

Die Kristallstruktur von $B(OC_2H_4)_3N$

Triäthanolaminkomplexe, 4. Mitt.

Von

H. Föllner

Aus dem Mineralogisch-Kristallographischen Institut der Technischen
Universität Clausthal, Bundesrepublik Deutschland

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1972)

The Crystal Structure of $B(OC_2H_4)_3N$. Triethanolamine Complexes, IV

$B(OC_2H_4)_3N$ crystallizes in space group Pca_21 with cell dimensions $a = 11.46$, $b = 6.62$, $c = 9.79 \text{ \AA}$ and $Z = 4$. The structure has been solved by direct methods and by *Fourier* syntheses [570 F(*hkl*), $R = 9.8\%$]. Boron is tetrahedrally surrounded by oxygen (B—O 1.431, 1.432, 1.475 \AA) and nitrogen atoms (B—N 1.693 \AA). In the structure no hydrogen bonds exist between the complexes.

$B(OC_2H_4)_3N$ kristallisiert in der Raumgruppe Pca_21 mit den Gitterkonstanten $a = 11,46$, $b = 6,62$, $c = 9,79 \text{ \AA}$ und $Z = 4$. Die Struktur konnte mit direkten Methoden und mit sukzessiven *Fouriersynthesen* aufgeklärt werden [570 F(*hkl*), $R = 9,8\%$]. Bor befindet sich in tetraedrischer Umgebung von Sauerstoff (B—O 1,431, 1,432, 1,475 \AA) und Stickstoff (B—N 1,693 \AA). In der Struktur bestehen zwischen den Komplexen keine Wasserstoffbrücken.

Die Strukturen der Komplexe von dreiwertigen Metallen mit Triäthanolamin waren bisher nicht bekannt. Unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften dieser Substanzen ließen auch auf ein unterschiedliches komplexchemisches Verhalten schließen¹⁻⁴. Die Bestimmung der Kristallstruktur von $B(OC_2H_4)_3N$ ist ein Beitrag zur Klärung dieser Fragen*.

* Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielt der Autor Kenntnis von der Existenz zweier bereits erschienener Veröffentlichungen gleichen Themas [Z. Taira, K. Osaki, Inorg. Nucl. Chem. Letters **7**, 509 (1971); R. Mattes, D. Fenske, K.-F. Tebbe, Chem. Ber. **105**, 2089 (1972)]. Die drei Arbeiten unterscheiden sich hinsichtlich der angegebenen Gitterkonstanten. Eine Klärung dieser Diskrepanz wird versucht.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von Boratran, $B(OC_2H_4)_3N$, erfolgte durch Umesterung von Borsäuretrimethylester mit Triäthanolamin¹. Bei einem Überschuß von Triäthanolamin kristallisierten in der Regel quaderförmige Kristalle mit rhombischer Symmetrie aus. Die kristallographischen Daten der Substanz sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Eine Entscheidung zwischen den möglichen Raumgruppen $Pca2_1$ und $Pcam$ war erst im Verlauf der Strukturbestimmung möglich. Die Intensitätsstatistik gab keine konkreten Hinweise (Tab. 2).

Tabelle 1. Gitterkonstanten

$$\begin{aligned}
 a &= 11,46 \pm 0,02 \text{ \AA} \\
 b &= 6,62 \pm 0,02 \text{ \AA} \\
 c &= 9,79 \pm 0,02 \text{ \AA} \\
 \text{Raumgruppe: } &Pca2_1 \\
 \text{Formeleinheiten: } &Z = 4
 \end{aligned}$$

Tabelle 2. Intensitätsstatistik

	theoretische Werte	
	azentrisch	zentrosymmetrisch
experimentelle Werte		
$\langle E \rangle$	0,842	0,798
$\langle E ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle E ^2 - 1 \rangle$	0,799	0,968
$ E \geq 3$	0,2%	0,3%
$ E \geq 2$	2,3%	5,0%
$ E \geq 1$	35,0%	32,0%

Die Vermessung der Intensitätsdaten erfolgte mit einem *Stoe-Weissenberg-Zählrohr-Diffraktometer* mit kristallmonochromatisierter AgK_α -Strahlung. Die Strukturbestimmung stützt sich auf 570 dreidimensionale Intensitätsdaten ($\sin \theta/\lambda \leq 0,61 \text{ \AA}^{-1}$). 57 $F(hkl)$ waren nicht beobachtbar⁵.

Bestimmung der Struktur

Da das Vorhandensein eines Symmetriezentrums in der Struktur nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, erfolgte eine Phasenbestimmung mit Hilfe der Tripelproduktmethode⁶ zunächst in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pcam$. Zur Festlegung des Ursprungs erhielten die Reflexe (6 4 5), (2 3 7) und (7 5 0) ein positives Vorzeichen. Den Tripeln (5 5 4), (4 2 8), (8 0 7), (4 3 7), (3 6 0), (1 6 3), (0 3 8) und (5 1 11) wurden die Symbole *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G* und *H* zugeordnet. Mit diesen Startwerten war die Bestimmung der Vorzeichen von insgesamt 126 $E(hkl)$ -Werten mit $|E| \geq 1,2$ möglich. Beziehungen zwischen den einzelnen Vorzeichenprodukten ließen auf $A = C = D = F = G = H = +1$ und $B = E = -1$ schließen.

In der *Fouriersynthese* konnten die drei stärksten Maxima als Stickstoff- oder Sauerstofflagen identifiziert werden. Zwei weitere Positionen,

die für Kohlenstoffatome gehalten wurden, erwiesen sich später als falsch. Bereits die folgende *Fouriersynthese* mit $570 F(hkl)$ und den Phasen aus den jetzt bekannten Atomlagen zeigte, daß die Annahme des Symmetrie-

Tabelle 3. Atomkoordinaten

	x	y	z	$B [Å^2]$
O 1	0,0394 (7)	0,3562 (10)	0,2500	3,32 (15)
O 2	0,2268 (7)	0,2685 (11)	0,1439 (9)	3,57 (15)
O 3	0,1173 (7)	0,0128 (11)	0,2674 (8)	3,02 (14)
C 1	— 0,0607 (10)	0,2701 (15)	0,0405 (11)	2,92 (20)
C 2	— 0,0778 (11)	0,3248 (17)	0,1988 (12)	3,69 (24)
C 3	0,0198 (10)	— 0,0843 (15)	0,0650 (12)	3,15 (21)
C 4	0,1120 (11)	— 0,1554 (16)	0,1716 (12)	3,38 (23)
C 5	0,1355 (10)	0,1807 (16)	— 0,0615 (11)	2,74 (19)
C 6	0,2152 (10)	0,3419 (18)	0,0025 (12)	3,84 (25)
N	0,0472 (8)	0,1388 (11)	0,0455 (9)	2,60 (15)
B	0,1147 (11)	0,2060 (16)	0,1925 (12)	2,14 (19)
Abstand zu C i				
H 11	— 0,034 (13)	0,379 (19)	— 0,011 (14)	0,93 Å
H 12	— 0,137 (12)	0,191 (19)	0,023 (13)	1,03 Å
H 21	— 0,110 (13)	0,461 (20)	0,184 (13)	0,99 Å
H 22	— 0,115 (12)	0,213 (19)	0,240 (14)	0,95 Å
H 31	— 0,059 (13)	— 0,095 (19)	0,134 (15)	1,13 Å
H 32	0,018 (12)	— 0,158 (20)	— 0,044 (14)	1,17 Å
H 41	0,077 (12)	— 0,299 (20)	0,207 (13)	1,09 Å
H 42	0,199 (12)	— 0,154 (18)	0,119 (15)	1,12 Å
H 51	0,168 (12)	0,068 (19)	— 0,093 (15)	0,89 Å
H 52	0,092 (13)	0,195 (19)	— 0,166 (14)	1,14 Å
H 61	0,306 (12)	0,359 (19)	— 0,051 (14)	1,17 Å
H 62	0,175 (11)	0,461 (20)	0,024 (13)	0,94 Å

Tabelle 4. Individuelle anisotrope Temperaturkoeffizienten

$$[\exp(-h^2b_{11} - k^2b_{22} - l^2b_{33} - 2hkb_{12} - 2hll_{13} - 2klb_{23})]$$

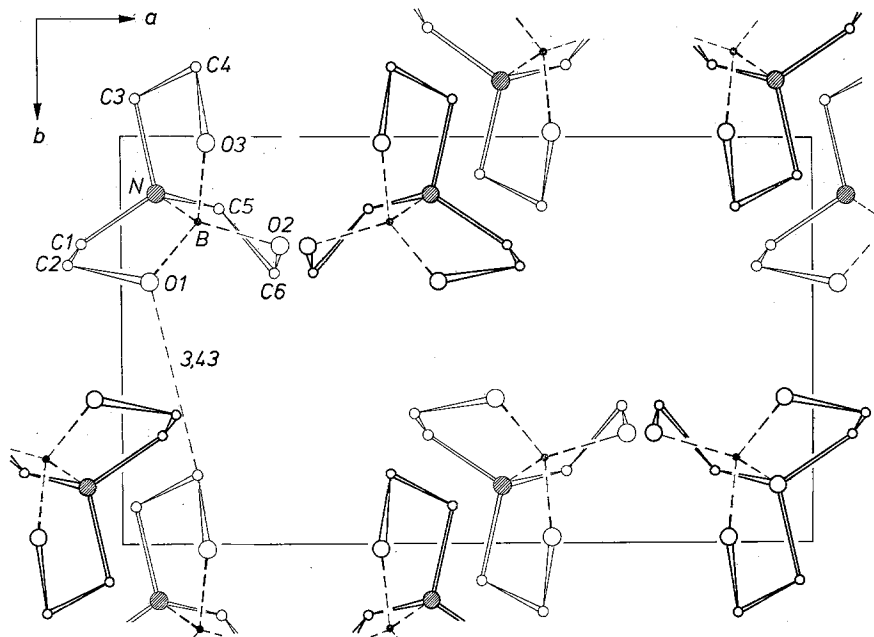
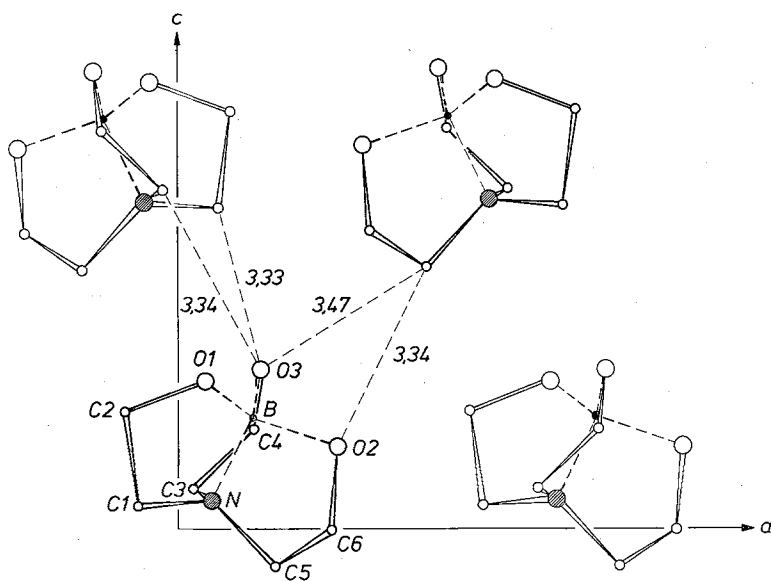
10^4	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
O 1	67 (7)	184 (16)	83 (8)	— 3 (9)	— 1 (7)	— 7 (11)
O 2	67 (7)	218 (17)	89 (8)	— 10 (10)	— 13 (7)	0 (12)
O 3	62 (7)	181 (15)	70 (7)	0 (9)	— 6 (7)	8 (12)
C 1	55 (10)	179 (22)	73 (10)	19 (13)	2 (9)	2 (16)
C 2	72 (11)	219 (26)	93 (13)	2 (14)	— 5 (11)	— 7 (19)
C 3	66 (11)	172 (22)	83 (11)	— 11 (13)	7 (10)	— 7 (16)
C 4	62 (11)	176 (24)	99 (13)	5 (13)	— 8 (10)	16 (17)
C 5	55 (9)	173 (22)	59 (9)	— 7 (13)	7 (9)	4 (14)
C 6	64 (12)	241 (27)	91 (12)	— 45 (14)	5 (11)	33 (18)
N	49 (7)	156 (17)	67 (8)	— 13 (10)	— 6 (7)	— 15 (12)
B	38 (10)	131 (21)	54 (10)	— 6 (12)	— 4 (8)	— 10 (15)

zentrums nicht aufrecht erhalten werden konnte. Die restliche Struktur wurde drei weiteren sukzessiven *Fouriersynthesen* in der Raumgruppe Pca_21 entnommen. Ein Vergleich der 126 berechneten Vorzeichen mit den auf Grund der Verfeinerung erhaltenen A -Werten ergab nur neun falsche Vorzeichen. Wie aus der Tab. 3 der Atomparameter hervorgeht, ist ein Teil der Atome in der Struktur nahezu zentrosymmetrisch angeordnet. Alle Atommaxima waren bereits in der ersten *Fouriersynthese* enthalten. Eine Reihe von Nebenmaxima gleicher Höhe machte ein Erkennen der Struktur zu diesem Zeitpunkt unmöglich.

Die Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (Voll-Matrix-Verfahren) führte mit den 570 beobachtbaren Intensitätsdaten und individuellen isotropen Temperaturkoeffizienten zu $R = 13,0\%$. Nach Einbeziehung der Wasserstoffpositionen, deren Koordinaten auf Grund der Tetraederbeziehung ermittelt wurden, sank der R -Wert auf $11,0\%$. Der Temperaturkoeffizient $B = 5$ für die Wasserstoffatome wurde nicht verfeinert. Die Fortführung der Rechnung mit anisotropen Temperaturkoeffizienten (Diagonal-Verfahren) ergab einen R -Wert von $9,8\%$ [Konvergenzfaktor $(\sum (|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n))^{1/2} = 1,66$]. Die Endparameter sind in den Tab. 3 und 4 aufgeführt.

Diskussion

Die Abb. 1 und 2 stellen verschiedene Projektionen der Kristallstruktur von $B(OC_2H_4)_3N$ dar. Der Komplex liegt in der intramolekularen Form vor. Bor wird tetraedrisch von Stickstoff und den drei Sauerstoffatomen umgeben. Aus den B—O-Abständen (1,431, 1,432 und 1,475 Å) geht hervor, daß das Molekül keine exakt dreizählige Drehsymmetrie besitzt. Die vier Liganden des Bors befinden sich an den Ecken eines fast regelmäßigen Tetraeders (O1—O2 2,46 Å, O1—O3 2,45 Å, O2—O3 2,43 Å, O1—N 2,47 Å, O2—N 2,43 Å, O3—N 2,46 Å, Winkel an den Tetraederecken $59,1$ — $60,9^\circ$). Der B—N-Abstand von 1,693 Å zeigt, daß das Bor nicht die Tetraedermitte einnimmt. Es ist $0,31$ Å von der Ebene durch die drei Sauerstoffatome entfernt. Die mittleren C—N—C-, N—C—C- und C—C—O-Valenzwinkel von $114,3$, $103,2$ und $103,3^\circ$ deuten auf Spannungen innerhalb des Moleküls hin. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß die individuellen isotropen Temperaturkoeffizienten der drei am Stickstoff befindlichen Kohlenstoffatome niedriger als die der drei übrigen sind. Die N—C-, C—C- und C—O-Atomabstände unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in bekannten Verbindungen (Abb. 3). Die fünfgliedrigen Chelatringe besitzen keine planare Konformation, wie aus den Abständen der Atome zu mittleren Ebenen hervorgeht (Tab. 5). Die Winkel zwischen diesen drei Ebenen weichen nur unwesentlich von 120° ab. Ähnliche Verhältnisse liegen auch in der Verbindung $ZnCl \cdot C_6H_{14}O_3N^?$ vor, in der das Zink in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert wird. Die kürzesten intermolekularen C—O-Abstände bewegen sich innerhalb $3,33$ und $3,47$ Å. Sie bestehen

Abb. 1. Projektion der Struktur von $B(OC_2H_4)_3N$ auf die (001)-EbeneAbb. 2. Projektion der Struktur von $B(OC_2H_4)_3N$ auf die (010)-Ebene

zwischen Molekülen, die längs der *c*-Richtung angeordnet sind, und weisen auf nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexen hin.

Triäthanolaminkomplexe der Zusammensetzung $M(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ konnten außer mit Bor bisher noch mit Aluminium, Eisen und Wismut¹⁻⁴ hergestellt werden. Besonders die Untersuchungen an der Aluminium-

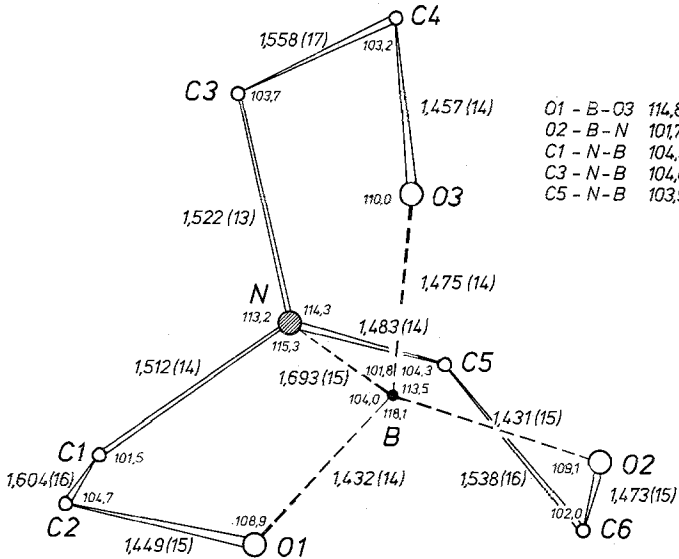


Abb. 3. Abstände und Valenzwinkel. (Bei der Fehlerberechnung wurden die Abweichungen der Gitterkonstanten und der Atomparameter berücksichtigt. Der mittlere Fehler der Valenzwinkel beträgt $\pm 0,8^\circ$)

verbindung haben gezeigt, daß die Substanz als Polymerisat aufzufassen ist. Als Erklärung wurde angenommen, daß die Komplexe entweder in der von *Woronkow*⁸ mit „bikonvex“ bezeichneten Form auftreten oder daß eine komplexchemische Absättigung außerhalb des Triäthanolaminmoleküls stattfindet. Beide Möglichkeiten begünstigen die Bildung polymerer Gruppen.

In der Verbindung $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ befindet sich das Bor nur 0,31 Å oberhalb der Ebene durch die drei Sauerstoffatome. Wird Bor durch die wesentlich größeren Aluminium- und Eisenionen ersetzt, so dürfte das Koordinationspolyeder aus sterischen Gründen kaum noch ein Tetraeder sein (in $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$ befindet sich das Zink 0,32 Å unterhalb der

Sauerstoffebene). Mit Arbeiten zur Klärung dieser Frage ist begonnen worden.

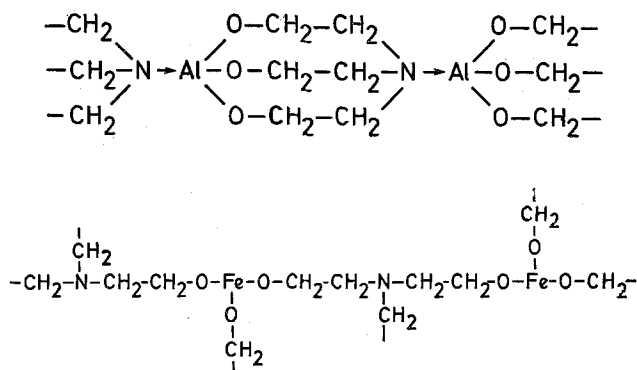


Tabelle 5. Ebenen durch die Chelatringe der Komplexe $B(OC_2H_4)_3N$ und $ZnCl \cdot C_6H_{14}O_3N$

1. $B(OC_2H_4)_3N$:

$$\begin{aligned} A) & -0,3685x - 0,8233y + 0,4317z = -0,8509 \\ B) & -0,5055x + 0,8628y + 0,0049z = 0,4439 \\ C) & 0,8775x - 0,0531y - 0,4767z = 0,1257 \end{aligned}$$

Abstände der Atome von den Ebenen:

A)	O 1	—	C 2	—	C 1	—	N	—	B
	— 0,20		0,25		— 0,19		0,09		0,06 Å
B)	O 2	—	C 6	—	C 5	—	N	—	B
	— 0,22		0,26		— 0,20		0,08		0,08 Å
C)	O 3	—	C 4	—	C 3	—	N	—	B
	— 0,20		0,25		— 0,20		0,09		0,06 Å

Winkel zwischen den Ebenen:

$$A - B \quad 121,5^\circ \quad A - C \quad 119,0^\circ \quad B - C \quad 119,5^\circ$$

2. $ZnCl \cdot C_6H_{14}O_3N$:

Abstände der Atome von den Ebenen:

	O	—	C	—	C	—	N	—	Zn
1)	— 0,10		0,23		— 0,25		0,15		— 0,02 Å
2)	— 0,06		0,18		— 0,24		0,16		— 0,05 Å
3)	— 0,03		0,16		— 0,27		0,20		— 0,07 Å

Winkel zwischen den Ebenen:

$$1 - 2 \quad 117,2^\circ \quad 1 - 3 \quad 124,3^\circ \quad 2 - 3 \quad 115,4^\circ$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die vorliegenden Untersuchungen mit Sachbeihilfen unterstützt hat, bin ich zu außerordentlichem Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ *F. Hein* und *R. Burkhardt*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **267**, 27 (1951).
- ² *F. Hein* und *P. W. Albert*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **269**, 67 (1952).
- ³ *K. Starke*, *J. inorg. nucl. Chem.* **6**, 130 (1958).
- ⁴ *W. T. Miller*, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2707 (1940).
- ⁵ Auf den Abdruck der Intensitätstabelle wurde aus Platzgründen verzichtet. Sie kann aber beim Autor angefordert werden.
- ⁶ *J. Karle* und *H. Hauptman*, Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal. American Crystallographic Association, Monograph No. 3 (1953).
- ⁷ *H. Föllner*, *Acta Cryst.* **B 28**, 157 (1972).
- ⁸ *M. G. Woronkow*, *Pure Appl. Chem.* **13**, 35 (1966).