

Synthese eines stabilen $B_2H_5^+$ -Analogons durch Protonierung eines doppelt basenstabilisierten Diborans(4)**

Oxana Ciobanu, Elisabeth Kaifer, Markus Enders und Hans-Jörg Himmel*

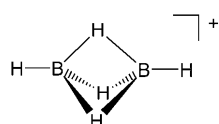
Basierend auf einer Analyse der bei der Umsetzung von B_2H_6 mit deuterierter magischer Säure ($FSO_3D \cdot SbF_5$) gebildeten Produkte postulierten Olah et al. 1988 das $B_2H_5^+$ -Kation als kurzlebige Zwischenstufe, die nach der Protonierung von B_2H_6 durch anschließende H_2 -Eliminierung entsteht.^[1] Dieses Kation wurde zuvor bereits in Gasphasenexperimenten nach der Photoionisierung von B_2H_6 nachgewiesen.^[2] Allerdings gelang es bis heute nicht, ein Salz dieses einfachen kationischen Borhydrids in präparativem Maßstab herzustellen. Die spärlichen experimentellen Befunde veranlassten mehrere Forschungsgruppen, das Kation einer eingehenden quanten-

chemischen Analyse zu unterziehen.^[3–5] Nach diesen Rechnungen liegt am globalen Minimum eine Struktur mit drei Brücken-H-Atomen vor (Schema 1). Rechnungen auf den HF/6-31G*^[3] und QCISD(T)/6-311G**^[4] Niveaus^[4] ergaben einen kurzen Abstand zwischen den B-Atomen von 149.5 bzw. 151.8 pm. Diese Werte deuten bereits auf eine direkte B-B-Bindung hin, auch wenn zu bedenken

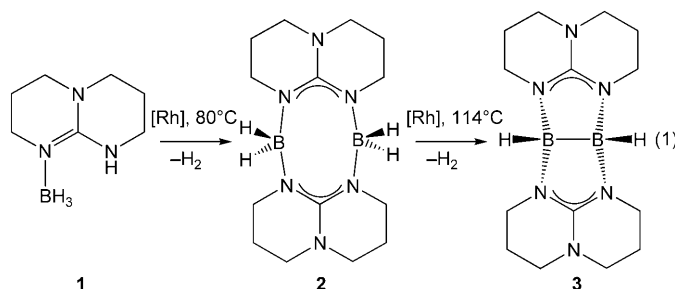
ist, dass eine einfache Korrelation zwischen Abstand und Bindungsstärke nicht immer gegeben ist. Das Kation wurde zusätzlich einer NBO-Ladungs- und Wiberg-Bindungsindex-Analyse unterzogen.^[4] Die NBO-Analyse lieferte eine Ladung von 0.20 Elektronen an jedem B-Atom, und der Wiberg-Bindungsindex lag bei 1.0 für die B-B-Bindung, was einer deutlich anderen Situation als in B_2H_6 entspricht. In $B_2H_5^+$ scheint demnach eine Fünfzentrenbindung vorzuliegen. Die detaillierte Beschreibung der Bindungssituation in derartigen Systemen ist immer noch Gegenstand intensiver Diskussionen.^[6]

Wir berichten hier über die Synthese des ersten kationischen zweikernigen Borhydrids $[B_2H_3L_2]^+$, wobei L für das anionische Guanidinat 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido-[1,2-a]pyrimidinat (hpp) steht. Die Geometrie ist ähnlich der von $B_2H_5^+$, wobei zwei der verbrückenden H-Atome durch

zwei hpp-Einheiten ersetzt sind. Die Synthese begann mit dem Borankomplex hppH-BH₃ (**1**), der durch H_2 -Eliminierung zunächst in $[BH_2(hpp)]_2$ (**2**) und anschließend in das doppelt basenstabilisierte Diboran(4) $[BH(hpp)]_2$ (**3**) überging. Über die Struktur von **3** haben wir bereits berichtet,^[7] doch erst jetzt fanden wir eine Syntheseroute, mit der sich **3** in hoher Ausbeute und guter Reinheit herstellen lässt. Die thermisch eingeleitete Dehydrierung von **1** erwies sich als nicht ideal und konnte durch eine katalytische Reaktion ersetzt werden: **2** (mit einem B-B-Abstand von 306.5 pm) entsteht durch H_2 -Eliminierung aus **1** in Gegenwart von $[Rh(1,5-cod)Cl]_2$ in Toluol bei 80°C in guter Ausbeute.^[8] Die weitere Dehydrierung von **2** bei 114°C in Gegenwart katalytischer Mengen $[Rh(1,5-cod)Cl]_2$ [Gl. (1)] eröffnete dann



Schema 1. Berechnete Minimumsstruktur von $B_2H_5^+$.



einen geeigneten Zugang zu **3** (mit einem B-B-Abstand von 177.2 pm). Abbildung 2a zeigt das IR-Spektrum im Streckungsbereich $\nu(B-H)$. Es treten zwei überlagerte Banden auf, die der In-Phase- (2272 cm^{-1}) und Gegenphase-Kombination (2249 cm^{-1}) der beiden B-H-Oszillatoren zugeordnet werden können. Mithilfe einer einfachen Formel^[9] lässt sich der Winkel zwischen den B-H-Oszillatoren aus der relativen Bandenintensität (Anpassung mit zwei Lorentz-Kurven) zu etwa 84° abschätzen, was einem B-B-H-Winkel von 132° entspricht. Dieser Wert passt gut zu den auf dem B3LYP/6-31++G*-Niveau berechneten Werten (128.8° und 128.0°) und der Abschätzung anhand der Röntgenbeugungsdaten (127° B1-B2-H, 132° B2-B1-H). Molekül **3** nimmt eine „dachförmige“ Konformation ein, die sich im 1H -NMR-Spektren durch das Auftreten von *endo*- und *exo*-Protonen bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen bemerkbar macht. Die B-gebundenen H-Atome führen zu einem scharfen Singulett bei $\delta = 3.37$ ppm im $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum. Die Molekülstrukturen der Borhydride **1**, **2** und **3** sind in Abbildung 1 zu sehen.

Dieser neue Zugang zu Verbindung **3** bildete die Grundlage für die hier beschriebenen Untersuchungen der chemischen Eigenschaften.^[10] Wir setzten **3** mit I_2 in Toluol um und

[*] O. Ciobanu, Dr. E. Kaifer, Prof. Dr. M. Enders, Prof. Dr. H.-J. Himmel
Anorganisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-545-707
E-Mail: hans-jorg.himmel@aci.uni-heidelberg.de

[**] Die Autoren bedanken sich bei der DFG für fortlaufende finanzielle Unterstützung und bei Herrn Prof. Dr. W. Siebert für wertvolle Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901842> zu finden.

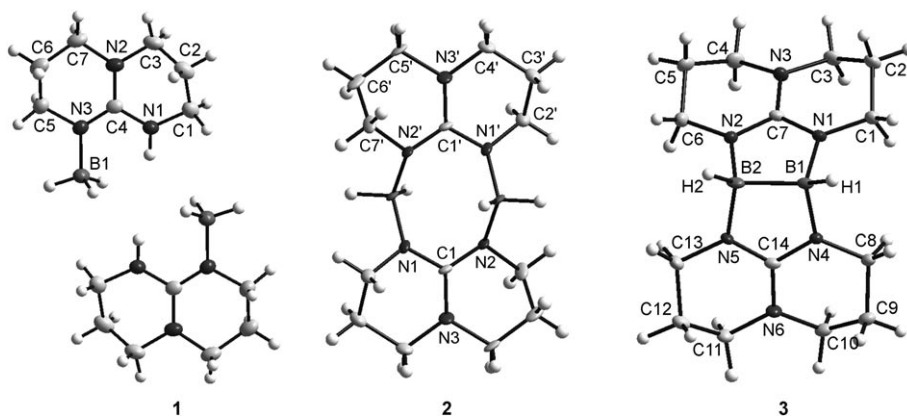


Abbildung 1. Molekülstrukturen von 1, 2 und 3 nach Röntgenbeugungsdaten.^[7,8]

erhielten ein Produkt **4a** (zusammen mit etwas [hppH₂]⁺I⁻, siehe Hintergrundinformationen). Das IR-Spektrum von **4a** (Abbildung 2a) zeigt intensive Banden mit Absorptionsmaxima bei 2425 und 1872 cm⁻¹, die B-H-Streckschwin-

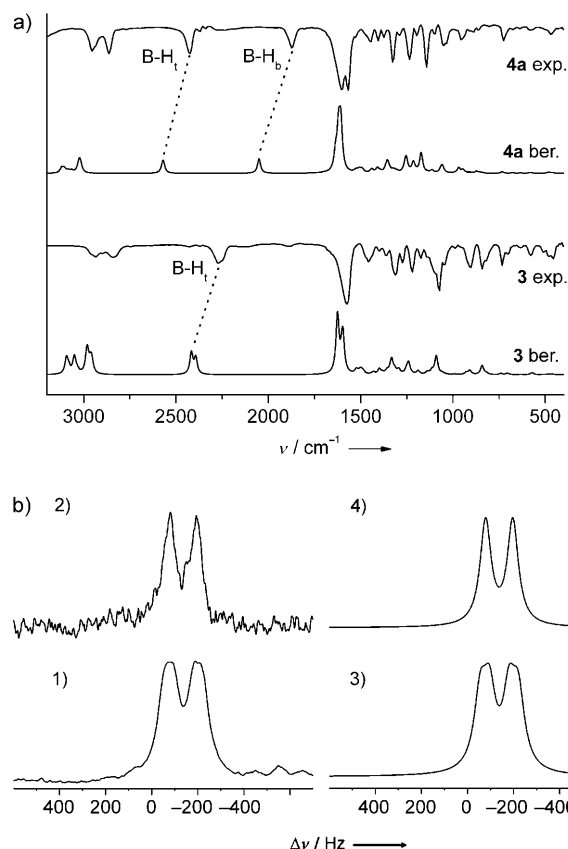


Abbildung 2. a) Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten IR-Spektren (CsI-Pressling) von festem **3** und **4a**. Für die Simulation der berechneten Spektren wurden Lorentz-Bandenprofile angenommen. b) Experimentelle und simulierte 64.1 MHz-¹¹B-NMR-Spektren von **4a** in [D₈]Toluol bei 80°C. 1) ¹¹B-NMR-Spektrum ohne ¹H-Entkopplung; 2) ¹¹B-NMR-Spektrum mit selektiver Entkopplung der Brücken-H-Atome (¹H-Resonanz bei δ = 1.97 ppm); 3) Simulation mit den Parametern ¹J(¹H_i, ¹¹B) = 125, ¹J(¹H_b, ¹¹B) = 40 Hz, Linienbreite = 65 Hz; 4) Simulation mit Kopplung nur zu den endständigen H-Atomen.

gungsmoden von endständigen bzw. verbrückenden H-Atomen zugeordnet werden können. Zum Vergleich: Die IR-aktiven Streckschwingungen von B₂H₆ liegen bei 2613/2518 cm⁻¹ (ν(B-H_i)) und 1924/1615 cm⁻¹ (ν(B-H_b)).^[11] Die Differenz zwischen den für ν(B-H_i) und ν(B-H_b) gemessenen Wellenzahlen fällt also in einen typischen Bereich. Es sei jedoch erwähnt, dass es Verbindungen mit viel größerer Differenz gibt. So findet man im IR-Spektrum von [R'B(μ-CCR₃)-(μ-H)BR'] (R = SiMe₃ und R' = CMe₃), das als 1,3-Diboraalkylsystem mit einer B-H-B-Brücke be-

schrieben werden kann, eine breite Streckschwingungsbande ν(B-H) bei 1580 cm⁻¹.^[12]

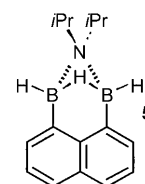
Das ¹H-NMR-Spektrum von **4a** deutet auf eine dachförmige Konformation der {B₂(hpp)₂}-Gruppe hin (*endo*- und *exo*-ständige H-Atome). Das ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum zeigt ein Triplett und ein Dublett für die B-gebundenen H-Atome bei δ = 1.97 bzw. 3.44 ppm. Diese Positionen sind charakteristisch für verbrückende bzw. endständige B-H-Bindungen (Tabelle 1). Im ¹¹B-NMR-Spektrum (Abbildung 2b) tritt ein

Tabelle 1: Vergleich einiger ausgewählter Parameter für [B₂H₃(hpp)₂]⁺, B₂H₅⁺ und B₂H₆.

	[B ₂ H ₃ (hpp) ₂] ⁺ exp.	[B ₂ H ₃ (hpp) ₂] ⁺ ber. ^[a]	B ₂ H ₅ ⁺ ber. ^[a]	B ₂ H ₆ ber. ^[a]
B...B [pm]	222.9(4)	221.9	150.2	176.6
B-H _i [pm]	108.2/113.4 ^[b]	120.0	117.1	119.0
B-H _b [pm]	134.9/127.4 ^[b]	132.1/131.7	133.5	131.6
ν(B-H _i) [cm ⁻¹]	2425	2572 ^[c]	2844 ^[c]	2720/ 2616 ^[c]
ν(B-H _b) [cm ⁻¹]	1872	2050 ^[c]	2220/ 1420 ^[c]	2008/ 1718 ^[c]
δ(H _i) [ppm]	3.44	3.89	4.48	4.55
δ(H _b) [ppm]	1.97	1.45	1.77	-0.49
δ(¹¹ B) [ppm]	-2.2	-3.45	-11.26	16.01

[a] Die Minimumsstrukturen wurden auf dem B3LYP/6-31++G**⁺-Niveau berechnet, die chemischen Verschiebungen δ(¹¹B) und δ(¹H) (bzgl. F₃B-OEt₂ bzw. TMS) auf dem DFT-GIAO//B3LYP/6-311++G**⁺-Niveau. [b] Abschätzung aus Röntgenbeugungsdaten. [c] Unskalierte Werte; zum Vergleich: Die experimentell ermittelten Wellenzahlen für B₂H₆ sind 2613/2518 cm⁻¹ (ν(B-H_i)) und 1924/1615 cm⁻¹ (ν(B-H_b)).

breites Dublett bei δ = -2.20 ppm (*J* = 125 Hz) auf. Zum Vergleich: Das μ-Bis(diisopropylamino)diboran **5** liefert ein breites Dublett bei δ = -10.3 ppm.^[13] ¹¹B-NMR-Spektren mit selektiver Entkopplung der Brücken-H-Atome (¹H-Resonanz bei δ = 1.97 ppm) wurden auch aufgenommen (Abbildung 2b), und Kopplungskonstanten ¹J(¹H_i, ¹¹B) = 125 und ¹J(¹H_b, ¹¹B) = 40 Hz wurden aus einer Spektrensimulation erhalten. Die spektroskopischen Messungen belegen also die Bildung eines zweikernigen Borhydrids mit



endständigen und verbrückenden H-Atomen.

Schließlich konnten wir aus Toluol/Hexan Kristalle von **4a** erhalten und die Molekülstruktur mittels Röntgenbeugung bestimmen. Durch diese Messungen wurde **4a** eindeutig als die zweikernige B^{III}-Verbindung [B₂H₃(hpp)₂]⁺I⁻ identifiziert, deren Struktur in Abbildung 3 gezeigt ist. Wie bereits durch die NMR-Daten nahegelegt (*endo*- und *exo*-ständige

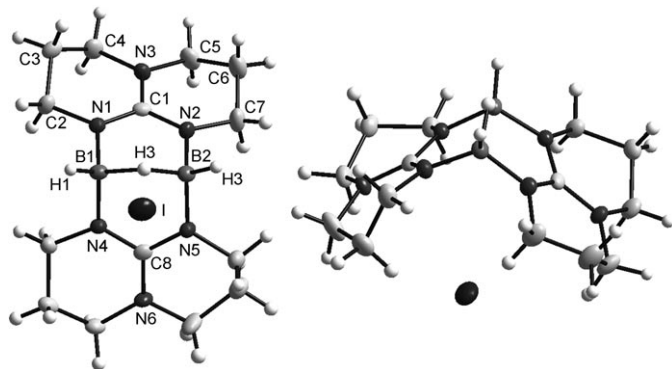
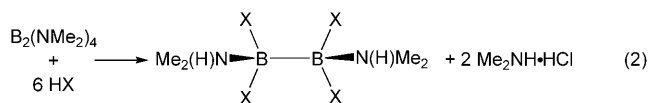


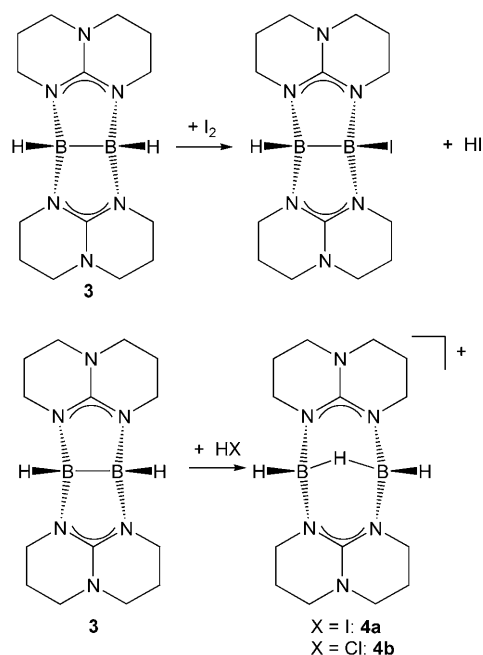
Abbildung 3. Molekülstruktur von **4a**. Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

H-Atome) nimmt das Molekül eine dachförmige Konformation ein. Der B-B-Abstand beträgt 222.9 pm und ist damit deutlich größer als in **3** (177.2 pm). Er ist auch wesentlich größer als der für B₂H₅⁺ berechnete Wert von 150.2 pm (Tabelle 1). Die B-N-Abstände liegen im Bereich 150.2–152.3 pm und sind damit etwas kürzer als in **2** (156.18–156.42 pm) und **3** (156.3–158.17 pm). Mit 116.6(2)° und 117.4(2)° sind die N-B-N-Bindungswinkel etwas größer als in **3** (111.0(2)° und 110.8(2)°). Das I⁻-Anion ordnet sich relativ weit entfernt unter dem „Dach“ an.

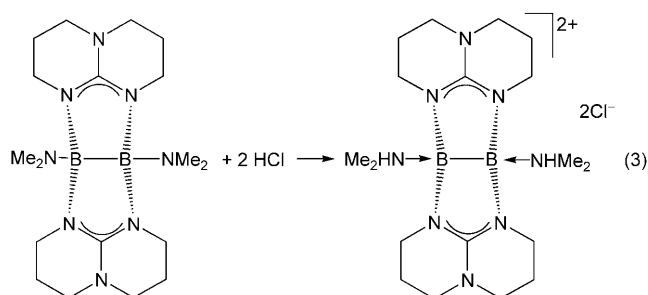
Ein möglicher Reaktionsweg zu **4a** ist in Schema 2 formuliert. Das im ersten Schritt gebildete HI kann im zweiten Schritt mit **3** zum Produkt reagieren. Normalerweise führt die Protonierung eines Diborans(4) zu anderen Produkten. Beispielsweise reagiert Tetrakis(dimethylamino)diboran mit HX (X = Cl oder Br) gemäß Gleichung (2) zu [B₂X₄(NMe₂H)₂].^[14] Ein weiteres Beispiel ist die Protonierung des doppelt basenstabilisierten Diborans [(hpp)₂B₂(NMe₂)₂] mit HCl, bei



der [(hpp)₂B₂(NMe₂H)₂]²⁺(Cl⁻)₂, ebenfalls ohne B^{II}-Oxidation, entsteht [Gl. (3)].^[15,16] Um herauszufinden, ob eine direkte Protonierung von **3** möglich ist, und den vorgeschlagenen Reaktionsweg abzusichern, setzten wir **3** mit HCl·Et₂O um. Spektroskopische Daten (IR, NMR) bestätigten tatsächlich die Bildung von [B₂H₃(hpp)₂]⁺Cl⁻ (**4b**; Schema 2). Allerdings erhielten wir zusätzlich zu **4b** als Nebenprodukt das Salz [hppH₂]⁺Cl⁻ durch Protonierung und Eliminierung des hpp-Liganden (in einer Reaktion ähnlich der in Gleichung (2) gezeigten). Lösungen aus **4a** oder **4b** in Toluol waren über einen längeren Zeitraum (mehrere Tage) nicht stabil, da auch



Schema 2. Möglicher Reaktionsweg zu den Verbindungen **4**.



in diesem Fall langsame Protonierung des hpp-Liganden eintrat. Dagegen sind die beiden B₂H₅⁺-Analoge im festen Zustand bei Raumtemperatur stabile Verbindungen.

Wir konnten auch eine Zwischenstufe des Zerfalls kristallisieren, nämlich [BH₂(hppH)₂]⁺Cl⁻ (**6**; ein Boronium-Kation mit starken Wasserstoffbrückenbindungen zum Cl⁻-Anion; Abbildung 4). Mit 156.8(4) und 155.6(4) pm sind die beiden

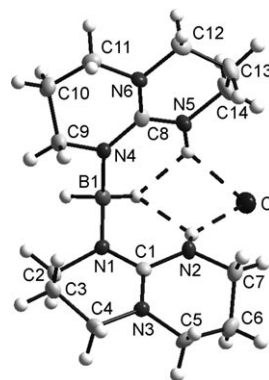
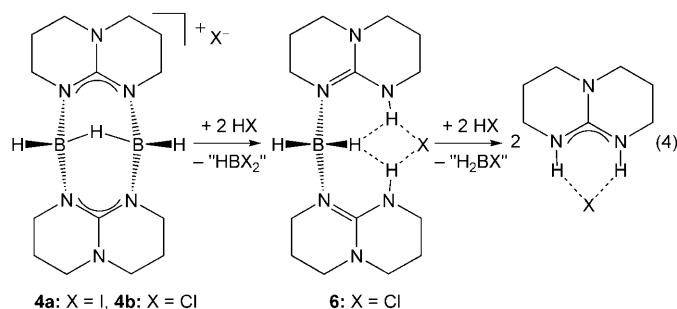


Abbildung 4. Molekülstruktur von **5**. Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

verbliebenen B-N-Bindungen in **6** deutlich länger als in **4a**. Die Zersetzung erfolgt demnach nach dem in Gleichung (4) skizzierten Weg. Beide Zersetzungsprodukte, hppH_2Cl ^[17] und



hppH_2I (siehe Hintergrundinformationen), ließen sich strukturell charakterisieren. Die Struktur des zwischen den $[\text{hppH}_2]^+$ -Kationen und den Anionen gebildeten Wasserstoffbrückennetzwerks ist abhängig vom Halogenid-Gegenion (siehe Hintergrundinformationen).

Wie bereits erwähnt ist der B-B-Abstand in **4a** mit 222.9(4) pm deutlich größer als der für B_2H_5^+ auf dem QCISD(T)/6-311G**.-Niveau^[4] berechnete Abstand von 151.8 pm und der hier berechnete von 150.2 pm. Die Isolierung von **3** mit kurzer B-B-Bindung zeigt, dass die große Bindungslänge in **4a** nicht notwendigerweise auf den hpp-Liganden zurückzuführen ist. Um nähere Informationen über die Bindungseigenschaften zu gewinnen, berechneten wir die Elektronendichteverteilung in **4a** und verglichen die Resultate mit denen für B_2H_5^+ . Die Topologie der Elektronendichte wurde bereits früher erfolgreich bei anderen Borhydriden mit Mehrzentrenbindungen wie B_2H_6 ^[18] analysiert. In Abbildung 5 sind die Topologien der Elektronendichteverteilung von **4a**, B_2H_5^+ und B_2H_6 verglichen. Die bindungskritischen Punkte sind markiert. Die für B_2H_6 berechneten Elektronendichten an den kritischen Punkten (siehe Legende zu Abbildung 5) stimmen mit den experimentell bestimmten

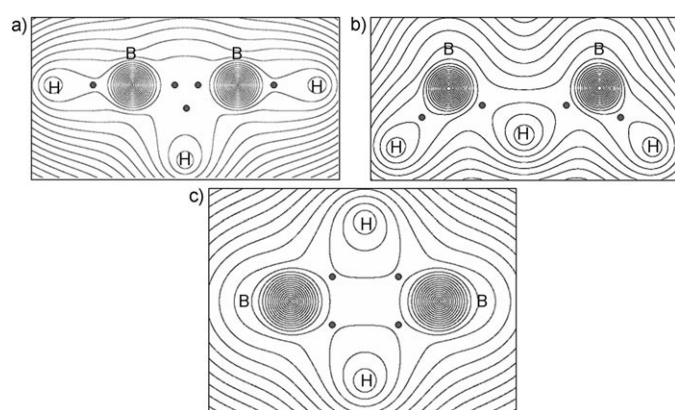


Abbildung 5. Topologien der Elektronendichteverteilung von a) B_2H_5^+ , b) $[\text{B}_2\text{H}_3(\text{hpp})_2]^+$ und c) B_2H_6 . Elektronendichte (in $\text{e}\text{\AA}^{-3}$) an den kritischen Punkten: B_2H_5^+ : B-H_b 1.07, B-H_t 1.36. $[\text{B}_2\text{H}_3(\text{hpp})_2]^+$: B-H_b 0.77, B-H_t 1.23. B_2H_6 : B-H_b 0.84, B-H_t 1.24.

Werten hervorragend überein.^[18] Dies zeigt, dass die verwendeten Rechenmethoden zu sinnvollen Resultaten führen. Es lässt sich erkennen, dass die B-H-B-Bindung in B_2H_6 und auch im $[\text{B}_2\text{H}_3(\text{hpp})_2]^+$ -Kation als Dreizentren-Zweielektronen-Bindung beschrieben werden kann, während die Bindung zwischen den beiden B-Atomen und den drei verbrückenden H-Atomen im B_2H_5^+ alle fünf Zentren umschließt. Die Verbindungen **4a** und **4b** sind als möglicherweise spezielle Protonierungsmittel in chemischen Reaktionen von Interesse, und Verbindung **3** ist eventuell ein interessanter Komplexligand. Die protonierten Verbindungen **4a** und **4b** sind die kleinsten Modellsysteme für die Bindungssituation in solchen Komplexen.

Eingegangen am 6. April 2009

Online veröffentlicht am 16. Juni 2009

Stichwörter: Bor · Diborane(4) · Hauptgruppenelemente · Hydride · Protonierungen

- [1] G. A. Olah, R. Aniszfeld, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, K. Lammertsma, O. F. Guner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7885–7886.
- [2] B. Rušćić, C. A. Mayhew, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5580–5593.
- [3] a) L. A. Curtiss, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4875–4879; b) L. A. Curtiss, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4189–4192.
- [4] J. F. Dias, G. Rasul, P. R. Seidl, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7981–7984.
- [5] L. D. Betowski, M. Enlow, *J. Mol. Struct.* **2003**, *638*, 189–195.
- [6] a) A. B. Sannigrahi, T. Kar, *J. Mol. Struct. (Theorchem)* **2000**, *496*, 1–17; b) A. J. Bridgeman, C. J. Empson, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1359–1367.
- [7] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534. Aufgrund der neuen Ergebnisse mussten wir die NMR-Spektren von **3** neu zuordnen.
- [8] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482–5493.
- [9] Siehe z. B.: a) W. M. A. Smit, *J. Mol. Struct.* **1973**, *19*, 789–798; b) I. R. Beattie, J. S. Ogden, D. D. Price, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 505–510; c) H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 922–930.
- [10] Ein Ziel unserer Forschung ist es, Verbindung **3** für „oxidative Additionsreaktionen“ zu nutzen.
- [11] a) C. Liang, R. D. Davy, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 393–398; b) J. L. Duncan, D. C. McKean, I. Torto, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *85*, 16–39.
- [12] R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 779–781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 788–790.
- [13] A. Hergel, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1342–1343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1247–1248.
- [14] S. C. Malhotra, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 862–865.
- [15] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharraya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9270–9273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9110–9113.
- [16] O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4774–4778.
- [17] U. Wild, P. Roquette, E. Kaifer, J. Mautz, O. Hübner, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1248–1257.
- [18] C. B. Hübschle, M. Messerschmidt, D. Lentz, P. Luger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1313–1316.