

Ein verbrückter Borylkomplex: ungewöhnlicher Koordinationsmodus für den BR_2 -Liganden**

Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki,
Daniela Rais und George R. Whittell

Übergangsmetallborylkomplexe stehen seit mehr als zehn Jahren im Mittelpunkt intensiver Forschungsarbeiten.^[1] Das Interesse an diesen Verbindungen ist vor allem auf ihr Auftreten als Schlüsselintermediate bei der Hydroborierung^[2] und Diborierung^[3] ungesättigter organischer Substrate sowie bei der selektiven C-H-Aktivierung von Kohlenwasserstoffen^[4] zurückzuführen. Zahlreiche experimentelle^[1a,b,e,g] und theoretische^[1c,d,f] Studien wurden ausgeführt, mit dem Ziel, diese katalytischen Prozesse zu verbessern und zu einem umfassenden Verständnis der Metall-Bor-Bindung zu gelangen. Die meisten Strukturdaten belegen die starken σ -Donor-Eigenschaften des BR_2 -Liganden und seine ausgeprägte Präferenz für terminale oder nahezu terminale Koordination.^[5] Bislang wurden jedoch fast ausschließlich einkernige Komplexe charakterisiert,^[5,6] die dem Borylliganden keine Möglichkeit bieten, eine verbrückende Position einzunehmen. Hier berichten wir über den ersten zweikernigen Monoborylkomplex, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-BCl}_2)\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$ (**3**), der einen symmetrisch μ_2,η^2 -verbrückenden BR_2 -Liganden enthält.

Der eingesetzte Dichloroborylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ (**1**) wurde in Anlehnung an die Synthese des entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ hergestellt^[7] und in analysenreiner Form als dunkel orangefarbene Kristalle isoliert. Multikern-NMR-Spektren in C_6D_6 zeigten, dass die Umsetzung von **1** mit $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ (**2**)^[8] in äquimolaren Mengen zur spontanen Bildung einer neuen Verbindung **3** unter Freisetzung von Tricyclohexylphosphoran führt [Gl. (1)]. Analytisch reines **3** konnte in Form hell orangefarbener Kristalle durch fraktionierende Kristallisation aus Toluol-Hexan-Gemischen bei -30°C erhalten werden.

Die Konstitution des Komplexes wurde durch eine Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse belegt.^[9] Abbildung 1 zeigt

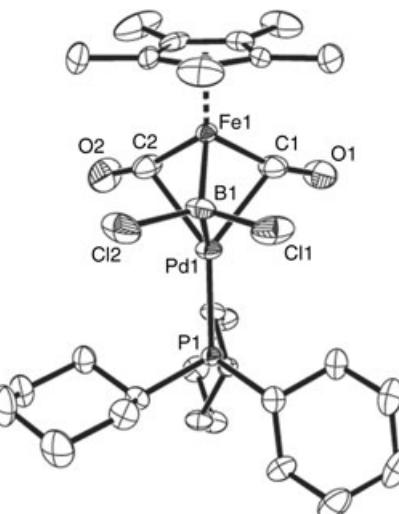
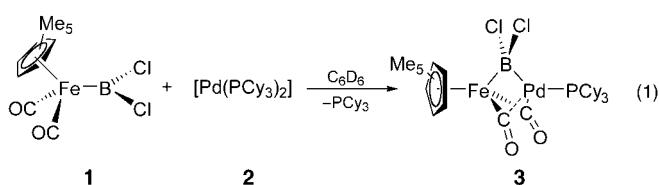


Abbildung 1. Struktur von **3** im Kristall mit ausgewählten Abständen [\AA] und Winkeln [$^\circ$]. **3a:** Pd1-B1 2.062(4), Fe1-B1 2.095(4), Fe1-B1-Pd1 75.01(14), Cl1-B1-Cl2 111.4(2), Cl1-B1-Pd1 111.2(2), Cl1-B1-Fe1 120.8(2); **3b:** Pd2-B2 2.090(4), Fe2-B2 2.078(4), Fe2-B2-Pd2 75.21(13), Cl3-B2-Cl4 110.5(2), Cl3-B2-Pd2 109.1(2), Cl3-B2-Fe2 120.6(2).

die Molekülstruktur von **3** zusammen mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln. Laut Strukturanalyse befinden sich zwei unabhängige Moleküle **3a** und **3b** in der asymmetrischen Zelle. Beide enthalten eine Dichloroborylgruppe, die in bis dahin noch nicht beschriebener Weise die beiden Metallkomplexfragmente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ und $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ verbrückt. Eine solche Brückenstellung von üblicherweise einzähnigen Liganden ist für Alkyl- und seit kurzem auch für Silylgruppen bekannt^[10] und ist auch für mehrere verbrückte Borylenkomplexe beschrieben worden.^[11] Entsprechende Beispiele für verbrückende Borylliganden sind jedoch äußerst selten und beschränken sich auf einen gemischtvalenten $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ ^[5b] und zwei dimere Pt^{I} -Komplexe,^[5a] die zudem einen unsymmetrischen, halbverbrückenden Catecholborylliganden aufweisen.

Der Fe-B-Abstand in **3** (2.095(4) \AA , **3a**; 2.078(4) \AA , **3b**) ist deutlich größer als in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ (1.942(3) \AA),^[7b] was auf eine Erhöhung der Koordinationszahl am Bor zurückgeht, aber kleiner als in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2(4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**4**; 2.1326(14) \AA),^[7b] das ein nahezu ideal tetraedrisch koordiniertes Bor-Atom enthält. Die beiden Carbonylliganden nehmen eine halbverbrückende Stellung zwischen Eisen und Palladium ein (Pd-Fe-C(O), Mittelwert 61.5°),^[12] was, zusammen mit der verbrückenden Borylgruppe, zu einer starken Annäherung der beiden Metallzentren führt (Pd1-Fe1: 2.5310 \AA , **3a**; Pd2-Fe2: 2.5436 \AA , **3b**).

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki, Dr. D. Rais, Dr. G. R. Whittell

Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) unterstützt. D.R. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoc-Stipendium. Die Autoren danken Dr. C. Burschka für seine Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Das Bor-Atom ist stark verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der Fe-B-Pd-Winkel ($75.01(14)^\circ$, **3a**; $75.21(13)^\circ$, **3b**) am stärksten vom idealen Tetraederwinkel abweicht. Ähnliches wird gewöhnlich bei verbrückten heterozweikernigen Carbenkomplexen beobachtet,^[13] bei denen der M-CH₂-M'-Bindungswinkel zwischen 74.0° und 87.4° liegt.^[13c] Die Pd-B-Abstände ($2.062(4)$ Å, **3a**; $2.090(4)$ Å, **3b**) sind vergleichbar mit den Abständen der beiden einzigen bekannten strukturell charakterisierten Verbindungen mit Pd-B-Bindungen ($2.006(9)$ – $2.077(6)$ Å).^[14] Bei diesen handelt es sich jedoch um Palladium(II)-Spezies mit terminal gebundenen Borylliganden, also mit dreifach koordiniertem Bor. Im Komplex **3** ist hingegen das Palladium(0)-Fragment $[(\text{PCy}_3)\text{Pd}]$ an die BCl₂-Gruppe von **1** gebunden, womit sich die Koordinationszahl des Bor-Atoms auf 4 erhöht. Unter Berücksichtigung dieser beiden Faktoren kann auf eine starke Pd-B-Wechselwirkung im verbrückten Borylkomplex **3** geschlossen werden.

Die diskutierten Strukturdaten belegen die symmetrische Brückenposition des Borylliganden in **3** und damit eine Koordinationsgeometrie, die sich ganz deutlich von den genannten halbverbrückenden Catecholborylkomplexen unterscheidet.^[5] Obwohl eine gewisse Brückenstellung des Borylliganden in diesen Komplexen unstrittig ist, wird jedoch nur eine äußerst unsymmetrische Koordinationsgeometrie erreicht, was sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass der Catecholborylligand eine geringere Lewis-Acidität aufweist als der Dichloroborylligand. Auf der Basis der für verwandte Carbonylkomplexe^[15] und für die genannten Pt- und Rh-Verbindungen^[5b] erhaltenen Ergebnisse sowie eigener orientierender Rechnungen kann eine qualitative Beschreibung der Bindungsverhältnisse von **3** abgeleitet werden. Demnach geht der verbrückte Borylkomplex **3** formal auf eine dative Bindung des gesättigten Borylkomplexes **1** an das $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pd}]$ -Fragment und eine entsprechende Rückbindung dieses Fragments in die beiden antibindenden π^* -Orbitale der Carbonylliganden und in das freie π -symmetrische Orbital am Bor-Atom zurück.^[16] Die dative Pd-B-Bindung macht **3** außerdem zu einem der seltenen Beispiele für einen Übergangsmetallborankomplex.^[17] Lediglich drei solcher Verbindungen konnten bislang strukturell nachgewiesen werden.^[18]

Das charakteristischste spektroskopische Merkmal von **3** ist die deutlich entschirmte ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta = 72.2$ ppm ($\omega_{1/2} = 616$ Hz), die im Vergleich zu der von **1** ($\delta = 94.9$ ppm) nur geringfügig hochfeldverschoben ist. Die hier beobachtete Entschirmung ist für Bor in der Koordinationszahl 4 außerordentlich ungewöhnlich, vor allem wenn man die Verschiebung des Lewis-Basen-Adduktes **4** ($\delta = 18.8$ ppm) betrachtet. Der Komplex **3** ist in Lösung sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, im festen Zustand aber einigermaßen stabil. Unter Luftausschluss zersetzen sich Lösungen von **3** in C₆D₆ langsam unter Rückbildung von **1** und Abscheidung von elementarem Palladium. Bei erhöhten Temperaturen (80°C) verläuft die Rückbildung von **1** schneller, und es werden Spuren von freiem Tricyclohexylphosphan ($\delta(^{31}\text{P}) = 9.8$ ppm) und des Lewis-Base-Adduktes **1-PCy**₃^[19] beobachtet. Palladium fällt in geringem Umfang metallisch und überwiegend als *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ an,^[20] wie durch ³¹P-NMR-Spektroskopie gezeigt wurde.

Zusammenfassend haben wir die Synthese des ersten zweikernigen Monoborylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-BCl}_2)\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$ (**3**) beschrieben, der durch einen präzedenzlosen verbrückenden BR₂-Liganden charakterisiert ist. Das Vorliegen einer dativen Palladium-Bor-Wechselwirkung macht **3** außerdem zu einem der seltenen Beispiele für einen Übergangsmetallborankomplex.

Eingegangen am 27. Oktober 2004
Online veröffentlicht am 20. Januar 2005

Stichwörter: Bor · Borane · Borylkomplexe · Brückenliganden · Palladium

- [1] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) G. J. Irvine, M. G. J. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722; c) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774; d) K. T. Giju, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4776–4785; e) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; f) A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146–1157; g) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [2] a) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191; b) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [3] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [4] R. E. Maleczka, Jr., F. Shi, D. Holmes, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7792–7793, zit. Lit.
- [5] a) D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694; b) S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665–2677.
- [6] Ein zweikerner Komplex mit einem zweizähnigen Borylliganden wurde beschrieben: S. Aldridge, R. J. Calder, A. Rossin, A. A. Dickinson, D. J. Willock, C. Jones, D. J. Evans, J. W. Steed, M. E. Light, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2020–2026, zit. Lit.
- [7] a) S. Aldridge, R. J. Calder, R. E. Baghurst, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 9–14; b) H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- [8] W. Kuran, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 187–193.
- [9] Strukturdaten für **3**: C₃₀H₄₈BCl₂FeO₂PPd, $M_r = 715.66$, orange-farbene Blöcke, $0.40 \times 0.30 \times 0.28$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2(1)$, $a = 12.1746(10)$, $b = 18.3648(17)$, $c = 14.4103(10)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 94.502(9)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 3212.0(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.480$ g cm⁻³, $\mu = 1.253$ cm⁻¹, $F(000) = 1480$, $T = 173$ K; STOE-IPDS-Diffraktometer mit Flächendetektor, MoK α -Strahlung mit Graphit-Monochromator. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Shelx-Programmpaket verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; allen Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen. $R_1 = 0.0373$, $W_R = 0.0746$, 13649 unabhängige Reflexe ($2\theta = 53.9^\circ$) und 685 Parameter. CCDC-253776 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] P. Braunstein, N. M. Boag, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2493–2499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2427–2433, zit. Lit.
- [11] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826; b) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1295–1298; c) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J.*

- Inorg. Chem.* **1998**, 465–468; d) M. Shimoji, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Yasuro, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4222–4223; e) H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhamer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529; f) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614–615, 18–26, zit. Lit.; g) S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856–857.
- [12] R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 805–812.
- [13] a) T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, M. Laguna, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1593–1600; b) J. A. K. Howard, K. A. Mead, J. R. Moss, R. Navarro, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 743–750; c) C. A. Mirkin, G. L. Geoffroy, P. D. Macklin, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 170, 11–15, zit. Lit.; d) M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D’Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 1022–1034, zit. Lit.
- [14] a) S.-Y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, 15, 5450–5452; b) S.-Y. Onozawa, M. Tanaka, *Organometallics* **2001**, 20, 2956–2958.
- [15] Zu MO-Rechnungen und allgemeinen Bindungsverhältnissen bei Komplexen mit dativen M-M-Bindungen und halbverbrückenden Carbonylliganden: R. D. Barr, T. B. Marder, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 112–114.
- [16] Beispiele zur Reaktivität nucleophiler ungesättigter Komplexe später Übergangsmetalle: B. V. Popp, J. L. Thorman, C. M. Morales, C. R. Landis, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14832–14842, zit. Lit.
- [17] Frühere Berichte zur Existenz von Übergangsmetallborankomplexen wurden zum Teil durch neuere Studien widerlegt, in denen die Abwesenheit von Metall-Bor-Bindungen in solchen Systemen aufgezeigt werden konnte: a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1613–1614; b) H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1618–1620; c) H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 839–842.
- [18] a) A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2920–2923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2759–2761; b) M. R. St.-T. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, 23, 913–916; c) D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626–1634.
- [19] Spektroskopische Daten für **1**-PCy₃: ¹¹B{¹H}-NMR (64 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 3.4 ppm (d, ¹J_{B-P} = 147 Hz); ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -2.8 ppm (q, ¹J_{B-P} = 147 Hz).
- [20] V. V. Grushin, C. Bensimon, H. Alper, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4804–4806.