

# Thia- und Selena-*arachno*-undecaboran $6,7\text{-}\mu\text{-}(\text{CH}_3\text{E})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$

## Kristallstruktur von *arachno*- $6,7\text{-}\mu\text{-}(\text{CH}_3\text{Se})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$

### Theoretische Untersuchungen der Molekülstrukturen und $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen von *arachno*- $6,7\text{-}\mu\text{-}(\text{CH}_3\text{E})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$

H. Binder\*, S. Söylemez, R. Stöckle

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

A. Pfitzner

Siegen, Anorganische Chemie der Universität-GH

M. Hofmann, P. v. R. Schleyer

Erlangen, Computer-Chemie-Centrum des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1997.

**Inhaltsübersicht.** Bei der Reaktion zwischen  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  erfolgt unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung eine zweifache Adduktbildung, die zu  $6,9\text{-}[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  führt. Die analoge Umsetzung zwischen  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  mit Disulfanen bzw. Diselenanen führte jedoch nicht zu den 6,9-Dichalkogen-verbrückten Derivaten. Bei der Umsetzung mit  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  findet selbst unter Refluxbedingungen keine Reaktion statt, wohl aber mit dem Trisulfan  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$ . Die Reaktion verläuft aber nicht unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung. Vielmehr wird dabei ein Brücken-H-Atom durch eine  $\text{CH}_3\text{S}$ -Gruppe substituiert unter Bildung

von  $(\text{CH}_3\text{S})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$  **2**. Im Gegensatz zu  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  findet aber mit  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$  ebenfalls eine Brücken-H-Substitution statt, wobei  $(\text{CH}_3\text{Se})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$  **3** gebildet wird. **2** und **3** konnten in reiner Form isoliert und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Von **3** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Raumgruppe  $P2_1/c$ ) und von **2** und **3** die Molekülstrukturen auf MP2-Niveau optimiert sowie  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen mit IGLO-SCF, GIAO-SCF und GIAO-B3LYP berechnet.

# Thia- and Selena-*arachno*-undecaborane $6,7\text{-}\mu\text{-}(\text{CH}_3\text{E})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ .

## Crystal Structure of *arachno*- $6,7\text{-}\mu\text{-}(\text{CH}_3\text{Se})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ .

### Theoretical Investigations of the Molecular Structures and $^{11}\text{B}$ NMR Shifts of *arachno*- $6,7\text{-}\mu\text{-}(\text{CH}_3\text{E})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$

**Abstract.** The reaction of  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  with  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  yields with loss of  $\text{H}_2$  the base adduct  $6,9\text{-}[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ . Although an analogous reaction between  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  with disulfanes or diselenanes was expected to produce 6,9 bridged dichalcogen derivatives,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  failed to react even under reflux condi-

tions. Trisulfane  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$  does react, but the pathway is different and leads to  $(\text{CH}_3\text{S})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$  **2** without loss of  $\text{H}_2$ . Unlike of  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$  yields  $(\text{CH}_3\text{Se})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ , **3**. Both **2** and **3** are formed by substitution of a bridging hydrogen and could be obtained in pure form and characterized  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopically. A single crystal X-ray structure analysis also was performed on **3** (space group  $P2_1/c$ ). The molecular structures of **2** and **3** were optimized at the MP2 level and  $^{11}\text{B}$  NMR shifts were computed at the IGLO-SCF, GIAO-SCF and GIAO-B3LYP levels of theory.

\* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. H. Binder  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55  
D-70569 Stuttgart  
Fax: 49-711-6 85 42 41

**Keywords:** Thia- and selena-*arachno*-undecaborane; preparation; spectroscopy; ab initio/IGLO, GIAO/NMR method; crystal structure

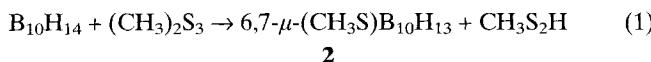
## Einleitung

In der Literatur ist verschiedentlich über Umsetzungen des *nido*-B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>-Clusters mit Lewis-Basen berichtet worden [1], die zu den Addukten B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>L<sub>2</sub> führen; das B<sub>10</sub>-Gerüst bleibt hierbei erhalten. Die Reaktion, bei der H<sub>2</sub> abgespalten wird und gleichzeitig Addition von zwei 2-Elektronen-Donoren erfolgt, entspricht insgesamt einer 2-Elektronen-Reduktion des Clusters. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Funktionalisierung des B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>-Clusters [2] untersuchten wir die Reaktion von B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> mit Dimethyltrisulfan und Dimethyldiselenan. Wir erwarteten dabei analoge Addukte, in denen die Chalcogenatome eine Brücke zwischen den Boratomen B6,9 bilden. Wir fanden jedoch, daß die Reaktionen von B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> mit den oben genannten bi- bzw. trifunktionellen Lewis-Basen einen völlig anderen Verlauf nehmen. Unter Substitution eines Brücken-H-Atoms werden Verbindungen des Typs *arachno*-6,7-μ-(CH<sub>3</sub>E)B<sub>10</sub>H<sub>13</sub> (E = S, Se) erhalten, worüber nachstehend berichtet wird.

## Darstellung von *arachno*-6,7-μ-(CH<sub>3</sub>S)B<sub>10</sub>H<sub>13</sub> 2

Wird bei Raumtemperatur B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> in überschüssigem „Dimethyldisulfid“ gelöst, so ist durch <sup>11</sup>B-NMR-Messungen auch nach 24 h nur wenig Reaktionsprodukt zu erkennen. Nach dem <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum verläuft die Reaktion bezüglich der Borverbindung einheitlich und ist erst nach einer Woche beendet. Allerdings reagiert reines (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> überhaupt nicht mit B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Erst durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß das eingesetzte „Dimethyldisulfid“ zur Hälfte aus Trisulfan (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bestand, welches das eigentliche Reagenz darstellte. Der endgültige Nachweis konnte durch die Umsetzung mit reinem Trisulfan erbracht werden.

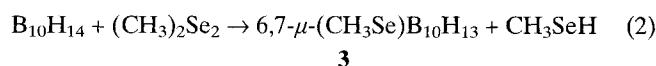
Die Konstitution der Verbindung folgt aus dem <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum, welches insgesamt zehn Singulets gleicher Intensität aufweist die im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum jeweils in Doublets aufgespalten sind (<sup>1</sup>J<sup>11</sup>B<sup>1</sup>H). Dieser Befund entspricht einer C<sub>1</sub>-Molekülsymmetrie und beweist eindeutig, daß nur ein Brücken-H-Atom substituiert wurde. Gl. (1).



Die Isolierung des Reaktionsproduktes lieferte ein Öl. Elementaranalyse, Massenspektrum und <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum deuten darauf hin, daß es sich um 2 handelt, in dem ein Brücken-H-Atom durch eine CH<sub>3</sub>S-Gruppe ersetzt ist.

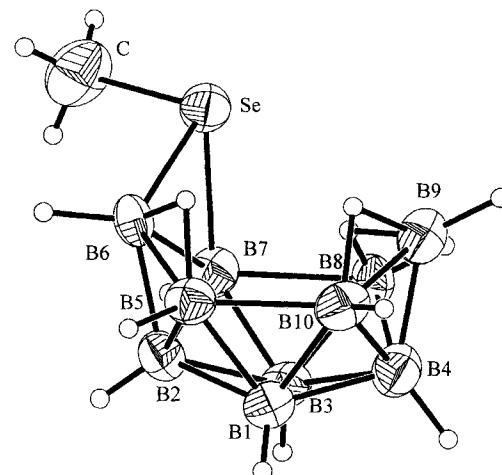
Während des gesamten Reaktionsverlaufs konnte <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch keine Adduktbildung beobachtet werden. Im Gegensatz zum Dimethyldisulfid reagiert das analoge Dimethyldiselenid bei Raumtem-

peratur innerhalb einer Woche zu der CH<sub>3</sub>Se-verbrückten Verbindung 3, Gl. (2).



Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von 3 zeigt ebenfalls 10 Doublets gleicher Intensität; die Ähnlichkeit der NMR-Daten von 2 und 3 (Tabelle 1) belegt die analoge Brückensubstitution. Über die Substitution eines Brücken-H-Atoms in B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> mit HN<sub>3</sub>, die zu μ-(NH<sub>2</sub>)B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>(N<sub>3</sub>) führt, berichteten kürzlich Paetzold et al. [15]. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt die gleiche Anzahl von Resonanzlinien, deren Zuordnung im Vergleich mit 2 bzw. 3 in der Reihenfolge nur für B2,4 übereinstimmen (siehe Abb. 3).

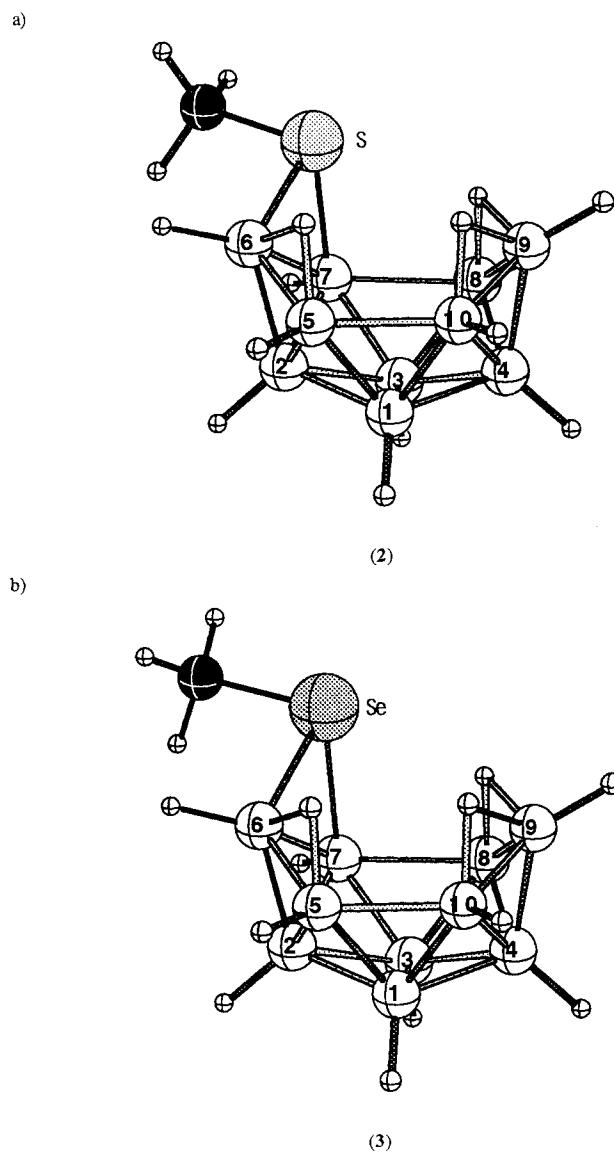
Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von 3 liefert letztlich den Beweis für die abgeleitete Konstitution. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von 3 sowie das Numerierungsschema. Die Meßparameter und kristallographischen Daten sind in den Tabellen 2–5 aufgelistet.



**Abb. 1** Darstellung der Molekülstruktur von 3: 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Se, B und C, H-Atome mit willkürlichen Radien

Eine zusätzliche Bestätigung für die Strukturen ergibt sich durch ab initio Rechnungen [3] an 2 und 3 (Abb. 2 a, b). Die Geometrien wurden auf MP2(fc) Niveau, bei dem nur die Valenzelektronen der Korrelationsbehandlung unterzogen werden, mit dem 6-31G\* Basissatz [4] für 2 und mit SVP [5] für 3 in C<sub>1</sub> Symmetrie voll optimiert. [6] Mit IGLO/DZ [7] und GIAO-SCF [8] sowie GIAO-B3LYP [9] berechnete chemische Verschiebungen sind in den Tabellen 1 a, b aufgeführt. Hierbei wurde B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> als primäre Referenz verwendet und mit δ(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) = 16.6 [16] auf den experimentellen Standard, BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, umgerechnet [17].

In Tabelle 4 sind wichtige interatomare Abstände für 2, 3 und B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> angegeben; einige Winkel sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die Übereinstimmung zwischen



**Abb. 2 a)** Berechnete Struktur von  $6,7\text{-}\mu_2\text{-(CH}_3\text{S)}\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ , **2** ( $\text{//RMP2(fc)/6-31G^*}$ ); **b**) zeigt die berechnete Struktur von  $6,7\text{-}\mu_2\text{-(CH}_3\text{Se)}\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ , **3** ( $\text{//MP2(fc)/SVP}$ )

**Tabelle 1a** Experimentelle und berechnete <sup>a)</sup>  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen [ppm] von  $6,7\text{-}\mu_2\text{-(CH}_3\text{S)}\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ , **2**

Exp.	IGLO/ DZ	GIAO-SCF/ 6-31G*	GIAO-B3LYP/ 6-31G*
27.40	26.9 (B1)	25.9 (B1)	21.9 (B1)
23.23	18.0 (B8)	18.6 (B8)	16.0 (B8)
13.48	9.0 (B9)	9.3 (B9)	6.6 (B6)
11.70	8.5 (B6)	9.0 (B6)	5.2 (B9)
4.14	-0.9 (B7)	0.6 (B10)	-2.1 (B10)
1.20 (sh)	-1.1 (B10)	-0.9 (B7)	-3.6 (B7)
		-3.9 (B3)	-2.0 (B3)
			-6.0 (B3)
-14.20	-18.4 (B5)	-15.4 (B5)	-20.1 (B5)
-28.93	-40.9 (B2)	-37.8 (B2)	-35.8 (B2)
-33.68	-41.5 (B4)	-39.1 (B4)	-39.8 (B4)

<sup>a)</sup>  $\text{//RMP2 (fc)6-31G^*}$

**Tabelle 1b** Experimentelle und berechnete <sup>a)</sup>  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen [ppm] von  $6,7\text{-}\mu_2\text{-(CH}_3\text{Se)}\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ , **3**

Exp.	IGLO/ DZ <sup>b)</sup>	GIAO-SCF/ SVP	GIAO-B3LYP/ SVP
27.35	25.9 (B1)	27.4 (B1)	21.2 (B1)
23.12	16.4 (B8)	17.7 (B8)	12.7 (B8)
14.15	10.7 (B6)	9.9 (B6)	5.2 (B6)
9.95	7.5 (B9)	7.1 (B9)	0.1 (B9)
3.92	0.3 (B7)	-0.5 (B7)	-4.7 (B7)
0.92 (sh)	-0.7 (B10)	-0.5 (B10)	-5.9 (B10)
	-2.1 (B3)	-1.6 (B3)	-8.1 (B3)
-14.35	-17.3 (B5)	-18.4 (B5)	-25.5 (B5)
-28.22	-39.3 (B2)	-44.6 (B2)	-45.2 (B2)
-33.51	-41.7 (B4)	-46.6 (B4)	-50.1 (B4)

<sup>a)</sup>  $\text{//RMP2(fc)SVP}$ ; <sup>b)</sup> für Se wurde ein Dunning (13s9p5d)-Basissatz, kontrahiert zu {61111111,411111,32} verwendet.

**Tabelle 2** Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von **3** <sup>a)</sup>

Summenformel	$\text{CH}_{16}\text{B}_{10}\text{Se}$
Formelmasse	$215.20 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallgröße (mm)	$0.15 \times 0.15 \times 0.20$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{2}_1/c$ , $Z = 4$
Gitterkonstanten	$a = 7.833(4) \text{ \AA}$ $b = 10.151(3) \text{ \AA}$ $c = 13.867(6) \text{ \AA}$ $\beta = 100.2(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1085.2(8) \text{ \AA}^3$
$d_{\text{r}\ddot{\text{o}}}$	$1.317 \text{ g cm}^{-3}$
lin. Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	$3.39 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	424
Diffraktometer	CAD4, Graphit-Mo-nochromator, MoK $\alpha$ , Szintillationszähler
Scanart	$\omega$ -Scan
Meßtemperatur	25 °C
Meßbereich	$5 \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Datenbereich	$-9 \leq h \leq 9$ , $0 \leq k \leq 12$ , $0 \leq l \leq 16$
gem. Reflexe	2141
davon symmetrieeunabhängig, $R_{\text{int}}$	1902, 0.029
davon berücksichtigt	1902
Zahl der verfeinerten Parameter	139
R1, wR2 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.049, 0.131
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.105, 0.171
GooF	1.068
Restelektronendichten $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$	-0.87/1.10 e $\text{\AA}^{-3}$
Definition der R-Werte:	
$R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$ , $wR2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]^2}}$ ,	
GOOF = $\sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{n - p}}$	

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406543 angefordert werden.

experimentellen und berechneten Werten ist gut (die Differenz für B-B Abstände ist kleiner 2 pm).

**Tabelle 3** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$ <sup>b)</sup> ( $\text{\AA}^2$ ) für **3**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Se	0.8910(1)	0.1724(1)	0.5514(1)	0.045(1)
B(1)	0.2956(11)	0.1628(10)	0.2642(7)	0.042(2)
B(2)	0.1195(11)	0.0943(9)	0.1821(7)	0.040(2)
B(3)	0.2997(10)	0.1591(9)	0.1358(6)	0.040(2)
B(4)	0.4069(12)	0.2103(10)	0.7124(7)	0.047(2)
B(5)	0.0838(11)	0.1976(9)	0.2816(6)	0.040(2)
B(6)	0.9317(11)	0.1914(8)	0.1652(6)	0.036(2)
B(7)	0.0908(11)	0.1845(9)	0.0671(6)	0.041(2)
B(8)	0.2829(11)	0.3217(9)	0.0934(7)	0.039(2)
B(9)	0.2840(12)	0.0679(10)	0.6943(7)	0.045(2)
B(10)	0.2646(11)	0.1726(10)	0.7974(7)	0.045(2)
C	0.7073(12)	0.2717(11)	0.4702(7)	0.071(3)

<sup>b)</sup>  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

**Tabelle 4** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von 6,7- $\mu_2$ - $(\text{CH}_3\text{E})\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ , **3** und **2** sowie  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  im Vergleich

	<b>3</b> (E=Se)		<b>2</b> (E=S)		$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$
	exp.	ber. <sup>a)</sup>	ber. <sup>b)</sup>	exp. [12]	ber. <sup>b)</sup>
B(1)-B(3)	1.787(12)	1.767	1.764	1.772(4)	1.775
B(2)-B(6) #	1.752(12)	1.749	1.750	1.715(4)	1.721
B(4)-B(9)	1.730(14)	1.720	1.716		
B(2)-B(5)	1.794(12)	1.785	1.783	1.786(5)	1.785
B(2)-B(7)	1.817(13)	1.814	1.819		
B(5)-B(10) #3	1.918(13)	1.926	1.924		
B(7)-B(8)	2.035(12)	2.054	2.063	1.973(4)	1.985
B(5)-B(6) #4	1.829(12)	1.816	1.810	1.775(5)	1.780
B(6)-B(7) #5	2.002(11)	1.985	2.006		
B(8)-B(9) #3	1.792(13)	1.792	1.780		
B(9)-B(10)	1.810(14)	1.803	1.799		
B(6)-E#3	2.080(8)	2.107	1.939		
B(7)-E#6	2.118(9)	2.119	1.954		

<sup>a)</sup> //RMP2(fc)/SVP

<sup>b)</sup> //RMP2(fc)/6-31G\*

### Die Kristall- und Molekülstruktur von **3**

Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten von **3** wurde ein blaßgelber unregelmäßig geformter Einkristall ausgewählt. Die Elementarzelle und Orientierungsmatrix wurden bei Zimmertemperatur bestimmt. Obwohl unter ständiger Verfeinerung der Orientierungsmatrix auf -60 °C abgekühlt wurde, konnte bei dieser Temperatur keine Datensammlung durchgeführt werden. Offensichtlich läuft beim Abkühlen von **3** eine langsame Phasenumwandlung ab, die jedoch nicht Gegenstand der Untersuchungen war. Nach erneutem Temperieren bei Zimmertemperatur konnten die Intensitätsdaten

**Tabelle 5** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **3** und **2**

	<b>3</b> (E=Se), exp. <sup>a)</sup>	<b>3</b> (E=Se), ber. <sup>b)</sup>	<b>2</b> (E=S), ber. <sup>c)</sup>
C-E-B(6) #1	95.3(4)	93.2	97.8
C-E-B(7) #2	99.3(4)	99.4	101.2
B(6) #1-E-B(7) #2	57.0(3)	56.0	62.0
B(2) #5-B(6)-B(5) #5	60.1(5)	60.1	60.1
B(2) #5-B(6)-B(7) #5	57.4(5)	57.7	57.5
B(5) #5-B(6)-B(7) #5	102.4(5)	102.4	101.8
B(2) #5-B(6)-E #3	119.2(5)	119.2	116.0
B(5) #5-B(6)-E #3	129.4(5)	129.1	127.5
B(7) #5-B(6)-E #3	62.5(3)	62.3	59.4
E #6-B(7)-H(7)	110.9(6)	105.0	107.1
B(4)-B(9)-B(8) #1	61.1(5)	60.8	60.8
B(4)-B(9)-B(10)	61.1(5)	61.6	61.7
B(8) #1-B(9)-B(10)	105.1(6)	105.3	105.5
B(4)-B(9)-H(89)*	80(4)	106.8	106.6
B(1) #1-B(10)-B(4)	59.8(5)	59.8	59.8
B(1) #1-B(10)-B(9)	108.4(6)	108.1	108.1
E-C-HCl	109.5(3)	108.2	108.6

<sup>a)</sup> Röntgenstrukturanalyse

<sup>b)</sup> //RMP2(fc)/SVP

<sup>c)</sup> //RMP2(fc)/6-31G\*

\*) Die H-Position ist röntgenographisch nicht sehr genau zu bestimmen. Der Winkel B(4)-B(9)-H(89) von 80(4)° stimmt innerhalb der 6-fachen Standardabweichung mit der Rechnung überein.

mit einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer problemlos bestimmt werden.

Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden mit dem Programm paket NRCVAX [10], die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde mit dem Programm SHELXL-93 [11] unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome durchgeführt. Anhand systematischer Auslöschen und der anschließenden Verfeinerung wurde die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) ausgewählt. Aus der Strukturlösung wurden die Lageparameter der Se-, B- und C-Atome bestimmt und anschließend durch least-squares Verfahren (volle Matrix) verfeinert. Nach Freigabe der thermischen Auslenkungsparameter konnten die Positionen der Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt und in die Verfeinerung einbezogen werden. Dabei wurde die Methylgruppe als starrer Körper beschrieben. Die thermischen Auslenkungsparameter der H-Atome wurden auf  $U = 0.08 \text{\AA}^2$  fixiert, da sie wie auch die Einbeziehung eines Extinktionskoeffizienten, keinen Einfluß auf die Qualität der Anpassung hatten.

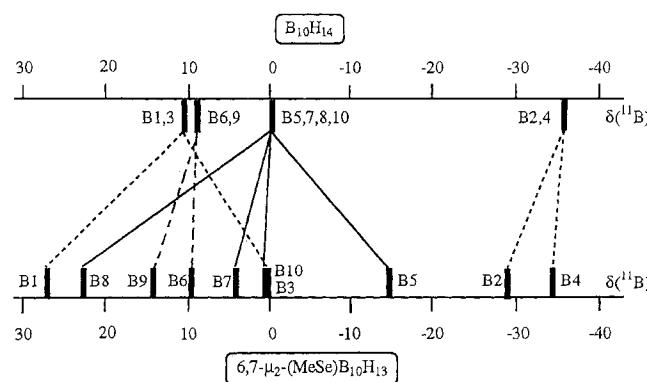
Tabelle 3 enthält die Lageparameter und Werte für  $U_{eq}$  aller Nichtwasserstoff-Atome, daraus berechnete Abstände und Winkel sind in Tabelle 4 bzw. 5 angegeben. Die unverbrückten B-B Kanten der offenen Clusterfläche (B5-B10, B7-B8) werden durch die  $\text{CH}_3\text{Se}$ -Brücke in 6,7-Stellung stark unterschiedlich. d(B5,

B10) wird gegenüber B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (1.977(4) Å, [12]) um ca. 6 pm verkürzt, d(B7, B8) hingegen um denselben Betrag verlängert. Der Ersatz der H- durch eine CH<sub>3</sub>E-Brücke weitet d(B6, B7) um ca. 0.22 Å auf 2.00 Å auf. Für E = Se und E = S ist der berechnete Unterschied von d(B6, B7) vergleichsweise gering (2 pm). Die übrigen berechneten Abstände im Cluster sind bei CH<sub>3</sub>Se- und CH<sub>3</sub>S-Brücke im wesentlichen gleich. Auch die Winkel ohne Beteiligung der Heteroatome unterscheiden sich bei **2** und **3** nur geringfügig. Die Bindungswinkel um Se (**3**) sind erwartungsgemäß kleiner als um S (**2**) (vgl. Tab. 5). Ein weiteres Strukturmerkmal liefert der Vergleich der asymmetrischen 6,7-Brücken; das H-Atom in B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> hat einen kürzeren Abstand zu B7 als zu B6. In **3** dagegen ist das verbrückende Se-Atom näher am B6-Atom. Die CH<sub>3</sub>-Gruppe am Se-Atom ist exo orientiert; eine Inversion zur endo-Konfiguration wurde nicht beobachtet.

## Diskussion der NMR Daten

In Tabelle 1 sind experimentelle und mit verschiedenen Methoden berechnete <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen jeweils geordnet von tiefem zu hohem Feld aufgelistet. Die berechneten Verschiebungen sind durchwegs etwas zu weit hochfeldverschoben. Während IGLO und GIAO-SCF sehr ähnliche und nahe am Experiment liegende Werte liefern (bis auf δ(B2) und δ(B4) ist die Abweichung max. 5 ppm) hat GIAO-B3LYP meist größere, aber ziemlich konstante Differenzen zum Experiment. Die Diskrepanzen liegen zwischen -4.2 und -7.2 ppm für **2** und zwischen -6.2 und -17.0 ppm für **3**. Um brauchbare Daten zu erhalten, sollten also die GIAO-B3LYP Ergebnisse für diesen systematischen Fehler korrigiert werden (empirisch -6.0 für Thia- und -11.6 Selenaborane).

Ein Vergleich mit der Rechnung erlaubt daher eine Zuordnung der experimentellen Daten, wenn eine hinreichend große Differenz (ca. 5 ppm) zwischen den Wertepaaren besteht, was aber meist der Fall ist. Für **3** ergibt sich mit allen Methoden dieselbe Zuordnung; für **2** allerdings mit Ausnahme von  $\delta_{\text{exp}} = 13.48/11.70$  und 4.14/1.20. Die Wertepaare liegen zu nahe, um sie eindeutig zu B6/B9 bzw. B7/B10 zuordnen zu können. Die Änderungen in den <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen von B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> [13] zu 6,7- $\mu$ -(MeE)B<sub>10</sub>H<sub>13</sub> fallen für E = S, Se qualitativ gleich aus. Bemerkenswerterweise ändern sich die Verschiebungen von B6 und B7, die durch die MeE-Substitution direkt betroffen sind, kaum. Eine extreme Änderung findet dagegen für die übernächsten Nachbarn des Heteroatoms auf der offenen Fläche statt  $\Delta\delta(B5) = 15$ ,  $\Delta\delta(B8) = 22$  (vgl. Abb. 2). Auch das Paar B1,3 (δ 11.2 in B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>) wird stark aufgespalten und zwar ungefähr symmetrisch: δ(B1) wird um +16 ppm und δ(B3) um -14 verschoben. B4 und B2 bleiben die am stärksten abgeschirmten Atome.



**Abb. 3** Experimentelle <sup>11</sup>B NMR-Verschiebungen von B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> und 6,7- $\mu$ -(CH<sub>3</sub>Se)B<sub>10</sub>H<sub>13</sub> in der Gegenüberstellung

## Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer AM 200 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten aufgenommen. Negative δ-Werte bedeuten eine Verschiebung zu höherer Feldstärke relativ zum externen Standard (<sup>11</sup>B: BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>).

### 6,7- $\mu$ -(CH<sub>3</sub>S)B<sub>10</sub>H<sub>13</sub> (**2**)

122,2 mg (1 mmol) B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> werden mit 3 ml Dimethyltrisulfan [14] bei Raumtemperatur 1 Woche gerührt, danach im Vakuum von den flüchtigen Anteilen befreit. Zurück bleibt ein Öl, das in Pentan aufgenommen und über eine G3-Fritte von unlöslichen Produkten befreit wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man reines **2** als Öl. Ausbeute: 117,7 mg (70%). **2** kann unter Ausbeuteverlust bei 100 °C im Hochvakuum destilliert werden. MS: m/z = 168, M<sup>+</sup>.

### 6,7- $\mu$ -(CH<sub>3</sub>Se)B<sub>10</sub>H<sub>13</sub> (**3**)

122,2 mg (1 mmol) B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> werden mit 1 ml Dimethyldiselenan bei Raumtemperatur eine Woche gerührt, danach im Vakuum von den flüchtigen Anteilen befreit. Der ölige Rückstand wird in Pentan aufgenommen und von teilweise entstandenen festen Nebenprodukten durch Filtrieren über eine G3-Fritte befreit. Nach dem Einengen kristallisiert **3** nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank aus. Ausbeute: 129,7 mg (60%). MS: m/z = 216, M<sup>+</sup>.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Polyeder-Projekt) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Literatur

- [1] S. G. Shore in: *Boron Hydride Chemistry*, Ed.: E. L. Muetterties, Academic Press N. Y. 1975.
- [2] N. Berger, S. Söylemez, H. Binder, H. Borrmann, Y. Grin, W. Höhne, H.-G. von Schnerring, A. Simon, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [3] Zu den Rechenmethoden allgemein und der üblichen Nomenklatur siehe: a) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986; b) J. B. Foresman, Å. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structu-*

- re Methods*, A Guide to Using Gaussian, Gaussian Inc. Pittsburgh, 1993.
- [4] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2792.
- [5] SVP: Split valence Basissatz (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571); mit Polarisationsfunktionen an schweren Atomen; B: 1 d, 0,600; C: 1 d, 0,800; Se: 1 d, 0,338).
- [6] Gaussian 94, Revision C.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheesemann, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Marin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [7] a) W. Kutzelnigg, *Israel J. Chem.* **1980**, *19*, 1980; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919; c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, NMR: *Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165; DZ bezeichnet Huzinagas „double zeta“ Basissatz in der empfohlenen Kontraktion: S. Huzinaga, Approximate Atomic Wave Functions, University of Alberta, Edmonton, 1971.
- [8] a) F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397; b) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789; c) K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251; d) M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.
- [9] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *B 37*, 785; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1200; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [10] E. J. Gabe, Y. Le Page, J. P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 384.
- [11] G. W. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.
- [12] A. Tippe, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 464.
- [13]  $\delta(^{11}\text{B})$  für  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ : 11.22 (B1,3), 9.36 (B6,9), -0.35 (B5,7,8,10), -36.87 (B2,4) (S. Hermánek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325. IGLO(DZ)//RMP2(fc)/6-31G\* ergibt in guter Übereinstimmung: 15.6 (B1,3), 10.4 (B6,9), 1.3 (B5,7,8,10), -39.9 (B2,4).
- [14] D. T. McAllan, T. V. Cullum, R. A. Dean, F. A. Fidler, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3627.
- [15] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 461.
- [16] T. P. Onak, H. L. Landesman, R. E. Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1533.
- [17] Die berechneten  $^{11}\text{B}$  Abschirmungskonstanten für  $\text{B}_2\text{H}_6$  sind: 114.88 (IGLO/DZ), 106.69 (GIAO-SCF/6-31G\*), 93.56 (GIAO-B3LYP/6-31G\*), 89.41 (GIAO-SCF/SVP) und 70.67 (GIAO-B3LYP/SVP) ppm.