

# Neubestimmung der Ladungsdichte und topologische Analyse von $\beta$ -Diboran bei 94 K

Christian B. Hübschle<sup>a</sup>, Marc Messerschmidt<sup>a</sup>, Dieter Lentz<sup>b,\*</sup> und Peter Luger<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Berlin, Freie Universität, Institut für Chemie – Kristallographie

<sup>b</sup> Berlin, Freie Universität, Institut für Chemie – Anorganische und Analytische Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 2004.

*In memoriam Professor Udo Engelhardt*

**Inhaltsübersicht.** Die experimentelle Ladungsdichte von  $\beta$ -Diboran wurde aus 1779 Reflexen neu bestimmt, die bis  $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1.11 \text{ \AA}^{-1}$  mit MoK $\alpha$ -Strahlung und CCD-Flächendetektion bei 94(1) K gemessen wurden. Im Gradientenvektorfeld der Elektro-

nendichte wurden die stark gebogenen Bindungspfade der B-H $_{\mu}$ -Bindungen verifiziert. Eine topologische Analyse ergab in Übereinstimmung mit theoretischen Ergebnissen keinen Hinweis auf einen bindungskritischen Punkt zwischen den beiden Boratomen.

## Charge Density Redetermination and Topological Analysis of $\beta$ -Diboran at 94 K

**Abstract.** The experimental charge density of  $\beta$ -diborane was redetermined from 1779 reflections measured with MoK $\alpha$  radiation and CCD-area detection at 94(1) K,  $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1.11 \text{ \AA}^{-1}$ . The strongly bent bond paths of the B-H $_{\mu}$  bonds were verified in the gradient vector field of the charge density. A quantitative topologi-

cal analysis gave no indication for a bond critical point between the two boron atoms in accordance with theoretical calculations.

**Keywords:** Boron; Boranes; X-ray crystal structure; Charge density

### Einleitung

Borane [1] bilden eine faszinierende Verbindungsklasse, die in Pionierarbeiten von *Stock* und Mitarbeitern erstmalig synthetisiert wurden [2]. Ihre ungewöhnlichen Strukturen konnten in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts durch *Lipscomb* et al. aufgeklärt werden, die Einkristallstrukturanalysen von  $\beta$ -Diboran(6) [3], Tetraboran(10) [4], Pentaboran(9) [5], Pentaboran(11) [6] durchführten. Bereits 1925 konnten *Mark* und *Pohland* die Gitterkonstanten von hexagonalem  $\alpha$ -Diboran durch Röntgenbeugung an Pulvern bestimmen [7]. Obwohl die wasserstoffverbrückte Struktur des Diboran(6) bereits 1921 von *Dilthey* [8] vorhergesagt wurde, dauerte es bis 1951, als *Hedberg* et al. [9] die Gasphasen-

struktur von Diboran(6) durch Elektronenbeugung ermitteln konnten. Eine Beschreibung der Geschichte der Strukturuntersuchung von Diboran(6) findet sich in einem Essay von *P. Laszlo* [10]. Aufgrund der interessanten Bindungssituation in Boranen gibt es unzählige theoretische Arbeiten, die die Bindung in Boranen zum Inhalt haben [11]. *Bader* et al. haben sich intensiv mit der topologischen Analyse der Elektronendichte in Boranen auf der Grundlage von theoretischen Berechnungen beschäftigt [12]. Die bisher einzige experimentelle Ladungsdichtebestimmung von  $\beta$ -Diboran wurde bereits 1977 von *Mullen* und *Hellner* [13] unter Verwendung von 273 beobachteten Reflexen durchgeführt. Dabei wurden Daten von *Jones* und *Lipscomb* [14] verwendet, die bei 90 K bis zu einer Auflösung von  $\sin\theta/\lambda = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen wurden. Weitere experimentelle Ladungsdichtebestimmungen von Bor-Wasserstoff-Verbindungen wurden an Decaboran(14) [15] und an zwei Carboranen beschrieben [16, 17]. In Fortführung unserer Arbeiten zur experimentellen Ladungsdichtebestimmung kleiner Moleküle [18] berichten wir über eine Neubestimmung der Ladungsdichte von  $\beta$ -Diboran(6), um aus umfangreicheren Daten eine topologische Analyse zu ermöglichen.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Molekülstruktur von Diboran(6) ist in der ORTEP-Darstellung [19] in Abbildung 1 zu sehen. Das Molekül hat kristallographische  $C_2$ -Symmetrie. Wie in früheren Arbeiten zur Struktur von  $\beta$ -Diboran, ist auch hier die Abweichung von der theoretischen  $D_{2h}$ -Symmetrie nicht signifikant.

<sup>a,\*</sup> Prof. Dr. Peter Luger

Freie Universität Berlin  
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
Institut für Chemie – Kristallographie  
Takustr. 6

D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30 83853464  
e-mail: luger@chemie.fu-berlin.de

<sup>b,\*</sup> Priv.-Doz. Dr. Dieter Lentz

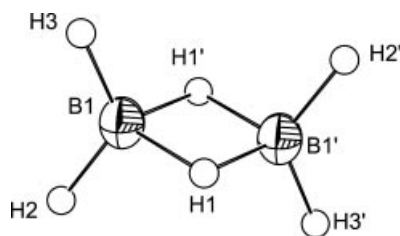
Freie Universität Berlin  
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
Institut für Chemie – Anorganische und Analytische Chemie  
Fabeckstraße 34–36  
D-14195 Berlin

Telefax: Int. + 30 83852424  
e-mail: lentz@chemie.fu-berlin.de

**Tabelle 1** Ausgesuchte Abstände/Å und -winkel<sup>o</sup> von Diboran(6).

	diese Arbeit	Röntgenbeugung am Einkristall <sup>a)</sup> (sphärische Verfeinerung)	Elektronenbeugung <sup>b)</sup>	Rotations-Schwingungs-Spektroskopie <sup>c)</sup>	ab initio <sup>c)</sup> Bader	ab initio <sup>d)</sup> MP2(FC)/cc-pVTZ
B1-B1'	1.743(1)	1.76(1)	1.775(3)	1.743 <sup>d)</sup>	1.797	1.7541
B1-H1	1.32(2)	1.24(2)	1.339(6)	1.314(3)	1.329	1.3097
B1'-H1	1.33(2)	1.25(2)	1.339(6)	1.314(3)	1.329	1.3097
B-H2	1.17(2)	1.09(2)	1.196(8)	1.184(3)	1.186	1.1845
B-H3	1.16(2)	1.09(2)	1.196(8)	1.184(3)	1.186	1.1845
H2-B1-H3	122.7(6)	121.6(1)	120.2(9)	121.5(5)	122.4	122.2
H1-B1-H1'	97.8(11)	nicht angegeben	97.0(3)	96.9(5)	94.9	nicht angegeben

a) [14]; b) [20]; c) [21]; d) abhängiger Parameter; e) [12]; f) [11a]

**Abb. 1** ORTEP [20] Darstellung (50 % Ellipsoide) von  $\beta$ -Diboran(6) bei 94 K.**Tabelle 2** Experimentelle und theoretische [12] kritische Punkte

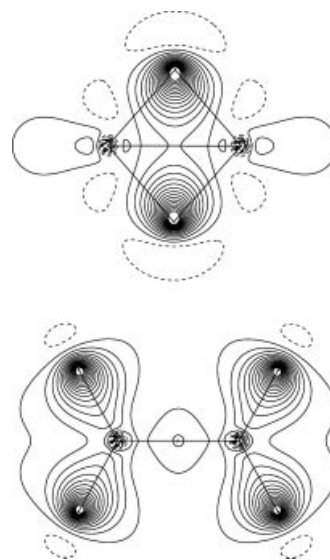
Bindung	$R_a/\text{Å}$	$R_b/\text{Å}$	$\rho(r_{CP})/e\text{Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho(r_{CP})/e\text{Å}^{-5}$	$\epsilon$
B(1)–H(1)	0.52(1)	0.88(1)	0.83(3)	4.6(1)	1.27
B(1)–H(1)'	0.53(1)	0.89(1)	0.82(3)	4.0(1)	1.52
Theor. B–H $_{\mu}$	0.53	0.84	0.77	4.5	0.57
B(1)–H(2)	0.50(1)	0.67(1)	1.15(3)	–0.2(1)	0.04
B(1)–H(3)	0.50(1)	0.67(1)	1.15(2)	–0.2(1)	0.04
Theor. B–H $_t$	0.50	0.68	1.25	–6.2	0.07
<b>Ring</b>					
B(1),H(1),B(1)',H(1)'	0.87	1.00	0.80(3)	–0.8(1)	
Theor.	0.90	0.98	0.73	–0.9	

$R_a$  ist der Abstand zwischen dem Boratom und dem kritischen Punkt,  $R_b$  ist der Abstand zwischen dem kritischen Punkt und nächstem Wasserstoffatom.  $\rho(r_{CP})$  ist die Ladungsdichte am kritischen Punkt.  $\nabla^2\rho(r_{CP})$  ist der Wert der Laplace-Funktion am kritischen Punkt.  $\epsilon$  ist die Bindungselliptizität.

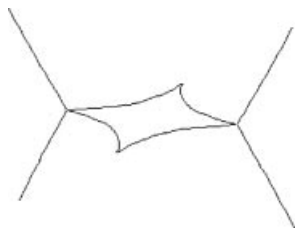
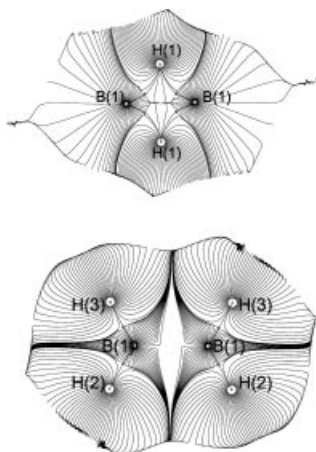
Die strukturellen Parameter von Diboran(6) sind in Tabelle 1 im Vergleich mit Literaturdaten zusammengestellt. Sämtliche Bindungslängen und -winkel sowie der B-B-Abstand unterscheiden sich nur geringfügig von der aus Rotations-Schwingungs-Spektren von vier Isotopomeren erhaltenen Gleichgewichtsstruktur [21] und denen neuerer *ab initio*-Rechnungen auf MP2-Niveau [11a], während zu dem älteren Röntgenbeugungsexperiment mit sphärischer Verfeinerung [14] größere Abweichungen auftreten, die allerdings eher in den Unzulänglichkeiten eines sphärischen Modells zu suchen sind.

Die aus dem Multipolmodell erhaltene statische Deformationsdichte ist in den Abbildungen 2 zu sehen. Die asphärische Deformation der  $\mu$ -verbrückenden Wasserstoffatome zum Molekülzentrum hin ist deutlich sichtbar.

Mit dem XD-Programmteil TOPXD [22] wurden die kritischen Punkte der experimentellen Ladungsdichte nach der

**Abb. 2** Statische Deformationsdichte von  $\beta$ -Diboran (6) in der Ebene der verbrückenden Wasserstoffatome (oben) und der terminalen Wasserstoffatome (unten). Abstand der Isokonturlinien  $0.1 e \text{Å}^{-3}$ . Durchgezogene Linien zeigen Bereiche mit Elektronenanhäufung an, gestrichelte Linien Bereiche mit Elektronendichteer-niedrigung.

Bader-Theorie berechnet (Tab. 2). Ein Vergleich mit den theoretischen Werten aus [12] für das isolierte Molekül zeigt erstaunlich gute Übereinstimmung. Einzig bei den Bindungen zu den terminalen Wasserstoffatomen ist die Abweichung im Wert der Laplace-Funktion etwas größer, vermutlich weil Kristallpackungseffekte dort einen größeren Einfluss haben könnten als im Zentrum des Moleküls. Ein interessanter Befund ist die Tatsache, dass zwischen den beiden Boratomen kein bindungskritischer Punkt existiert, obwohl der Bor-Bor-Abstand im Bereich von Bor-Bor-Einfachbindungen liegt. Dies liegt daran, dass die atomaren Basins der beiden Boratome sich nicht berühren, da die elektronegativeren  $\mu$ -verbrückenden Wasserstoffatome ein so großes atomares Volumen einnehmen, dass sie einen großen Bereich zwischen den Boratomen beanspruchen. Statt eines bindungskritischen Punktes befindet sich dort ein ringkritischer Punkt an dem die Elektronendichte einen Wert von  $0.80(3) e\text{Å}^{-3}$  hat. Zu einem ähnlichen Befund

Abb. 3 Bindungspfade von  $\beta$ -Diboran(6)Abb. 4 Gradientenvektorfeld von  $\beta$ -Diboran(6) in der Ebene der verbrückenden Wasserstoffatome (oben) und der terminalen Wasserstoffatome (unten). Gezeigt sind die Trajektorien des Gradienten, welche dem größten Anstieg der Elektronendichte folgen.

kommen *Antipin* et al. im Pentaethyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaboran, in dem bei einem etwas längerem B-B-Abstand von 1.876 Å am ringkritischen Punkt eine Elektronendichte von  $0.72 \text{ eÅ}^{-3}$  gefunden wurde [16].

Durch die Deformation der Elektronendichte der  $\mu$ -verbrückenden Wasserstoffatome zum Molekülzentrum hin sind auch die Bindungspfade der B-H $\mu$ -Bindung stark nach innen gebogen (Abb. 3). Dies ist auch im Gradientenvektorfeld, welches in Abbildung 4 (oben) zu sehen ist, gut zu erkennen. Die Elektronendichte am zugehörigen bindungskritischen Punkt ist etwa ein Drittel kleiner als bei den bindungskritischen Punkten zu den terminalen Wasserstoffatomen. Abbildung 4 (unten) zeigt das Gradientenvektorfeld in der dazu senkrecht stehenden Molekülebene. Auffallend ist die Lücke im Gradientenvektorfeld zwischen den beiden Boratomen. Über und unter dieser Ebene liegen die beiden verbrückenden Wasserstoffatome. Die niedrige Liniendichte im Gradientenvektorfeld in der Nähe des ringkritischen Punktes ist auf die sehr geringe Änderung der Ladungsdichte innerhalb des aus den beiden Boratomen und den Hydridobrücken gebildeten viergliedrigen Rings zurückzuführen.

## Experimenteller Teil

Diboran wurde nach Literaturvorschrift [23] aus Natriumborhydrid und Phosphorsäure synthetisiert, durch fraktionierte Kondens-

Tabelle 3 Kristallographische Daten

Summenformel	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Molmasse	27.67 g/mol
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Z	4
Temperatur	94(1) K
a	4.400(7) Å
b	6.487(7) Å
c	5.734(7) Å
$\beta$	105.35(5)°
Dichte berechnet	0.582 gcm <sup>-3</sup>
F <sub>000</sub>	32
Kristallgröße	∅ 0.5 mm (Kapillare)
$\lambda$	0.71073 Å
$\sin \theta/\lambda_{\text{max}}$	1.11 Å <sup>-1</sup>
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9; 0 ≤ k ≤ 14; 0 ≤ l ≤ 12
Anzahl gemessener Reflexe	5354
Symmetrieeunabhängige Reflexe	1779
Anzahl der Reflexe > 3σ(F <sub>o</sub> )	797
Redundanz	2.9
R <sub>int</sub>	6.17 %
R <sub>1</sub> (multipol)	2.93 %
R <sub>w</sub>	3.25 %
R <sub>all</sub> (multipol)	8.26 %
Gof	1.28
Nref/Nvar	24.2

sation gereinigt und die Reinheit mittels IR- und NMR-Spektroskopie überprüft. An einer Glasvakuumapparatur wurde unter Kühlung mit flüssigem N<sub>2</sub> das Diboran in Lindemann-Kapillaren kondensiert und diese im Vakuum abgeschmolzen. Danach wurden diese unter Aufrechterhaltung der Kühlung in Messinghalter geklebt und in den Kaltstrom des Diffraktometers gebracht. Die Kristallzucht erfolgte durch langsames Abkühlen der Probe bis knapp unter den Schmelzpunkt. Hierdurch wurde ein zur Messung geeigneter Einkristall erhalten. Die anschließende Messung erfolgte an einem Bruker SMART 1K CCD-Flächendetektions-Diffraktometer. Von den 5354 gemessenen Reflexen waren 1779 symmetrieeunabhängig und 797 > 3σ(F<sub>o</sub>). Ausgehend von [14] wurde die Struktur mit SHELXL [24] zunächst konventionell und dann mit einem Multipolmodell nach *Hansen* und *Coppens* [25] mit dem Programmpaket XD von *Koritsanszky* et al. [22] verfeinert.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-413919, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Frau *C. König* und Frau *W. Kudernatsch*, die Diboran(6) im Rahmen des Anorganisch-Chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums synthetisierten, möchten wir an dieser Stelle danken.

## Literatur

- [1] Boron Hydride Chemistry, E. L. Muetterties (Ed.), Academic Press, New York, 1975; E. Wiberg, E. Amberger, Hydrides of the Elements of Main Groups O-IV, Elsevier, Amsterdam, 1971; W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, W. A. Benjamin, New York, 1963.
- [2] A. E. Stock, *Ber.* 1912, 45, 3539; A. E. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, Ithaca, New York 1934.
- [3] H. W. Smith, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 1965, 43, 1060–1064.

- [4] C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1856–1864.
- [5] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 260–264; C. E. Nordman, *J. Mol. Struct.* **1999**, *485–486*, 299–203.
- [6] L. R. Lavine, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 614–620.
- [7] H. Mark, E. Pohland, *Z. Kristallogr.* **1925**, *62*, 103–112.
- [8] W. Dilthey, *Angew. Chem.* **1921**, *34*, 596.
- [9] K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1482–1487.
- [10] P. Laszlo, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2151; *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39*, 2071–2072.
- [11] a) D. Fellner, D. A. Dixon K. A. Peterson, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 7053–7059; b) A. B. Sannigrahi, T. Tar, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *496*, 1–17; c) T. Kar, J. G. Ángyán, A. B. Sannigrahi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9953–9963.
- [12] R. F. W. Bader, D. A. Legare, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 657–676.
- [13] D. Mullen, E. Hellner, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 3816–3822.
- [14] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1970**, *A26*, 196–207.
- [15] H. Dietrich, C. Scheringer, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 54–63; R. Brill, H. Dietrich, H. Dierks, *Acta Crystallogr.* **1971**, *B27*, 2003–2018.
- [16] M. Antipin, R. Boese D. Bläser, A. Maulitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 326–333.
- [17] K. A. Lysenko, M. Yu, M. Antipin, V. N. Lebedev, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5834–5843.
- [18] D. Lentz, M. Patzschke, A. Bach, S. Scheins, P. Luger, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 409–414; A. Bach, D. Lentz, P. Luger, M. Messerschmidt, C. Olesch, M. Patzschke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 311–314; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 296–299; A. Bach, D. Lentz, P. Luger, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7405–7412; J. Buschmann, T. Koritsánszky, D. Lentz, P. Luger, N. Nickelt, S. Willemsen, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 487–494.
- [19] M. N. Burnett and C. K. Johnson, ORTEP III, Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, **1996**.
- [20] L. S. Bartell, B. L. Carrol, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1135–1139.
- [21] J. L. Duncan, J. Harper, *Mol. Phys.* **1984**, *51*, 371–380.
- [22] T. Koritsánszky, S. Howard, T. Richter, Z. W. Su, P. R. Mallison, N. K. Hansen, XD – A Computer Program for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data. User Manual, Freie Universität Berlin, Berlin **1995**.
- [23] Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, G. Brauer (Ed.), F. Enke Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, **1997**.
- [25] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1978**, *A34*, 909.