

Anwendung der kombinierten ab-initio/IGLO/NMR-Methode zur Klärung der Struktur von B_6H_{12} **

Von Michael Bühl und Paul von Ragué Schleyer *

Obwohl B_6H_{12} schon im Jahre 1960 hergestellt wurde^[1], ist seine genaue Struktur noch nicht bekannt. Aufgrund der NMR-Spektren wurde eine allgemeine 4212-Struktur (styx-Schreibweise) postuliert^[2]. Da die Kristalle von Hexaboran(12) für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet sind, schloß *Beaudet*, daß „nur die Mikrowellenspektroskopie eine Lösung dieses Strukturproblems verspricht“^[3]. Im selben Jahr wurde dann eine Gasphasen-Elektronenbeugungs (GED)-Struktur von *Greatrex* et al.^[4] veröffentlicht. Diese Studie bestätigte die C_2 -Symmetrie des Moleküls; die vorgeschlagene Struktur ist in Abbildung 1a gezeigt. Die genauen Abmessungen differieren allerdings erheblich von denen, die neueren ab-initio-Rechnungen von

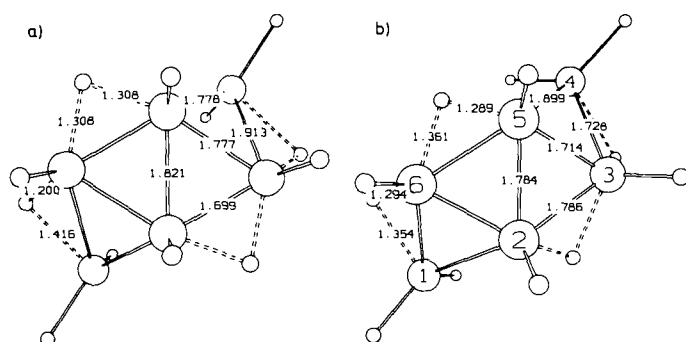


Abb. 1. Vergleich der GED- (a) und MP2/6-31G*-Strukturen (b) von B_6H_{12} . Bindungslängen in Å, siehe auch Tabelle 1.

McKee^[5] mit den 3-21G- und 6-31G*-Basissätzen entstammen. Wir werden nun zwischen den beiden Strukturvorschlägen entscheiden.

Wir haben wiederholt die kombinierte ab-initio/IGLO/NMR-Methode zur Lösung von Strukturproblemen angewendet^[6]. Bei diesem Ansatz werden verschiedene Strukturen – aus dem Experiment oder durch ab-initio-Geometrieoptimierungen erhalten – mit IGLO (Individuell Geeichte Lokalisierte Orbitale)^[7]-NMR-Berechnungen bewertet. Die so für verschiedene Geometrien ermittelten chemischen Verschiebungen werden mit den experimentellen Daten verglichen. Abbildung 2 zeigt die Qualität der Ergebnisse für einen Satz von neun Boranen und Boran-Anionen. Die Geometrien wurden auf dem MP2/6-31G*-Niveau optimiert^[8], d. h. mit einem Polarisationsfunktionen enthaltenden Basissatz unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (Abb. 1b). Benutzt man diese Geometrien, so ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und IGLO-chemischen Verschiebungen bemerkenswert^[9] (der Korrelations-

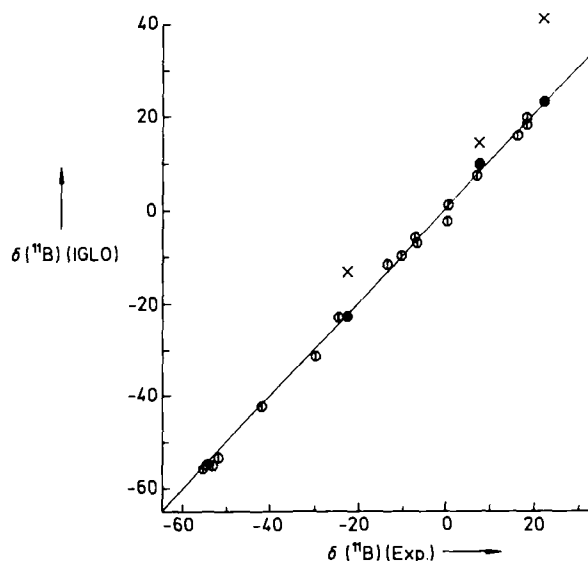


Abb. 2. Theoretische (IGLO) vs. experimentelle ^{11}B -NMR-chemische Verschiebungen für Borwasserstoffe. Der DZ-Basissatz wurde unter Zugrundelegung von MP2/6-31G*-optimierten Geometrien verwendet. Die ideale Gerade mit der Steigung 1.00 ist angegeben. Die IGLO- ^{11}B -NMR-chemischen Verschiebungen für B_6H_{12} , die für die MP2/6-31G* Struktur erhalten wurden (●), stimmen weit besser als die für die experimentelle Geometrie erhaltenen (×). ○: B_2H_4 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , $B_2H_7^+$, $B_3H_8^+$, $B_4H_9^+$ (IGLO DZ//MP2/6-31G*).

koeffizient beträgt 0.999, die Steigung liegt mit 1.01 nahe am idealen Wert, und die Standardabweichung beträgt nur 1.4 ppm). Dagegen bewähren sich die von *Beaudet*^[3] aufgrund von Experimenten vorgeschlagenen Strukturen eher schlechter (Korrelationskoeffizient 0.990, Steigung 1.02, mittlere Abweichung 4.2 ppm). Wir haben nun die kombinierte ab-initio/IGLO/NMR-Methode zur Lösung des B_6H_{12} -Strukturproblems angewendet.

Als unsere Geometrieoptimierungen begannen, waren wir uns der GED-Struktur nicht bewußt. Eine geschätzte Geometrie wurde als Startpunkt verwendet und die Optimierung mit dem kleinen „split valence“-3-21G-Basissatz durchgeführt. Die weitere Optimierung erfolgte auf dem 6-31G*-Niveau (3a, geometrische Parameter in Tabelle 1). Wie die IGLO-Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, stimmen die chemischen Verschiebungen bei Zugrundelegung dieser Geometrien (welche durch Schwingungsanalysen als Minima bestätigt wurden) nicht gut mit dem Experiment überein. Daher wurde die Struktur auf dem MP2/6-31G*-Niveau weiter optimiert. Dies ergab nun etwas unterschiedliche geometrische Parameter (Abb. 1b, Tabelle 1) und eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen IGLO-Rechnung und Experiment (Tabelle 2).

Durch diese Diskrepanzen verwundert, wiederholten wir die 3-21G- und 6-31G*-Optimierungen mit der MP2/6-31G*-Geometrie als Startpunkt. In der Tat wurden neue Minima erhalten (3b), die beträchtlich niedriger in der Energie lagen (ca. 27 kcal mol⁻¹) als die früheren. Diese energetisch tiefer liegenden Minima sind mit den von *McKee*^[5] berichteten identisch. Struktur 3a ist ein „falsches Minimum“, da es nur auf Hartree-Fock-Niveaus vorliegt, auf einem korrelierten Niveau dagegen verschwindet. Die Existenz zweier recht ähnlicher Strukturen minimaler Energie (mit derselben Symmetrie) – auch auf niedrigeren Theorie-Niveaus – ist nach unserer Erfahrung ohne Beispiel.

Jedoch weichen die geometrischen Parameter unserer besten theoretischen Struktur 3b, optimiert auf dem MP2/6-31G*-Niveau, (des einzigen auf diesem Niveau gefundenen Minimums) noch merklich von den GED-Daten ab (Tabelle

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Bühl
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer Corporation gefördert. Rechenzeit wurde vom Höchstleistungs-Rechenzentrum Jülich zur Verfügung gestellt. M. B. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Besonders dankbar sind wir Prof. W. Kutzelnigg und seinen Mitarbeitern M. Schindler und U. Fleischer für die Entwicklung des IGLO-Programms, die Erstellung und Überlassung der Convex-Version sowie für intensive Diskussionen und Ratschläge. Wir danken Prof. N. N. Greenwood und Dr. D. W. H. Rankin für hilfreiche Kommentare und Kritik.

Tabelle 1. Geometrische Parameter für B₆H₁₂ (Bindungslängen in Å).

Struktur	Theorie-Niveau	B1-B2	B1-B6	B2-B3	B2-B5	B2-B6	B1-H16	B6-H16	B2-H23	B3-H23
3a[a]	3-21G	1.918	1.804	1.842	1.747	1.775	1.464	1.245	1.375	1.306
	6-31G*	1.932	1.779	1.831	1.759	1.762	1.419	1.263	1.365	1.316
3b	3-21G[b]	1.939	1.761	1.829	1.792	1.741	1.388	1.273	1.291	1.357
	6-31G*	1.941	1.747	1.825	1.798	1.738	1.376	1.283	1.291	1.357
	MP2/6-31G*	1.899	1.728	1.786	1.784	1.714	1.354	1.294	1.289	1.361
	Exp. (GED)[c]	1.778	1.913	1.699	1.821	1.777	1.416	1.200	1.308	1.308

[a] Falsches Minimum auf HF-Niveaus, siehe Text. [b] [5]. [c] [4].

Tabelle 2. Mit IGLO berechnete ¹¹B-chemische Verschiebungen[a] (rel. BF₃ · OEt₂) für B₆H₁₂.

Struktur	Geometrie	δ (¹¹ B)		
		B1,4	B3,6	B2,5
B ₆ H ₁₂	Exp. [b]	14.1	41.1	-13.3
3a	3-21G	21.6	16.2	-10.9
	6-31G*	15.5	17.2	-11.8
3b	3-21G	14.5	22.5	-22.1
	6-31G*	12.9	21.6	-22.4
	MP2/6-31G*	9.6 [10.1]	22.9 [23.5]	-23.0 [-22.8]
	Exp. [c]	7.9	22.6	-22.6

[a] In den IGLO-Rechnungen wurde eine Double-Zeta(DZ)-Basis benutzt; die Werte in Klammern beziehen sich auf Rechnungen mit einem größeren Basissatz von Triple-Zeta + Polarisation-Qualität, als II' bezeichnet, vgl. [7]. [b] IGLO-Rechnung mit der zugrundegelegten experimentellen Geometrie aus [4]. [c] Experimentell bestimmte chemische Verschiebungen, aus I. S. Jaworinsky, J. R. Long, L. Barton, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 56.

1). Im folgenden werden die theoretischen (MP2/6-31G*) und experimentellen Strukturen (GED) etwas kritischer verglichen.

Die Autoren der GED-Studie weisen auf eine interessante strukturelle Beziehung zwischen den *arachno*-Boranen B₄H₁₀ 1, B₅H₁₁ 2 und B₆H₁₂ 3 hin^[4]. 2 und 3 kann man sich aus 1 durch den sukzessiven Ersatz zweier H-Brücken durch BH₂-Gruppen entstanden denken. Abbildung 3 verdeutlicht

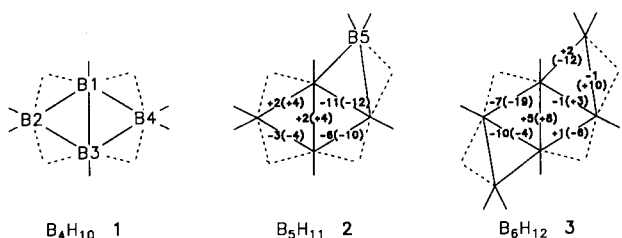


Abb. 3. Die strukturelle Beziehung zwischen B₄H₁₀ 1, B₅H₁₁ 2 und B₆H₁₂ 3. Die Änderungen der Bindungslängen (in pm) beim Übergang von 1 nach 2 und von 2 nach 3 sind für die MP2/6-31G*-Geometrien (in Klammern für die GED-Geometrien) gegeben. Man beachte die größere Konsistenz der berechneten gegenüber den experimentellen Trends für 2 und 3; siehe Text.

die Änderungen in den Bindungslängen (in pm), die durch jeden Ersatz verursacht werden, wobei die MP2/6-31G*- und die GED-Strukturen^[4, 10] verglichen werden. Geht man von 1 nach 2, so bewirkt der Ersatz einer B-H-B-Brücke durch eine B-B-B-Dreizentrenbindung eine Verkürzung der B1-B4-Bindung um ca. 11 pm, der benachbarten B3-B4-Bindung um ca. 6–10 pm. Geht man von 2 nach 3, so findet man nahezu dieselben „Inkrementen“ für die entsprechenden Bindungen in den MP2/6-31G*-Strukturen. In den GED-

Strukturen ist kein analoger Trend sichtbar: Der Ersatz der H-Brücke zwischen B2 und B3 durch BH₂ beeinflusst den B1-B2-Abstand am stärksten (Verkürzung um 19 pm); auch ändert sich die Position des „verbrückenden Bors“ B5 beträchtlich in den GED-, nicht aber in den MP2/6-31G*-Strukturen. Alles in allem ist die strukturelle Verwandtschaft zwischen 1, 2 und 3 bei den MP2/6-31G*-Geometrien klarer und konsistenter.

Eine Einzelpunkt-Berechnung auf dem MP2/6-31G*-Niveau für die experimentelle Geometrie zeigt, daß diese um 59 kcal mol⁻¹ weniger stabil als die des Minimums ist! Dieser enorme Energieunterschied spricht sehr gegen die GED-Geometrie und stimmt mit McKees Rechnungen überein (die MP2/6-31G*-Energien der GED- und 3-21G-Strukturen differieren um 56 kcal mol⁻¹). McKee schätzte auch den „Energieverlust“ durch schlechte Platzierung der Wasserstoffatome zu etwa 37 kcal mol⁻¹ ab^[5].

Schließlich zeigen die für die GED-Struktur berechneten δ (¹¹B)-Werte starke Abweichungen von den experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen (bis zu 18 ppm). Die Übereinstimmung zwischen IGLO-Rechnung und Experiment war z. B. für die GED-Struktur von B₅H₁₁ wesentlich besser (maximale Abweichung ca. 4 ppm)^[6f]. Die IGLO-Werte für das falsche Minimum 3a sind mit dem Experiment ebenfalls nicht im Einklang. Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Werten findet man für die MP2/6-31G*-Geometrie 3b.

Zusammenfassend schließen wir aufgrund von strukturellen, energetischen und NMR-Kriterien, daß die Strukturparameter von B₆H₁₂, wie sie durch Gasphasen-Elektronenbeugung bestimmt wurden, nicht akkurat sind. Die mit dem MP2/6-31G*-Basissatz errechnete Geometrie kommt den tatsächlichen Abmessungen von B₆H₁₂ sowohl im Gaszustand als auch in Lösung am nächsten. Nicht nur mit der Mikrowellenspektroskopie, sondern auch mit theoretischen Berechnungen sind zuverlässige, genaue Strukturbestimmungen möglich.

Eingegangen am 9. April 1990 [Z 3904]

- [1] a) S. G. Gibbins, I. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2968; b) D. F. Gaines, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 438.
- [2] a) W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1638; b) A. O. Clouse, D. C. Moody, R. R. Rietz, T. Roseberry, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 249.
- [3] R. A. Beudet in J. F. Liebmann, A. Greenberg, R. E. Williams (Hrsg.): *Advances in Boron and the Boranes*, VCH, Weinheim 1988, Kap. 20, S. 417.
- [4] R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. B. Millikan, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2335.
- [5] M. L. McKee, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 435.
- [6] Für Anwendungen auf Carbokationen siehe z. B. a) M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1020; b) P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5475; c) M. Bremer, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, *ibid.* 111 (1989) 1147; d) M.

- Bremer, K. Schötz, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, M. Schindler, W. Kutzelnigg, P. Pulay, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1042; e) P. von R. Schleyer, W. Koch, B. Liu, U. Fleischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1098; für Anwendungen auf Borverbindungen siehe f) P. von R. Schleyer, M. Bühl, U. Fleischer, W. Koch, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 153; g) P. von R. Schleyer, M. Bühl, *Angew. Chem.* 102 (1990) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 304.
- [7] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* 19 (1980) 193; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1919; für eine Übersicht über IGLO-Anwendungen siehe c) W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer, *NMR Basic Princ. Prog.*, im Druck.
- [8] Standardprozeduren und -basissätze wurden verwendet, vgl. W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986. Die MP2/6-31G*-Optimierung wurde mit CADPAC durchgeführt: W. Amos, D. Rice, *CADPAC: The Cambridge Analytic Derivatives Package*, Issue 4.0, Cambridge 1987.
- [9] M. Bühl, P. von R. Schleyer in G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams (Hrsg.): *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, im Druck.
- [10] a) C. J. Dain, A. J. Downs, G. S. Laurensen, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 472; b) R. Greatrex, N. N. Greenwood, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Polyhedron* 6 (1987) 1849.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Comprehensive Organic Transformations. Von R. C. Larock. VCH Publishers, Inc., New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989. XXXIV, 1160 S., geb. \$ 55.00. – ISBN 0-89573-710-8

Diese Monographie stellt den äußerst mutigen Versuch eines einzelnen Autors dar, in einem Band eine umfassende, sehr komprimierte und systematische Sammlung von Literaturzitaten zu bieten mit dem Ziel, dem Leser einen Zugang zu einer möglichst effektiven Auswahl von Vorschriften für die Durchführung einer speziellen Umwandlung zu verschaffen. Das Ergebnis ist eine äußerst nützliche Sammlung von Literaturzitaten, die auf wenig Raum Informationen über ein breites Spektrum von Reaktionstypen enthält. Der Verzicht auf Kommentare bedingt eine Sonderstellung neben *Wagners* und *Zooks* Sammelwerk aus den fünfziger Jahren, dem zwei-

bändigen Werk von *Buehler* und *Pearson* aus den siebziger Jahren und der populären Serie von *Fieser* aus den letzten zwei Dekaden. Das Buch ist hinsichtlich der zu synthetisierenden Funktionalität gegliedert, jedes Unterkapitel konzentriert sich auf die besonderen Aspekte einer Methode. Die unzählbaren Kombinationen von Reagentien mit den dazu gehörenden Literaturzitaten, die man auf jeder Seite findet, stellen eine reiche Informationsquelle dar. Man kann den Autor nur beglückwünschen, seine hochgesteckten Ziele erreicht zu haben.

Das Buch behandelt mit besonderer Gründlichkeit die Synthese von Alkanen und Arenen, Alkenen, Alkinen, Halogeniden, Aminen, Ethern, Alkoholen und Phenolen, Aldehyden und Ketonen, Nitrilen sowie Carbonsäuren und ihren Derivaten. Weniger wichtige funktionelle Gruppen wurden nicht mit aufgenommen, es sei denn, sie hängen indirekt mit den oben aufgezählten Gruppen zusammen. Obwohl man mit dem Autor über seine subjektive Auswahl streiten kann, ist das Buch durch die Vielfalt der Themen und deren Gliederung sehr empfehlenswert.

Anhand zweier Kapitel, die eingehender vorgestellt werden sollen, läßt sich der Charakter dieses Buches gut erkennen. Zunächst das zweite Kapitel (Alkene), welches zehn Unterkapitel enthält, wobei sich jedes Unterkapitel detailliert mit einer Synthesemethode für diese Verbindungsklasse befaßt. Unter der Überschrift Eliminierung finden sich 51 Abschnitte (insgesamt 37 Seiten), wobei jeweils von einem anderen Verbindungstyp ausgegangen wird. Obwohl etwas kürzer, ist die Behandlung von Wittig- und ähnlichen Reaktionen, von metallinitiierten Kupplungsreaktionen und von Alkin/Dien-Additionsreaktionen in charakteristischer Weise ausführlich und mit sehr vielen Literaturzitaten versehen. Das Kapitel, das sich mit Aldehyden und Ketonen beschäftigt, beginnt sofort mit dem Thema Carbonylverschiebung. Dabei finden Umlagerungsreaktionen besondere Beachtung,