

Die Molekülstruktur des Hexamethyl-tetracarbahexaborans(6)

Joachim Haase

Zentrum Chemie—Physik—Mathematik der Universität Ulm,

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung

(Z. Naturforsch. **28 a**, 785—788 [1973]; eingegangen am 16. Februar 1973)

The Molecular Structure of Hexamethyl-tetracarbahexaborane(6)

The Structure of Hexamethyl-tetracarbahexaborane(6) has been investigated by gas electron-diffraction. The resulting structure parameters are given.

Einleitung

Alkylierte Tetracarbahexaborane(6) wurden von Binger¹ dargestellt und spektroskopisch^{1, 2} untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß im Molekül zwei ungleich gebundene Boratome vorliegen. Nach den Ergebnissen der untersuchten Spektren (IR, ¹¹B-NMR, ¹H-NMR) hat das vorliegende Molekül die von der Theorie³ vorausgesagte Form einer pentagonalen Pyramide, wobei ein Boratom in der Basis der Pyramide, das andere in der Spitze der Pyramide steht. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die geometrischen Verhältnisse (Bindungslängen und Winkel) am Hexamethyl-tetracarbahexaboran(6) zu ermitteln.

Strukturbestimmung

Die verwendete Probe war laut Gaschromatogramm 90,1-proz., sie enthielt noch 8,2% eines Pentamethyl-B-äthyl-tetracarbahexaborans(6), außerdem vier weitere Verunreinigungen unter 0,5%. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 79 °C (12 Torr) (s. Anm. ⁴).

Die Molekülstrukturbestimmung wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen durchgeführt. Dazu wurde die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen unter Verwendung einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV bei zwei verschiedenen Kameralängen (500 und 250 mm) mit Hilfe des Gasdiffaktographen KD-G2⁵ aufgenommen. Die folgenden experimentellen Bedingungen wurden während der Aufnahmen eingehalten:

Temperatur der Gaseinlaßdüse:

$$T_P \sim 90 \text{ } ^\circ\text{C},$$

Druck in der Beugungskammer bei geschlossener Düse:

$$p_0 \sim 10^{-6} \text{ Torr},$$

Druck in der Beugungskammer während der Aufnahme:

$$p_e \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}.$$

Die zur Bestimmung der Winkelskala notwendigen Eichbeugungen wurden mit ZnO durchgeführt und ergaben folgende Werte der Wellenlängen für die Elektronen:

$$\begin{aligned}\lambda_{500} &= 0,049008 \pm 0,000028 \text{ \AA}, \\ \lambda_{250} &= 0,048903 \pm 0,000018 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Bei den verwendeten Kameralängen wurden nachstehende Winkelbereiche erfaßt:

$$\begin{aligned}D_{500}: \quad 1,4 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 16,5 \text{ \AA}^{-1}, \\ D_{250}: \quad 9,0 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 30,6 \text{ \AA}^{-1},\end{aligned}$$

wobei $s = (4\pi/\lambda) \sin(\vartheta/2)$ ist.

Aus den photometrisch bestimmten Lichtdurchlässigkeitswerten wurde nach dem üblichen Datenaufbereitungsprozeß⁶ die reduzierte molekulare Intensitätsfunktion $s M(s)$ ermittelt. Abbildung 1 a zeigt diese Intensitätsfunktion neben der in Abb. 1 b gezeigten theoretischen Intensitätsfunktion für das endgültig erhaltene Modell. Bei der weiteren Auswertung wurde unter Anwendung einer Fourier-Sinus-Transformation auf die experimentell erhaltene Intensitätsfunktion die experimentelle Radialverteilungsfunktion RVF(r) berechnet:

$$\begin{aligned}\text{RVF}(r) = & \int_0^{s_{\min}} s M_{\text{theo}}(s) e^{-bs^2} \sin(sr) ds \\ & + \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s M_{\text{exp}}(s) e^{-bs^2} \sin(sr) ds.\end{aligned}\quad (1)$$

Die Größen s_{\max} und s_{\min} geben die Grenzwerte der im Experiment erhaltenen Streuwinkel an, die Dämpfungskonstante b wird so gewählt, daß

$$\exp\{-b s_{\max}^2\} = 0,1$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ist. Der erste Term der Gl. (1) gibt die theoretische Radialverteilungsfunktion an, die man für den experimentell nicht erfaßten Streuwinkelbereich $0 \leq s < 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ aus der Intensitätsfunktion nach Gl. (2) errechnet:

$$M_{\text{theo}} = \sum_{i \neq j} \sum |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \\ \cdot \exp\{-l_{ij}^2 \frac{1}{2} s^2\} \\ \cdot \sin(s r_{ij}) / (s r_{ij}) \sum_i [f_i^2(s) - S_i(s)/s^4]. \quad (2)$$

Zur Bedeutung der einzelnen Größen s. z. B. Oberhammer⁶.

Die Beseitigung der stets auftretenden Ungenauigkeiten in der Bestimmung der atomaren Untergrundstreuung wurde nach dem üblichen Verfahren durchgeführt⁷.

In Abb. 2 sind die experimentelle und theoretische Radialverteilungsfunktion dargestellt. Außerdem ist noch die Differenzkurve beider Funktionen dargestellt, wie sie sich aus dem endgültigen Molekülmodell ergibt.

Tab. 1. Zusammenstellung der Strukturparameter (Abstände, Winkel und Schwingungsamplituden) des Hexamethyl-tetracarbahexaborans (6). Ungebundene B—H-Abstände und C—H-Abstände sind in dieser Tabelle nicht aufgeführt.

r_{ij} (Å)	l_{ij} (Å)	r_{ij} (Å)	l_{ij} (Å)
$C_1 - C_2$	$1,436 \pm 0,024$	$0,077 \pm 0,013$	
$C_1 \dots B_3$	$2,788$	$0,202 \pm 0,030$	
$C_1 \dots C_4$	$2,321$	$0,131 \pm 0,022$	
$C_1 - C_5$	$1,452 \pm 0,008$	$0,077 \pm 0,013$	
$C_1 - B_6$	$1,534$	$0,063 \pm 0,004$	
$C_1 \dots C_7$	$2,459$	$0,131 \pm 0,022$	
$C_1 - C_8$	$1,592 \pm 0,012$	$0,077 \pm 0,013$	
$C_1 \dots C_9$	$2,575$	$0,131 \pm 0,022$	
$C_1 \dots C_{10}$	$4,059$	$0,113 \pm 0,009$	
$C_1 \dots C_{11}$	$3,755$	$0,113 \pm 0,009$	
$C_1 \dots C_{12}$	$2,676$	$0,131 \pm 0,022$	
$C_2 - B_3$	$1,755 \pm 0,012$	$0,063 \pm 0,004$	
$C_2 \dots C_4$	$2,290$	$0,131 \pm 0,022$	
$C_2 - B_6$	$1,447$	$0,063 \pm 0,004$	
$C_2 \dots C_7$	$2,406$	$0,131 \pm 0,022$	
$C_2 \dots C_8$	$2,662$	$0,131 \pm 0,022$	
$C_2 \dots C_{10}$	$2,873$	$0,131 \pm 0,022$	
$C_2 \dots C_{11}$	$3,783$	$0,113 \pm 0,009$	
$C_2 \dots C_{12}$	$3,793$	$0,113 \pm 0,009$	
$B_3 - B_6$	$1,719$	$0,050 \pm 0,030$	
$\angle C_5 C_1 C_2 = 107,0 \pm 1,5^\circ$		$\angle C_1 C_2 B_3 = 121,8 \pm 1,5^\circ$	
		$\angle B_6 C_7 H_{13} = 104 \pm 3,5^\circ$	

Abb. 1. Intensitätsfunktion $s M(s)$ für Hexamethyltetracarbahexaboran (6). a) Experimentell, b) theoretisch nach Gl. (2) unter Verwendung der Molekülparameter nach Tabelle 1, c) Differenzkurve.

Abb. 2. Radialverteilungsfunktion für Hexamethyl-tetracarbahexaboran (6). a) Experimentell, b) theoretisch nach Gl. (1), c) Differenzkurve.

Die zur Berechnung einer gut mit den experimentellen Daten übereinstimmenden Radialverteilungsfunktion gewonnenen Strukturparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF-Analyse) verbessert. Im Rahmen dieser MkF-Analyse wurden alle 14 unabhängigen geometrischen Parameter sowie sämtliche 13 Schwingungsamplituden in verschiedenen Schritten über Gl. (2) an die experimentellen Daten angepaßt.

Abbildung 3 zeigt eine perspektivische Darstellung des untersuchten Moleküls.

Bei der Aufstellung der Ausdrücke für die Koordinaten der einzelnen Atome des Moleküls wurden als Modellparameter nicht nur Bindungslängen und Winkel verwendet, so daß nicht sämtliche verfeineren Größen den Strukturparametern des Moleküls entsprechen. In Tab. 1 sind die endgültig erhaltenen Strukturparameter (Abstände, Winkel und Schwingungsamplituden) zusammengestellt, wobei zur Bezeichnung der Atome auf Abb. 3 verwiesen wird. Die mit Fehlergrenzen versehenen Werte sind solche, die unmittelbar aus der MkF-Analyse erhalten wor-

Abb. 3. Perspektivische Darstellung des Hexamethyl-tetracarbahexaborans (6). Atome 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11 und 12 sind Kohlenstoffatome, Nr. 3 und 6 stellen die beiden Boratome dar, alle übrigen Atome sind Wasserstoffatome.

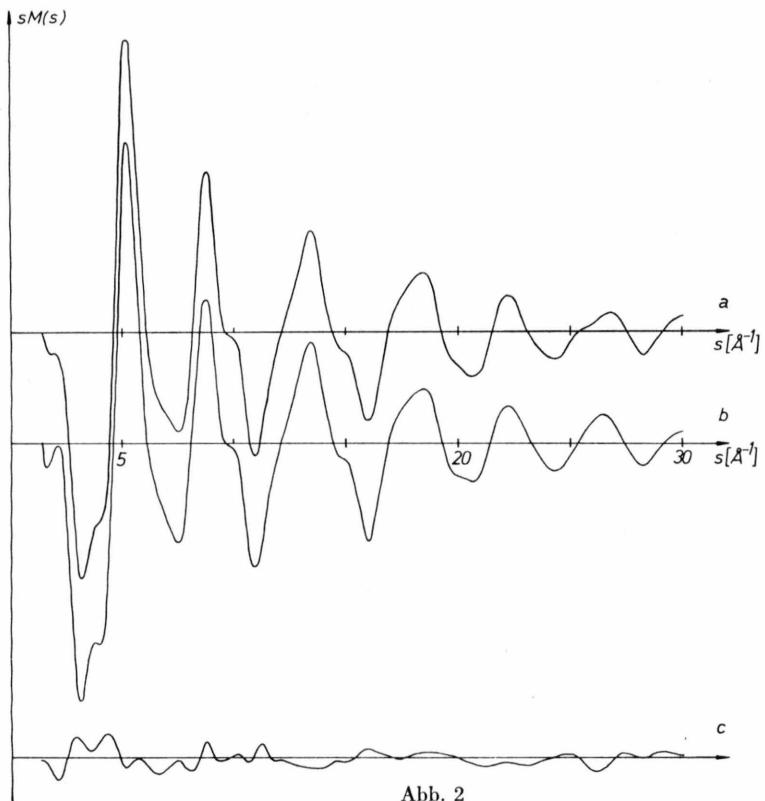


Abb. 2

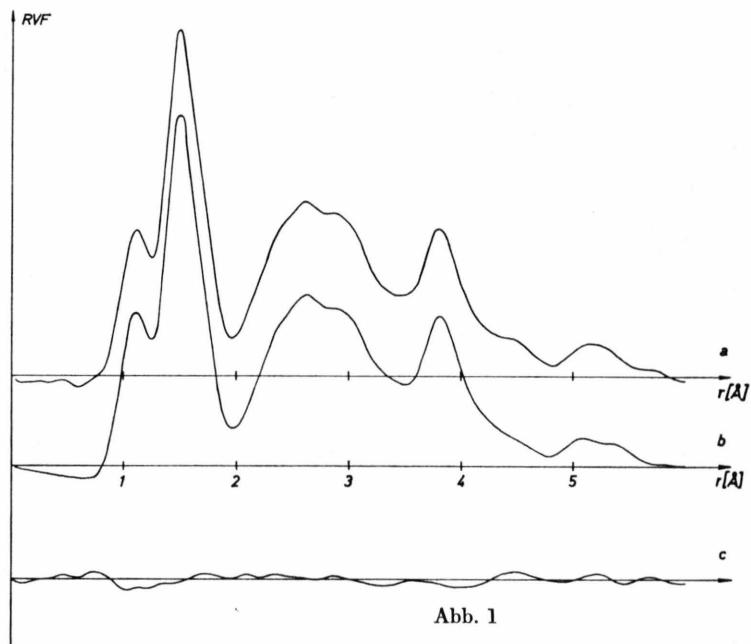


Abb. 1

Tab. 3. Zusammenstellung der Bindungswinkel an den Atomen 1, 2, 3 und 6 des Hexamethyl-tetracarbahexaborans (6).

Winkel am Atom C₁

$$\begin{array}{lll} \measuredangle C_5C_1B_6 & = 61,7^\circ; & \measuredangle C_5C_1C_8 & = 132,3^\circ; \\ \measuredangle C_2C_1B_6 & = 58,2^\circ; & \measuredangle C_2C_1C_8 & = 123,0^\circ. \end{array}$$

Winkel am Atom C₂

$$\begin{array}{lll} \measuredangle C_1C_2B_6 & = 64,3^\circ; & \measuredangle C_1C_2C_9 & = 116,4^\circ; \\ \measuredangle C_3C_2B_6 & = 64,1^\circ; & \measuredangle C_3C_2C_9 & = 119,8^\circ. \end{array}$$

Winkel am Atom B₃

$$\begin{array}{lll} \measuredangle C_2B_3B_6 & = 49,3^\circ; & \measuredangle C_2B_3C_{10} & = 125,6^\circ; \\ \measuredangle C_{10}B_3B_6 & = 170,6^\circ. & \measuredangle C_2B_3C_4 & = 81,5^\circ. \end{array}$$

Winkel am Atom B₆

$$\begin{array}{lll} \measuredangle C_1B_6C_7 & = 122,7^\circ; & \measuredangle B_6B_7C_7 & = 110,0^\circ; \\ \measuredangle C_2B_6C_7 & = 125,0^\circ; & \measuredangle C_1B_6C_5 & = 56,5^\circ; \\ & & \measuredangle C_2B_6B_3 & = 63,5^\circ. \end{array}$$

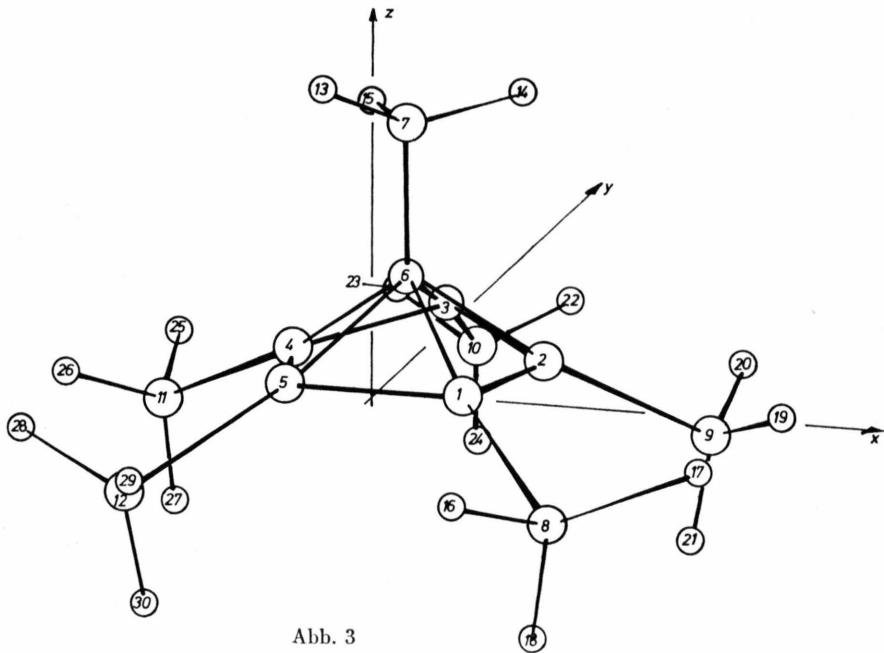


Abb. 3

den sind. Alle anderen Werte wurden aus den hier nicht vollständig angegebenen Modellparametern berechnet. Die Koordinaten der einzelnen Atome, bezogen auf das in Abb. 3 angegebene Koordinatensystem, sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Bindungswinkel an den Atomen 1, 2, 3 und 6 (siehe Abb. 3) sind aus den angegebenen Abständen berechnet und in Tab. 3 wiedergegeben.

Ausgehend von einem Modell, das einen ebenen Fünfring als Basis der pentagonalen Pyramide hatte und bei dem auch die Methylgruppen an den Basisatomen in der Ringebene lagen, ergab sich durch die MkF-Analyse, daß die vier Kohlenstoffatome des Fünfringes in einer Ebene liegen. Das Boratom 3 (Ring) tritt aus der Ebene der Kohlenstoffatome heraus. Der Winkel zwischen der Ebene der C-Atome (1, 2, 4, 5) und der Ebene C2 – B3 – C4 beträgt

Tab. 2. Koordinaten der Atome des Hexamethyl-tetracarbahexaborans (6). Angaben in Å-Einheiten. Zur Numerierung der Atome siehe Abbildung 3.

Atom Nr.	x	y	z
1	0,7259	0,0000	0,0000
2	1,1450	1,3735	0,0000
3	0,0000	2,6813	0,2420
4	-1,1450	1,3735	0,0000
5	-0,7259	0,0000	0,0000
6	0,0000	1,0660	0,8300
7	0,0000	1,0660	2,0940
8	1,5953	-1,1719	-0,6390
9	2,5707	1,6795	-0,6390
10	0,0000	3,9642	-0,4808
11	-2,5707	1,6795	-0,6390
12	-1,5935	-1,1719	-0,6390
13	0,0000	0,0046	2,3551
14	0,9192	1,5967	2,3551
15	-0,9192	1,5967	2,3551
16	1,1238	-2,0822	-0,2577
17	2,6013	-0,9884	-0,2577
18	1,4823	-1,0217	-1,7159
19	3,2057	0,8758	-0,2577
20	2,9198	2,6731	-0,2577
21	2,3880	1,6403	-1,7159
22	0,9192	4,3180	-0,0068
23	-0,9192	4,3180	-0,0068
24	0,0000	4,0267	-1,5720
25	-2,8198	2,6731	-0,2577
26	-3,2057	0,8757	-0,2577
27	-2,3880	1,6403	-1,7159
28	-2,6013	-0,9884	-0,2577
29	-1,1238	-2,0822	-0,2577
30	-1,4823	-1,0217	-1,7159

$\alpha = 12,9^\circ + 4,0^\circ$. Die Methylgruppen an den Ringatomen sind so abgewinkelt, daß die X – C_{Meth}-Bindungen (X = C, B) von der als positiv gedachten Richtung der Pyramidenspitze wegweisen. Eine Untersuchung über die Verdrehung der Methylgruppen um die X – C_{Meth}-Bindung brachte keine Verbesserung gegenüber dem hier angegebenen Modell. Dasselbe gilt auch bezüglich der Torsion für die Methylgruppe am Boratom der Pyramidenspitze. Die z-y-Ebene des in Abb. 3 angegebenen Koordinatensystems ist Symmetrieebene des Moleküls. Die in Tab. 1 angegebenen Fehlergrenzen sind gleich dem dreifachen Wert der in der MkF-Analyse erhaltenen Standardabweichungen.

Diskussion der erhaltenen Ergebnisse

Die Analyse der Elektronenbeugungsmessungen hat die von Binger¹ aus spektroskopischen Messungen erhaltenen Resultate bezüglich der geometrischen Anordnung der Atome im Hexamethyl-tetracarbahexaboran(6) bestätigt. Auffallend ist bei den angegebenen Atomabständen die relativ große Fehlerbreite. Diese resultiert bei dem zur Strukturbestimmung verwendeten Verfahren daraus, daß relativ ähnliche Abstände in der MkF-Analyse auf Grund auftretender Korrelationen nur mit geringer Genauigkeit bestimmbar sind. Ein Vergleich der erhaltenen Strukturparameter mit bekannten Ergebnissen ähnlicher Verbindungen fällt spärlich aus, da in dieser Klasse von Substanzen bisher noch nicht sehr viele Strukturbestimmungen durchgeführt worden sind. Auffallend ist der große B – C-Abstand von $1,755 \pm 0,012$ Å. Ähnlich große Werte wurden von Vilkov am Neocarboran ($B_{10}C_2H_{12}$)⁸ von $1,77 \pm 0,1$ Å und am C',C-Dimethylcarboran⁹ ($B_{10}H_{10}(CCH_3)_2$) von $1,75 \pm 0,03$ Å beobachtet.

Ich danke Herrn Dr. P. Binger, Mülheim (Ruhr) für die Überlassung der Substanz. Herrn Prof. Dr. W. Zeil danke ich für die Bereitstellung der Elektronenbeugungsanlage zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen. Fräulein V. Hubl bin ich für die Herstellung der Zeichnungen und des Manuskripts zu Dank verpflichtet.

¹ P. Binger, Tetrahedron Letters **24**, 2675 [1966].

² P. Binger, Angew. Chem. **79**, 197 [1967].

³ R. Hoffmann u. W. Lipscomb, J. chem. Phys. **36**, 2179 [1962].

⁴ P. Binger, private Mitteilung.

⁵ W. Zeil, J. Haase u. L. Wegmann, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

⁶ H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **25a**, 1497 [1970].

⁷ J. Haase u. A. Krebs, Z. Naturforsch. **26a**, 1190 [1971].

⁸ L. V. Vilkov, V. S. Mastryukow, A. F. Zhigach u. V. N. Siryatskaya, J. Struct. Chem. **7**, 833 [1966].

⁹ L. V. Vilkov, V. S. Mastryukow, A. F. Zhigach u. V. N. Siryatskaya, J. Struct. Chem. **8**, 3 [1967].