

## Darstellung und schwingungsspektroskopische Untersuchung von $[\text{H}_3\text{B—Se—Se—BH}_3]^{2-}$ und $[\text{H}_3\text{B-}\mu_2\text{-Se(B}_2\text{H}_5)]^-$ Kristallstruktur und theoretische Untersuchung der Molekülstruktur von $[\text{H}_3\text{B-}\mu_2\text{-Se(B}_2\text{H}_5)]^-$

H. Binder\*, I. Duttlinger, H. Loos, K. Locke, A. Pfitzner

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

H. -J. Flad<sup>1)</sup>, A. Savin<sup>2)</sup>, M. Kohout

Stuttgart, Institut für Theoretische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 30. September 1994.

*Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Bei der Reaktion zwischen elementarem Selen und  $\text{MBH}_4$  (1 : 1) ( $M = \text{Na, Li}$ ) in Triglyme (Diglyme) entsteht unter Wasserstoffabspaltung  $\text{M}_2[\text{H}_3\text{B—Se—Se—BH}_3]$  **1**. Bei der Behandlung von **1** mit überschüssigem  $\text{B}_2\text{H}_6$  oder  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  wird die Se—Se-Bindung gespalten und es entsteht unter erneuter Wasserstoffabspaltung  $\text{M}[\text{H}_3\text{B-}\mu_2\text{-Se(B}_2\text{H}_5)]$  **2**. Aus  $\text{Na} \cdot \text{2}$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$  entsteht  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}] \cdot \text{2}$ , welches tetragonal in der Raumgruppe  $I\bar{4}$  (Nr. 82) kristallisiert. Kation

und Anion sind im Kristall fehlgeordnet. Strukturinformationen konnten aus den  $^{11}\text{B}$ -,  $^{77}\text{Se}$ - und  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$ -Daten einerseits und den IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen andererseits erhalten werden. Aus SCF-Rechnungen erhielten wir die Strukturparameter für das Anion **2**. **2** kann sowohl als Addukt von Se an  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  als auch als brückensubstituiertes Selen-Derivat des  $\text{B}_2\text{H}_6$  aufgefaßt werden.

## Synthesis and Vibrational Spectroscopic Investigation of $[\text{H}_3\text{B—Se—Se—BH}_3]^{2-}$ and $[\text{H}_3\text{B-}\mu_2\text{-Se(B}_2\text{H}_5)]^-$ Crystal Structure and Theoretical Investigation of the Molecular Structure of $[\text{H}_3\text{B-}\mu_2\text{-Se(B}_2\text{H}_5)]^-$

**Abstract.**  $\text{M}_2[\text{H}_3\text{B—Se—Se—BH}_3]$  **1** is produced by the reaction between elemental selenium and  $\text{MBH}_4$  (1 : 1) in triglyme (diglyme), under dehydrogenation. **1** reacts with an excess of  $\text{B}_2\text{H}_6$  to give  $\text{M}[\text{H}_3\text{B-}\mu_2\text{-Se(B}_2\text{H}_5)]$  **2** which is also formed in the reaction of  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  with **1**. These reactions proceed under cleavage of the Se—Se bond and hydrogen evolution.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$  reacts with  $\text{Na} \cdot \text{2}$  to form  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}] \cdot \text{2}$  which crystallizes in the tetragonal space group  $I\bar{4}$  (Nr. 82). An X-ray structure determination failed because of disordering of the cation and anion.  $^{11}\text{B}$ ,  $^{77}\text{Se}$  NMR shifts and  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$  coupling

constants as well as IR- and Raman spectroscopic investigations convey further structural information. Structural data of **2** have been calculated by SCF methods. The anion of **2** may be viewed either as an adduct of Se with  $\text{B}_3\text{H}_8^-$ , or as a bridge substituted seleno derivative of  $\text{B}_2\text{H}_6$ .

**Keywords:** [Disodium(2+)] [1,2-Diseleno-diborane(2-)]; [Tetra-phenylphosphonium(1+)] [ $\mu_2$ -Seleno-(diboranyl)boranate(1-)]; preparation; SCF calculations

<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Außenstelle Stuttgart, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Laboratoire Dynamique des Interactions Moléculaires (CNRS, UPR 271), Université Pierre et Marie Curie, Tour 22, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, Cedex 05, France

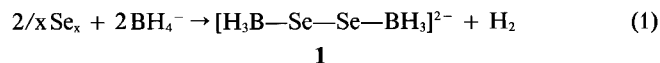
## Einleitung

Beim Abbau des elementaren Schwefels mit dem System  $\text{BH}_4^-/\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  entsteht unter Wasserstoffentwicklung  $[\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{S}(\text{B}_2\text{H}_5)]^-$  [1]. Die analoge Reaktion läßt sich prinzipiell auch auf elementares Selen übertragen;  $[\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)]^-$  **2** konnte aber auf diesem Wege nicht rein erhalten werden, da stets auch Nebenprodukte gebildet wurden. Wir fanden jedoch, daß **2** durch Spaltung von  $[\text{H}_3\text{B}-\text{Se}-\text{Se}-\text{BH}_3]^{2-}$  **1** mit  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  in reinem Zustand erhalten werden kann. **1** ist ein Abbauprodukt des elementaren Selen mit  $\text{BH}_4^-$ , [2].

## Ergebnisse und Diskussion

### Darstellung von $[\text{H}_3\text{B}-\text{Se}-\text{Se}-\text{BH}_3]^{2-}$

Bei der Reaktion zwischen elementarem Selen und  $\text{MBH}_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$ ) in Diglyme oder Triglyme entstehen unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung in exothermer Reaktion tiefrote Lösungen, die in Abhängigkeit vom Verhältnis  $\text{Se}/\text{BH}_4^-$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mehrere Reaktionsprodukte erkennen lassen. Bei der Umsetzung von Se mit  $\text{BH}_4^-$  im Verhältnis 1:1 in Triglyme entsteht nach ca. zwei Stunden eine nahezu klare, intensiv rote Lösung, die im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -29,6$  ein Quartett zeigt,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 100$  Hz, das eindeutig das Vorliegen einer  $-\text{Se}-\text{BH}_3$ -Gruppe beweist. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten sowie die freigesetzte  $\text{H}_2$ -Menge lassen auf einen Reaktionsverlauf nach Gl. (1) schließen.

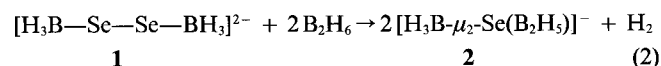


Über den hydridischen Se—Se-Abbaumechanismus haben wir kürzlich berichtet, [2]. Das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale gleicher Intensität bei  $\delta = -392,3$  und  $-509,3$ . Da die  $^{77}\text{Se}$ -Resonanzen einen sehr großen Verschiebungsbereich einnehmen können, [3], läßt der relativ große Linienabstand von 117,0 ppm es durchaus plausibel erscheinen, daß es sich um zwei Rotamere des Dianions **1** handelt, die wahrscheinlich als gauche/trans-Rotameren-Gemisch vorliegen. Dieser Befund konnte auch durch eine schwingungsspektroskopische Untersuchung (siehe weiter unten) bestätigt werden. Aus einer ca. 1 M Lösung von **1** in Di- oder Triglyme scheiden sich unterhalb  $0^\circ\text{C}$  gelb-orangefarbene Kristalle ab, die aber nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Für die Darstellung von **1** nach (1) ist es unerlässlich, daß das Kation ( $\text{Li}, \text{Na}$ ) komplexiert ist; so war es ferner möglich das Na-Salz mittels 18-Krone-6 auch in THF darzustellen. Während in Diethyl- bzw. Dibutylether keine Reaktion stattfand, bildeten sich in THF oder in Monoglyme mehrere Reaktionsprodukte, deren  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale nicht zugeordnet werden können. Eine Diglyme- oder Triglymelösung von **1** bleibt unterhalb  $0^\circ\text{C}$  über Wochen hinweg unverändert. Wird eine Triglymelösung einige Stunden auf  $100-110^\circ\text{C}$  erwärmt, so kommt es unter

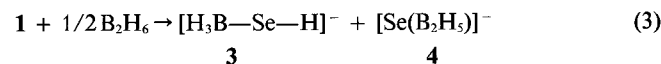
$\text{H}_2$ -Entwicklung zu einer Zersetzung, in deren Verlauf über mehrere Zwischenstufen das Adamantansystem  $[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4]^{2-}$  gebildet wird [2].

### Die Reaktion von **1** mit $\text{B}_2\text{H}_6$ bzw. $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$

Leitet man in die Lösung von **1** in Triglyme bei Raumtemperatur Diboran ein, so erfolgt unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung eine Aufhellung der Lösung. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Triplet von Dubletts (td), das von einem Quartett (q) überlagert ist (2:1). Ersteres (td) rührt von einer  $\text{B}_2\text{H}_5$ -Gruppe her und letzteres (q) von einer  $\text{BH}_3$ -Gruppe:  $\delta = -24,2$  (q),  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 96$  Hz;  $-24,3$  (td),  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}_t) = 132$  Hz,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}_b) = 40$  Hz; (t = terminal, b = Brücken-H). Die Multipletts lassen sich eindeutig dem Reaktionsprodukt **2** zuordnen, Gl. (2).



Erwartungsgemäß zeigt das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum jetzt nur noch ein Signal bei  $-473,8$  ppm. Eine Kopplung mit den  $^{11}\text{B}$ -Kernen wurde nicht beobachtet. Zwischenprodukte waren bei der hydridischen Se—Se-Spaltungsreaktion nicht nachzuweisen. Wir nehmen aber an, daß der hydridischen Se—Se-Spaltung nach Gl. (3) die Addition von  $\text{BH}_3$  an ein Se-Atom vorausgeht.



Das Intermediat **3** besitzt ein acides H-Atom, welches mit Diboran unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung zu **2** reagiert, Gl. (4); das Intermediat **4** reagiert mit Diboran unter  $\text{BH}_3$ -Addition ebenfalls zu **2**, Gl. (5).



Den gleichen Reaktionsverlauf findet man bei der Reaktion zwischen **1** und  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$ , bei der quantitativ **2** gebildet wird. Nach längerem Stehen einer Triglymelösung unter Argon kristallisiert das Na-Salz von **2** in Form sechseckiger, perlmutt glänzender Plättchen aus. Von dem Tetraphenylphosphoniumsalz wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, (s. weiter unten). Aufgrund der Bruttozusammensetzung von **2**,  $[\text{B}_3\text{H}_8\text{Se}]^-$ , könnte man vermuten, daß dieses auch durch einfache Addition eines Se-Atoms an  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  darstellbar sein sollte. Die Reaktion zwischen elementarem Selen und  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  verläuft jedoch sehr unübersichtlich, ohne daß im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung **2** nachgewiesen werden kann.

### Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von **1** und **2**

Im IR-Spektrum von **1** lassen sich nur die  $\text{BH}_3$ -Valenzmoden eindeutig lokalisieren, die Schwingungen des B—Se<sub>2</sub>—B-Molekülgerüsts werden von Banden des

Lösungsmittels überdeckt. Im Raman-Spektrum treten bei  $317\text{ cm}^{-1}$  und  $278\text{ cm}^{-1}$  zwei Banden auf, denen eindeutig Se—Se-Valenzcharakter zukommt. Diese Moden werden im IR-Spektrum von Eigenschwingungen des Lösungsmittels überdeckt und können daher nicht beobachtet werden. Die Frequenzlage dieser Vibrationen ist typisch für  $\text{Se}_2$ -Valenzmoden. Tab. 1 zeigt eine Zusammenstellung verschiedener  $\text{Se}_2$ -Valenzschwingungen.

**Tabelle 1** Lage der  $\text{Se}_2$ -Valenzschwingung für verschiedene Verbindungen

Verbindung	$\nu_{\text{Se-Se}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Literatur
$\text{Na}_2[\text{H}_3\text{B—Se—Se—BH}_3]$ <b>1</b>	317 und 278	—
$\text{Se}_2\text{Cl}_2$	289	[4]
$\text{Se}_2\text{Br}_2$	286	[5]
$\text{Se}_2(\text{CH}_3)_2$	286	[5]
$[\text{Se}_2]^{2-} 2[\text{M}]^+$ M = Na, K, Rb	$\approx 330$	[6]

Das Auftreten zweier Se—Se-Valenzmoden läßt sich zwanglos mit dem Vorliegen zweier Rotationsisomeren in Lösung erklären (trans- und gauche-Form mit  $\text{C}_{2h}$  bzw.  $\text{C}_2$ -Symmetrie), wobei eine exakte Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zu den einzelnen Rotameren nicht möglich ist. Mit Vorbehalt ist allerdings die Mode bei  $317\text{ cm}^{-1}$  dem höhersymmetrischen Isomeren, also der trans-Form mit  $\text{C}_{2h}$ -Symmetrie zuzuweisen. Diese Vibration sollte demnach — aufgrund des Alternativverbots — im IR-Spektrum nicht auftreten. In Tab. 2 sind die Frequenzlagen des Dinatrium-1,2-diselenadiboranats **1** und ihre Zuordnung aufgelistet; auf eine Zuordnung zu bestimmten Symmetrierassen wurde verzichtet.

**Tabelle 2** Frequenzwerte von  $\text{Na}_2[\text{H}_3\text{B—Se—Se—BH}_3]$  **1** und ihre Zuordnung [ $\text{cm}^{-1}$ ]

IR	RE	Zuordnung
2357 sch	—	$\nu_{\text{as}}^{10,11}\text{BH}_3$ , $\nu_s^{10,11}\text{BH}_3$
2328 m—st	—	
—	317 s—m	$\nu_{\text{Se}_2}$ (trans-Form?)
—	278 s—m	$\nu_{\text{Se}_2}$ (gauche-Form?)

Das Molekülgerüst des  $\mu_2$ -Selenadiboranilboranat-Anions **2**, im folgenden als  $\text{B}_2\text{B}'\text{Se}$  ( $\text{B}_2 = \text{B}_2\text{H}_5$ ;  $\text{B}' = \text{BH}_3$ ) bezeichnet, besitzt  $\text{C}_s$ -Symmetrie (gestörte  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie, s. Röntgenstrukturbestimmung). Die Valenzschwingungen der terminalen und verbrückten  $\text{BH}$ -Gruppen sind problemlos zu lokalisieren: für ( $\nu^{10,11}\text{BH}_i$ ) liegen sie im Bereich von  $2450\text{—}2280\text{ cm}^{-1}$ ; diese treten im IR- als sehr starke breite Banden auf und als mittel bis starke Banden im Raman-Spektrum; ( $\nu^{10,11}\text{BH}_i$ ) dagegen wird als starke breite Absorption im IR- und als mittel bis schwache Bande im Raman-Spektrum bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die asymmetrische  $^{11}\text{B}_2\text{Se}$ -Streckschwingung liegt im IR-Spektrum als mittelstarke Bande bei 661 Wel-

lenzahlen; ihr dazugehöriger Begleiter bei 667 Wellenzahlen gehört der entsprechenden  $^{10}\text{B}_2\text{Se}$ -Mode an. Im Raman-Spektrum treten beide Vibrationen mit schwacher Intensität bei 669 und  $661\text{ cm}^{-1}$  auf, beide Schwingungen gehören der Rasse A'' an und sind somit depolarisiert. Die Isotopenaufspaltung ( $^{10,11}\text{B}$ ) beträgt also etwa sieben Wellenzahlen. Dies ist im Einklang mit anderen Ergebnissen, z. B. für  $\text{BF}_2\text{Br}$  ergibt sich für die  $\text{BBr}$ -Valenzmode eine Isotopenaufspaltung von fünf Wellenzahlen ( $\nu^{10}\text{BBr}$   $637\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu^{11}\text{BBr}$   $632\text{ cm}^{-1}$ ) [7]. Die entsprechende symmetrische  $\text{B}_2\text{Se}$ -Mode und  $\text{B}'\text{Se}$ -Schwingung liegt im IR-Spektrum als schwach ausgeprägte Schulter der  $\nu_{\text{as}}\text{B}_2\text{Se}$ -Vibration bei  $640\text{ cm}^{-1}$ , im Raman-Spektrum treten diese Schwingungen als starke polarisierte Banden der Rasse A' bei 641 und 628 Wellenzahlen auf. Deformationsschwingungen des  $\text{B}_2\text{B}'\text{Se}$ -Gerüsts konnten weder im IR- noch im Raman-Spektrum lokalisiert werden. In Tab. 3 sind die Frequenzwerte von  $\text{Na}[\text{H}_3\text{B—}\mu_2\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)]$  **2** und ihre Zuordnung nach Rassen von  $\text{C}_s$  aufgelistet.

**Tabelle 3** Frequenzwerte von  $\text{Na}[\text{H}_3\text{B—}\mu_2\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)]$  **2** [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup>

IR	RE	Zuordnung (Rassen von $\text{C}_s$ )	
2450—2280 sst, br	2379 m 2374 m 2363 sch 2341 st	$\nu^{10,11}\text{BH}_2$ (term) $\nu^{10,11}\text{BH}_3$ (term)	
1800 st, br	1812 m—s		$\nu\text{B—H—B}$ (Brücke)
667 sch	669 s, dp		$\nu_{\text{as}}^{10}\text{B}_2\text{Se}$ (A'')
661 m—st	661 s, dp		$\nu_{\text{as}}^{11}\text{B}_2\text{Se}$ (A'')
640 sch	641 st, p 628 st, p	$\nu_s^{10,11}\text{B}_2\text{Se}$ (A') + $\nu^{10,11}\text{B}'\text{Se}$ (A')	

<sup>a)</sup> sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, sch = Schulter, dp = depolarisiert, p = polarisiert

## Röntgenographische Untersuchungen an **2**

Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten wurden mehrere farblose, quaderförmige Kristalle von **2** auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer bei Zimmertemperatur vermessen. Nach diesen Untersuchungen kristallisiert **2** tetragonal in der Raumgruppe  $\text{I}\bar{4}$  (Nr. 82) mit  $a = 12,109(3)$ ,  $c = 7,407(2)\text{ \AA}$ ,  $V = 1096,2\text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ . Mittels direkter Methoden konnten die Positionen der P-, C- und Se-Atome bestimmt werden. Für die Borpositionen lassen sich keine exakten Lageparameter ermitteln. Diese Probleme bei der Strukturbestimmung haben zwei Gründe: das Tetraphenylphosphonium-Kation ist um die 4-zählige Achse fehlgeordnet, die Symmetrie des Kations und des Anions stimmen nicht überein, wobei die Symmetrie des Kations die Raumgruppe festlegt und somit eine Fehlordnung des  $\text{Se}(\text{B}_3\text{H}_8)$ -Anions erzwingt. Durch Differenzfouriersynthesen konnten in der Nachbarschaft des Selenatoms Peaks lokalisiert werden, die den Positionen der Boratome entsprechen. Wie das Selenatom sind auch die Boratome fehlgeordnet. Bei der Verfeinerung

wurden jedoch keine sinnvollen Abstände erhalten. Eine Lokalisierung der an Bor gebundenen Wasserstoffatome war demzufolge nicht möglich.

### Strukturbestimmung und Bindungsanalyse mit Hilfe quantenchemischer Methoden

Die Struktur der Verbindung  $\text{M}[\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)]$  **2** mit  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  wurde aus Hartree-Fock-Rechnungen ermittelt. Hierzu wurde eine Geometrieoptimierung mit dem Programm MOLPRO [8] in  $\text{C}_s$ -Symmetrie durchgeführt, wobei Pseudopotentiale für die Elemente Se, B, Na und Li [9] Verwendung fanden. Die verwendeten Basissätze waren von double-zeta Qualität [10] und wurden mit Polarisationsfunktionen [11] ergänzt. Die resultierende Struktur ist in Abb. 1 dargestellt, die dazugehörigen Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 4 zusammengestellt.

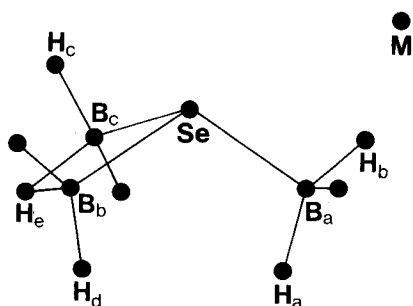


Abb. 1 Struktur der Verbindung  $\text{M}[\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)]$  **2** wie sie aus Hartree-Fock-Rechnungen erhalten wurde

Tabelle 4 Berechnete Strukturparameter von  $\text{M}[\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)]$   $\text{M} \cdot 2$ ,  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  [Abstände in pm]

	Li	Na
$r(\text{Se}-\text{B}_a)$	212,3	212,6
$r(\text{Se}-\text{B}_b)$	205,8	205,5
$r(\text{Se}-\text{M})$	258,0	286,9
$r(\text{B}_a-\text{H}_a)$	119,4	119,8
$r(\text{B}_a-\text{H}_b)$	124,0	123,5
$r(\text{B}_b-\text{H}_c)$	119,4	119,5
$r(\text{B}_b-\text{H}_d)$	119,2	119,3
$r(\text{B}_b-\text{H}_e)$	132,8	132,8
$\angle \text{B}_a-\text{Se}-\text{B}_b$	106,2°	107,7°
$\angle \text{B}_a-\text{Se}-\text{B}_c$	59,7°	59,4°
$\angle \text{B}_a-\text{Se}-\text{M}$	51,9°	57,4°
$\angle \text{Se}-\text{B}_b-\text{H}_c$	99,4°	100,0°
$\angle \text{B}_b-\text{H}_c-\text{B}_c$	101,1°	100,2°

In der Lösung liegt das Kation komplexiert vor und hält sich somit in einem deutlich größeren Abstand vom Anion auf als dem aus der Rechnung erhaltenen. Es zeigt sich aber anhand eines Vergleichs der Strukturparameter mit  $\text{M} = \text{Li}$  bzw.  $\text{M} = \text{Na}$ , daß die Struktur des Anions  $[\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)]^-$  unempfindlich gegenüber der Größe des Kations ist. Die berechneten Strukturparameter dürften also auch im Falle eines komplexierten Kations reali-

stisch sein. Um die Bindungsverhältnisse in dem von den Atomen Se,  $\text{B}_b$ ,  $\text{B}_c$  und  $\text{H}_c$  aufgespannten Vierring zu untersuchen, wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) [12] Abb. 2 berechnet.

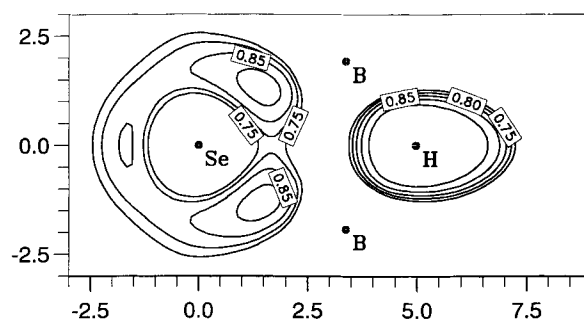


Abb. 2 Höhenliniendarstellung von ELF auf einem Schnitt entlang des von den Atomen Se,  $\text{B}_b$ ,  $\text{B}_c$  und  $\text{H}_c$  aufgespannten Vierrings. Die Höhenlinien sind in äquidistanten Abständen mit ELF-Werten von: 0,75; 0,8; 0,85; 0,9 und 0,95 aufgetragen

Diese Funktion kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei in Bereichen mit hohen ELF-Werten die Elektronen lokalisiert sind und als Bindung, Elektronenpaar oder innere Schale aufgefaßt werden können. Abb. 2 zeigt eine Höhenliniendarstellung von ELF für einen Ausschnitt des Moleküls mit  $\text{M} = \text{Na}$ , der einem Schnitt entlang der durch die Atome Se,  $\text{B}_b$  und  $\text{B}_c$  aufgespannten Ebene entspricht. Da der Vierring fast planar ist liegt auch das Atom  $\text{H}_c$  praktisch noch in der Ebene. Wie man sieht, liegen bezüglich der Se—B-Bindungen zwei deutlich getrennte Maxima vor. Somit gibt es keine Dreizentrenbindung am Se-Atom. Vergleicht man die Se— $\text{B}_b$ - bzw. Se— $\text{B}_c$ -Bindung mit der Se— $\text{B}_a$ -Bindung, Abb. 3, so sieht man, daß in den zwei Fällen ähnliche polare kovalente Bindungen vorliegen.

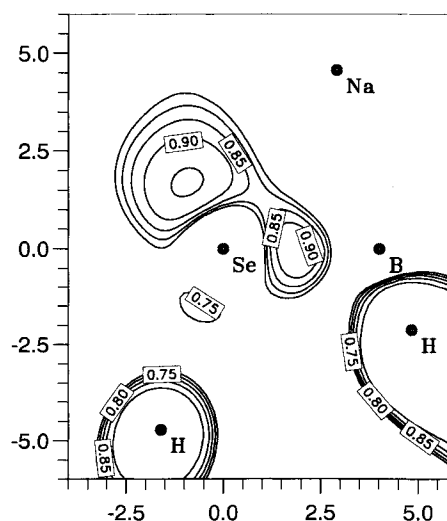


Abb. 3 Höhenliniendarstellung von ELF auf der von den Atomen Se,  $\text{B}_a$  und Na aufgespannten Ebene. Die Höhenlinien sind in äquidistanten Abständen mit ELF-Werten von: 0,75; 0,8; 0,85; 0,9 und 0,95 aufgetragen

Die Bindungen sind in einem deutlich kleineren Raumbereich lokalisiert als das freie Elektronenpaar am Se-Atom, welches ebenfalls in Abb. 3 zu sehen ist. Da bei der Rechnung Pseudopotentiale verwendet wurden, findet man für die ELF an den Atomrümpfen ein Minimum.

### Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Für die Aufnahme der  $^{11}\text{B}$ - bzw.  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren stand ein Bruker AM 200 NMR-Spektrometer zur Verfügung. Standard:  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  bzw.  $\text{Me}_2\text{Se}$ . Positive  $\delta$ -Werte bedeuten eine Verschiebung zu niedriger Feldstärke relativ zum Standard.

**IR-Spektren:** Für die Aufnahme der IR-Spektren wurden konzentrierte Lösungen der Verbindungen in Triglyme als Lösungsmittel zwischen CsBr-Platten vermessen. Dafür standen Geräte der Fa. Perkin-Elmer vom Typ 283 und 684 zur Verfügung.

**Raman-Spektren:** Die Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Dilor, Modell XY 1024, registriert. Als Anregungslinie diente die blaue Linie (5145 Å) eines Ar-Lasers. Die Verbindungen wurden als Triglyme-Lösungen in NMR-Meßröhrchen (5 mm) vermessen. Für  $\text{Na} \cdot 2$  konnte das Spektrum inklusive Polarisationsmessung erhalten werden.

#### $\text{Na}_2[\text{H}_3\text{B}-\text{Se}-\text{Se}-\text{BH}_3] \mathbf{1}$

Zu einer Suspension von 3,78 g (100 mmol)  $\text{NaBH}_4$  (wasserfrei, feingepulvert) in 100 ml absolutem Triglyme werden bei 0 °C unter kräftigem Rühren sehr rasch 7,90 g (100 mmol) graues Selenpulver gegeben. Es setzt alsbald eine starke Wasserstoffentwicklung ein, die nach ca. 10–15 min nachläßt. Danach wird die Eiskühlung entfernt und noch 6 h bei Raumtemp. weitergerührt. Es entsteht eine klare rote Lösung, die im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Quartett aufweist. Ausb. (gasvolumetrisch) 90%. Die Triglymelösung von **1** ist bei Raumtemp. instabil, kann aber bei 0 °C wochenlang unzersetzt aufbewahrt werden. Die Reaktion kann auch in Diglyme durchgeführt werden. Nach längerem Stehen im Kühlschranks kristallisiert **1** aus; die nahezu farblosen Kristalle zerfließen bei Raumtemperatur. Mit Wasser tritt vollständige Zersetzung ein, [ $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ , Se,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ].

#### $\text{Na}[\text{H}_3\text{B}-\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)] \text{Na} \cdot 2$

In obige Lösung von **1** in Triglyme (Diglyme) wird bei Raumtemp. Diboran eingeleitet. Während der Reaktion, die unter Wasserstoffentwicklung verläuft, hellt sich die Lösung auf. Wenn die Reaktionslösung eine gelbe Farbe angenommen hat, kann die Umsetzung durch Erwärmen auf 50 °C unter fortgesetzter Diboran-Einleitung beschleunigt werden. Die Umsetzung ist beendet, sobald eine farblose Lösung entstanden ist; das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt nur die Multipletts von **2** (td, q). Einfacher und schneller verläuft die Umsetzung, wenn man anstelle von Diboran  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  verwendet. Unter Rühren tropft man die berechnete Menge 2M  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  zu, wobei eine Wasserstoffentwicklung einsetzt. Dabei hellt sich die Lösung nach und nach auf, bis sie am Ende der Reaktion farblos ist. Das zugegebene  $\text{THF}$  kann im Ölpumpenvakuum entfernt werden. Nach Aussage des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums ist die Ausb. an  $\text{Na} \cdot 2$  quantitativ. Die Lösung kann mehrere Tage bei Raumtemp. aufbewahrt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Mit Wasser tritt vollständige Zersetzung ein [ $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  und  $\text{B}(\text{OH})_3$ ].

#### $\text{Li}[\text{H}_3\text{B}-\mu_2-\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)] \text{Li} \cdot 2$

In Abänderung der Vorschrift für **1** verwendet man als Lösungs-

mittel Monoglyme und  $\text{LiBH}_4$  anstelle von  $\text{NaBH}_4$ . Sobald eine rote Suspension eingetreten ist, wird Diboran eingeleitet. Der weitere präparative Gang entspricht der Vorschrift für  $\text{Na} \cdot 2$ . Nach Aussage des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums verläuft die Umsetzung quantitativ. Aus konzentrierten Lösungen kristallisiert  $\text{Li} \cdot 2$  aus; die Kristalle zeigen jedoch starke Verwachsungen.

#### $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{H}_3\text{B}-\mu_2-\text{Se}(\text{B}_2\text{H}_5)] [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}] \cdot 2$

Zu einer Lösung von  $\text{Na} \cdot 2$  in Triglyme (Diglyme) wird die in 1,2-Dichlorethan gelöste äquimolare Menge Tetraphenylphosphoniumbromid gegeben. Danach wird vom ausgefallenen  $\text{NaBr}$  über eine G4-Fritte abfiltriert und das Filtrat bei  $-10$  °C aufbewahrt. Nach mehreren Wochen bilden sich quaderförmige Kristalle.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG für Chemikalienspenden.

### Literatur

- [1] H. Binder, K. Wolfer, W. Ehmann, W.-P. Pfeffer, K. Peters, H. Horn, R. Ahlrichs, Chem. Ber. **125** (1992) 651
- [2] H. Binder, H. Loos, K. Dermentzis, H. Borrmann, A. Simon, Chem. Ber. **124** (1991) 427
- [3] R. K. Harris, B. E. Mann, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978
- [4] S. G. Frankiss, J. Mol. Struct. **2** (1968) 271
- [5] W. Kiefer, Spectrochim. Acta **27A**, (1971) 1285
- [6] W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein, J. Mol. Spectrosc. **32** (1969) 13
- [7] L. P. Lindemann, M. K. Wilson, J. Chem. Phys. **24** (1956) 242; O. Sommer, Dissertation, Universität Hamburg, 1990
- [8] MOLPRO ist ein *ab initio* Programmpaket, geschrieben von H.-J. Werner, P. J. Knowles, mit Beiträgen von J. Alm- löf, R. Amos, S. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. Peterson, R. Pitzer, A. Stone
- [9] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys. **65**(1988) 1321; P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, L. von Szentpaly, Chem. Phys. Lett. **89** (1982) 418
- [10] Basissätze: B, Se, Na, Li-Basis, [4s, 4p] zu (2s, 2p) kontrahiert, von H. J. Poppe (persönliche Mitteilung, 1988); H-Basis von R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **54** (1971) 724
- [11] Polarisationsfunktionen: Für Se: 0,385. Für B: T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, Modern Theoretical Chemistry, Band 3, Herausgeber Henry F. Schaefer III, Plenum Press, New York, 1977. Für H: T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90** (1989) 1007. Für Li: R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **72** (1980) 650. Für Na: M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **77** (1982) 3654
- [12] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys. **92** (1990) 5397; A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, Angew. Chem. **103** (1991) 421; Angew. Chem. Int. Ed. **30** (1991) 409; M. Kohout, Universität Stuttgart, Programm UNIPLOT zur Darstellung der Höhenlinien von ELF

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. H. Binder  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart  
 Pfaffenwaldring 55  
 D-70569 Stuttgart