

Darstellung von μ -Nitroso-bis(pentahydro-closo-hexaborat)(3-) und Kristallstruktur von $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$

Preparation of μ -Nitroso-bis(pentahydro-closo-hexaborate)(3-) and Crystal Structure of $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$

A. Franken, W. Preetz*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **49b**, 1263–1266 (1994); eingegangen am 15. April 1994

μ -Nitroso-bis(pentahydro-closo-hexaborate)(3-), Crystal Structure

By electrochemical oxidation of $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ in the presence of nitrite ions and of the base DBU in dichloromethane solution the μ -nitroso-bis(pentahydrohexaborate) $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]^{3-}$ ion is formed and can be isolated by ion exchange chromatography on diethylaminoethyl cellulose. The crystal structure of the Cs salt has been determined from single crystal X-ray diffraction analysis. $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$ is orthorhombic, space group Pnma with $a = 16.2303(13)$, $b = 12.245(6)$, $c = 25.444(2)$ Å. The unit cell contains three crystallographically independent anions with nearly C_{2v} symmetry but differently distorted B_6 cages.

Einleitung

Das kleinste bekannte closo-Hexaborat $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ bildet mit Nitritionen sowohl auf photochemischem Weg [1] als auch durch anodische Oxidation [2] farbige und explosive Derivate. Von den durch Ionenaustauschchromatographie an DEAE-Cellulose isolierten Verbindungen ist kürzlich eine gelbe durch Röntgenstrukturanalyse des K- bzw. Cs-Salzes als Mononitrohydrohexaborat identifiziert worden [2]. Eine blaue Komponente, die aufgrund von Schwingungs- und ^{11}B -NMR-Spektren bisher als *trans*-Dinitroderivat angesehen worden ist [1], läßt sich jetzt ebenfalls einkristallin herstellen, und die Röntgenstrukturanalyse hat ergeben, daß es sich um eine Verbindung handelt, in der zwei B_6 -Cluster durch eine Nitrosobrücke verknüpft vorliegen.

Experimentelles

a) Darstellung von $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$

Die anodische Oxidation von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ in Gegenwart von NO_2^- und die Trennung des sich bildenden Produktgemisches an DEAE-Cellulose wird unter den in [2] beschriebenen Versuchsbedingungen durchgeführt. Die tiefblaue Elutions-

fraktion von 290–440 ml extrahiert man mit $(\text{TBA})\text{Br}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, bis die wäßrige Lösung farblos erscheint. Aus der mit Na_2SO_4 getrockneten organischen Phase scheidet sich bei tropfenweiser Zugabe von CsOH in Ethanol blaues $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$ mit einer Ausbeute von 8% ab. Aus einer gesättigten Lösung dieses Salzes in Wasser/Isopropanol, die unter einer Isopropanolatmosphäre steht, kristallisieren innerhalb einiger Tage tiefblaue blättchenförmige Einkristalle von $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$.

b) Röntgenstrukturanalyse

Ein blättchenförmiger Einkristall wurde mit Paraffin/Toluol in einem 0,3 mm Markröhrchen befestigt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf Nonius. Aufgrund der beobachteten systematischen Reflexe kamen nur die orthorhombischen Raumgruppen $\text{Pna}2_1$ (Nr. 33) und Pnma (Nr. 62) in Frage, die letztere wurden durch die erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. Die Atomlagen ließen sich mit direkten Methoden bestimmen (SHELXS-86 [3]). Die Atomparameter wurden mit dem Programm SHELXL-93 [4] verfeinert. Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. I aufgeführt. Die endgültigen Lageparameter und die Äquivalenzwerte der anisotropen Temperaturfaktoren enthält Tab. II. Die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Preetz.

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$.

Summenformel	$\text{H}_{10}\text{NOB}_{12}\text{Cs}_3$
Molmasse	568,75
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma/Nr. 62
a [Å]	16,2303(13)
b [Å]	12,245(6)
c [Å]	25,444(2)
Zellvolumen [Å ³]	5057(3)
Formeleinheiten	12
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71069$ Å
2θ -Bereich [°]	4–50
Abtastung	ω
Max. Meßzeit pro Reflex	60 s
Korrekturen	Untergrund, Lorentz, Polarisation
Absorptionskorrektur	empirisch [9]
Gemessene Reflexe	4663
Unabhängige Reflexe	4663 [$R(\text{int})=0,0259$]
Berücksichtigte Reflexe	3603 [$I > 2\sigma(I)$]
Parameterzahl	259
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0,0611$, $wR2=0,1803$

zeigt Abb. 1. Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 durchgeführt, die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm angefertigt [5]. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58396, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

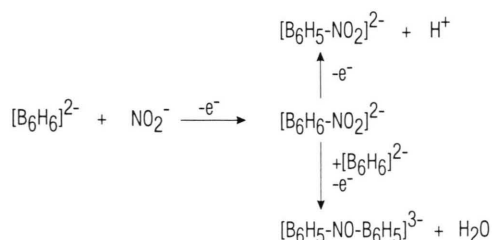
Darstellung und Eigenschaften

Die Tatsache, daß sich unmittelbar nach dem Beginn der anodischen Oxidation sowohl das gelbe Mononitroderivat als auch die blaue dimere Verbindung nachweisen lassen, spricht für die gleichzeitige Bildung aus einem gemeinsamen nicht isolierbaren Zwischenprodukt. Es werden zwei aufeinander folgende Einelektronenprozesse angenommen. Im ersten Schritt wird das Nitritium zum reaktionsfähigen NO_2 entladen, das in Gegenwart der organischen Base DBU vorliegende $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ radikalisch oberhalb einer Oktaederfacette angreift, wo die höchste Elektronendichte vorliegen soll [6]. Gleichzeitig mit der Knüpfung einer B– NO_2 -Bindung erfolgt die Verdrängung eines H-Atoms in die Peripherie des Clusterradikals $[\text{B}_6\text{H}_6\text{NO}_2]^{2-}$. Dieses kann in einem zweiten Schritt ein weiteres Elektron und ein

Tab. II. Atomparameter ($\times 10^4$) und Äquivalenzwerte der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) mit Standardabweichungen von $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cs(1)	5818(1)	296(1)	6889(1)	54(1)
Cs(2)	3262(1)	2500	4598(1)	46(1)
Cs(3)	2432(1)	–258(1)	6099(1)	60(1)
Cs(4)	3670(1)	2500	7877(1)	67(1)
Cs(5)	1566(1)	2500	2989(1)	58(1)
Cs(6)	216(1)	2500	5227(1)	15(1)
Cs(7)	5974(1)	2500	5175(1)	139(1)
N(1)	2405(7)	2500	6065(5)	31(3)
O(1)	2106(8)	2500	5596(5)	70(5)
B'11	823(11)	2500	6498(7)	36(4)
B'12	935(7)	1782(12)	6647(6)	46(3)
B'13	1789(8)	1817(11)	7091(5)	42(3)
B'14	881(12)	2500	7245(9)	51(5)
B(11)	3303(12)	2500	6112(7)	35(4)
B(12)	4094(7)	1801(10)	5835(5)	34(3)
B(13)	3948(7)	1809(9)	6524(5)	37(3)
B(14)	4763(10)	2500	6249(8)	40(4)
N(2)	5945(7)	–2500	6866(5)	35(3)
O(2)	6592(8)	–2500	6578(5)	78(5)
B'21	5137(10)	–2500	6582(6)	32(3)
B'22	4735(7)	–1810(10)	6061(5)	37(3)
B'23	4226(7)	–1817(11)	6679(5)	40(3)
B'24	3842(11)	–2500	6145(8)	41(4)
B(21)	6033(10)	–2500	7428(7)	31(3)
B(22)	6709(8)	–1822(12)	7837(5)	45(3)
B(23)	5629(8)	–1794(10)	7952(5)	37(3)
B(24)	6270(11)	–2500	8367(7)	39(4)
N(3)	2381(10)	2500	8858(7)	60(4)
O(3)	1897(10)	2500	8454(6)	71(4)
B(31)	2619(12)	1377(20)	9028(10)	85(7)
B(32)	3587(11)	821(15)	9111(11)	85(7)
B(33)	2786(15)	135(21)	8794(21)	145(16)
B(34)	2151(17)	346(26)	9370(20)	169(20)
B(35)	2995(18)	949(76)	9636(14)	306(45)
B(36)	3144(18)	–325(29)	9329(27)	256(39)

Proton abgeben, wobei die Mononitroverbindung entsteht. Das intermediäre Clusterradikalion kann aber auch mit $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, eventuell auch mit dessen Oxidationsprodukt $[\text{B}_6\text{H}_6]^-$ reagieren, wobei unter Verlust eines Elektrons und Bildung eines Wassermoleküls das dimere $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]^{3-}$ entsteht:



Die basische wäßrige Lösung des blauen $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$ ist über Tage stabil, während

sich das entsprechende (TBA)-Salz in Dichlormethan nach einigen Stunden zersetzt. Die festen Salze sind zwar unbegrenzt beständig, explodieren aber häufig schon bei Berührung und sind daher schlecht zu handhaben.

Beschreibung der Kristallstruktur

Mit der Röntgenstrukturanalyse an dem jetzt in einkristalliner Form hergestellten

$\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$ ist bewiesen worden, daß es sich dabei nicht um ein früher postuliertes *trans*-Dinitroderivat von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ handelt [1], sondern eine durch eine Nitrosobrücke verknüpfte dimere Clustereinheit vorliegt. $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe 62/Pnma. In der mit 5057 \AA^3 sehr großen Elementarzelle, die 12 Formeleinheiten enthält, findet man die drei symmetrieunabhängigen Molekülonen I, II, III, deren Strukturen in Abb. 1 mit den Atombezeichnungen, Bindungslängen und Winkeln wiedergegeben sind. Die drei unterschiedlichen dimeren Clustereinheiten besitzen nur annähernd C_{2v} -Symmetrie. Während I und II als echtes Symmetrieelement jeweils eine Spiegelebene aufweisen, die in der Molekülebene senkrecht durch gegenüberliegende Kanten der beiden B_6 -Käfige verläuft, findet man bei III neben der zweizähligen Drehachse die winkelhalbierende vertikale Spiegelebene. Diese Unterschiede sind sterisch bedingt. Sie ergeben sich aus den Symmetrieeigenschaften der Raumgruppe 62 und der Anordnung der Clusteranionen in der Elementarzelle, deren stereographische Darstellung in Abb. 2 gezeigt ist.

Die Molekülonen I und II befinden sich in kristallographisch unabhängigen Lagen auf Spiegelebenen parallel zur *a*, *c*-Ebene, während III senkrecht dazu in Richtung der *b*-Achse orientiert ist. Die unterschiedliche Packung der $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]^{3-}$ -Gruppen, die als definierte Molekülonen in Lösung eine einheitliche Struktur aufweisen, führt im Festkörper zu beträchtlichen Verzerrungen. Das zeigt die Aufweitung des BNB-Winkels in I und II von etwa 125° auf 134° in III. Vor allem die BB-Abstände in den oktaedrischen B_6 -Käfigen von III weisen mit $1,58\text{--}1,81 \text{ \AA}$ eine beträchtliche Streubreite auf. Aus den größeren Standardabweichungen und Temperaturfaktoren dieses Molekülions kann auf ein gestörtes Kristallwachstum in Richtung der kurzen *b*-Achse ge-

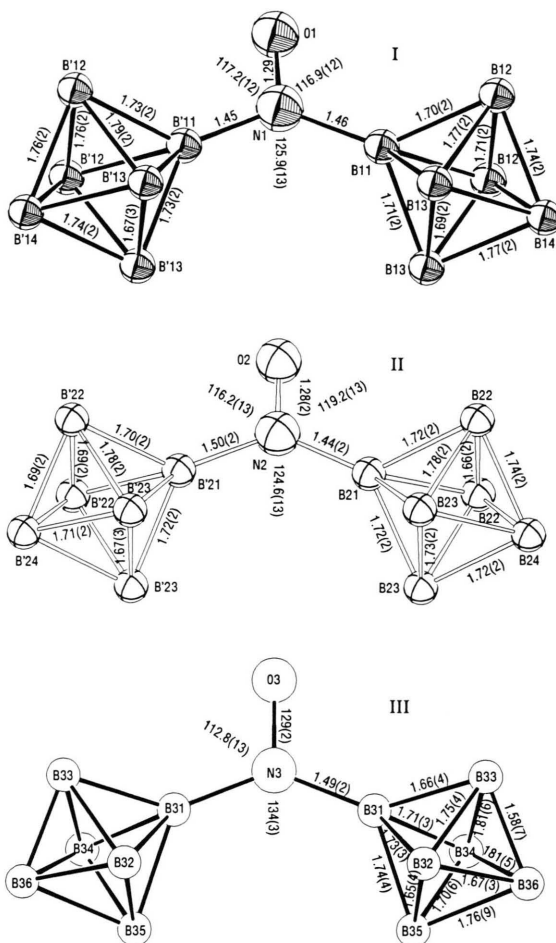


Abb. 1. Strukturen der drei nichtäquivalenten $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]^{3-}$ -Anionen I, II, III (ohne H-Atome) mit 50% Schwingungsellipsoiden und Atombezeichnungen.

schlossen werden. Generell ist aber der Einfluß der Packungsverhältnisse im Festkörper auf die Geometrie der B_6 -Cluster erheblich, so daß durch Substituenten verursachte Verzerrungen nur schwer unterscheidbar sind. Das zeigt sich eindrucksvoll an dem vorliegenden Beispiel, wo ein Molekülon mit drei deutlich verschiedenen Strukturen auftritt.

Die BN-Bindungslängen sind mit durchschnittlich $1,47 \text{ \AA}$ etwas kürzer, die NO-Abstände mit etwa $1,29 \text{ \AA}$ etwas länger als die entsprechenden Werte für $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)]$ mit $1,51$ bzw. $1,25 \text{ \AA}$ [2]. Auffällige Stauchungen der B_6 -Käfige wie bei

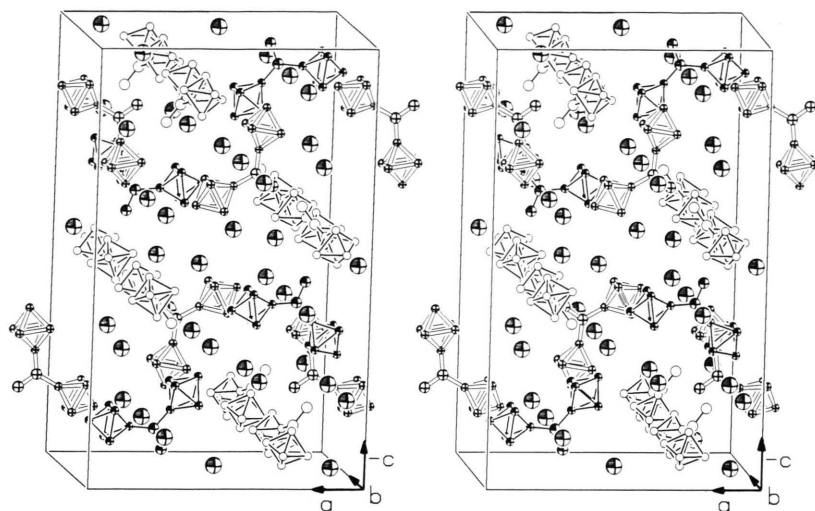


Abb. 2. Stereopaar der Elementarzelle von $\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$.

$\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ [7] oder $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)]$ [2] werden nicht beobachtet.

Die Unterschiede zwischen den Molekülonen I bis III und die erniedrigte Symmetrie der B_6 -Käfige sollte in hochaufgelösten Schwingungsspektren erkennbar sein. Dazu müßten die IR- und Raman-Spektren bei möglichst tiefer Temperatur und an den nur mit großem Aufwand synthetisierbaren Verbindungen, die entweder ausschließlich

^{10}B oder ^{11}B enthalten, registriert werden, weil im Gemisch der natürlichen Isotopomeren stark verbreiterte Banden zu erwarten sind [8].

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

-
- [1] M. G. Hake, W. Preetz, Z. Naturforsch. **47b**, 1347 (1992).
 - [2] A. Franken, W. Preetz, M. Rath, K.-F. Hesse, Z. Naturforsch. **48b**, 1727 (1993).
 - [3] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen (1986).
 - [4] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the refinement of crystal structures, Universität Göttingen (1993).
 - [5] C. K. Johnson, Rep. ONRL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
 - [6] A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. von Schnering, A. Savin, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 437 (1993).
 - [7] W. Preetz, A. Franken, M. Rath, Z. Naturforsch. **48b**, 598 (1993).
 - [8] J. Thesing, W. Preetz, Z. Naturforsch. **45b**, 641 (1990).
 - [9] EMPIR, Psi-Scan Programm, Stoe, Darmstadt (1987).