

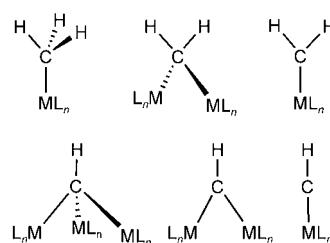
Boran-Mimetika von $C_1\text{-}M_m$ -Organometallkomplexen**

Thomas P. Fehlner*

Stichwörter:

Borane · Borane · Borylkomplexe · Metallaborane · Übergangsmetalle

Die explosionsartige Entwicklung der metallorganischen Chemie in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts brachte regelmäßig Strukturen mit neuartigen Metall-Ligand-Geometrien und neuen Formen elektronischer Wechselwirkungen hervor. Die Modellvorstellungen von den Metall-Kohlenstoff-Bindungen, die aus den experimentellen Daten abgeleitet wurden, beschleunigten ihrerseits die Fortschritte auf dem Gebiet. Die maßgeblichen Moleküle und ihre dahinter stehenden Bindungskonzepte sind jedem Studenten der Metallorganik vertraut. Einige dieser Modelle sind alt genug, um sie heute von einer historischen Perspektive aus betrachten zu können. Ein Beispiel ist die Metall-Olefin-Bindung im fünfzigsten Jahr von Dewars bahnbrechender Publikation.^[1] Ein Blick in ein beliebiges Lehrbuch der Metallorganik zeigt uns organische Liganden mit Haptizitäten von gewöhnlich 1 bis 6. Von besonderer Bedeutung für vorliegendes Highlight sind Alkyl-, Alkyldien- und Alkylidin-Komplexe, die hier als $CH_3\text{-}M_m$ ($m=1$), $CH_2\text{-}M_m$ ($m=1, 2$) und $CH\text{-}M_m$ ($m=1-3$) dargestellt sind (Schema 1). Diese Arten von $C_1\text{-}M_m$ -Verbindungen vereinnahmen einen großen Themenbereich der Organometallchemie, angefangen von der homolytischen Spaltung der Co-C-Bindung in Vitamin B₁₂ und der sich anschließenden Radikalchemie (Metall-

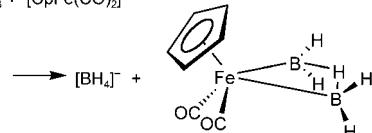
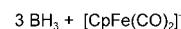


Schema 1.

alkyle) bis hin zu Ringöffnungs-polymerisationen (Metallcarbene).

Borane können als nahe Verwandte der Kohlenwasserstoffe angesehen werden, die ebenfalls in der Lage sind, Kettenmoleküle zu bilden. Durch ihr hydridisches B-H-Wasserstoffatom koordinieren Borane gewöhnlich in Form von B-H-M-Dreizentrenbindungen an Metallzentren, was dazu führte, dass die Anfänge der Metallboranchemie vor allem durch Metallkomplexe des $[BH_4]^-$ -Ions geprägt waren. Frühe Beispiele von Verbindungen mit nichtverbrückten M-B-Bindungen wurden als Raritäten eingestuft, vor allem wegen der bekannten elektronenarmen Eigenschaften von Boranen verglichen mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen analoger Zusammensetzung. Als Bestandteil von Molekülen ändern sich Elementeigenschaften jedoch, und verbrückende Wasserstoffatome von Dreizentrenbindungen in Polyboranen haben protischen Charakter. Sie können deshalb abdissoziieren und Lewis-basi-

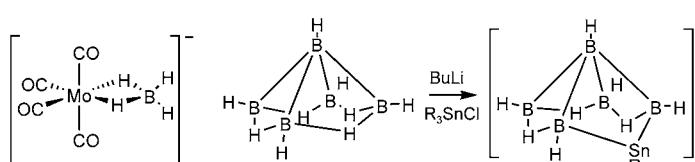
sche Stellen zurücklassen (Schema 2).^[2] Auch nucleophile metallorganische Komplexe bieten einen Zugang zu Verbindungen mit M-B-Bindungen. Ein Beispiel sind Boran-Analoga von Olefinkomplexen wie $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{B}_2\text{H}_5)]$ (Cp = Cyclopentadienyl) (Schema 3).^[3]



Schema 3.

Im Laufe der Zeit, und im Schatten der metallorganischen Chemie, wurde die Strukturchemie der Polybor-Metall-Verbindungen systematisch erweitert. Die Chemie der Metallpolyborane, die meist als Hauptgruppenmetallcluster und weniger als Metallkomplexe mit Polyhaptoboranliganden behandelt wurden, profitierte von den schlüssigen Erkenntnissen, die die Elektronenzählregeln für Cluster lieferten.^[4,5]

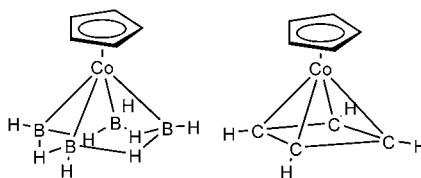
Bemerkenswerterweise wurden Polyboran-Mimetika klassischer metallorganischer Komplexe relativ früh charakterisiert (z.B. das zum $[\text{CpCo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)]$ analoge $[\text{CpCoB}_4\text{H}_8]$; siehe Schema 4),^[6] wohingegen wohldefinierte Analoga metallorganischer $C_1\text{-}M_m$ -Verbindungen erst um 1990 auftauchten.^[7] Verbindungen mit klassischen Zweizen-



Schema 2.

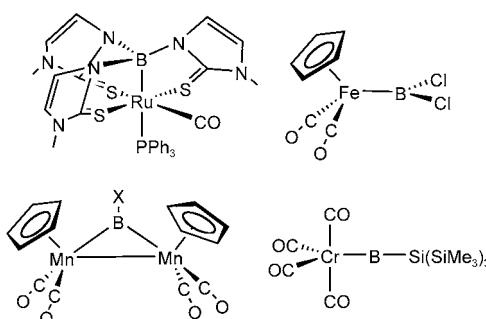
* Prof. T. P. Fehlner
Department of Chemistry & Biochemistry
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Fax: (+1) 574-631-6652
E-mail: fehlner.1@nd.edu

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-0304008) unterstützt.



Schema 4.

tren-Zweielektronen-Bindungen folgten also in der Chronologie solchen mit nichtklassischen Bindungen nach! Übersichtsartikel zum Thema belegen, dass es nicht an mangelndem Interesse lag, denn über Reaktionen von Metallverbindungen mit Monoboranen war bereits in den 60er Jahren berichtet worden.^[8,9] Schema 5 zeigt bekannte Derivate von $\text{BH}_3\text{-M}_m$ ($m=1$), $\text{BH}_2\text{-M}_m$ ($m=1$) und $\text{BH}\text{-M}_m$ ($m=1-2$), Komplexe also, die in ihrer Zusam-

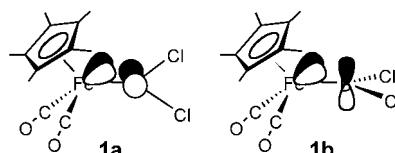


Schema 5.

mensetzung mit den analogen $\text{C}_1\text{-M}_m$ -Verbindungen vergleichbar sind. Obwohl man mittlerweile etliche terminale Borylkomplexe kennt, sind Beispiele der übrigen Spezies immer noch selten oder fehlten im Falle eines verbrückten Borylkomplexes bislang ganz. Soweit wäre die Bühne für das vorliegende Highlight bereitet.^[10]

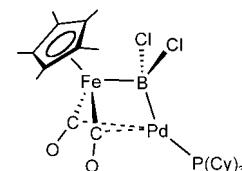
Zunächst müssen wir die elektronische Struktur des dreifach koordinierten Metallborylkomplexes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) verstehen, aus dem die neue, hier zu besprechende Spezies synthetisiert wurde.^[11] Die $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Teilstruktur kann als isolobal zu NH_2 betrachtet werden, wenn wir eines der gefüllten t_{2g} -Orbitale des Metalls die Rolle des freien Elektronenpaares am Stickstoff übernehmen lassen. $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ ist dann isolobal zu H_2NBH_2 .

Es gibt zwei Grenzfälle für die Beschreibung von H_2NBH_2 : einen in Analogie zum Ethylen und einen in Analogie zu Methylboran. Die Beschreibung als Ethylen-Analogon erfordert eine bestimmte geometrische Beziehung zwischen der Stickstoff- und der Bor-Einheit, um die π -Wechselwirkung zu maximieren. Gleches gälte für $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$. In der Anordnung **1a** (Schema 6) erhält die Fe-B-Bindung sowohl σ - als auch π -Bindungsanteile,



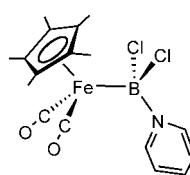
Schema 6.

Um uns einen verbrückten Borylkomplex vorstellen zu können, betrachten wir zunächst eine analoge Verbindung mit einem Hauptgruppenelement. Ein Molekülrest, der in der Lage wäre, die B-N-Bindung in H_2NBH_2 zu überbrücken, benötigt ein Acceptororbital, das das freie Elektronenpaar am Stickstoff aufnimmt, und ein Donororbital, das Elektronen in das leere Orbital des Bors abgibt. Naheliegend wäre z.B. eine CH_2 -Gruppe, die mit H_2NBH_2 eine dem Cyclopropan analoge Spezies erzeugen würde. Gehen wir zu einem Metallsystem über, dann wäre eine ML_2 -Gruppe eines Metalls der Gruppe 10 geeignet. Im vorliegenden Fall fiel die Wahl auf den fast linearen 14-Elektronen-Komplex $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$. Im Produkt $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$ (Schema 8), das interessanterweise nur noch eine



Schema 8.

letztere stammen aus einem gefüllten t_{2g} -Metallorbital, das mit dem leeren, aus der Ebene gedrehten 2p-Orbital des Bors wechselwirkt. In der Anordnung **1b** kann es nur eine σ -Komponente geben, da die Donor- und Acceptororbitale orthogonal zueinander stehen. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Konfigurationen erzeugt eine Barriere für die Rotation um die Fe-C-Bindung. Festkörperstrukturdaten und Dichtefunktionalrechnungen an verschiedenen Borylkomplexen belegen, dass durch die Konkurrenz der drei π -Wechselwirkungen der Substituenten um das 2p-Orbital des Bors die Fe-B-Bindung schwach ist. Somit wird der Borylkomplex durch das Methylboran besser repräsentiert als durch Ethylen, sodass $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ eine schwach stabilisierte dreifach koordinierte Borverbindung ist. Tatsächlich kennt man ein Basenaddukt $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ (Schema 7), und Metall-Base-Addukte sollten ebenfalls möglich sein.^[12]



Schema 7.

Phosphangruppe enthält, fungiert die $[\text{Pd}(\text{Cy}_3)]$ -Gruppe als eine Lewis-Säure, die Elektronen vom gefüllten t_{2g} -Orbital des Eisens aufnimmt, sodass zwei halbverbrückende Carbonylliganden resultieren. Die Struktur von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$ lässt darauf schließen, dass die $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$ -Gruppe außerdem auch als Lewis-Base fungieren muss, um an das Bor-Zentrum zu koordinieren. Mithin handelt es sich auch um ein weiteres Beispiel für einen Komplex mit einem vierfach koordinierten Boran.

Die Analogie zu ringförmigen Kohlenwasserstoffen unterstreicht ein weiteres Charakteristikum von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$. Wie bereits erwähnt, ist die 16-Elektronen-Teilstruktur $\{\text{PdL}_2\}$ isolobal zu CH_2 , und $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ wäre folglich analog zu einem Dimetallacyclopropan wie $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-CH}_2)]$. Tatsächlich gebildet wird aber der ungesättigte 34-Elektronen-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$. Offenbar sorgt

die sterische Abschirmung durch den Phosphanliganden dafür, dass das 14-Elektronen-Pd-Zentrum bevorzugt wird.^[13] Damit ist es auch nicht überraschend, dass $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2\text{Pd}-(\text{PCy}_3)]$ in Lösung extrem luftempfindlich ist und langsam zu $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ und metallischem Palladium zerfällt.

Ist der hier beschriebene Borankomplex nun eine aufsehenerregend neue Spezies oder bloß eine Randnotiz im Schatten der metallorganischen $\text{C}_1\text{-M}_m$ -Chemie? Jüngste Fortschritte bei der Funktionalisierung von Kohlenwasserstoff durch Bor^[14,15] und umgekehrt der Funktionalisierung polyedrischer Borane durch Kohlenstoff^[16] sowie bei metallvermittelten Hydroborierungen^[17] lassen auf ersteres schließen. Neue Verbindungen liefern uns stets neue Eigenschaften und versprechen Lösungen für lange bestehende Probleme – wenn auch nicht jede neue Substanz sofort bahnbrechend sein kann. Erst ein systematisches Durchforsten eines Gebiets

lässt uns Verbindungen mit praktischer Bedeutung wie den Wilkinson-Katalysator entdecken. Die hier vorgestellte Arbeit füllt eine der verbliebenen Lücken der $\text{B}_1\text{-M}_m$ -Chemie und ist von fundamentaler Wichtigkeit. Ob der Weg hin zu einer praktischen Anwendung führen wird, muss sich zeigen, auf jeden Fall aber ist ein weiterer Beitrag zur fortwährenden Faszination der Chemie zu verzeichnen.

-
- [1] D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 1.
 - [2] D. F. Gaines in *Boron Chemistry-4* (Hrsg.: R. W. Parry, G. Kodama), Pergamon, Oxford, **1980**, S. 73.
 - [3] T. J. Coffy, G. Medford, J. Plotkin, G. J. Long, J. C. Huffman, S. G. Shore, *Organometallics* **1989**, *8*, 2404.
 - [4] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
 - [5] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, New York, **1990**.
 - [6] R. N. Grimes, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 420.
 - [7] R. T. Baker, D. W. Oval, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399.
 - [8] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1.
 - [9] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535.
 - [10] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192.
 - [11] S. Aldridge, R. J. Calder, R. E. Baghurst, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *649*, 9.
 - [12] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178.
 - [13] W. Kuran, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 1867.
 - [14] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995.
 - [15] M. R. Smith III, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 505.
 - [16] D. E. Kadlec, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10686.
 - [17] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957.