

Reversible σ -Boran-Borylen-Umwandlung: etwas für jeden Geschmack**

Holger Braunschweig* und Rian D. Dewhurst

B-Liganden · Borylenkomplexe · Ruthenium · Wasserstoff

Das Verständnis der Reaktionsverläufe katalysierter Borylierungen, einschließlich der allgegenwärtigen katalytischen Hydroborierungsreaktionen^[1] und der bemerkenswerten, erst vor einigen Jahren entdeckten Borylierung nichtaktivierter Arene und Alkane,^[2] ist elementar mit dem Begriff des σ -Boran-Liganden verbunden. Bedenkt man die zentrale Bedeutung der σ -Boran-Liganden in diesen Prozessen, ist es erstaunlich, dass Beispiele für isolierte Übergangsmetallkomplexe mit unverbrückten σ -Boran-Liganden immer noch relativ selten sind.

Hartwig,^[3] Sabo-Etienne^[4] und andere^[5] haben sich lange Zeit mit diesem Problem auseinandergesetzt, wobei sie eine Reihe von σ -Boran/Borat-Komplexen aus häufig verwendeten Boranen (meist Borabicyclononan, Pinakol- oder Catecholboran) herstellten. In vielen Fällen liegt die Metall-Ligand-Wechselwirkung in einem gewissen Bindungskontinuum, das verschiedene geringfügig voneinander abweichende Bindungssituationen umfasst (z.B. A–C, Abbildung 1). Die wahre Natur dieser Bindung lässt sich oft nur schwer zweifelsfrei bestimmen und erfordert aufwändige spektroskopische, kristallographische und rechnerische Verfahren.

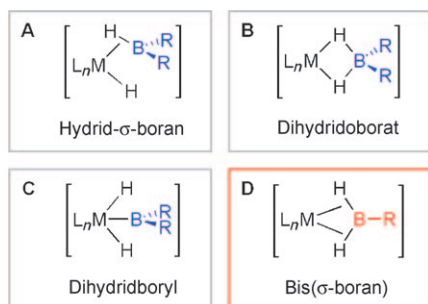
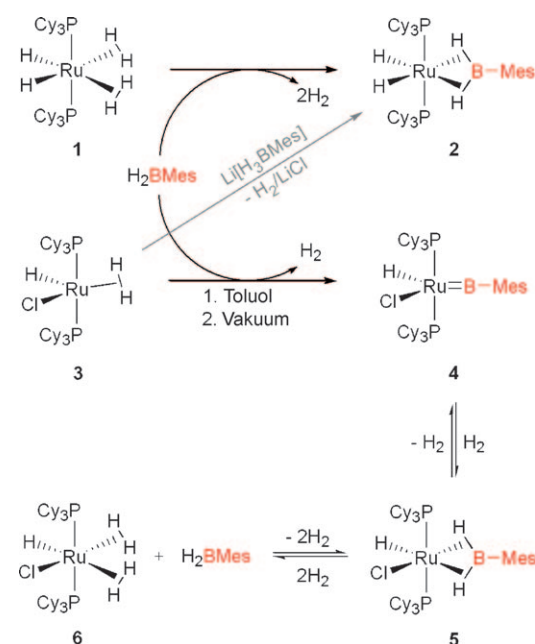


Abbildung 1. Wechselwirkungen von Hydroboran-Liganden mit Übergangsmetallen.

Einen neuen und eleganten Ansatz wählten jetzt Sabo-Etienne und Mitarbeiter bei Untersuchungen zur Chemie der Dihydroborane, die wegen ihrer zwei B-H-Bindungen potenziell bessere Liganden für Übergangsmetalle sind als Monohydroborane. Dabei stellten sie den ersten Komplex mit einem ungewöhnlichen Bis(σ -boran)-Liganden her (**D** in Abbildung 1).^[6] Der Ruthenium(II)-Komplex $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2\text{BMes})(\text{PCy}_3)_2]$ (**2**, Schema 1) konnte durch Umsetzung



Schema 1. Reaktionen von σ -Dihydrogen-Komplexen des Rutheniums mit Mesitylboran. Cy = Cyclohexyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

von $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ (**1**) mit H_2BMes unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung hergestellt werden. Auf ähnliche Weise wurde **2** aus $[\text{RuHCl}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ (**3**) und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BMes}]$ unter Abspaltung von LiCl erhalten.

Erst kürzlich veröffentlichten Sabo-Etienne und Mitarbeiter nun die Umsetzung von **3** mit Mesitylboran.^[7] Unter Vermeidung einer Salzeliminierung, wie oben bei der Synthese von **2** beschrieben, bleibt der Chloroligand erhalten, und im Vakuum werden unter Bildung des Borylenkomplexes $[\text{RuHCl}(\text{=BMes})(\text{PCy}_3)_2]$ (**4**) zwei Äquivalente Wasserstoff

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst
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
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/index.html>

[**] R.D.D. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

freigesetzt. Nach Umsetzung einer Lösung von **4** mit Wasserstoffgas verschwinden die typischen Signale von **4** im ^{31}P -NMR-Spektrum und werden durch die des unsymmetrischen Mesitylboranaddukts **5** und des wasserstoffreichen Komplexes **6** ersetzt. Diese Befunde wurden auf das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den Komplexen **4**, **5** und **6** zurückgeführt, das durch Anlegen eines Vakuums bzw. Wasserstoffdrucks zur linken (\rightarrow **4**) bzw. rechten Seite (\rightarrow **6**) verschoben werden kann.

Gegenüber den ^{11}B -NMR-Signalen der Bis(σ -boran)-Komplexe **2** ($\delta = 58$ ppm) und **5** ($\delta = 73$ ppm) sowie der Ausgangsverbindung Mesitylboran ($\delta = 22$ ppm)^[6] ist das Signal von **4** stark tieffeldverschoben ($\delta = 106$ ppm).^[7] Im ^1H -NMR-Spektrum vereinfacht sich das Triplett für den hydridischen Wasserstoff bei $\delta = -14.9$ ppm unter ^{31}P -Entkopplung zu einem Singulett, allerdings wird das Signal auch bei Breitband- ^{11}B -Entkopplung nicht deutlich schärfer. Diese Daten, zusammen mit der Beobachtung eines sehr kleinen Ru-B-Abstands (1.780(4) Å), belegen überzeugend das Vorliegen einer Borylen-Bindung, während der Hydridligand röntgenkristallographisch nicht bestimmt werden konnte. Weitere Hinweise auf eine Borylen-Bindung in **4** liefern dichtefunktionaltheoretische und Natural-Bond-Orbital-Analysen, die ebenfalls große B-H-Abstände zeigen.

Diese Reaktion ist bemerkenswert, da sowohl die Wasserstoffabspaltung als auch die Rekombination bei Raumtemperatur ablaufen. Somit erinnert der Komplex **4** an ein „frustriertes Lewis-Paar“ und damit an eine Klasse von Verbindungen, die wegen ihrer Fähigkeit zur Wasserstoffspeicherung gegenwärtig großes Interesse finden.^[8,9] Die hohen Herstellungskosten und die hohe molekulare Masse dieses einzigartigen Systems schließen eine Anwendung als Wasserstoffspeicher aus, allerdings ist eine überraschend einfache und reversible Wasserstoffaktivierung möglich.

Vom Standpunkt der Übergangsmetall-Bor-Chemie aus betrachtet ist die von Sabo-Etienne und Mitarbeitern entwickelte Dehydrierung ein vielversprechender Weg zu neuen Übergangsmetallborylen-Komplexen.^[10] Die gegenwärtigen Strategien zur Synthese terminaler Borylenkomplexe umfassen die Salzeliminierung von Halogenboranen und anionischen Übergangsmetallkomplexen (Mn, Cr, Mo, W), Halogenid-Abspaltung (Fe, Pt) und Borylen-Transfer von Gruppe-6-Borylen-Komplexen (V, Cr, Ir) (Abbildung 2). Terminale Arylborylenkomplexe waren bisher nur über Halogenid-Abspaltung zugänglich und auf kationische Beispiele von Eisen^[11] und Platin^[12] beschränkt.

Was seine mögliche Reaktivität angeht, bietet sich ein Vergleich des neuen Rutheniumborylen-Komplexes mit den Metathesekatalysatoren vom Grubbs-Typ^[13] an, und erste Beispiele für Metathesereaktionen von Borylenkomplexen steigern die Erwartungen in dieser Hinsicht. So zeigten Borylenliganden mit reaktiveren C=E- (E = O, NR), P=E- und As=E-Bindungen (E = O, S)^[14] bereits Metathesereaktionen, die jenen von Carbenliganden ähneln. Eine C=C-Bindungs-metathese mit einem Borylenkomplex wurde jedoch bislang noch nicht beschrieben. Somit kann man von **4** eine interessante Erweiterung der bereits jetzt großen Bandbreite an Metathese- und Transferreaktionen der Borylenkomplexe erwarten.

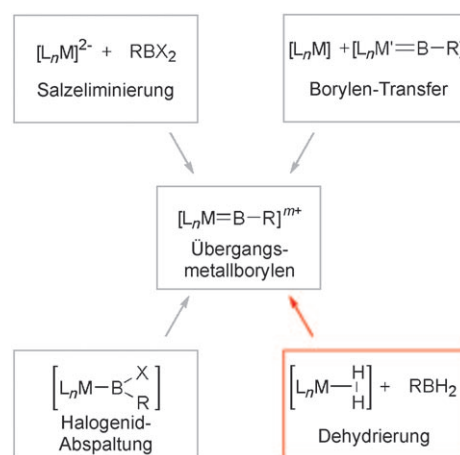


Abbildung 2. Zugänge zu terminalen Übergangsmetallborylen-Komplexen inklusive der neuen Dehydrierungsroute von Sabo-Etienne et al. (in Rot).

Die Befunde von Sabo-Etienne und Mitarbeitern können sich auf viele Bereiche der chemischen Forschung auswirken: So werden Übergangsmetallchemiker hier ein Bor-Analogon zur klassischen Familie der Grubbs-Metathesekatalysatoren sehen, aus der Perspektive der Wasserstoffspeicherung wurde ein mildes und reversibles System zur H_2 -Aktivierung vorgestellt und aus Sicht der Borchemiker wurde eine interessante neue Route zu Borylenkomplexen entwickelt – letzteres belegt durch die Synthese des ersten neutralen terminalen Borylenkomplexes eines Metalls der Gruppe 8. Kurz gesagt, es handelt sich um eine faszinierende Entdeckung, die viele Bereiche der Chemie berührt. Man kann sich auf weitere Arbeiten freuen, die sich der Reaktivität des neuen Borylenkomplexes widmen und die Variationsmöglichkeiten der Reaktion in Bezug auf das Boran und/oder das Metall ausloten werden.

Online veröffentlicht am 27. Januar 2009

- [1] a) G. J. Kubas in *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes* (Hrsg.: J. P. Fackler), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**; b) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191; c) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026; d) M. R. Smith III, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 505–567.
- [2] a) H. Y. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997; J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538–2552.
- [3] a) J. F. Hartwig, S. R. De Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661–3662; b) J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936–10937; c) C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1536–1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1510–1512; d) C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033–5046; e) S. Schlecht, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435–9443.
- [4] a) V. Montiel-Palma, M. Lumbierres, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5624–5625; b) S. Lachaize, K. Essalah, V. Montiel-Palma, L. Vendier, B.

- Chaudret, J.-C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2005**, *24*, 2935–2943.
- [5] a) M. G. Crestani, M. Muñoz-Hernández, A. Arévalo, A. Acosta-Ramírez, J. J. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18066–18073; b) T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14432–14433.
- [6] G. Alcaraz, E. Clot, U. Helmstedt, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8704–8705.
- [7] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878–12879.
- [8] G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205.
- [9] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126; J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056–5059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968–4971; P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437; D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432.
- [10] Übersichten zur Übergangsmetallborylen-Chemie: 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, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; d) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559; e) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; f) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; g) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; h) C. A. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389.
- [11] a) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357; b) D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [12] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
- [13] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [14] a) D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460; b) D. L. Kays (née Coombs), A. Rossin, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410; c) H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217–8219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073.