

Borylenkomplexe**Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallbase-stabilisierten terminalen Borylenkomplexen****

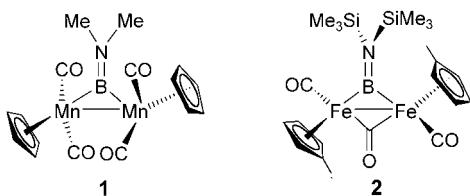
Holger Braunschweig,* Daniela Rais und
Katharina Uttinger

Übergangsmetallcarbonylkomplexe bilden eine der wichtigsten Klassen metallorganischer Verbindungen und zeichnen sich durch strukturelle Komplexität und vielfältige chemische Reaktivität aus. Wegen der einfachen Verfügbarkeit von CO und der effizienten Bindung zu Übergangsmetallen sind Carbonylkomplexe in der Organometallchemie^[1a] und der homogenen Katalyse weit verbreitet.^[1b] Die Suche nach alternativen Liganden mit CO-ähnlichen Eigenschaften führte zu den Borylenen B-R als aussichtsreichen Kandidaten.^[2] Die Instabilität und die daraus folgende hohe Reaktivität freier Borylene^[3] hat jedoch zur Konsequenz, dass Übergangsmetallborylenkomplexe schwer zu synthetisieren sind.^[4]

Für Carbonylliganden gibt es eine Vielzahl von Bindungsmöglichkeiten, ausgehend von terminalen bis hin zu verschiedenen verbrückenden Bindungsweisen, darunter halb- und dreifach-verbrückend (μ_3).^[1] Borylengruppen hingegen wurden bisher nur in terminaler und symmetrisch-verbrückender Koordination realisiert. Verbrückte Borylenkomplexe wie $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BNMe}_2)$ (**1**)^[5a] oder $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**2**)^[5d] repräsentieren die größte und am besten untersuchte Klasse dieser Verbindungen (Schema 1).^[5] Geeignete Synthesewege für terminale Borylenkomplexe wurden dagegen erst in jüngerer Zeit entwickelt.^[6] Erste Untersuchungen zur chemischen Reaktivität von Verbindungen wie $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$)^[6a] belegen deren außerordentliche Stabilität. So bedarf auch der bis dahin präzedenzlose Transfer eines

[*] Prof. H. Braunschweig, D. Rais, Dr. K. Uttinger
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

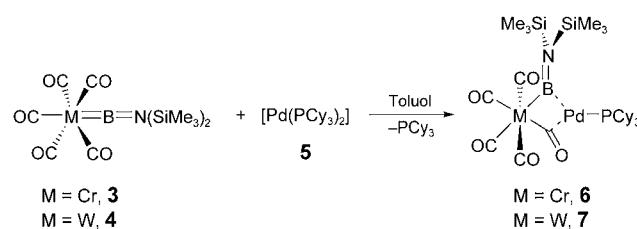
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) unterstützt. D.R. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoc-Stipendium. Die Autoren danken Dr. D. Scheschkewitz für die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **6**.



Schema 1. Homozweikernige verbrückte Borylenkomplexe.

Borylens von einem Übergangsmetall auf ein anderes der photochemischen Aktivierung.^[6d,f]

Hier berichten wir über das erste Beispiel von thermischer Reaktivität der terminalen Borylenkomplexe $[(OC)_5M=B=N(SiMe_3)_2]$ ($M=Cr$, **3**; $M=W$, **4**) (Schema 2). Beide



Schema 2. Synthese der verbrückten Borylenkomplexe **6** und **7**.

Komplexe bilden bei der Umsetzung mit $[Pd(PCy_3)_2]$ (**5**)^[7] heterozweikernige Komplexe $[(OC)_4M(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(SiMe_3)_2\}Pd(PCy_3)_2]$ ($M=Cr$, **6**; $M=W$, **7**), die einen bislang unbekannten halb-verbrückenden Borylenliganden enthalten.

Alle bekannten Übergangsmetallborylenkomplexe enthalten CO als Coliganden.^[4-6] Um die generelle Anwendbarkeit des photochemisch induzierten Transfers zur Synthese von elektronisch variablen Borylenkomplexen zu prüfen, untersuchten wir die Übertragung der Boryleneinheit auf CO-freie Komplexe später Übergangsmetalle. Wir wählten dazu $[Pd(PCy_3)_2]$ (**5**), das wegen der elektronenreichen, aber ungesättigten Natur des Palladiums als ein geeigneter Borylen-Acceptor erschien. Wie Multikern-NMR-Spektren der Reaktionslösung belegten, führte die Umsetzung von **5** mit äquimolaren Mengen von **3** oder **4** in C_6D_6 zur spontanen Bildung der neuen Verbindungen **6** bzw. **7** unter Abspaltung von Tricyclohexylphosphan (Schema 2).

Im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischungen wird ein breites tieffeldverschobenes Signal bei 100 ppm (**6**) oder 97 ppm (**7**) beobachtet (vgl. **3**: 92 ppm, **4**: 87 ppm),^[6a] das auf die Bildung eines verbrückten Borylenkomplexes hinweist. Ein scharfes Singulett bei $\delta=9.8$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt die Anwesenheit von nichtkoordiniertem Tricyclohexylphosphan. Daraus lässt sich ableiten, dass die Singulets bei 34.2 ppm (**6**) und 41.9 ppm (**7**), die einzigen Signale im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, zu einem Palladiumkomplex mit nur einem Phosphanliganden gehören.

Die genaue Anordnung der Atome wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse^[8] eines geeigneten Kristalls von **6** ermittelt. Hellgelbe Kristalle waren aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei $-30^{\circ}C$ isoliert worden. Abbildung 1 zeigt

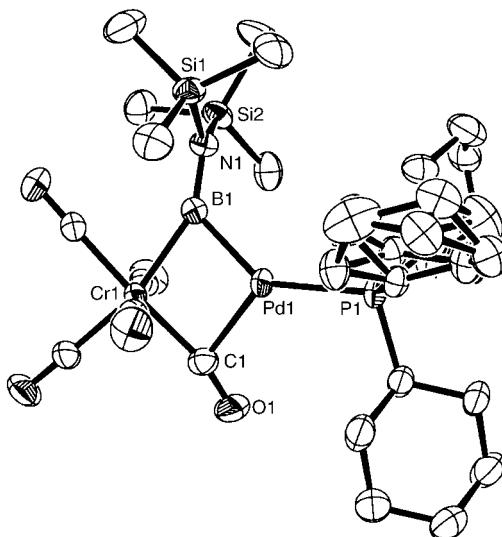


Abbildung 1. Molekülstruktur von **6**. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: Pd1-B1 2.0425(18), Cr1-B1 2.0842(18), B1-N1 1.377(2), Pd1-P1 2.3470(10); N1-B1-Cr1 152.33(13), N1-B1-Pd1 128.74(12), Cr1-C1-O1 165.49(16), Pd1-C1-O1 115.20(14).

die Molekülstruktur von **6** mit relevanten Bindungslängen und -winkeln. Die Verbindung **6** ist als ein halb-verbrückender Borylenkomplex anzusehen, der außerdem noch einen halb-verbrückenden Carbonylliganden enthält, der die Fragmente $\{ (OC)_4Cr \}$ und $\{ Pd(PCy_3) \}$ verbindet. Der Cr1-B1-Abstand in **6** ist mit 2.0842(18) \AA deutlich größer als im terminalen Borylenkomplex **3** (1.996(6) \AA),^[6d] was auf die Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom zurückzuführen ist. Die Pd1-B1-Bindung liegt mit 2.0425(8) \AA im typischen Bereich von Palladiumkomplexen mit einem dreifachkoordinierten Bor-Liganden (2.006(9) bis 2.077(6) \AA).^[9]

Das interessanteste strukturelle Merkmal in **6** ist die senkrechte Orientierung der Ebene der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe zur Ebene, die die beiden Metallzentren und das Boratom enthält (Si1-N1-B1-Pd1 91.12(15) $^{\circ}$). Diese Anordnung unterscheidet sich deutlich von denen anderer bekannter verbrückter Borylenkomplexe wie **1**^[5a] oder **2**.^[5d] Die Strukturdaten dieser Komplexe sind in Einklang mit einer formalen sp^2 -Hybridisierung des Boratoms (Schema 1). Selbst wenn man von einer formalen sp^2 -Hybridisierung des Boratoms in **6** ausgeht, verhindert die orthogonale Stellung des Aminosubstituenten eine effektive π -Bindung zwischen dem N- und B-Atom, was zu einer Vergrößerung des N-B-Abstandes führen sollte. Trotz der Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom ist die B-N-Bindung mit 1.377(2) \AA jedoch nur vernachlässigbar länger als im terminalen Borylenkomplex **3** (1.353(6) \AA),^[6d] und liegt im typischen Bereich von B-N-Doppelbindungen. Diese strukturellen Gegebenheiten lassen auf eine andere Bindungssituation des Borylenliganden in **6** als in den bereits bekannten verbrückten Borylenkomplexen schließen.

Auf Grundlage der theoretisch untersuchten Analogie zwischen Borylen- und Carbonylliganden können die elektronischen Wechselwirkungen in **6** erklärt werden.^[10] Der elektronisch abgesättigte Chromborylenkomplex **3** verhält sich wie ein π -Acceptor, während das Lewis-basische Palla-

diumfragment $\{Pd(PCy_3)\}$ Elektronendichte in die π^* -Orbitale von CO und die leeren, π -symmetrischen Orbitale des Borylenliganden abgibt. Um effizientere π -Acceptoreigenschaften zu erlangen, tritt eine partielle Umhybridisierung am Kohlenstoff- und am Boratom auf, die zur Bildung der halb-verbrückenden CO- und Boryleneinheit führt. Die relevanten Winkel für die CO-Gruppe ($Pd1-Cr1-C1(O1)$ 54.2°, $Cr1-C1-O1$ 165.5°) stimmen mit dem Klassifizierungsschema für halb-verbrückende Carbonylliganden von Crabtree überein.^[11] Die entsprechenden Werte für den Borylenliganden ($Pd1-Cr1-B1$ 49.8°, $Cr1-B1-N1$ 152.3°) sind so in der Literatur noch nicht beschrieben; sie liegen jedoch eindeutig im Bereich zwischen einer symmetrisch-verbrückenden und einer terminalen Anordnung.

Außerdem ist **6** mit der zuvor beschriebenen dativen Pd-B-Wechselwirkung die einzige Verbindung, in der ein Übergangsmetall als Lewis-Base einen terminalen Borylenkomplex stabilisiert. Es existieren nur wenige verwandte Beispiele, bei denen Amin-^[6b,e] oder Phosphanliganden^[5e] als Basen fungieren. Unter diesen wurde aber keiner durch Zusatz einer Base zum vorhandenen terminalen Komplex synthetisiert. Die hier beschriebene Reaktion belegt eine Lewis-Acidität des Boratoms in **3** und **4**, wie sie aufgrund der Anwesenheit des Aminosubstituenten nicht zu erwarten war. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die thermodynamische und kinetische Stabilität der Cr-B-Bindung in diesen Komplexen. Im Unterschied dazu dominieren bei den kationischen Eisenverbindungen $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)_2Fe=BMes][BAr^f_4]$ ($Mes=2,4,6-C_6H_2Me_3$, $Ar^f=3,5-C_6H_3(CF_3)_2$) Borylenaustauschreaktionen.^[12]

Zusammenfassend haben wir den ersten Fall von thermischer Reaktivität bei den terminalen Borylenkomplexen $[(OC)_5M=B=N(SiMe_3)_2]$ ($M=Cr, W$) beschrieben. Durch Umsetzung dieser Komplexe mit dem elektronenreichen $[Pd(PCy_3)_2]$ entstehen heterozweikernige Komplexe, in denen der Borylenligand eine halb-verbrückende Anordnung einnimmt. Dies ist ein weiterer empirischer Hinweis auf die Ähnlichkeit von Carbonyl- und Borylengruppen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon oder im Vakuum durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Glovebox-Techniken angewendet.

6: Festes **3** (0.150 g, 0.413 mmol) wird mit einer hellgelben Lösung von **5** (0.276 g, 0.413 mmol) in Toluol (4 mL) versetzt. Bereits bei Raumtemperatur fallen gelbe Kristalle aus der Lösung aus. Durch Kühlen der Mischung auf $-35^{\circ}C$ erhält man gelbe Kristalle von **6** (0.249 g, 81%). 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , $25^{\circ}C$, TMS): $\delta=1.94-1.13$ (m, 33H, Cy), 0.42 ppm (s, 18H, SiMe₃); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , $25^{\circ}C$): $\delta=223.5$ (d, $J_{C-P}=2$ Hz, CO), 223.0 (d, $J_{C-P}=3$ Hz, CO), 33.7 (d, $J_{C-P}=14$ Hz, C¹, Cy), 31.4 (d, $J_{C-P}=6$ Hz, C^{3,5}, Cy), 27.7 (d, $J_{C-P}=11$ Hz, C^{2,6}, Cy), 26.4 (s, C⁴, Cy), 3.7 ppm (s, SiMe₃); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , $25^{\circ}C$): $\delta=34.2$ ppm (s); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , $25^{\circ}C$): $\delta=100$ ppm (s, $\omega_{1/2}=752$ Hz). IR (Toluol): $\tilde{\nu}=2030, 1957, 1932, 1858$ cm⁻¹, (C=O). Elementaranalyse ber. für $C_{29}H_{51}NBO_5PPdSi_2$: C 46.44, H 6.85, N 1.87; gef.: C 46.43, H 6.80, N 1.86.

7: Festes **4** (0.100 g, 0.202 mmol) wird mit einer hellgelben Lösung von **5** (0.135 g, 0.202 mmol) in Toluol (4 mL) versetzt. Nach 24 h wird das Volumen der roten Lösung auf ungefähr die Hälfte eingengt und die Mischung auf $-80^{\circ}C$ abgekühlt. Nach mehreren

Tagen wird ein orangefarbener mikrokristalliner Feststoff von **7** erhalten. Dieser wird isoliert und im Vakuum getrocknet (0.120 g, 67%). 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , $25^{\circ}C$, TMS): $\delta=1.96-1.13$ (m, 33H, Cy), 0.42 ppm (s, 18H, SiMe₃); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , $25^{\circ}C$): $\delta=203.1$ (d, $J_{C-W}=121$, $J_{C-P}=2$ Hz, CO), 200.5 (d, $J_{C-P}=3$ Hz, CO), 34.0 (d, $J_{C-P}=12$ Hz, C¹, Cy), 31.4 (d, $J_{C-P}=5$ Hz, C^{3,5}, Cy), 27.8 (d, $J_{C-P}=11$ Hz, C^{2,6}, Cy), 26.4 (s, $J_{C-P}=1$ Hz, C⁴, Cy), 3.9 ppm (s, SiMe₃); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6 , $25^{\circ}C$): $\delta=41.9$ ppm (s); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (96 MHz, C_6D_6 , $25^{\circ}C$): $\delta=97$ ppm (s, $\omega_{1/2}=884$ Hz). IR (Toluol): $\tilde{\nu}=2043, 1955, 1932, 1873$ cm⁻¹, (C=O). Elementaranalyse ber. für $C_{29}H_{51}NBO_5PPdSi_2W$: C 39.49, H 5.83, N 1.59; gef.: C 39.48, H 5.75, N 1.65.

Eingegangen am 26. Januar 2005
Online veröffentlicht am 11. Mai 2005

Stichwörter: Bor · Borylenkomplexe · Brückenliganden · Carbonylliganden · Palladium

- [1] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- [2] a) A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221; b) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080–1090; c) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249–276.
- [3] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632; b) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123.
- [4] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; c) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192.
- [5] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826; b) H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 545–546, 163–167; c) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298; d) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *465*–468; e) M. Shimo, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Yasuro, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223; f) H. Braunschweig, C. Kollann, W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1523*–1529; g) S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856–857; h) D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213–4217; i) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [6] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; b) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. G. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 978–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950; c) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200; d) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stamm, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; e) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, J. L. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872; f) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208; g) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [7] W. Kuran, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 187–193.

[8] Strukturdaten für **6**: $C_{29}H_{51}BCrNO_5PPdSi_2$, $M_r = 750.07$, gelbe Blöcke, $0.30 \times 0.25 \times 0.15$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.293(4)$, $b = 16.264(7)$, $c = 21.535(9)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.285(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3605(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.382$ g cm⁻³, $T = 193(2)$ K, Bruker-Apex mit CCD-Detektor, Mo_{Kα}-Strahlung mit Graphit-Monochromator. $2\theta_{\text{max}} = 56.56$, 36867 Reflexe, davon 8944 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0240$), Absorptionskorrektur SADABS ($\mu = 9.46$ cm⁻¹). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gegen F^2 gelöst und mit dem Shelx-Programmpaket verfeinert (425 Parameter/0 Restraints). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. C24 bis C29 wurden aufgrund einer Fehlordnung auf zwei Lagen verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen. $R_1 = 0.0260$ ($I > 2\sigma$), $W_R = 0.0662$ (alle Daten), $GooF = 1.040$, max/min Restelektronendichte: $0.875/-0.293 \times 10^{30}$ e m⁻³. CCDC258168 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.

[9] 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.

[10] R. D. Barr, T. B. Marder, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 112–114, zit. Lit.

[11] R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805–812.

[12] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.