

ÜBER METALL-ALKYL- UND -ARYL-VERBINDUNGEN

XVI*. DIE KRISTALLSTRUKTUREN VON KALIUMTETRAPHENYLBORAT, $K[B(C_6H_5)_4]$ UND TETRAMETHYLAMMONIUM-TETRAPHENYLBORAT, $[N(CH_3)_4][B(C_6H_5)_4]$

KLAUS HOFFMANN und ERWIN WEISS

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, D 2 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Juli 1973)

Summary

The structures of potassium tetrphenylborate and tetramethylammonium tetrphenylborate have been determined from single-crystal X-ray data. $K[BPh_4]$ crystallizes in space group $I\bar{4}2m$ with $Z = 2$, $[NMe_4][BPh_4]$ in space group $Cmcm$ with $Z = 4$. Cell dimensions (Å): $K[BPh_4]$: $a = 11.221(13)$, $c = 7.894(6)$; $[NMe_4][BPh_4]$: $a = 11.565(4)$, $b = 15.635(15)$, $c = 12.868(10)$. In both compounds the tetrphenylborate anions have almost identical structure. The B—C distances in $K[BPh_4]$ of 1.643(3) Å, and in $[NMe_4][BPh_4]$ of 1.645(2) and 1.637(2) reflect the decreasing strength of the central atom—carbon bond in ionic ate-complexes.

Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen des Kaliumtetrphenylborats und des Tetramethylammonium-tetrphenylborats wurden röntgenographisch aus Einkristalldiffraktometerdaten bestimmt. $K[BPh_4]$ kristallisiert in der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ mit $Z = 2$, $[NMe_4][BPh_4]$ in der Raumgruppe $Cmcm$ mit $Z = 4$. Gitterkonstanten in Å: $K[BPh_4]$: $a = 11.221(13)$, $c = 7.894(6)$; $[NMe_4][BPh_4]$: $a = 11.565(4)$, $b = 15.635(15)$, $c = 12.868(10)$. Die Tetrphenylboratanionen beider Verbindungen zeigen nahezu identischen Bau; die B—C-Abstände von 1.643(3) Å in der Kalium- und 1.645(2) bzw. 1.637(2) Å in der Tetramethylammoniumverbindung spiegeln die typische anionische Lockerung der Zentralatom-Kohlenstoffbindung in salzartigen at-Komplexen wieder.

* Für XIV. und XV. Mitteilung siehe Ref. 6

Einleitung

Die kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturanalyse des Lithiumtetramethylborats [1] hatte einen im Vergleich zum Trimethylbor [2] (1.578 Å) ungewöhnlich kurzen Bor—Kohlenstoff-Abstand von 1.51 Å ergeben. Dieser Wert ist zweifellos durch die ausgeprägten Mehrzentrenbindungen in obiger Verbindung bedingt. Ozols et al. [3] geben auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse beim Rubidiumteträphenylborat ebenfalls einen Bor—Kohlenstoff-Abstand von 1.51 Å an. Dagegen haben wir bei unseren Untersuchungen an salzartigen at-Komplexen stets beobachtet, dass sich die typische anionische Lockerung der Metall-Kohlenstoffbindung auch in einer Aufweitung der Metall—Kohlenstoff-Bindung um etwa 0.07 Å äussert [4,5,6].

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten an anionischen Komplexen der dritten Hauptgruppe mit Methyl- und Phenylliganden wurden zur genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse die Kristallstrukturen des Kaliumteträphenylborats und des Tetramethylammonium-teträphenylborats röntgenographisch bestimmt.

Strukturbestimmung des K[BPh₄]

Die Verbindung wurde durch doppelte Umsetzung äquimolarer Mengen von Natriumteträphenylborat ("Kalignost") und Kaliumchlorid in Wasser dargestellt, wobei das K[BPh₄] ausfällt. Einkristalle wurden durch langsames Kristallisieren aus einem Aceton—Wasser-Gemisch (1/1) erhalten.

Ein Kristall von 0.3 × 0.3 × 0.6 mm Grösse ($\mu_{\text{Mo-Str.}} = 2.6 \text{ cm}^{-1}$) wurde für die röntgenographischen Untersuchungen herangezogen. Äqui-Inklinations-Weissenberg-Aufnahmen ergaben vorläufige Gitterkonstanten und zeigten, dass die Verbindung tetragonal-innenzentriert kristallisiert. Unter Berücksichtigung einer tetraedrischen Koordination des Bors waren die Raumgruppen *I4₂m* oder *I4_m2* wahrscheinlich.

Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma Hilger und Watts unter Verwendung von monochromatisierter (Graphit-Monochromator) Mo-Strahlung. Es ergaben sich folgende nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinerte Gitterparameter (Programm GITKO [7]):

$$a = 11.221(13) \text{ \AA}, V = 993.90 \text{ \AA}^3$$

$$c = 7.894(6) \text{ \AA}, d_{\text{röntg.}} = 1.197 \text{ gcm}^{-3}, Z = 2.$$

Intensitätsdaten wurden bis zu einem Beugungswinkel von $\theta = 32^\circ$ nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik gemessen (534 unabhängige Reflexe). Der Untergrund wurde dabei zu beiden Seiten des Reflexes jeweils 20 s und der Reflex in 60 Schritten zu 0.02° jeweils 1.6 s gemessen. Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturamplituden erfolgte mittels des Programms DATRED [8]. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Für die Unterbringung der Bor- und Kaliumatome stehen in den beiden in

TABELLE 1
ATOMPARAMETER DES K[BPh₄]

	x	y	z
B	0.0	0.0	0.0
K	0.0	0.0	0.5
C(1)	0.0809(5)	0.0809(5)	0.1299(4)
C(2)	0.0399(4)	0.1882(4)	0.1942(5)
C(3)	0.1011(5)	0.2511(5)	0.3232(6)
C(4)	0.2064(7)	0.2064(7)	0.3831(7)
H(2)	-0.035(5)	0.222(5)	0.146(7)
H(3)	0.341(6)	0.069(5)	0.362(7)
H(4)	0.254(12)	0.254(12)	0.462(12)

Frage kommenden Raumgruppen zweizählige Lagen (000 für Bor und 001/2 für Kalium) zur Verfügung. Die Lage der Phenylgruppen ist in beiden Raumgruppen ebenfalls durch die Symmetrie vorgegeben. Es wurden daher die Koordinaten der vier symmetrieunabhängigen Kohlenstoffe für beide Raumgruppen unter der Annahme eines B—C-Abstandes von 1.57 Å berechnet. Die anschließenden Verfeinerungen der Kohlenstoffkoordinaten wurden mit dem Programm ORFLS [9] durchgeführt und bewiesen eindeutig das Vorliegen der Raumgruppe $I\bar{4}2m$. Nach Übergang zu anisotropen Temperaturfaktoren wurden die Koordinaten der zu den Phenylringen gehörigen Wasserstoffatome berechnet und diese ebenfalls verfeinert. Die Temperaturfaktoren der H-Atome wurden dabei bei $B = 4 \text{ \AA}^2$ festgehalten. Am Ende der Verfeinerung betrug der gewichtete R -Wert 5.9% ($R = 100 \cdot \{\sum w(|F_c| - |F_o|)^2\}^{1/2} / \{\sum w|F_o|^2\}^{1/2}$ in der Verfeinerung sind alle Reflexe enthalten. In Tabelle 1 sind die erhaltenen endgültigen Atomparameter, in Tabelle 2 die anisotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt.

Beschreibung der Struktur

Kaliumtetrphenylborat kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Jedes Bor-Atom ist tetraedrisch von vier Phenylringen umgeben, welche sich paarweise spiegelbildlich gegenüberliegen (Fig. 1). In Tabelle 3 sind die wichtigsten Bindungsabstände und Valenzwinkel (Programm ABWI [10]) zusammengestellt. Die Struktur ergibt sich aus Fig. 1, die mit Hilfe des Programms TUMGR [11] erstellt wurde.

TABELLE 2
ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DES K[BPh₄]^a

$\beta_{ij} \cdot 10^4$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
B	62(8)	62(8)	59(9)			
K	95(2)	95(2)	52(2)			
C(1)	65(4)	65(4)	61(5)	- 9(3)	4(5)	4(5)
C(2)	83(3)	77(3)	87(3)	-10(2)	6(3)	- 8(3)
C(3)	118(4)	93(3)	95(5)	-24(2)	11(4)	-21(3)
C(4)	121(6)	121(6)	93(6)	-46(5)	-8(7)	- 8(7)

^aDer anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$

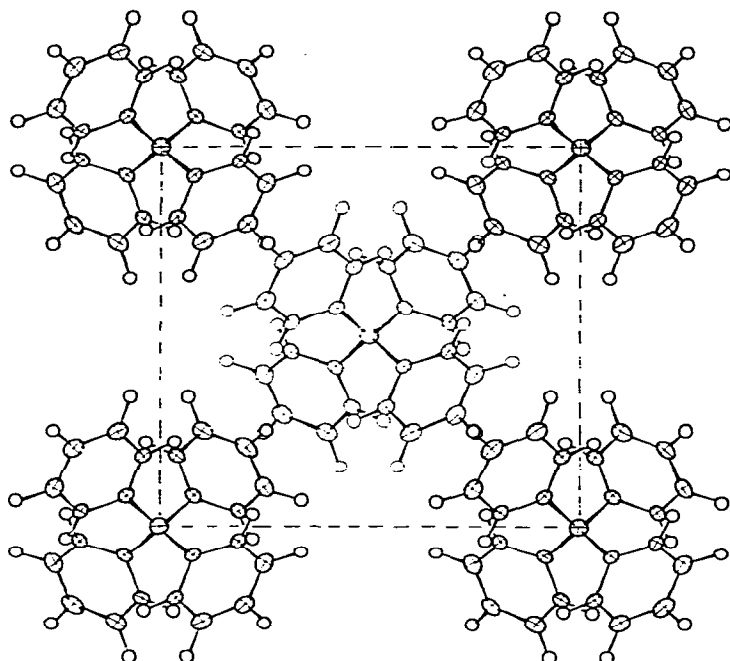


Fig. 1. Projektion der tetragonalen Elementarzelle von $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ auf die Basisfläche (001).

Der Bor—C(1)-Abstand beträgt 1.643 Å. Die Valenzwinkel zeigen mit 102.7 und 112.9° grössere Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel.

Die beste Ebene (Programm TUMEB [12]) durch die C-Atome des Phenylrings mit den in Tabelle 3 angegebenen Koordinaten lautet

$$-0.503397x' - 0.503397y' + 0.702269z' - 0.03557 = 0$$

(orthogonales Koordinatensystem $x'y'z'$ mit x' parallel a , y' in der ab -Ebene und z' parallel zu c). Die Abweichungen der Atome (Å) von der besten Ebene betragen

C(1)	0.010	C(3')	0.006	H(3)	-0.106
C(2)	-0.009	C(2')	-0.009	H(4)	-0.107
C(3)	0.006	B	0.204		
C(4)	-0.005	H(2)	-0.042		

Das B-Atom wurde ebenso wie die H-Atome nicht mit in die Berechnung der besten Ebene einbezogen, es liegt deutlich ausserhalb der durch die C-Atome beschriebenen Ebene.

Strukturbestimmung des $[\text{NMe}_4][\text{BPh}_4]$

Die Verbindung wurde durch doppelte Umsetzung äquimolarer Mengen von Tetramethylammoniumbromid und Natriumtetraphenylborat in Wasser

TABELLE 3
BINDUNGSABSTÄNDE UND VALENZWINKEL IM K[BPh₄]

Abstände (Å)		Valenzwinkel (°)	
B—C(1)	1.643(3)	C(1)—B—C(1)	102.7(3)
K—C(1)	3.191(5)	C(1)—B—C(1')	112.9(4)
C(1)—C(2)	1.385(3)	B—C(1)—C(2)	121.7(4)
C(2)—C(3)	1.416(5)	C(1)—C(2)—C(3)	122.4(6)
C(3)—C(4)	1.368(3)	C(2)—C(3)—C(4)	119.0(5)
C(2)—H(2)	0.99(2)	C(3)—C(4)—C(3')	120.9(4)
C(3)—H(3)	1.11(2)	C(1)—C(2)—H(2)	118 (2)
C(4)—H(4)	0.98(6)	H(2)—C(2)—C(3)	120 (2)
		C(2)—C(3)—H(3)	120 (2)
		H(3)—C(3)—C(4)	121 (2)
		C(3)—C(4)—H(4)	119 (3)
		H(4)—C(4)—C(3')	119 (3)

dargestellt. Einkristalle wurden durch langsames Kristallisieren aus einem Aceton—Wassergemisch (1/1) erhalten. Von diesen wurde ein Kristall von 0.3 × 0.3 × 0.5 mm Grösse ($\mu = 0.6 \text{ cm}^{-1}$) für die röntgenographischen Untersuchungen verwendet. Äqui-Inklinations-Weissenberg-Aufnahmen ergaben vorläufige Gitterkonstanten und zeigten, dass die Verbindung rhombisch kristallisiert. Die Auslöschungsgesetze für (hkl) mit $h+k = 2n$ und für $(h0l)$ mit $l = 2n$ ergaben die möglichen Raumgruppen $Cmcm$, $Cmc2_1$ und $Cc2m$. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden mit dem Einkristalldiffraktometer 16 Reflexe genau vermessen und als Basis für eine Verfeinerung der Gitterparameter verwendet.

Es ergeben sich die folgenden endgültigen Zellkonstanten:

$$a = 11.565(4) \text{ \AA} \quad V = 2326.8 \text{ \AA}^3$$

$$b = 15.635(15) \text{ \AA} \quad d_{\text{röntg.}} = 1.123 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$c = 12.868(10) \text{ \AA} \quad Z = 4$$

TABELLE 4
ATOMPARAMETER DES [NMe₄][BPh₄]

	x	y	z
N	0.0	0.8066(3)	0.25
C(1)	0.0	0.8602(3)	0.3459(4)
C(2)	0.1026(3)	0.7509(3)	0.25
H(1)	0.0	0.817 (3)	0.412 (4)
H(1')	0.088 (3)	0.882 (2)	0.348 (3)
H(2)	0.170 (4)	0.797 (3)	0.25
H(2')	0.097 (3)	0.707 (2)	0.319 (2)
B	0.0	0.1635(3)	0.25
C(11)	0.0	0.2297(2)	0.1506(2)
C(12)	0.1021(2)	0.2633(1)	0.1091(2)
C(13)	0.1028(2)	0.3281(2)	0.0346(2)
C(14)	0.0	0.3609(2)	-0.0024(3)
H(12)	0.176 (2)	0.240 (1)	0.135 (2)
H(13)	0.179 (2)	0.353 (2)	0.009 (2)
H(14)	0.0	0.407 (2)	-0.059 (3)
C(21)	0.1129(2)	0.1004(2)	0.25
C(22)	0.1629(2)	0.0694(2)	0.1585(2)
C(23)	0.2560(2)	0.0132(2)	0.1581(2)
C(24)	0.3041(3)	-0.0147(2)	0.25
H(22)	0.132 (3)	0.086 (2)	0.087 (3)
H(23)	0.287 (3)	-0.004 (3)	0.091 (3)
H(24)	0.368 (4)	-0.053 (3)	0.25

TABELLE 5
ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DES [NMe₄][BPh₄]

$\beta_{ij} \cdot 10^4$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N	66(3)	41(1)	69(2)	0	0	0
C(1)	205(4)	91(2)	134(3)	0	0	-55(3)
C(2)	96(3)	113(3)	100(3)	40(2)	0	0
B	60(3)	32(2)	37(2)	0	0	0
C(11)	65(2)	29(1)	37(1)	0	0	-3(1)
C(12)	71(1)	38(1)	53(1)	-11(1)	-5(1)	3(1)
C(13)	102(2)	40(1)	57(1)	-18(1)	1(1)	5(1)
C(14)	142(3)	30(1)	53(2)	0	0	5(1)
C(21)	63(2)	31(1)	44(1)	-1(1)	0	0
C(22)	90(2)	40(1)	51(1)	10(1)	7(1)	-1(1)
C(23)	106(2)	45(1)	74(1)	18(1)	25(2)	-1(1)
C(24)	82(2)	39(1)	107(3)	14(2)	0	0

Anschliessend wurden die Intensitäten von 2012 symmetrieunabhängigen Reflexen ($\theta \leq 31^\circ$) nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik, wie vorstehend beschrieben, gemessen und in Strukturamplituden umgewandelt.

Ein N(z)-Test ergab, dass von den drei möglichen Raumgruppen die zentrosymmetrische Raumgruppe *Cmcm* vorliegt. Es wurden nun mit Hilfe des Programms FAME [13] die Strukturamplituden in *E*-Werte umgewandelt und die Vorzeichen der *E*-Werte nach der Tripelproduktbeziehung mit Hilfe des Verfahrens der symbolischen Addition von J. Karle und I. Karle [14] bestimmt. Dabei wurde das Programm LSAM [15] verwendet. In der anschliessenden *E*-Map (Programm FOUR [16]) liessen sich alle Atome schwerer als Wasserstoff lokalisieren.

Ausgehend von einem Anfangs-*R*-Wert von 40% wurde die Struktur bis auf 7.1% verfeinert: In der Verfeinerungsrechnung sind alle Reflexe enthalten. Die Temperaturfaktoren der H-Atome wurden bei $B = 4 \text{ \AA}^2$ festgehalten. In Tabelle 4 sind die endgültigen Atomkoordinaten, in Tabelle 5 die anisotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt.

Beschreibung der Struktur

Tetramethylammonium-tetraphenylborat kristallisiert rhombisch in der Raumgruppe *Cmcm* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Bor- und die Stickstoffatome liegen auf der halbspeziellen Lage $0y1/4$. Jedes Bor-Atom ist tetraedrisch von vier Phenylringen umgeben, welche sich wie beim $K[BPh_4]$ paarweise spiegelbildlich gegenüberliegen (Fig. 1). In der Tabelle 6 sind die wichtigsten Bindungsabstände und Valenzwinkel zusammengestellt, deren Bezeichnung sich aus Fig. 2 (Programm OR TEP [17]) ergibt.

Die Bor-C(1)-Abstände betragen 1.645 und 1.637 Å, die Valenzwinkel am Bor 112.3 und 102.1°. Das Tetraphenylboratanion zeigt also genau den gleichen Bau wie beim $K[BPh_4]$. Im relativ grossen B-C-Abstand erkennt man die typische anionische Lockerung, wie sie bisher bei allen salzartigen at-Komplexen beobachtet wurde. Der von Ozols et al. [3] beim $Rb[BPh_4]$ angegebene Wert von 1.51 Å dürfte damit als zu kurz zu betrachten sein.

Die besten Ebenen durch die C-Atome der beiden symmetrieunabhängigen Phenylringe und die Abweichungen der Atome von diesen Ebenen sind in

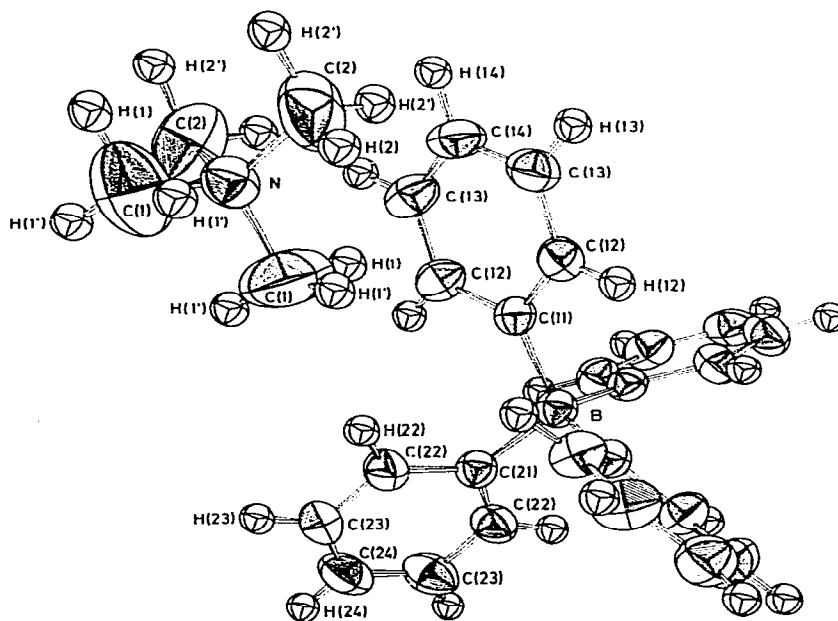


Fig. 2. Darstellung einer Formeleinheit von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

TABELLE 6

BINDUNGSABSTÄNDE UND VALENZWINKEL IM $[\text{NMe}_4][\text{BPh}_4]$

ABSTÄNDE (Å)

N —C(1)	1.492(2)	N —C(2)	1.472(2)
C(1) —H(1)	1.09 (1)	C(2) —H(2)	1.06 (1)
C(1) —H(1')	1.07 (1)	C(2) —H(2')	1.12 (2)
B —C(11)	1.645(2)	B —C(21)	1.637(2)
C(11) —C(12)	1.398(2)	C(21) —C(22)	1.399(2)
C(12) —C(13)	1.395(3)	C(22) —C(23)	1.390(1)
C(13) —C(14)	1.379(2)	C(23) —C(24)	1.378(2)
C(12) —H(12)	0.99 (1)	C(22) —H(22)	1.02 (3)
C(13) —H(13)	1.02 (2)	C(23) —H(23)	0.98 (3)
C(14) —H(14)	1.02 (3)	C(24) —H(24)	0.96 (4)

WINKEL (°)

C(1) —N —C(2)	109.4(4)	C(1) —N —C(1)	111.6(7)
N —C(1) —H(1)	107 (2)	N —C(2) —H(2)	101 (1)
N —C(1) —H(1')	102 (2)	N —C(2) —H(2')	109 (2)
C(11) —B —C(11)	102.1(3)	C(11) —B —C(21)	112.3(2)
B —C(11) —C(12)	122.2(3)	B —C(21) —C(22)	122.6(2)
C(11) —C(12) —C(13)	122.7(3)	C(21) —C(22) —C(23)	122.8(2)
C(12) —C(13) —C(14)	120.1(4)	C(22) —C(23) —C(24)	120.7(2)
C(13) —C(14) —C(13')	119.1(2)	C(23) —C(24) —C(23')	118.3(4)
C(11) —C(12) —H(12)	117 (2)	C(21) —C(22) —H(22)	122 (4)
H(12) —C(12) —C(13)	120 (3)	H(22) —C(22) —C(23)	116 (3)
C(12) —C(13) —H(13)	120 (3)	C(22) —C(23) —H(23)	117 (3)
H(13) —C(13) —C(14)	120 (2)	H(23) —C(23) —C(24)	122 (4)
C(13) —C(14) —H(14)	120 (4)	C(23) —C(24) —H(24)	121 (2)

TABELLE 7

GLEICHUNGEN DER LSQ-EBENEN UND ABWEICHUNGEN DER ATOME (Å) IM [NMe₄][BPh₄]

$$\text{I. } -0.69096y' - 0.7229z' + 0.2567 = 0$$

$$\text{II. } 0.6314x' + 0.7755 y' - 0.0017z' - 0.1643 = 0$$

I.		II.	
C(11)	-0.014	C(21)	0.004
C(12)	0.009	C(22)	-0.005
C(13)	0.002	C(23)	-0.006
C(14)	-0.008	C(24)	0.005
B	-0.224	B	-0.055
H(12)	0.020	H(22)	-0.022
H(15)	-0.026	H(23)	0.012
H(14)	0.011	H(24)	0.007

Tabelle 7 zusammengestellt. Die Bor- und Wasserstoffatome sind in die Berechnung der Ebenen nicht mit einbezogen worden.

Wie in der Kaliumverbindung liegen auch beim [NMe₄][BPh₄] die Boratome ausserhalb der durch die C-Atome beschriebenen Ebene.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung eines Einkristalldiffraktometers, dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Forschungsbeihilfe. Unser Dank gilt ferner Herrn J. Schulze für technische Unterstützung, besonders bei der Herstellung der Zeichnungen.

Die Überlassung von Rechenprogrammen verdanken wir den Autoren [7 - 13, 15 - 17].

Literatur

- 1 D. Groves, W. Rhine u. G.D. Stucky, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1553.
- 2 L.S. Bartell u. B.L. Carroll, J. Chem. Phys., 42 (1965) 3076.
- 3 J. Ozols, S. Vimba u. A. Levins, Latvijas PSR Zinatnu Akat. Vestis, 1961, 93.
- 4 R. Wolfrum, G. Sauer mann u. E. Weiss, J. Organometal. Chem., 18 (1969) 27.
- 5 K. Hoffmann u. E. Weiss, J. Organometal. Chem., 37 (1972) 1.
- 6 K. Hoffmann u. E. Weiss, J. Organometal. Chem., 50 (1973) 17, 25.
- 7 K. Hoffmann, GITKO, Universität Hamburg, 1972.
- 8 K. Hoffmann u. J. Kopf, DATRED, Universität Hamburg, 1972.
- 9 W.R. Busing, K.O. Martin u. H.A. Levy, ORFLS, Oak Ridge National Laboratory, USA, 1962.
- 10 K. Hoffmann, ABWI, Universität Hamburg, 1971.
- 11 G. Huttner, TUMGR, Technische Universität München.
- 12 G. Huttner, TUMEB, Technische Universität München.
- 13 R. Dewar u. A. Stone, FAME, Chicago.
- 14 J. Karle u. L.L. Karle, Acta Cryst., 21 (1966) 849.
- 15 G. Germain, P. Main u. M.M. Woolfson, LSAM, Acta Cryst. A27 (1971) 368.
- 16 J. Kopf, FOUR, Universität Hamburg, 1972.
- 17 C.K. Johnson, OR TEP, Oak Ridge National Laboratory, USA, 1965.