

Selenoborato-borate $[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$: eine neue Klasse chalkogensubstituierter ikosaedrischer Borcluster

Jörn Küper, Olaf Conrad und Bernt Krebs*

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Binäre und ternäre Bor-Schwefel- und Bor-Selen-Verbindungen sind durch Hochtemperatur-Feststoffsynthesen aus den Elementen oder aus den binären Komponenten zugänglich. Die präparativ erst in den letzten beiden Jahrzehnten erschlossene Verbindungsklasse zeigt bemerkenswerte Strukturprinzipien und interessante physikalische Eigenschaften. Es existieren Verbindungen mit trigonal-planar koordinierten Boratomen, in denen z. B. isolierte BS_3^{3-} -Anionen,^[1, 2] gespannte B_2S_2 -Vierringsysteme in $B_2S_4^{2-}$,^[3] $B_3S_6^{3-}$ -Anionen,^[2, 4–6] $B_2S_5^{2-}$ -Anionen mit Trithiadiborolan-Ringen,^[7] porphinanaloge B_8S_{16} -Moleküle oder schichtartig zu Polymeren verknüpfte B_2S_2 - und B_3S_3 -Ringe vorliegen.^[4, 8, 9] Thioborate mit tetraedrischer Koordination der Boratome zeigen eine strukturelle Vielfalt, die von Ketten eckenverknüpfter Tetraeder,^[10, 11] über Schichten ecken- und kantenverknüpfter Tetraeder^[10] bis hin zu dreidimensional vernetzten Makrotetraedern reicht.^[4, 12–17] Lithium- und Silberthioborate wie $Ag_6B_{10}S_{18}$, $Li_5B_7S_{13}$ und $Li_9B_{19}S_{33}$ sind als schnelle Ionenleiter besonders interessant.^[18–21] Bisher einziges Beispiel für eine Verbindung mit isolierten BSe_3^{3-} -Anionen ist Tl_3BSe_3 .^[1] Alle anderen Selenoborate enthalten tetraedrisch koordinierte Boratome und bilden polymere Kettenstrukturen aus spirocyclisch verknüpften B_2Se_3 - und B_2Se_4 -Ringen.^[11]

Durch Hochtemperatursynthese aus Caesiumselenid, Bor und Selen konnte nun mit $Cs_8[B_{12}(BSe_3)_6]$ ein Chalkogenoborat dargestellt werden, in dem erstmals ein vollständig durch Chalkogen abgesättigtes B_{12} -Ikosaeder vorliegt (Abb. 1). Im Verlauf der Feststoffsynthese werden die B_{12} -Ikosaeder des Elements

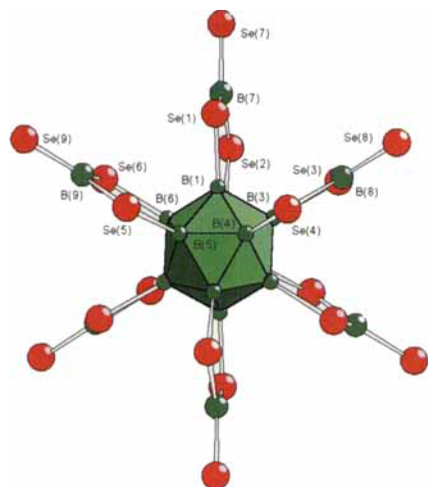


Abb. 1. Struktur des $[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$ -Anions im Caesiumhexaselenoborato-*closo*-dodecaborat im Kristall. Mittlere Bindungslängen: B-B 1.783 Å (Einzelwerte 1.753(12) bis 1.803(12) Å), B(Cluster)-Se_{endo} 1.996 Å (Einzelwerte 1.981(8) bis 2.011(8) Å) B(trig.)-Se_{endo} 1.979 Å (Einzelwerte 1.952(8) bis 1.999(8) Å), B-Se_{exo} 1.902 Å (Einzelwerte 1.886(8) bis 1.913(8) Å). Mittlerer antipodaler B-B-Abstand 3.39 Å.

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. J. Küper, Dipl.-Chem. O. Conrad
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/8 33 83 66
E-mail: krebs@uni-muenster.de

also nicht wie bei allen früheren Chalkogenoborat-Synthesen nucleophil durch das Chalkogen fragmentiert, sondern bleiben im Produkt erhalten. Die Verknüpfung von trigonal-planarer BSe_3 -Einheit mit dem intakten B_{12} -Fragment des elementaren Bors kann als Zwischenstufe der schrittweisen Bildung der „konventionellen“ Selenoborate interpretiert werden, die bei den langen Reaktionszeiten der früheren Synthesen offenbar nicht erkannt wurde.

Das außergewöhnliche $Cs_8[B_{12}(BSe_3)_6]$ enthält inversionsymmetrische, molekulare $[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$ -Einheiten, in denen trigonal-planare Selenoborat-Gruppen ein B_{12} -Ikosaeder zweizählig zu vollständig substituierten *closo*-Dodecaborat-Ionen ergänzen. Die komplexen $[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$ -Ionen sind in der Kristallstruktur (Abb. 2) über acht- und neunfach durch Selenatome koordinierte Cs^+ -Ionen verknüpft.^[22] Das Caesiumhexaselenoborato-*closo*-dodecaborat ist damit der erste Vertreter eines neuartigen Typs einer Bor-Clusterverbindung.

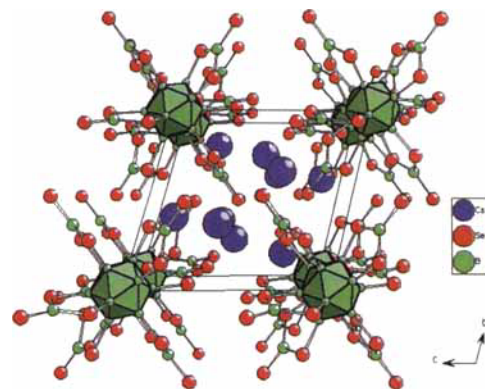


Abb. 2. Elementarzelle von $Cs_8[B_{12}(BSe_3)_6]$. Mittlerer Cs-Se-Abstand 3.737 Å (Einzelwerte 3.533(2) bis 3.953(2) Å) bei achtfacher Koordination (Cs(1), Cs(2), Cs(3)) und 3.941 Å (Einzelwerte 3.675(2) bis 4.405(2) Å) bei neunfacher Koordination (Cs(4)) der Metallatome.

Die Bilanz für die Bindungselektronen der selen-substituierten Dodecaborateinheit ist mit der eines Hydro-*closo*-dodecaborats identisch. Der *closo*-Cluster enthält $2n + 2$ Bindungselektronen für die B_{12} -Einheit und folgt daher den Wade-Regeln. Sechs negative Ladungen sind an den terminalen Selenatomen lokalisiert, so daß der zentrale Cluster eine zweifach negative Ladung trägt. Formal bringt jede der sechs B-Se_{exo}-Einheiten gegenüber zwei Hydrid-Liganden des *closo*- $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anions ein zusätzliches Elektron zur resultierenden Gesamtladung – 8 ein. Durch die symmetrische Anordnung der BSe_3 -Einheiten unterscheiden sich die antipodalen Bor-Bor-Abstände nur geringfügig (Abb. 1). Die beiden Typen von Bor-Selen-Bindungen der chelatartigen B_3Se_2 -Ringe sind fast gleich lang (1.996 Å für B(Cluster)-Se und 1.979 Å für B(trig.)-Se), die B-Se-Bindungen zu den exocyclischen Selenatomen, die einen großen Teil der negativen Ladung des $[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$ tragen, sind mit 1.902 Å deutlich verkürzt (Abb. 1).

Eine zusätzliche Bedeutung gewinnt das $[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$ -Anion auch durch die vollständige Substitution des *closo*-Borats durch Nichtwasserstoffatome, für die es bisher wenig Beispiele gibt. Bekannt sind perhalogensubstituierte und perhydroxidsubstituierte *closo*-Dodecaborate.^[23–26] Der Austausch des Hydrids durch selenhaltige Substituenten ist für das *closo*-Hexaborat als $[B_6(SeCN)_6]^{2-}$ beschrieben.^[27] Monosubstituierte Selenocyanatoborate sind die ersten Hinweise auf die Fähigkeit des Selen zur Koordination an ein B_{12} -Ikosaeder.^[28]

Diese Verbindung weist einerseits den Weg zu einer Reihe von Untersuchungen, die zur Aufklärung der Reaktionsschritte bei

der Umsetzung von Bor mit Chalkogenen beitragen, und eröffnet andererseits aber auch den Zugang zu neuen interessanten Materialien. Vorstellbar ist dabei in erster Linie der Ersatz von Selen durch sein Homologes Schwefel. Die Größe des Selenoboroborat-Ions macht den Einsatz von einwertigen Kationen wie Li^+ , Ag^+ oder Cu^+ besonders interessant für die Darstellung neuartiger Ionenleiter. Als neue Synthesestrategie zur Darstellung weiterer polyedrischer Chalkogenoborate bietet sich der Einsatz von Metallboriden mit bereits vorgebildeten B_{12}^- , B_6^- oder anderen Clustern statt des bisher eingesetzten elementaren Bors an.

Experimentelles

$\text{Cs}_8[\text{B}_{12}(\text{BSe}_3)_6]$ wurde in einer graphitierten Quarzglasampulle aus einem stöchiometrischen Ansatz von Dicaesiummonoselenid (aus elementarem Cs und HgSe), Bor (Pulver, amorph, 95% rein, Alfa-Ventron) und Selen (Pulver, 99% rein, Merck) im Molverhältnis 2:9:7 bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C (2 h) und anschließend langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur (10 h bei 600 °C, 24 h bei 400 °C, 120 h bei 200 °C) erhalten. Der hellgraue feinkristalline Schmelzkuchen, der pulverröntgenographisch Verunreinigungen nur in Spuren ausweist, enthält farblose, transparente Kristalle, die für eine röntgenographische Einkristall-Untersuchung geeignet sind. Alle Experimente mit Edukten und Produkten wurden in trockener Inertgasatmosphäre in einer Handschuhbox ausgeführt.

Eingegangen am 1. April 1997 [Z 10290]

Stichworte: Bor • Cluster • Festkörperstrukturen • Festphasensynthesen • Selen

- [1] a) F. Hiltmann, C. Jansen, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1508; b) P. Vinatier, P. Gravaereau, M. Ménétrier, L. Trut, A. Levasseur, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1180; c) B. Krebs, W. Hamann, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 143.
- [2] F. Hiltmann, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 424.
- [3] A. Hammerschmidt, C. Jansen, J. Küper, C. Püttmann, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1330.
- [4] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 113.
- [5] C. Püttmann, H. Diercks, B. Krebs, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1992**, 65, 179.
- [6] a) F. Chopin, G. Turrell, *J. Mol. Struct.* **1969**, 3, 57; b) F. Chopin, A. Hardy, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1965**, 261, 142.
- [7] C. Jansen, J. Küper, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1322.
- [8] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 481.
- [9] P. zum Hebel, H. Diercks, B. Krebs, *Z. Kristallogr.* **1988**, 185, 401.
- [10] a) C. Püttmann, F. Hiltmann, W. Hamann, C. Brendel, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 109; b) B. Krebs, W. Hamann, *Z. Kristallogr.* **1983**, 162, 149; c) C. Püttmann, W. Hamann, B. Krebs, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 857.
- [11] A. Hammerschmidt, J. Küper, L. Stork, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1898.
- [12] A. Hardy, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1968**, 91, 111.
- [13] P. Hagemüller, F. Chopin, B. Castagna, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1966**, 262, 418.
- [14] A. Hammerschmidt, P. zum Hebel, F. Hiltmann, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 76.
- [15] B. Krebs, H. Diercks, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 518, 101.
- [16] C. Püttmann, P. zum Hebel, A. Hammerschmidt, B. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, C279.
- [17] F. Hiltmann, P. zum Hebel, A. Hammerschmidt, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 293.
- [18] a) M. Ménétrier, A. Hojjaji, C. Estournès, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **1991**, 48, 325; b) M. Ménétrier, A. Levasseur, P. Hagemüller, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 1971; c) M. Ménétrier, C. Estournès, A. Levasseur, K. J. Rao, *Solid State Ionics* **1992**, 53–56, 1208, zit. Lit.
- [19] P. zum Hebel, B. Krebs, M. Grüne, W. Müller-Warmuth, *Solid State Ionics* **1990**, 43, 133.
- [20] M. Grüne, H. Meierkord, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel, B. Krebs, M. Wulff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1313.
- [21] M. Grüne, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel, B. Krebs, *Solid State Ionics* **1995**, 78, 293.
- [22] $\text{Cs}_8[\text{B}_{12}(\text{BSe}_3)_6]$: triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.711(4)$, $b = 10.747(4)$, $c = 11.144(5)$ Å, $\alpha = 103.59(1)$, $\beta = 91.61(1)$, $\gamma = 109.59(1)^\circ$; $V = 1166.7(8)$ Å³; $\mu = 20.23$ mm⁻¹; $Z = 1$; $R = 0.0374$ für 3734 unabh. Refl. ($I > 2\sigma(I)$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$); Siemens-P3-Diffraktometer; MoK_α -Strahlung; Graphitmonochromator; Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Göttingen). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406703 angefordert werden.
- [23] a) K. A. Solntsev, A. M. Mebel, N. A. Votnova, N. T. Kuznetsov, O. P. Char-kin, *Koord. Khim.* **1992**, 18, 340; b) N. T. Kuznetsov, L. A. Zemskova, E. G. Ippolitov, *Zh. Neorgan. Khim.* **1981**, 26, 1862; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1981**, 26, 1003; c) N. T. Kuznetsov, L. A. Zemskova, Z. M. Alikhanova, E. G. Ippolitov, *ibid.* **1981**, 26, 1331 bzw. **1981**, 26, 715.
- [24] H.-G. Srebný, W. Preetz, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 189.
- [25] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muettet-ries, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 159.
- [26] H. C. Miller, E. L. Muettetries, US-A 3551120, 1970; *Chem. Abstr.* **1971**, 74, 55815c.
- [27] W. Preetz, M. G. Hake, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 1119.
- [28] C. Nachtigal, B. Steuer, W. Preetz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1531.