

Darstellung und Untersuchung teilweise hydrolysierter Natriumtetrakis(methoxy)borate

Preparation and Investigation of Partially Hydrolyzed Sodium tetrakis(methoxy)borates

GERT HELLER und FERDINAND HORBAT

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **32b**, 989–991 [1977]; eingegangen am 31. Januar/16. Juni 1977)

Tetrakis(methoxy)borate, X-ray, Crystal Structure Analysis

By careful hydrolysis of $B(OCH_3)_3$ in the presence of $NaOCH_3$ in absolute methanol, crystallized $Na[B(OCH_3)_4] \cdot CH_3OH \cdot 1.5 H_2O$ has been prepared. The properties, IR, NMR spectra and X-ray parameters (P_{bca} ; $a = 18.2$; $b = 13.7$; $c = 19.5 \text{ \AA}$; $D_{exp}^{25} = 1.2 \text{ g/cm}^3$) are described. The crystal structure was determined by single crystal diffractometer data and refined to a conventional R value of 4.5.

Einleitung

Bei unseren Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus der Hydrolyse von Tris(methoxy)boran in Gegenwart von Kaliumalkoxiden¹ hatten wir den Eindruck gewonnen, daß die Reaktion über teilweise hydrolysierte Alkalitetrakis(methoxy)borate verläuft. Es wäre daher von Interesse, solche Zwischenprodukte, z. B. $Na[B(OR)_{4-n}(OH)_n]$, darzustellen und zu charakterisieren.

Natriumtetrakis(alkoxy)borate sind seit 1898² bekannt, als nach der Gleichung



die kristalline Äthoxy-Verbindung dargestellt wurde. Dieses Darstellungsverfahren wurde später auf verschiedene Reste R (auch $R = CH_3$) und eine Reihe anderer Kationen ausgedehnt³.

Durch Umsetzung von Natrium-meta- und -polyboraten mit überschüssigem wasserfreien Methanol unter Luftausschluß, Verdunsten des Methanols über konz. H_2SO_4 im Vakuum, Ausfällen mit Äther und Waschen mit einem Methanol/Äther-Gemisch wurde $Na[B(OCH_3)_4] \cdot 1.5 CH_3OH$ in Form von Prismen erhalten⁴.

Der CH_3OH -Gehalt wird beim Erhitzen im Vakuum abgegeben, wobei sich die Verbindung bei 200 bis 220 °C zersetzt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. GERT HELLER, Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstraße 34/36, D-1000 Berlin 33.

Die Tetrakis(alkoxy)borate hydrolysieren schnell in Wasser oder an feuchter Luft. Die vollständige Hydrolyse führt zum Orthoboratanion $[B(OH)_4]^-$; es können aber auch die Zwischenprodukte $[B(OR)_{4-n}(OH)_n]^-$ formuliert werden.

Die Frage war, ob bei vorsichtiger Hydrolyse ein solches Zwischenprodukt zu isolieren ist.

Experimentelles

Darstellung und Eigenschaften

Je 50 ml einer 0,5 M Lösung von Natriummethylat in absolutem Methanol und einer 0,5 M Lösung von Tris(methoxy)boran in absolutem Ligroin (Sdp. 80 bis 100 °C) wurden unter trockenem Stickstoff in einer Glovebox in Gegenwart von P_4O_{10} zusammengegeben und gemischt. Danach wurden 1,5 ml ionenfreien Wassers hinzuge tropft und für eine weitere Stunde gerührt, über Nacht stengelassen, am nächsten Tag unter Wasserstrahlpumpenvakuum im Rotationsverdampfer im Wasserbad bei 25 °C bis fast zur Trockene eingedampft, mit ca. 25 ml absolutem Methanol aufgenommen und nochmals im Rotationsverdampfer, aber wesentlich vorsichtiger ohne Benutzung eines Wasserbades, eingengt. Dabei kristallisierten nadelförmige, oft sehr kräftige Kristalle aus.

Diese Kristalle waren sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und hielten sich für längere Zeit nur unter der Mutterlauge. In Kapillaren mit etwas Lösungsmittel eingeschmolzen, hielten sie der Cu-K α -Strahlung bei den röntgenographischen Untersuchungen stand.

Analytisches

Die Empfindlichkeit der Verbindung führte zu einigen Schwierigkeiten bei den quantitativen Bestimmungen. Aus 25 gleichwertigen Ansätzen ergaben sich, bei einem maximalen relativen Fehler von 10% für die einzelnen Proben, folgende mittlere Werte in Gewichtsprozenten:

Na 10,5; B 5,2; C 26,0 und H 8,7;

das Na : B-Verhältnis betrug, wie auch bei allen Einzelproben, im Mittel 1 : 1.

Im einzelnen wurden die Na- und B-Gehalte durch Säure-Base-Titration über die Ableitung dpH/dt mit dem Potentiographen E 436 der Firma Metrohm⁵ und der C,H-Gehalt mit dem CHN-Analyser 240 der Firma Perkin-Elmer bestimmt.

IR-Spektren

Während die IR-Spektren (600 bis 4000 cm^{-1} ; IR-7 der Firma Beckman) von KBr-Preßlingen eine teilweise bis vollständige Zerstörung der Substanz durch Hydrolyse zeigten, führten Aufnahmen in einer Nujol-Aufschlammung zu reproduzierbaren Ergebnissen. Aus den Spektren sind deutlich Schwingungen der $B_{(4)}-O$ -Gruppen, der C-O-Gruppe und unterschiedlicher O-H-Gruppen erkennbar; die CH_3 -Banden werden durch Nujol-Banden verdeckt.

NMR-Spektren

Während die 1H -NMR-Spektren (100,1 MHz) zu keinen eindeutigen Ergebnissen führten, ergaben ^{11}B -NMR-Spektren (32,1 MHz) der in CD_3OD gelösten Kristalle δ -Werte von $-2,9$ bis $-3,0$ ppm zu niederem Feld gegenüber dem Standard $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$.

Dichtebestimmung

Die Dichte der Kristalle wurde nach der Schwebemethode ermittelt. Sie beträgt $D_{exp}^{25} = 1,2 \text{ g/cm}^3$.

Röntgenographische Untersuchungen

Die zunächst angefertigten Pulver-Diffraktometer-Aufnahmen bestätigten die mikroskopisch ermittelte kristalline Struktur der Substanz; jedoch führte die schwierige Handhabung der Verbindung zu unterschiedlichen Intensitätsverteilungen der Reflexe.

Zur weiteren Untersuchung wurden Einkristallaufnahmen der in eine Kapillare eingeschlossenen Substanz angefertigt. Aus den Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ließen sich durch Auslöschungen die Raumgruppe P_{bca} (orthorhombisch) sowie die Kantenlängen $a = 18,2$, $b = 13,7$ und $c = 19,5 \text{ Å}$ bestimmen. Diese Daten waren Grundlage der automatischen Vermessung am AED mit 3500 Reflexen nach der 5-Wert-Methode.

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur der Verbindung geklärt werden⁶⁻⁸. Der konventionelle und der gewichtete R-Wert betrugen

4,5. Für die asymmetrische Einheit (Abb. 1) ergibt sich die Formel

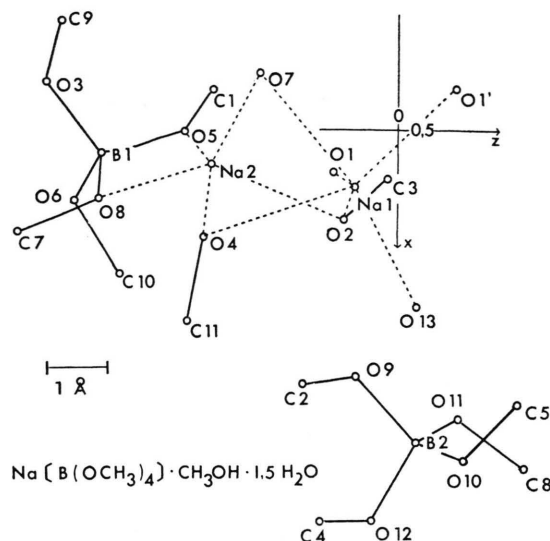
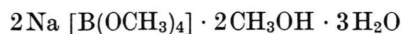


Abb. 1. Projektion der Atomlagen in der x, z -Ebene für eine asymmetrische Einheit.

Die Lagen der Atome Na, B, O und C konnten eindeutig bestimmt werden; die Koordinaten der Atome sind in Tab. I gegeben.

Tab. I. Atomkoordinaten (Abweichung).

Atom	x	y	z
Na 1	0,5493 (1)	0,9092 (1)	0,9623 (1)
Na 2	0,5297 (1)	0,7483 (1)	0,8432 (1)
O 1	0,5400 (2)	0,0871 (2)	0,9483 (2)
O 2	0,5807 (2)	0,7355 (2)	0,9540 (2)
O 3	0,4576 (2)	0,5788 (2)	0,7006 (2)
O 4	0,5982 (2)	0,8973 (2)	0,8367 (2)
O 5	0,5017 (2)	0,5817 (2)	0,8189 (2)
O 6	0,5649 (2)	0,4963 (2)	0,7249 (2)
O 7	0,9466 (2)	0,6286 (2)	0,1154 (2)
O 8	0,5618 (2)	0,6766 (2)	0,7419 (2)
O 9	0,2784 (2)	0,1926 (2)	0,5325 (2)
O 10	0,2001 (2)	0,1228 (2)	0,4426 (2)
O 11	0,2409 (2)	0,2946 (2)	0,4449 (2)
O 12	0,1473 (2)	0,2262 (2)	0,5213 (2)
O 13	0,8434 (2)	0,4304 (2)	0,0153 (2)
B 1	0,5224 (3)	0,5831 (3)	0,7465 (3)
B 2	0,2168 (3)	0,2093 (3)	0,4850 (3)
C 1	0,4650 (4)	0,4963 (4)	0,8433 (4)
C 2	0,2711 (4)	0,1137 (4)	0,5795 (4)
C 3	0,5453 (4)	0,6630 (4)	0,9946 (4)
C 4	0,1457 (4)	0,3124 (4)	0,5635 (4)
C 5	0,2580 (4)	0,0929 (4)	0,3984 (4)
C 7	0,5914 (4)	0,7039 (4)	0,6773 (4)
C 8	0,1944 (4)	0,3226 (4)	0,3893 (4)
C 9	0,0977 (4)	0,3493 (4)	0,2142 (4)
C 10	0,1323 (4)	0,0208 (4)	0,2398 (4)
C 11	0,3255 (4)	0,1070 (4)	0,1782 (4)

Tab. II gibt die Bindungsabstände und die Bindungswinkel wieder:

Tab. II. Atomabstände in [Å] und Winkel in [°]. (Die mittleren Standard-Abweichungen betragen für die Na-O-Abstände 0,003, für die B-O-Abstände 0,005, für die C-O-Abstände 0,006, für die H-O-Abstände 0,05 und für die C-H-Abstände 0,06 Å; die mittleren Abweichungen sind für die Winkel der O-B-O- und C-O-B-Bindung 0,3° sowie für die der C-O-H- und H-O-H-Bindung 4°.)

Na 1 - O 1	2,420	Na 2 - O 2	2,359
Na 1 - O 2	2,417	Na 2 - O 4	2,368
Na 1 - O 4	2,613	Na 2 - O 5	2,352
Na 1 - O 1'	2,385	Na 2 - O 8	2,280
Na 1 - O 7	2,461	Na 2 - O 7	2,386
Na 1 - O 13	2,227		
B 1 - O 3	1,482	B 2 - O 9	1,471
B 1 - O 5	1,463	B 2 - O 10	1,467
B 1 - O 6	1,465	B 2 - O 11	1,458
B 1 - O 8	1,453	B 2 - O 12	1,467
C 1 - O 5	1,414	H 1 - O 1	0,95
C 2 - O 9	1,411	H 2 - O 1	0,72
C 3 - O 2	1,414	H 3 - O 7	0,80
C 4 - O 12	1,426	H 4 - O 7	0,75
C 5 - O 10	1,416	H 5 - O 13	0,73
C 7 - O 8	1,420	H 6 - O 13	0,87
C 8 - O 11	1,427		
C 9 - O 3	1,422	C-H (im Mittel)	0,98
C 10 - O 6	1,424		
C 11 - O 4	1,419		
O 3 - B 1 - O 5	112,3	O 9 - B 2 - O 10	113,2
O 3 - B 1 - O 6	102,4	O 9 - B 2 - O 11	103,3
O 3 - B 1 - O 8	112,9	O 9 - B 2 - O 12	112,1
O 5 - B 1 - O 6	113,8	O 10 - B 2 - O 11	112,5
O 5 - B 1 - O 8	101,4	O 10 - B 2 - O 12	102,7
O 6 - B 1 - O 8	114,5	O 11 - B 2 - O 12	113,4
C 1 - O 5 - B 1	117,2	C 3 - O 2 - H	115
C 2 - O 9 - B 2	117,0	C 11 - O 4 - H	104
C 4 - O 12 - B 2	115,0		
C 5 - O 10 - B 2	114,6	H 1 - O 1 - H 2	104
C 7 - O 8 - B 1	117,9	H 3 - O 7 - H 4	107
C 8 - O 11 - B 2	116,1	H 5 - O 13 - H 6	115
C 9 - O 3 - B 1	115,0		

Diskussion

Die Darstellung und Untersuchung des Produktes stand zunächst unter dem Gesichtspunkt, daß es

sich um ein teilweise hydrolysiertes Natriumtetrakis(methoxy)borat handelt. Die ersten Untersuchungen wie die analytische Bestimmung des Gehaltes an Na, B, C und H sowie die IR-Spektren und NMR-Spektren widersprachen dieser Annahme nicht.

Die schwierige Handhabung der Substanz ergab jedoch größere Meßfehler als üblich.

Daher wurde die Strukturaufklärung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse in Angriff genommen. Hierbei stellten wir dann Erstaunliches fest. Das zugegebene Wasser hydrolysiert die Verbindung nicht, sondern wird neben Kristallmethanol im Kristallverband zur Koordination des Natriumions eingebaut.

Die fast idealen Bortetraeder mit ihren Methoxygruppen weisen also eine gewisse Stabilität gegenüber der Hydrolyse auf, solange Wasser in begrenzter Konzentration vorliegt.

Für diese Verbindung ergibt sich theoretisch folgender Analysenwert:

Na 10,5; B 5,1; C 27,6 und H 8,7 Gewichtsprozent. Das molare Verhältnis wurde gefunden zu

$$\text{Na} : \text{B} : \text{C} : \text{H} = 1 : 1,05 : 4,8 : 19,3;$$

theoretisch wurde berechnet

$$\text{Na} : \text{B} : \text{C} : \text{H} = 1 : 1 : 5 : 19.$$

Die Molmasse beträgt für die asymmetrische Einheit $M = 434 \text{ g/mol}$.

Die in dieser Arbeit bestimmte Struktur von $\text{Na}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$, die gut mit den Ergebnissen der quantitativen Analyse übereinstimmt, kann mit einem R-Wert von 4,5 als gesichert angesehen werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

¹ G. HELLER u. H. ROSS, Z. Naturforsch. **31b**, 714 [1976].

² M. H. COPAUX, C. R. Acad. Sci. **127**, 719 [1898].

³ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk 33, Borverbindungen Teil 8, S. 110/12 [1976].

⁴ H. A. LEHMANN u. D. TIESS, a Wiss. Z. Techn. Hochschule, Chem. Leuna-Merseburg **2**, 285 [1959/60];

b Z. Anorg. Allg. Chem. **304**, 89 [1960].

⁵ G. HELLER, Z. Anal. Chem. **214**, 23 [1965].

⁶ „X-Ray-72“ Programsystem for X-Ray-Crystallography Comp., Science Center, University of Maryland [1972].

⁷ „Mulan“, A Computer Programme for the Automatic Solution of Crystal Structure, P. MAIN u. M. M. WOOLFSON, Department of Physics, University of York, England; G. GERMAIN, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Louvain, Belgium.

⁸ „AED-ALS“ Rechenprogramm, W. DREISSIG, Inst. f. Kristallographie, Freie Universität Berlin, unveröffentlicht.