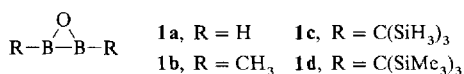


Über die BO-Bindungslänge in Oxadiborirane**

Von Michael Bühl, Henry Frederick Schaefer III*,
Paul von Ragué Schleyer* und Roland Boese*

Ab-initio-Rechnungen mit großen Basissätzen sind eine wichtige Quelle für genaue Strukturdaten^[1], die Entscheidungshilfen geben können, wenn experimentell sich widersprechende Strukturmodelle erhalten werden^[2]. Kürzlich wurde das erste Oxadiboriran **1d** synthetisiert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[3]. Die Genauigkeit war durch Fehlordnung reduziert. Das favorisierte Verfeinerungsmodell (Modell A) ergab extrem lange BO-Bindungen mit 1.545(5) und 1.510(5) Å. Dies war im Widerspruch mit den weitaus kürzeren BO-Abständen (1.409^[4] und 1.403^[3]), die für die Stammverbindung **1a** berechnet wurden, und zwar sowohl auf einem niedrigen (HF/3-21 G)^[4] als auch auf dem höheren Niveau (MP 2/6-31 G*)^[3]. Hier berichten wir über Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen, die belegen, daß ein zweites Verfeinerungsmodell (Modell B), das eine stärkere Fehlordnung annimmt, zu einer besseren Beschreibung der Molekülstruktur führt als die publizierte Kristallstrukturanalyse.



Eine konventionelle Verfeinerung der Diffraktionsdaten für **1d** ergab eine nahezu lineare CBBC-Anordnung, was durch die kristallographische Zentrosymmetrie bedingt ist. Die Sauerstoffatome befanden sich mit 50% Wahrscheinlichkeit auf jeder Seite der BB-Bindung (Modell A)^[3]. Die BBC-Winkel von 178 und 182° übersteigen den Trend zur Linearität, der rechnerisch für die Stammverbindung **1a**^[3,4] vorhergesagt wurde. Wichtiger ist jedoch, daß die verfeinerten BO-Bindungslängen des Modells A nicht mit den ab-initio-berechneten Werten übereinstimmen. Eine alternative, vorläufige Verfeinerung mit getrennten Lagen unter der Annahme einer Fehlordnung für sowohl die Bor- als auch die Sauerstoffatome (Modell B) ergab zunächst BO-Abstände von 1.38 Å, d. h. eine weitaus bessere Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen. Die R-Werte dieses Modells B haben sich gegenüber denen bei Modell A jedoch nicht signifikant verbessert. Da die theoretisch ermittelten Strukturdaten des Stammsystems sich von denen der hochsubstituierten Verbindung **1d** unterscheiden könnten, wurde eine konventionellere Verfeinerung, Modell A, publiziert^[3].

Wir haben nun sowohl die substituierten Derivate **1b** und **1c** auf SCF/DZP-Niveau als auch die Stammverbindung **1a** auf höheren Niveaus einschließlich größerer Basissätze und einer anspruchsvolleren Behandlung der Elektronenkorrelationen^[5,6] untersucht. Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 1

hervorgeht, gibt es keine wesentliche Veränderung in den theoretischen Ergebnissen. Nach den Berechnungen kann die BO-Bindungslänge nicht größer als 1.39 Å sein. Dem Wert aus der CCSD(T)/TZ2Pf-Rechnung sollte eine hohe Zuverlässigkeit zukommen. Die Strukturänderungen beim Übergang zur Methyl- (**1b**) und Trisilylmethylsubstitution (**1c**) beträgt weniger als 0.01 Å für die BO-Abstände (SCF/DZP-Niveau, unterer Teil in Tabelle 1). Die Strukturunterschiede zwischen **1c** und **1d** sollten sogar noch geringer sein.

Tabelle 1. Strukturdaten der Oxadiborirane **1a–1d**.

Verb. R	Basissatz	B-O [Å]	B-B [Å]	B-H [Å]	B-B-H [°]
1a H	SCF/3-21G [4]	1.409	1.594	1.169	173.4
	SCF/6-31G *	1.368	1.567	1.178	174.8
	SCF/DZP	1.373	1.576	1.176	174.2
	SCF/TZP	1.362	1.568	1.177	174.9
	SCF/TZ2Pf	1.361	1.567	1.177	174.8
	MP2/6-31G *[3]	1.403	1.562	1.183	175.2
	CISD/DZP	1.391	1.575	1.175	174.6
	CCSD(T)/DZP	1.405	1.538	1.179	175.0
	CISD/TZP	1.378	1.562	1.174	175.0
	CCSD(T)/TZP	1.393	1.568	1.179	175.3
	CCSD(T)/TZ2Pf	1.388	1.566	1.180	175.4
Verb. R	Basissatz	B-O	B-B	B-C	B-B-C
1a H	SCF/DZP	1.373	1.576	–	174.2
1b CH ₃	SCF/DZP	1.378	1.584	1.561	173.8
1c C(SiH ₃) ₃	SCF/DZP	1.378	1.587	1.549	172.8
1d C(SiMe ₃) ₃	Exp. Modell A [3]	1.545(5)	1.601(7)	1.544(4)	177.7(3)
		1.510(6)			182.3(3)
	Exp. Modell B	1.365(7)	1.599(9)	1.510(7)	172.2(5)
		1.347(7)		1.607(7)	171.9(5)

Betrachtungen zur Energie sprechen ebenfalls gegen Modell A: Eine partiell optimierte Struktur von **1a'**, basierend auf der publizierten Struktur von **1d** aus Röntgendaten (d. h. **1a** mit einem fixierten BBO-Ring, aber frei optimierten (B)-H-Positionen) ergibt eine um 12.4 kcal mol⁻¹ geringere Stabilität (CISD/DZP-Niveau) als die voll optimierte Geometrie (**1a**, C_{2v})^[7]. Darüber hinaus liegt die durchschnittlichen IGLO-¹¹B-NMR-chemische Verschiebung^[8] für die hypothetische Struktur **1a** bei δ = 81.1, und damit nicht im experimentell beobachteten Bereich für **1d** (δ = 65.7)^[3]. Für die berechnete Struktur von **1a** ergibt sich hingegen δ = 67.0 (II'/MP2/6-31G *) und 66.3 (II'/CISD/DZP)^[9].

Diese offensichtlichen Mängel des Verfeinerungsmodells A veranlaßten uns, das Fehlorderungsmodell B weiter zu verfeinern^[10]. Die endgültige Molekülstruktur (Abb. 1) kann als eine Überlagerung zweier unabhängiger Moleküle betrachtet werden, die um das kristallographische Inversionszentrum fehlgeordnet sind. Das „Mitteln“ der Positionen B und B1 sowie B1' und B' führte zu den offenbar verlängerten BO-Abständen in Modell A. Die BO-Abstände, die durch Modell B erhalten werden (1.347(7) und 1.365(7) Å), befinden sich in weit besserer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ab-initio-Rechnungen (1.378 Å für **1c**, Tabelle 1). Im Gegensatz zu Modell A sind diese BO-Abstände innerhalb des üblichen Bereiches für trigonal koordiniertes Bor (1.28–1.43 Å, Mittelwert 1.365 Å)^[11] und dicht an den BO-Abständen in Me₂B–O–BMe₂ (1.359(4) Å^[12]), welches als offenkettige Referenzverbindung angesehen werden kann.

Die BBC-Bindungswinkel aus dem Modell B (172.2(5) und 171.9(5)°) befinden sich ebenfalls in besserer Übereinstimmung mit den ab-initio-Werten für **1c** (172.8°, Tabelle 1) als die von Modell A (177.7(3) und 182.3(3)°^[3,13]). Die berechnete Energie für **1a'**, bei dem die BBO-Ringdimensionen aus Modell B übernommen wurden, ist nun 1.5 kcal

[*] Prof. Dr. H. F. Schaefer III, Dr. M. Bühl
Center for Computational Quantum Chemistry
University of Georgia
Athens, GA 30602 (USA)
Telefax: Int. + 706/542-0406

Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/859132

Priv.-Doz. Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen
Telefax: Int. + 201/183-2535

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der U.S. National Science Foundation gefördert.

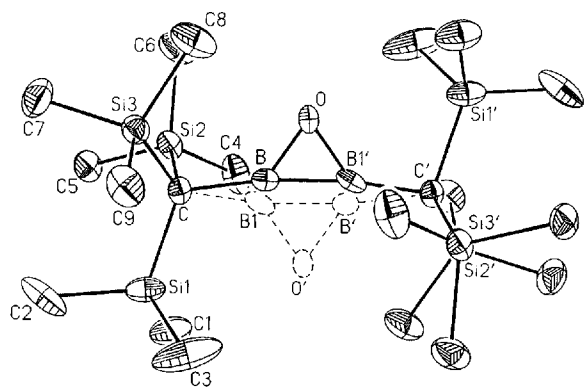


Abb. 1. Molekülstruktur von **1d** im Kristall (Modell B). Die Schwingungselipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, gestrichene und ungestrichene Atome sind durch die kristallographische Zentrosymmetrie äquivalent, die fehlgeordneten Bor- und Sauerstoffatome sind mit gestrichelter Randellipse dargestellt, und die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): B-B' 1.599(9), B-O 1.247(7), B'-O 1.365(7), B-C 1.607(7), B'-C' 1.510(7); O-B-B' 54.4(3), B-O-B' 72.3(4), C-B-B' 172.2(5), C'-B'-B' 171.9(5).

mol⁻¹ höher als die der voll optimierten Struktur von **1a** (CISD/DZP-Niveau). Zusammenfassend ergibt die Verfeinerung nach Modell B eine weitaus bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment, d. h. die nach Modell B ermittelten Strukturdaten für **1d** sind bedeutend zuverlässiger als die nach Modell A^[3].

Erwähnenswert ist jedoch, daß Korrelationen zwischen den verfeinerten Parametern (besonders den anisotropen Versetzungsfaktoren (ADPs)) die experimentellen Fehlergrenzen über das üblicherweise verwendete 3 σ -Kriterium heben. Darüber hinaus sollten die großen Schwingungsamplituden des Sauerstoffatoms senkrecht zur BBO-Ebene die beobachtete BO-Bindungslänge artifiziell verkürzen. Auch sollten die SiMe₃-Positionen durch die Fehlordnung im BBO-Ring beeinflusst sein. Anzeichen dafür gibt es bei der Analyse der ADPs der entsprechenden Atome. Es war jedoch nicht möglich, diese in getrennte Lagen aufzulösen. Basierend auf den ab-initio-Daten in Tabelle 1 schlagen wir 1.39 Å als Referenzwert für die BO-Bindungslänge in Oxadiboriranen vor.

Nachdem kristallographische Kriterien (z.B. *R*-Werte) keine Entscheidung zwischen den beiden alternativen Strukturmodellen A und B für **1d** ermöglicht hatten, konnte jetzt anhand von Rechnungen Modell B (Abb. 1) als das realistischere ermittelt werden.

Dies zeigt einmal mehr, daß dann, wenn die experimentellen Ergebnisse nicht mit denen aus ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau übereinstimmen, die Experimentatoren andere mögliche Interpretationen ihrer Daten in Betracht ziehen sollten, insbesondere wenn diese zu einer besseren Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Theorie und Experiment führen.

Eingegangen am 9. Februar 1993 [Z 5857]

[1] Siehe beispielsweise A. Domenici, I. Hargittai, *Accurate Molecular Structures*, Oxford University Press, Oxford, 1992.

[2] Die theoretisch und experimentell ermittelten Geometrien, berechnete Energien und NMR-chemische Verschiebungen von Boranen und Carboranen wurden betrachtet in: M. Bühl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477.

[3] P. Pätzold, L. Goret-Baumgarten, R. Boese, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1040; siehe auch „Highlight“: H. Grützmaier, *ibid.* **1992**, *104*, 1358 bzw. **1992**, *31*, 1329.

[4] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878.

[5] Die Geometrien wurden für **1a** mit C_{2v}-Symmetrie, für **1b** und **1c** mit C_s-Symmetrie voll optimiert, und zwar auf dem SCFCISD [6a] und CCSD(T)-Niveau [6b] unter Verwendung kontrahierter Huzinaga/Dun-

ning-Basisätze [6c]: DZP (9s5p1d/4s2p1d) für B ($\alpha_d = 0.7$), C ($\alpha_d = 0.75$) und O ($\alpha_d = 0.85$), (11s7p1d/6s4p1d) für Si ($\alpha_d = 0.5$) und 4s1p/2s1p für H ($\alpha_p = 0.75$); TZP (10s6p1d/5s3p1d) für B und O und (5s1p/3s1p) für H; TZ2Pf (10s6p2d1f/5s3p2d1f) für B ($\alpha_d = 1.4$, 0.35, $\alpha_r = 0.5$) und O ($\alpha_d = 1.7$, 0.425, $\alpha_r = 1.4$), TZP für H.

- [6] a) P. Saxe, D. J. Fox, H. F. Schaefer III, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5584; J. E. Rice, R. D. Amos, N. C. Handy, T. J. Lee, H. F. Schaefer III, *ibid.* **1986**, *85*, 963; b) A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice, H. F. Schaefer III, *ibid.* **1987**, *87*, 5461; G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. Schaefer III, *ibid.* **1988**, *89*, 7382; c) S. Huzinaga, *ibid.* **1965**, *42*, 1293; T. H. Dunning, Jr., *ibid.* **1970**, *53*, 2823; *ibid.* **1971**, *55*, 716.
- [7] **1c** wurde unter Verwendung des Turbomole-Programmes optimiert: a) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104. b) R. Ahlrichs, M. Bähr, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [8] NMR-chemische Verschiebungen wurden unter Verwendung der IGLO-Methode (IGLO = Individual Gauge for Localized Orbitals) ermittelt (W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919), wobei die folgenden kontrahierten Huzinaga-Basisätze verwendet wurden (S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, University of Alberta, Edmonton, 1971): 1f' (9s5p1d/5s4d1d) für B ($\alpha_d = 0.5$) und O ($\alpha_d = 1.0$) sowie (3s, 2s) für H. Siehe auch Lit. [7] und W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer, in *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, 165.
- [9] Ähnliche Werte wurden mit P. Pulays GIAO-Programm unter Verwendung eines TZP-Basisatzes erhalten; H. Sulzbach, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1d**: Die Zelldaten sind identisch mit den in Lit. [3] publizierten Werten; Verfeinerung zusätzlich mit fehlgeordneten Bor- und Kohlenstoffatomen und Besetzungsfaktoren von 0.5; 2098 unabhängige Intensitäten, 1799 davon beobachtet mit $F_0 \geq 4\sigma(F)$, anisotrope Versetzungsfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff; 172 verfeinerte Parameter; $R = 0.0420$, $R_w = 0.0451$ (Modell A: 163 Parameter, $R = 0.0424$, $R_w = 0.0520$). Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400204, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl. Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [12] G. Gundersen, H. Vahrenkamp, *J. Mol. Struct.* **1976**, *33*, 97.
- [13] Nach ELF-Rechnungen (ELF-Elektronenlokalisierungsfunktion; A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409) ist die BB-Bindung in **1a** gebogen, jedoch sind die BO-Bindungen stark in Richtung der Sauerstoffatome polarisiert, weshalb kaum angenommen werden kann, daß sie gebogen sind. Wir danken M. Kaupp, Stuttgart, für diese Analysen.

Trennung der Enantiomere von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl und 10,10'-Dihydroxy-9,9'-biphenanthryl durch Komplexbildung mit *N*-Alkyl-cinchonidiniumhalogeniden**

Von Koichi Tanaka, Toru Okada und Fumio Toda*

Die Enantiomere von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl **1** sind wichtige C₂-symmetrische, chirale Verbindungen, deren Nutzen sich nicht auf asymmetrische Synthesen beschränkt^[1]. Sie werden auch zur Racematspaltung durch Bildung von Einschlußkomplexen^[2] sowie als chirale Verschiebungsreagentien^[3] eingesetzt. Auch die Enantiomere von 10,10'-Dihydroxy-9,9'-biphenanthryl **3** sind wichtige chirale Wirtverbindungen^[4].

In der Literatur sind einige Methoden zur Trennung der Enantiomere von **1**^[5,6] und **3**^[6] beschrieben. Eine der effektivsten ist die Bildung von Einschlußkomplexen mit optisch aktivem (*R,R*)-(+)-2,3-Dimethoxy-*N,N,N',N'*-tetramethyl-

[*] Prof. F. Toda, Prof. K. Tanaka, T. Okada
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Ehime University, Matsuyama, Ehime 790 (Japan)
Telefax: Int. + 899/230672

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for Scientific Research (B), Nr. 04453102).