rangle = 1.1$ (0.968); Anteil der Reflexe mit $|E| > 3$: 0.88% (0.3), $|E| > 2$: 4.92% (5.0), $|E| > 1$: 29.6% (32.0). Nach dem symbolischen Additionsverfahren von Karle und Karle [8] konnten unter Anwendung der Sayre-Beziehung [9] die Vorzeichen von 84 Struktur Faktoren mit $E > 1.75$ ermittelt werden. Die hieraus berechnete Fourier-Synthese lieferte zwar richtige x - und y -Koordinaten für die

TABELLE 1

ATOMPARAMETER

(Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die Indizes der Wasserstoffe beziehen sich auf die Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind).

Atom	x/a	y/b	z/c
C(1)	0	-0.1616(3)	0.25
C(2)	0.0573(1)	-0.2336(2)	0.3346(4)
C(3)	0.0565(2)	-0.3693(3)	0.3361(4)
C(4)	0	-0.4367(4)	0.25
B	0	-0.0082(4)	0.25
C(5)	0.0786(1)	0.0681(2)	0.2496(3)
C(6)	0.0863(1)	0.1934(2)	0.3211(3)
C(7)	0.1564(2)	0.2590(2)	0.3207(5)
C(8)	0.2207(2)	0.2024(3)	0.2474(5)
C(9)	0.2156(1)	0.0804(3)	0.1755(4)
C(10)	0.1457(1)	0.0133(3)	0.1772(4)
H(2)	0.0966	-0.1833	0.3941
H(3)	0.0962	-0.4168	0.4039
H(4)	0	-0.5369	0.25
H(6)	0.0400	0.2370	0.3718
H(7)	0.1580	0.3512	0.3843
H(8)	0.2720	0.2541	0.2324
H(9)	0.2596	0.0266	0.1241
H(10)	0.1435	-0.0769	0.1254

TABELLE 2

THERMISCHE PARAMETER

(Von den Parametern β_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors $\exp(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$ sind die 10^4 -fachen Werte angegeben. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n)).

Atom	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	3.317	28(1)	84(4)	231(27)	0	14(3)	0
C(2)	4.203	39(1)	95(3)	257(26)	11(1)	8(2)	-3(3)
C(3)	5.509	53(1)	92(3)	357(27)	14(1)	0(3)	21(4)
C(4)	6.371	68(2)	76(4)	442(28)	0	18(5)	0
B	3.291	36(1)	86(4)	166(27)	0	0(3)	0
C(5)	3.403	31(1)	86(2)	214(27)	1(1)	-5(2)	12(3)
C(6)	3.978	42(1)	89(3)	245(26)	-9(1)	-11(2)	3(3)
C(7)	5.498	49(1)	101(3)	385(28)	-16(2)	-27(3)	4(4)
C(8)	5.916	39(1)	135(4)	466(27)	-29(2)	-18(3)	61(5)
C(9)	5.289	32(1)	142(4)	386(27)	1(2)	7(2)	38(4)
C(10)	3.925	32(1)	104(3)	260(26)	-1(1)	-1(2)	13(3)

Atome, nicht jedoch richtige z -Koordinaten. Aufgrund der speziellen Lage der Moleküle konnten aber diese Koordinaten ohne Schwierigkeiten korrigiert werden. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch in die Struktur eingefügt. Für die Strukturfaktorrechnungen mit dem so gewonnenen Modell wurden die F^2 -Werte mit einem Gewicht versehen, das nach Hughes [4] mit $\sqrt{w} = 4F_{\min}/F_{\text{obs}}$ für $F_{\text{obs}} > 4F_{\min}$ und $\sqrt{w} = F_{\text{obs}}/4F_{\min}$ für $F_{\text{obs}} < 4F_{\min}$ angesetzt wurde. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate und voller Matrix brachte mit isotropen Temperaturfaktoren einen R -Wert von 0.106, mit anisotropen Temperaturfaktoren einen solchen von 0.055, $R = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2}$.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt.

Die Bezeichnung der Atome lässt sich der Fig. 1 entnehmen. Eine Tabelle

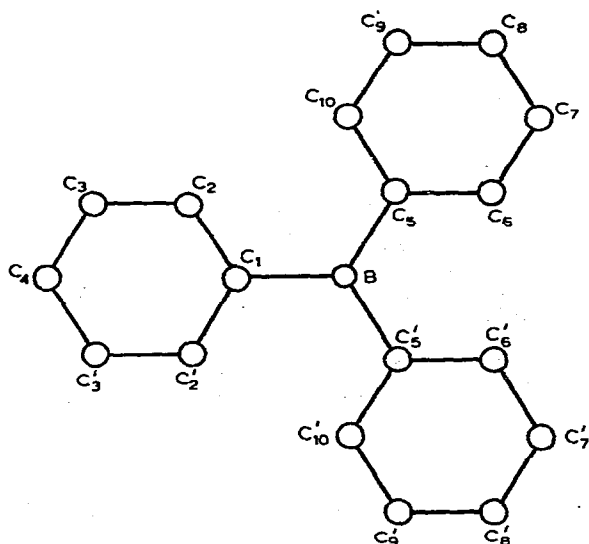


Fig. 1. Triphenylboran. Bezeichnung der Atome.

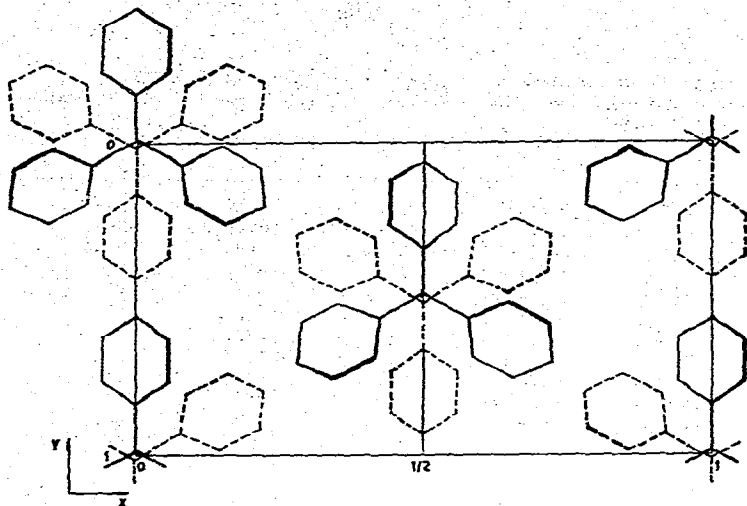


Fig. 2. Packung der Moleküle in der Zelle. Projektion auf (001).

der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren ist von den Autoren auf Anfrage zu bekommen.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 3 angegeben. Figur 2 zeigt die Lage der Moleküle in der Zelle. Dabei befinden sich die durchgezogenen Moleküle auf Achsen in $z = 1/4$ und die gestrichelt gezeichneten Moleküle auf Achsen in $z = 3/4$.

TABELLE 3

ABSTÄNDE UND WINKEL

(Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die Standardabweichungen der Winkel betragen 0.4°).

Abstände (Å)		Winkel ($^\circ$)	
B—C(1)	1.589(5)	C(1)—B—C(5)	120.2
B—C(5)	1.571(3)	C(5)—B—C(5')	119.6
C(1)—C(2)	1.412(3)	C(2)—C(1)—C(2')	116.3
C(2)—C(3)	1.405(4)	C(1)—C(2)—C(3)	121.7
C(3)—C(4)	1.385(3)	C(2)—C(3)—C(4)	120.4
C(5)—C(6)	1.425(3)	C(3)—C(4)—C(3')	119.4
C(6)—C(7)	1.387(4)	C(6)—C(5)—C(10)	117.1
C(7)—C(8)	1.387(4)	C(5)—C(6)—C(7)	121.8
C(8)—C(9)	1.391(5)	C(6)—C(7)—C(8)	119.5
C(9)—C(10)	1.393(4)	C(7)—C(8)—C(9)	120.6
C(5)—C(10)	1.415(3)	C(8)—C(9)—C(10)	120.3
C(2)—H(2)	0.980	C(9)—C(10)—C(5)	120.8
C(3)—H(3)	1.004		
C(4)—H(4)	1.037		
C(6)—H(6)	1.005		
C(7)—H(7)	1.083		
C(8)—H(8)	1.042		
C(9)—H(9)	1.028		
C(10)—H(10)	1.023		

Die drei von Bor ausgehenden Bindungen sind koplanar und bilden Winkel von fast genau 120° . Die Bindungsebenen des Bors, in der auch die *para*-ständigen Kohlenstoff-Atome der Phenylgruppen liegen, fällt nahezu mit der (001)-Ebene zusammen (Abweichung $0^\circ 20'$). Gegen diese Ebene ist der auf der Achse liegende Benzolring um 35° , die beiden anderen Ringe sind um 28° verdreht. Dies ist wegen der Raumerfüllung der Benzolringe erforderlich.

Der mittlere B—C-Abstand ist mit 1.577 \AA etwas länger als in anderen Phenyl—Bor-Verbindungen, bei denen die Ringebenen mit der Bindungsebene des Bors zusammenfallen. Dies ist zweifellos auf die infolge der Verdrehung der Ringe verminderte Wechselwirkung zwischen dem freien p_z -Orbital des Bors und dem π -Elektronensystem der Benzolringe zurückzuführen. Die C—C-Abstände sind normal, allerdings lassen sich in den Benzolringen kleine, aber charakteristische Abweichungen von der hexagonalen Symmetrie feststellen. So ist der Ringwinkel an dem mit dem Bor-Atom verbundenen Kohlenstoff-Atom kleiner als 120° , und die angrenzenden C—C-Bindungen sind länger als die anderen Bindungen im Benzolring. Dies wird auch bei anderen Phenyl—Element-Verbindungen beobachtet.

Aufschlussreich ist auch ein Vergleich mit den Strukturen des Triphenylgalliums und -indiums. Alle drei Verbindungen kristallisieren in derselben Raumgruppe und weisen ähnliche Gitterkonstanten auf. Während jedoch die Verbindung des Galliums und in noch stärkerem Masse die des Indiums assoziiert sind, lässt sich beim Triphenylboran keinerlei intermolekulare Wechselwirkung feststellen. Die Moleküle sind vielmehr längs der z -Achse mit einer Wechselage aufeinandergestapelt. Der kürzeste intermolekulare Abstand beträgt 4.2 \AA . In allen drei Verbindungen findet man eine Abhängigkeit der El—C-Bindungslänge (El = B, Ga, In) vom Torsionswinkel des Benzolrings. Dies zeigt neben anderen Strukturangaben die Tabelle 4.

Experimentelles

Triphenylboran wurde nach Krause und Nitsche [5] durch die Reaktion von Bortrifluorid mit einem Überschuss von Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschließender Vakuumdestillation dargestellt. Für die Röntgenaufnahmen

TABELLE 4
VERGLEICH DREIER VERWANDTER STRUKTUREN

	BPh ₃	GaPh ₃	InPh ₃
Schmelzpunkt (°C)	142	166	208
Gitterkonstanten (Å)			
<i>a</i>	17.265	18.36	14.86
<i>b</i>	10.355	10.62	11.13
<i>c</i>	8.03	7.43	8.86
<i>y</i> -Koordinate der Zentralatoms	0.9918	0.1825	0.495
Winkel der Metallbindungsebene mit (001)	$0^\circ 20'$	11°	40°
Winkel des Ringes auf der Achse mit der Bindungsebene des Metalls	35°	13°	3°
Abstand des Metalls zu diesem Ring (Å)	1.589	1.946	2.111
Winkel der Ringe ausserhalb der Achse mit der Metallbindungsebene	28°	31°	15°
Abstand des Metalls zu diesen Ringen (Å)	1.571	1.968	2.155
Kürzester intermolekularer Metall—Kohlenstoffabstand (Å)	4.2	3.42	3.07

wurden die bei der Destillation angefallenen Kristalle verwendet. Umkristallisation aus Äther, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen ergab nur verzwilligte Kristalle. Wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff mussten sie in Glaskapillaren eingeschmolzen werden.

Zur Ermittlung der Kristalldaten dienten Dreh-, Präzessions- und mit Kaliumchlorid geeichte Weissenberg-Aufnahmen. Die Intensitäten wurden aus integrierten Weissenberg-Aufnahmen (Cu-K_α -Strahlung) der reziproken Gitterebenen $hk0$ - $hk6$ und aus integrierten Präzessionsaufnahmen (Mo-K_α -Strahlung) erhalten. Die Schwärzungen wurden mit einem Mikrophotometer gemessen und mit einer Eichskala in Intensitäten umgerechnet. Ferner wurde die Lorentz- und Polarisationskorrektur angebracht. Auf eine Absorptionskorrektur ($\mu r < 0.3$) konnte verzichtet werden. Auf diese Weise wurden 749 Reflexdaten erhalten; 278, im registrierten Bereich wegen zu geringer Intensität unbeobachtete Reflexe wurden mit $F_0 = 1/2 F_{\text{min}}$ berücksichtigt. Für diese und nachfolgende Rechnungen wurde ein institutseigenes Algol-Programmsystem [6] benutzt. Bei den Strukturfaktorrechnungen wurden für die Atomformfaktoren die Werte von Hanson, Herman, Lea und Skillman [7] verwendet.

Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 J.F. Malone und W.S. McDonald, Chem. Commun., (1967) 444.
- 2 J.F. Malone und W.S. McDonald, Chem. Commun., (1969) 591.
- 3 E. Krause und A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Berlin, 1937, S. 201.
- 4 E.W. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 1737.
- 5 E. Krause und R. Nitsche, Ber., 55 (1922) 1261.
- 6 K. Krogmann, R. Mattes, H. Thurn und H. Hess, Algol-Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen, eingerichtet für Telefunken TR 4, 1966-72, unveröffentlicht.
- 7 H.P. Hanson, F. Herman, J.D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr., 17 (1964) 1044.
- 8 J. Karle und I.L. Karle, Acta Crystallogr., 16 (1963) 969; 21 (1966) 849.
- 9 D. Sayre, Acta Crystallogr., 5 (1952) 60.