

(BO)-Banden in den IR-Spektren von Deuteroalkoxyboranen und Halogenalkoxyboranen

Von

A. Meller und Maria Wojnowska

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juni 1969)

Anhand der IR-Spektren von Deuteroalkoxy- und Halogenalkoxyboranen wird gezeigt, daß in Alkoxyboranen Kopplungen zwischen (BO)-Valenz- und (CH)-Deformationsschwingungen bestehen.

(BO) Bands in the IR Spectra of Deutero Alkoxyboranes and Halogeno Alkoxyboranes

Coupling of (BO)stretching and (CH)deformation modes in alkoxyboranes is shown by studying the IR spectra of deuteroalkoxy- and halogenalkoxyboranes.

In einer früheren Arbeit¹ wurde gezeigt, daß der Grund für die relativ niederfrequente Lage der doppelt degenerierten antisymmetrischen BO_3 -Valenzschwingung im Trimethoxyboran eine Kopplung dieser Schwingung mit einer (CH_3) -Deformationsschwingung ist. Auch in 1,3-Dioxa-2-boracyclopentan-derivaten konnten Kopplungen von (BO)-Valenz- und (CH_2) -Deformationsschwingungen durch IR-spektroskopische Untersuchungen bewiesen werden².

Durch Aufnahme der Spektren von ^{10}B -markierten Borsäureestern haben Lehmann und Mitarbeiter³ gezeigt, daß im Trimethoxyboran und Triisopropoxyboran die (BO_3) -antisymmetrischen Valenzbanden wesentlich höherfrequent zuzuordnen sind, als dies ausgehend vom Spektrum

¹ A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **98**, 390 (1967).

² A. Meller und H. Marecek, Mh. Chem. **98**, 2336 (1967).

³ W. J. Lehmann, H. G. Weiss und I. Shapiro, J. Chem. Physics **30**, 1222 und 1226 (1969).

des Trimethoxyborans [bzw. seiner durch Kopplung mit der (CH₃)-Deformationsbande niederfrequent verschobenen $\nu_{as}BO_3$] allgemein gesehen war⁴.

Jedoch scheint auch bei der an Hand der Ergebnisse von *Lehmann* et al.³ vorgenommenen Zuordnung die Isotopenaufspaltung der antisymmetrischen (BO₃)-Valenzbande mit $\Delta \nu = 20 \text{ cm}^{-1}$ im Trimethoxyboran und $\Delta \nu = 33 \text{ cm}^{-1}$ im Triisopropoxyboran geringer als man eigentlich erwarten muß¹. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß auch in diesen Alkoxyboranen Kopplungen zwischen (BO)-Valenz- und (CH)-Deformationschwingungen auftreten. Um dies deutlich zu machen, wurden eine Reihe von deuterierten und halogenierten Alkoxyboranen hergestellt und ihre IR-Spektren registriert. Soweit eine eindeutige Zuordnung möglich war, ist die Lage der (BO)-Banden in den einzelnen Verbindungen in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. (BO)-Banden in den IR-Spektren von Deutero- und Halogenalkoxyboranen (cm⁻¹)

Nr.	Verbindung R in B(OR) ₃	$\nu_{as} \text{ }^{10}BO_3$	$\nu_{as} \text{ }^{11}BO_3$	$\gamma \text{ }^{11}BO_3$
1	C ₂ D ₅	1426	1375	670
2	CD(CD ₃) ₂	1418	1369	672
3	CH ₂ CF ₃	1433	1395	680 (?)
4	CH(CF ₃) ₂	1450	1408	?
5	CCl(CH ₃)CF ₃	1440 sh	1415—1355 (vbr)	?
6	CCl(CClF ₂) ₂	1383 sh	1350 (br)	?

Vergleichsweise liegen auf Grund der Untersuchungen von *Lehmann*³ diese Banden in nicht deuterierten Derivaten wie folgt:

CH ₂ CH ₃	1445	1425	673
CH(CH ₃) ₂	1400	1433	664

Die Spektren zeigen in den volldeuterierten Derivaten 1 und 2 mit $\Delta \nu \text{ }^{10}BO_3\text{—}^{11}BO_3$ von etwa 50 cm^{-1} wesentlich stärkere Isotopenaufspaltungen als in den nicht deuterierten Derivaten (s. Tab. 1). Besonders deutlich ist dieser Unterschied in den Spektren der Triäthoxyboranderivate. Dies ist eindeutig auf die Aufhebung der Kopplung der (BO)-Valenz- und (CH)-Deformationschwingungen in den deuterierten Verbindungen zurückzuführen. Dabei liegen in den Verbindungen 1 und 2 die $\nu_{as}BO_3$ bei tieferen Frequenzen als in den entsprechenden nicht deuterierten Verbindungen (s. Tab. 1), während in Tris(trideuteromethoxy)boran¹ $\nu_{as}^{11}BO_3$ (1391 cm^{-1}) um 43 cm^{-1} höherfrequent liegt als im

⁴ H. Steinberg, „Organoboran Chemistry“, Vol. 1, „Boron-Oxygen and Boron-Sulfur Compounds“, Interscience, N. Y. 1964, S. 871.

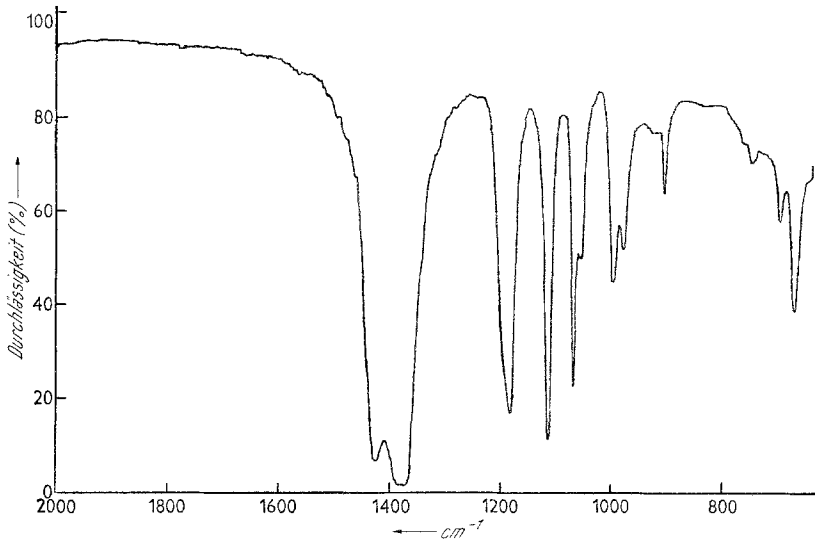


Abb. 1. IR-Spektrum von Tris-(pentadeuteroäthoxy)-boran (1), Flüssigkeitsaufnahme in kapillarer Schicht (2000—625 cm^{-1})

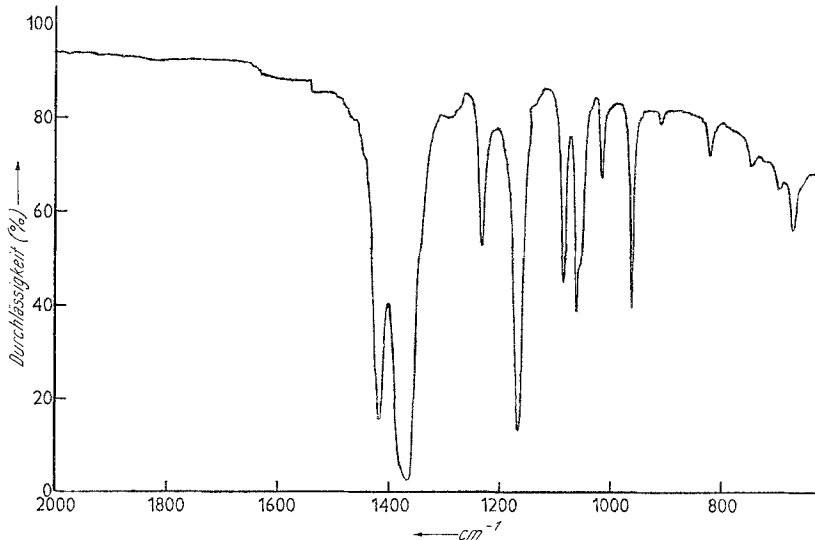


Abb. 2. IR-Spektrum von Tris-(heptadeuteroisopropoxy)-boran (2), Flüssigkeitsaufnahme in kapillarer Schicht (2000—625 cm^{-1})

Trimethoxyboran (1348 cm^{-1}). Dies kommt daher, daß im Trimethoxyboran die koppelnde $\delta(\text{CH}_3)$ -Bande auf einer höheren Frequenz liegt als $\nu_{\text{as}}\text{BO}_3$, deren Frequenz dadurch erniedrigt wird. Dagegen liegen im Triäthoxy- und Triisopropoxyboran die koppelnden (CH)-Deformationen

bei niedrigeren Wellenzahlen als $\nu_{as}BO_3$, so daß durch die Kopplung diese Frequenz erhöht wird. Bei Wegfallen der Kopplung muß sich daher — im Einklang mit dem Experiment — im deuterierten Trimethoxyboran die Frequenz von $\nu_{as}BO_3$ erhöhen, im deuterierten Triäthoxy- bzw. Triisopropoxyboran jedoch erniedrigen.

Bei den Halogenalkoxyboranen zeigen die Spektren der Verbindungen **3** und **4** infolge der Kopplung mit niedererfrequenten (CH)-Deformationen die zu erwartende, relativ hochfrequente Lage von $\nu_{as}BO_3$, während in **5** und besonders in **6** sehr breite Bandensysteme bereits auf eine sterische Beeinflussung der Lage der (BO)-Valenzschwingung schließen lassen. In den Halogenalkoxyboranderivaten ist eine eindeutige Zuordnung der γBO_3 -Bande an Hand des hier vorliegenden Vergleichsmaterials nicht möglich.

In den Spektren der deuterierten Alkoxyborane **1** und **2** treten (CD)-Deformationsbanden im gleichen Bereich auf, wo auch die (CO)-Valenzschwingungen liegen. Hierbei kommt es durch Kopplung zu Wechselwirkungen zwischen diesen Banden. Dies führt dazu, daß Banden mit gemischtem Schwingungscharakter entstehen, wobei man in **1** (Abb. 1) vielleicht am ehesten der Bande bei 1113 cm^{-1} und in **2** (Abb. 2) jener bei 1167 cm^{-1} überwiegenden $\nu(CO)$ -Charakter zuschreiben kann.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die als Ausgangssubstanzen eingesetzten deuterierten Alkohole (Merck, Darmstadt) und fluorierten Alkohole bzw. Ketone (Fluka, Buchs) sind handelsübliche Produkte.

Tris-(pentadeuteroäthoxy)-boran (**1**), Tris-(heptadeuteroisopropoxy)-boran (**2**) und Tris-(hexafluorisopropoxy)-boran (**4**) wurden durch Zutropfen von jeweils 0,15 Mol des entsprechenden Alkohols, gelöst in 100 ml CH_2Cl_2 , unter Rühren zu 0,05 Mol BCl_3 in 300 ml CH_2Cl_2 bei -78° hergestellt. **1** und **2** sind Flüssigkeiten und wurden in Mikroapparaturen über 10 cm lange Vakuummantel-Füllkörperkolonnen destilliert. **4** fällt aus der Lösung kristallin an, wurde in einer Drucknutsche mit N_2 vom Lösungsmittel befreit, mit CH_2Cl_2 nachgewaschen und bei 11 Torr getrocknet. Die Ausb. an Reinprodukt liegen zwischen 75 und 90%.

1 , Sdp. 119° . $C_6D_{15}BO_3$.	Ber. C 44,73, H* 10,42, B 6,71. Gef. C 43,89, H 10,29, B 6,66.
2 , Sdp. 140° . $C_9D_{21}BO_3$.	Ber. C 51,66, H* 11,24, B 5,17. Gef. C 51,62, H 10,85, B 5,23.
4 , Sdp. 37° . $C_9H_3BF_{18}O_3$.	Ber. C 21,11, H 0,59, B 2,11. Gef. C 20,79, H 0,85, B 2,16.

* Die D-Werte bei den Analysen sind einheitlich auf die zu erwartenden H-Werte (Preglsche Mikroanalyse) umgerechnet.

Tris-(2,2,2-trifluoräthoxy)-boran (**3**) wurde durch portionsweise Zugabe von 0,07 Mol fein gepulv. B_2O_3 zu 0,15 Mol CF_3CH_2OH und 5stdg. Kochen unter Rückfluß hergestellt; Sdp.₁₀₀ 70°.

3. $C_6H_6BF_9O_3$. Ber. C 23,40, H 1,96. Gef. C 23,57, H 2,38.

Tris-(1-chlor-2,2,2-trifluorisopropoxy)-boran (**5**) und Tris-(1-chlor-2,2,2,2',2',2'-hexafluorisopropoxy)-boran (**6**)⁵ wurden durch Umsetzung der entsprechenden Fluoracetonderivate (0,15 Mol) mit BCl_3 (0,05 Mol) im Bombenrohr (10 Stdn., 130°) hergestellt und durch Destillation in einer Mikroapparatur gereinigt. Ausb.: **5** 80%, **6** 40%.

Bei der Umsetzung zu **6** werden als Nebenprodukte auch die entsprechenden Alkoxyborchloride neben unverändertem Keton erhalten.

5, Sdp.₁₁ 81°. $C_9H_9BCl_3F_9O_3$. Ber. C 23,84, H 2,00, Cl 23,46.
Gef. C 25,47, H 2,20, Cl 22,97.

6, Sdp.₁₁ 105°. $C_9BCl_9F_{12}O_3$. Ber. C 15,14, Cl 44,69.
Gef. C 14,35, Cl 45,10.

⁵ *E. W. Abel, P. J. Walker und J. N. Wingfield, Inorg. Nucl. Chem. Letters* **5**, 139 (1969).