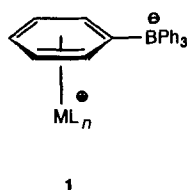


# „Nicht-koordinierende“ Anionen: unterschätzte Liganden

Von Manfred Bochmann\*

Mit dem Begriff „nicht-koordinierende Anionen“ assoziiert man meist sofort komplexe Anionen wie  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{ClO}_4^-$ , und in der Tat sind bei diesen Anionen keine nennenswerten Wechselwirkungen mit Metallzentren in Gegenwart von nur mäßig starken Donorliganden zu beobachten. Allerdings haben schon vor etlichen Jahren Fischer et al. und Beck et al. darauf hingewiesen<sup>[1,2]</sup>, daß koordinativ ungesättigte Komplexe wie  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^+$  Anionen wie  $\text{BF}_4^-$  über Fluorobrücken koordinieren. Daher ist es nicht überraschend, daß es bei stark elektrophilen Komplex-Kationen, beispielsweise bei  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)]^+$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ), zur Fluoridabstraktion kommt<sup>[3]</sup>. Auch das kürzlich hergestellte, nur sehr schwach basische  $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$  ist zur Koordination über O- und F-Brücken sowie zur Übertragung einer  $\text{F}_5\text{TeO}$ -Einheit fähig, wie die Synthese von  $\text{Ag}[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$  zeigt<sup>[4]</sup>.

Wo  $\text{BF}_4^-$  oder  $\text{PF}_6^-$  sich als zu reaktiv erweisen, bewährt sich vielfach  $\text{BPh}_4^-$ , das allgemein wegen seiner Stabilität und geringen Basizität bekannt ist. Dabei wird leicht übersehen, daß  $\text{BPh}_4^-$  als  $\pi$ -Ligand seit langem bekannt ist und mit elektronenreichen Metallkomplexfragmenten  $\eta^6$ -Arenkomplexe wie 1 bilden kann (Schema 1). Der erste Komplex die-

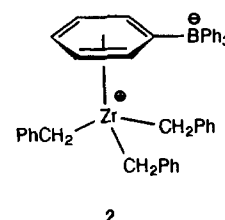


Schema 1.  $\text{ML}_n = \text{CrCp}^+ [5]$ ,  $\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_7) [6]$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_3^- [6]$ ,  $\text{CoL}_2$  ( $\text{L} = \text{Pyridin}, \text{PMe}_3$ ) [7],  $\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2 [8]$ ,  $\text{MCp}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) [9a].

ser Art,  $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{Rh}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PBH}_3)$ , wurde bereits 1969 kristallographisch charakterisiert<sup>[8]</sup>, und analoge Verbindungen sind für etliche Übergangsmetalle beschrieben. Diese Komplexe sind wenig reaktiv, und der ans Metallatom gebundene Phenylring des  $\text{BPh}_4^-$ -Liganden ist weitgehend substitutionsinert. Es ist anzunehmen, daß die Koordination von  $\text{BPh}_4^-$  in den beschriebenen Komplexen sowohl durch eine  $\pi$ -Rückbindung als auch durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Metallkomplexfragment und dem Anion gestärkt wird.  $\text{BPh}_4^-$  ist auch zur Koordination an zwei und drei Metallzentren fähig, wie kürzlich für  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}]_2(\eta^6\text{-Ph}_2\text{BPh}_2)\text{X}$  bzw.  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}]_3(\eta^6\text{-Ph}_3\text{BPh})\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) gezeigt wurde<sup>[9b]</sup>.

Kationen-Anionen-Wechselwirkungen bei Metallkomplexen, insbesondere im Falle elektronenarmer Übergangsmetalle mit  $d^0$ -Konfiguration, haben in jüngster Zeit besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen, seit nachgewiesen wurde, daß koordinativ ungesättigte Alkylkomplex-Kationen von Metallen der IV. Nebengruppe die katalytisch aktiven Zentren in der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Homogenkatalysatoren sind.

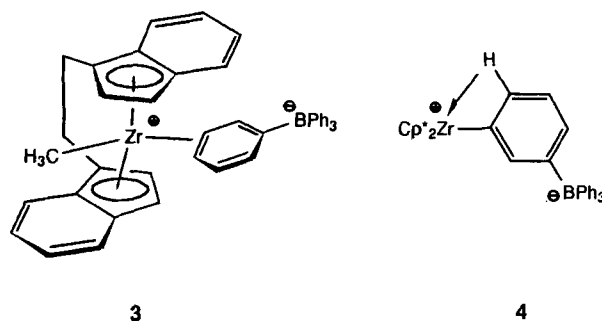
Die Koordination eines Phenylrings von  $\text{BPh}_4^-$  an ein  $d^0$ -Metallzentrum, d. h. nicht stabilisiert durch  $\pi$ -Rückbindung, wurde erstmals für den Zirconiumkomplex 2 NMR-spektroskopisch nachgewiesen<sup>[10]</sup>.



Im Gegensatz zu Komplexen des Typs 1 ist der Bindungsmodus des an das Metallatom gebundenen Phenylrings in 2 temperaturabhängig, doch läßt sich der  $\text{BPh}_4^-$ -Ligand nicht durch elektronenreiche neutrale Arene verdrängen. Dies weist auf den wichtigen Beitrag elektrostatischer Wechselwirkungen zur Stabilität von Komplexen dieser Art hin.

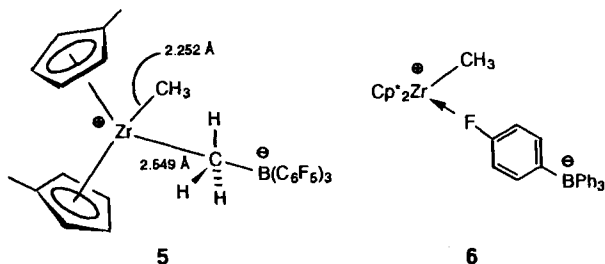
Horton et al. konnten zeigen, daß bei kationischen Zirconocenderivaten 3 ein Phenylring von  $\text{BPh}_4^-$   $\eta^2$  oder  $\eta^3$  an das Zr-Atom gebunden ist<sup>[11]</sup>. Wie bei Komplex 2 kann man auch bei 3 die Fluktuationsprozesse des gebundenen Phenylrings NMR-spektroskopisch beobachten, wobei nicht eindeutig geklärt ist, ob der Phenylring mit dem Metallzentrum über das  $\pi$ -Elektronensystem oder über die Wasserstoffatome des Phenylrings in Wechselwirkung tritt.

Für Anwendungen dieser Komplexe in der Katalyse sind derartige Wechselwirkungen äußerst unerwünscht. Eine Phenylkoordination wie in 2 oder 3 kann als erster Schritt zur Katalysatordesaktivierung durch Phenylgruppenübertragung angesehen werden. Auch Metallierung einer Phenylgruppe kann als Folgereaktion eintreten, wie in 4<sup>[12]</sup>. Stabi-

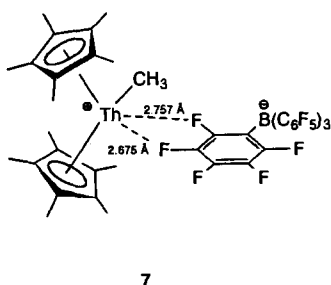


lere und wesentlich aktivere Katalysatoren lassen sich mit  $\text{BR}_4^-$ -Ionen, die wie Fluoroarylborate eine verringerte Koordinationstendenz haben, erhalten. So enthält der von Marks et al. kürzlich hergestellte zwitterionische Komplex 5 zwar eine Methylbrücke, aber keine Bindung zu einer Phenylgruppe des Borats<sup>[13]</sup>. Allerdings belegten Horton et al. für 6, daß selbst die Basizität von C-F-Bindungen unter Umständen ausreicht, um isolierbare Addukte zu bilden<sup>[14]</sup>. Erst bei dem äußerst schwach basischen perfluorierten Tetraphe-

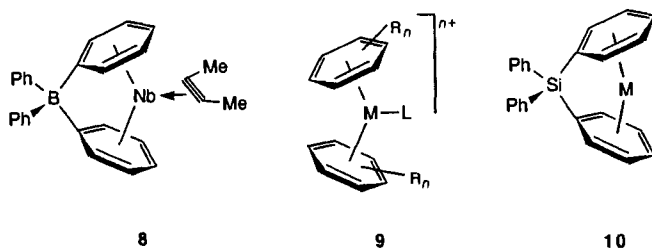
[\*] Dr. M. Bochmann  
School of Chemical Sciences  
University of East Anglia  
Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)



nylborat  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  spielt die Anionenkoordination kaum noch eine Rolle. So zeigt die Kristallstruktur von **7** Thorium-Fluor-Abstände, die deutlich länger sind als die Summe der Ionenradien<sup>[15]</sup>. In Einklang damit sind Komplexe mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  als Gegenion besonders aktive Polymerisationskatalysatoren.



Pampaloni et al. gelang es nun, die Palette der Koordinationsmöglichkeiten von Tetraarylboraten durch die Thermolyse von  $[\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2(\text{C}_2\text{Me}_2)](\text{BPh}_4)$  in Toluol zu  $[\{\text{Ph}_2\text{B}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\}\text{Nb}(\text{C}_2\text{Me}_2)]$  **8** zu bereichern<sup>[16]</sup> (Schema 2). In diesem Komplex fungiert das  $\text{BPh}_4^-$ -Ion erstmals



Schema 2. **9**:  $n = 0$ ,  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ,  $\text{L} = \text{PMe}_3$  [17];  $n = 1$ ,  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{L} = \text{Co}$  [18],  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{L} = \text{PET}_3$  [19],  $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{L} = \text{H}$  [17].

als Chelatligand durch  $\eta^6$ -Koordination zweier Phenylgruppen. Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge des koordinierten Butins legt nahe, daß das Alkin  $\eta^2$ -gebunden ist, und das Metall die Oxidationsstufe I ( $d^4$ ) hat. Ähnlich wie in Komplexen des Typs **1** ist auch **8** durch Rückbindung stabilisiert und nicht fluktuierend; so läßt sich  $\text{BPh}_4^-$  nicht durch neutrale Arene austauschen. Strukturell ähnelt **8** den schon seit längerem bekannten unverbrückten Bis(aren)komplexen **9**. Dagegen sind *ansa*-Arenkomplexe wie **8** oder auch die von Elschenbroich et al. synthetisierten Komplexe **10** ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$ )<sup>[20]</sup> vergleichsweise selten. Die überraschende Synthese von **8** ergab nicht nur einen bisher anscheinend nicht in Betracht gezogenen Koordinationsmodus für Tetraarylborate, sondern dürfte auch zur Synthese weiterer Komplexe dieses Typs herausfordern.

- [1] K. Richter, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 122, 187.
- [2] W. Beck, K. Schlöter, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 1214.
- [3] R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1718; M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1610.
- [4] P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6277; D. M. van Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noiro, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1423.
- [5] B. J. Thomas, S. K. Noh, G. K. Schulte, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 893.
- [6] M. B. Hossain, D. van der Helm, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2893.
- [7] L. C. A. de Carvalho, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6848; G. Fachinetti, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1100.
- [8] M. J. Nolte, G. Gafner, L. M. Haines, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1406.
- [9] a) G. F. Kruger, A. L. du Preez, R. J. Haines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1302; R. D. Rogers, D. C. Hrnir, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 1160; b) M. Aresta, E. Quaranti, A. Albinati, unveröffentlicht.
- [10] M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038.
- [11] A. D. Horton, J. H. G. Frijns, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1152.
- [12] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728.
- [13] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623.
- [14] A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, 10, 3910.
- [15] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, 10, 840.
- [16] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, L. Rocchi, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, Nr. 9. Auch C. J. Schaverien konnte die Koordination von zwei Phenylringen eines  $\text{BPh}_4^-$ -Liganden an ein La-Atom in  $[\text{Cp}^*\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{LaBPh}_4]$  beobachten: *Organometallics*, **1992**, 11, im Druck.
- [17] F. G. N. Cloke, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1938.
- [18] F. Calderazzo, G. Pampaloni, L. Rocchi, J. Strähle, K. Wust, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 91.
- [19] J. A. Bandy, K. Prout, F. G. N. Cloke, H. C. de Lemos, J. M. Wallis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1475.
- [20] C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, 9, 889.