

## Boryl-Pinzettensysteme: neue Wege in der Borchemie\*\*

Jarl Ivar van der Vlugt\*

Aminoborane · B-H-Aktivierung · Bor · Carborane ·  
Dreizählige Liganden

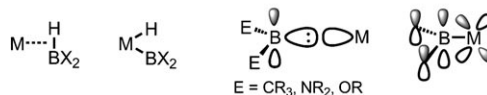
Die Borchemie wurde lange Zeit von polyedrischen Boranen, Borhydriden und anorganischen Boranen dominiert.<sup>[1]</sup> Die Einführung der Carbaborane (oder Carborane) hat diese Situation erheblich verändert, und Borverbindungen werden seitdem von Organikern und Anorganikern gleichermaßen mit großem Erfolg angewendet. Carbaborane sind vielseitige Verbindungen, deren Strukturen sich hauptsächlich in Bezug auf die Kohlenstoff-Fragmente in einem weiten Bereich verändern lassen.<sup>[2]</sup> Diese Cluster bilden sehr stabile konjugierte Gerüste, die Elektronen gut delokalisieren können. Kürzlich standen sie wegen ihrer Verwendung als sehr schwach koordinierende Anionen<sup>[2c]</sup> und als Bausteine für eine Reihe von Ligandenstrukturen<sup>[2d-g]</sup> im Blickpunkt. Desweiteren wurde der Anwendung von Borliganden, und besonders den verschiedenen Bindungsformen niederkoordinierter Borspezies, viel Aufmerksamkeit geschenkt.<sup>[3]</sup> In der organischen Synthese werden die katalytische aromatische Borylierung und die Hydroborierung (formal die Addition eines Wasserstoffatoms und einer Borylgruppe an eine C=C-Bindung) häufig angewendet.

Als Boryle werden anionische  $sp^2$ -hybridisierte  $BH_2$ -Spezies und deren Derivate bezeichnet. Historisch hat sich die Metallborylchemie ( $M-BE_2$ ;  $E = OR, NR_2, Alkyl$  usw.) viel später entwickelt als die Metallalkylchemie. Ein wesentlicher Grund dafür ist die begrenzte Auswahl an Synthesewegen für Borylderivate. Es stehen z. B. kaum stabile Quellen für  $BE_2^-$  zur Verfügung,<sup>[4]</sup> wohingegen Organolithium- und Grignard-Reagentien kommerziell verfügbar sind. Die Instabilität der  $BE_2^-$ -Spezies liegt auf der Hand, da Borylanionen koordinativ ungesättigt sind. Desweiteren ist die B-H-Bindung umgekehrt polarisiert wie eine typische C-H-Bindung ( $B^{\delta+}-H^{\delta-}$  und  $C^{\delta-}-H^{\delta+}$ ), sodass Boryl- und Boranspezies hydridische Wasserstoffatome tragen.

Bor spielt in der Organometall- und Koordinationschemie eine wichtige Rolle als Zentralatom in den facial koordinierenden dreizähligen Scorpionat-Liganden.<sup>[5]</sup> Das Boratom in diesen Ligandengerüsten geht jedoch keinerlei Wechselwirkung mit dem Metallzentrum ein, sondern es wirkt ausschließlich als Brückenkopfatom. In den neu entwickelten Metallaboratranen liegt eine völlig andere Situation vor. Hier agiert Bor als ein neutraler Nullelektronendonator und Zweielektronenakzeptor, auch Z-Ligand genannt.<sup>[6]</sup> Die chelatisierenden Borylliganden wurden bisher jedoch vernachlässigt,<sup>[7]</sup> und über die Entwicklung von Verbindungen mit einem Borylzentralsystem als dreizählige Liganden für Übergangsmetalle, geschweige denn über eine Katalyse mit entsprechenden Metallkomplexen, wurde noch nicht berichtet.

Kürzlich erfuhr die Koordinationschemie von niederkoordinierten Borliganden jedoch einen Aufschwung.<sup>[8]</sup> Ungeachtet dieser Bestrebungen tragen noch viele Borfragmente, die in der Koordinationschemie und in der Borylierungskatalyse verwendet werden, Sauerstoffsubstituenten, und Pinacolderivate ( $Bpin$ )<sub>2</sub>, Catecholatanaloga  $B(cat)$  sowie Boronsäuren und deren Ester werden in Kreuzkupplungen verwendet. Diese Situation mag den Aufbau von geeigneten mehrzähligen Ligandenstrukturen mit Boryleinheiten erschweren, da eine Seitenarmfunktionalisierung an den zweibindigen Sauerstoffatomen stark eingeschränkt ist. Zudem sind durch Stickstoffgruppen flankierte Borylspezies stärkere  $\sigma$ -Donoren als entsprechende Sauerstoffanaloga.<sup>[9]</sup>

Wegen des elektropositiven Charakters von Bor sind die Borylspezies  $BR_2$ , auch verglichen mit Kohlenstoff, sehr starke  $\sigma$ -Donoren, deren Eigenschaften überdies gut durch Modifikationen der Seitengruppen eingestellt werden kann. Sie zeigen einen starken *trans*-Effekt, der sowohl experimentell<sup>[10a]</sup> als auch theoretisch<sup>[10b,c]</sup> unter anderem an Platin-Komplexen untersucht wurde. Ähnlich wie die Carbenliganden weisen die Borylspezies Singulettgrundzustände mit einem leeren p-Orbital auf (Schema 1). Die  $\pi$ -Rückbindung wird jedoch in den meisten Metallborylkomplexen als ziemlich schwach eingeschätzt.<sup>[11]</sup> Die Bindungsart eines Hydro-



**Schema 1.** Zwei Grenzstrukturen für die Wechselwirkung eines Hydroborans mit einem Metallzentrum und die beiden Arten der Borylbindung.

[\*] Dr. J. I. van der Vlugt  
Supramolecular & Homogeneous Catalysis Group  
van't Hoff Institute for Molecular Sciences  
Universität Amsterdam  
Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam (Niederlande)  
Fax: (+31) 20-5255604  
E-Mail: j.i.vandervlugt@uva.nl  
Homepage: <http://www.science.uva.nl/research/imc/HomKat/>

[\*\*] Ich danke für die finanzielle Unterstützung durch die Universität Amsterdam und die Niederländische Organisation für Naturwissenschaftliche Forschung – Chemiewissenschaften (NWO-CW) in Form eines VENI-Stipendiums. Prof. Joost Reek wird für seine permanente Unterstützung gedankt.

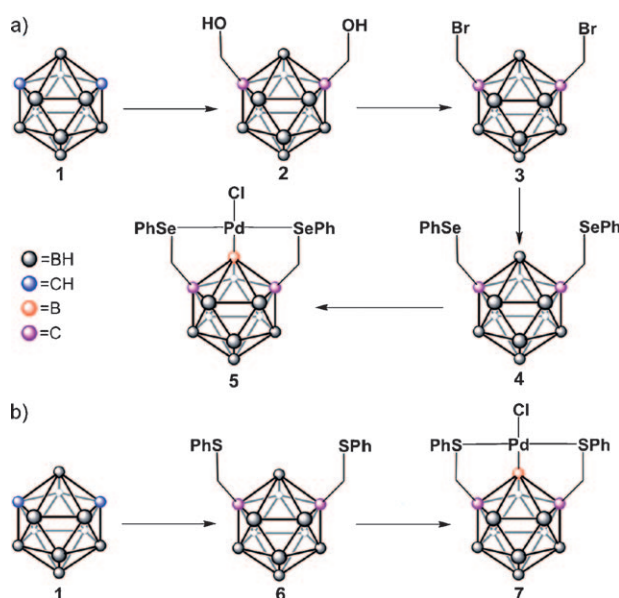
boranliganden an ein Metallion kann von  $\sigma$ -gebundenem  $\eta^2$ - (B–H) bis hin zum Hydridoboryl variieren, das durch oxidative Addition der B–H-Bindung entsteht. Es bestehen ausgeprägte Unterschiede bezüglich der Reaktivität dieser Verbindungen, und neuere mechanistische Untersuchungen enthüllten ein überraschendes kinetisches Verhalten bei Boraneliminierungen und -aktivierungen im Vergleich zur Koordination und Aktivierung anderer kleiner Moleküle.

In den letzten Jahrzehnten hat sich eine ganze Reihe von Forschungsgruppen für Pinzettenliganden interessiert<sup>[12]</sup> und intensive Untersuchungen zur Aktivierung von C–H-, C–C- und C–N- $\sigma$ -Bindungen, zur Koordination an Übergangsmetalle sowie zu metallvermittelten und homogenkatalysierten Reaktionen angestellt. Einige der charakteristischen Eigenschaften der Liganden sind: starre dreizählige Bindungstaschen, die mit vielen Übergangsmetallen kompatibel sind, gute Steuerungsmöglichkeiten an einer Reihe von Schlüsselpositionen, exakte Einstellung der inneren und/oder äußeren Koordinationssphäre des Metallions und die Integration zahlreicher Elemente an der koordinierenden Brückenkopfposition. Neben den prototypischen Kohlenstoffgerüsten<sup>[12,13]</sup> gibt es mittlerweile auch Gerüste mit Heteroatomdonoren in Form von Amido-,<sup>[14]</sup> Silyl-<sup>[15]</sup> oder Phosphidoeinheiten.<sup>[16]</sup> In den letzten Jahren sind auch verschiedene neutrale Pinzettenliganden intensiv untersucht worden, einschließlich Systeme, bei denen eine reversible Ladungsumschaltung von neutral zu monoanionisch stattfindet.<sup>[17]</sup> Es fällt auf, dass in diesem Beitrag keine Liganden mit Bor als Zentralatom erwähnt sind.

Die etablierte Chemie von N-heterocyclischen Carbenen und Derivaten mit niedervalenten Hauptgruppenelementen (z.B. Si und Ge), die zum Borylanion isoelektronisch sind, gab den Anstoß dazu, chelatisierende Diaminoliganden zur Stabilisierung des niedervalenten Bor(I)-Atoms in Borylanionen anzuwenden.<sup>[4]</sup> Zwei wichtige Beiträge jüngerer Datums ebneten den Weg für die Erforschung von Pinzettenliganden mit monoanionischen Boryleinheiten als zentralen Fragmenten und für ihre Anwendung in der homogenen Katalyse mit Übergangsmetallen.

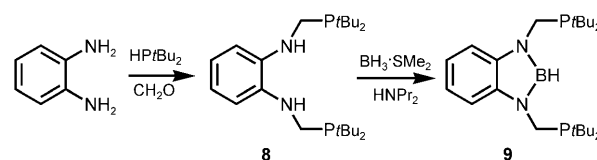
Mirkin und Mitarbeiter lieferten die ersten beiden dreizähligen Liganden, die über eine M–B-Bindung an Metalle koordinieren können.<sup>[18]</sup> Das Bis(selenophenyl)carbaboran **4** (SeBSe) und sein Bis(thiophenyl)-Analogon **6** (SBS) wurden nach verschiedenen Methoden synthetisiert (Schema 2). Die Komplexierung an Pd<sup>II</sup> verlief problemlos, allerdings musste zum Rückfluss erhitzt werden, um die B–H-Bindung zu spalten. Dies ist auch für Palladium-Komplexe mit aromatischen PCP-Liganden typisch. Die <sup>1</sup>H-gekoppelte <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie erwies sich als sehr informativ, um den selektiven Bruch von nur einer B–H-Bindung bei der Koordination als dreizähliger Ligand nachzuweisen. Die Palladium-Komplexe **5** und **7** wurden vollständig charakterisiert, auch durch Röntgenstrukturanalyse. DFT-Rechnungen ergaben, dass sich die Palladium-Zentren dieser Verbindungen bezüglich ihres elektronischen Charakters grundsätzlich von denen in gut bekannten aromatischen PCP-Derivaten unterscheiden.

Nach ihrer erfolgreichen Synthese von stabilen Boryllithium- und verwandten isolierbaren Borylvorstufen<sup>[4]</sup> berichteten Nozaki et al. nun über die elegante Synthese eines



**Schema 2.** Herstellung der a) SeBSe- und b) SBS-Pinzettenliganden **4** und **6** mit *m*-Carbaborangerüst und der entsprechenden Palladium(II)-Komplexe **5** und **7**. (Aus Lit. [18]; Copyright: American Chemical Society)

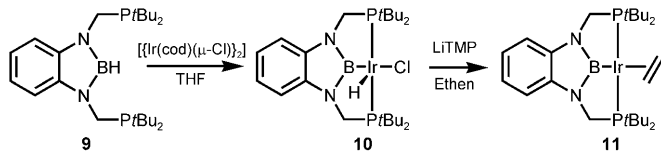
Bis(phosphanyl)-Hydro(diamino)borans **9**.<sup>[19]</sup> *o*-Phenylendiamin wird durch Kondensation mit Formaldehyd und dem sekundären Phosphan mit guter Ausbeute in das Bis(di-*tert*-butylphosphanylmethyl)-Analogon **8** umgewandelt (Schema 3). Der anschließende Ringschluss der beiden Aminogruppen unter Verwendung von basestabilisiertem BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> im Überschuss lieferte das gewünschte Hydro(diamino)boran **9** im Überschuss 78 % nach Entschützung der Phosphangruppen; das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum des Produkts zeigt ein Signal bei  $\delta = 26.4$  ppm.



**Schema 3.** Synthese des PBP-Liganden **9**.

Die oxidative Addition der B–H-Bindung an einen Iridium(I)-Komplex erwies sich als einfach und lieferte **10**, den ersten Iridium(III)-Komplex eines Boryl-Pinzettenliganden, nach nur zehnminütigem Rühren der beiden Vorstufen bei Raumtemperatur. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigte sich als Folge der Koordination an Iridium ein Unterschied in der chemischen Verschiebung von  $\Delta\delta = +8.2$  ppm. Für das Hydrid wurde im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Triplett erhalten. Aufgrund von Quadrupolrelaxation trat weder beim Hydrid noch beim Phosphoratom eine Kopplung mit dem <sup>11</sup>B-Kern auf. Dies spricht für eine geringfügige (wenn überhaupt vorhandene) B–H-Wechselwirkung mit  $\sigma$ -Bindungscharakter. Die  $\nu_{\text{Ir–H}}$ -Bande wurde bei 2281 cm<sup>–1</sup> detektiert. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung und die

stärkere  $\sigma$ -Donation durch den PBP-Pinzettenliganden im Vergleich zu verwandten PCP-Spezies. Der Ethenkomplex **11** wurde direkt durch Chloridabstraktion hergestellt (Schema 4). Diese Spezies kann als ein Modell für eines der angenommenen Intermediate bei der Alkenborylierung betrachtet werden.



**Schema 4.** Koordination des PBP-Liganden **9** in den Iridium-Komplexen **10** und **11**.

Die Entwicklung von dreizähligen Gerüsten mit einem Bordonor ist unter einigen Gesichtspunkten beachtenswert. Anders als die Metallaboratrane, die eine M(Donor)-B(Akzeptor)-Bindung aufweisen, enthalten diese Pinzettenliganden ein stabiles, stark  $\sigma$ -donierendes Borylfragment. Durch Seitenarmfunktionalisierung ist es möglich, die gewünschten Eigenschaften des Liganden genau einzustellen. Die Carbaboranchemie wurde nun auf die Entwicklung von Liganden ausgedehnt, um Anwendungen in der Übergangsmetallkatalyse und in metallvermittelten Reaktionen zu ermöglichen.

Es wurde kürzlich postuliert, dass die Aktivierung der B-H-Bindung in Scorpionat-ähnlichen Boratliganden zur Bildung eines Metallaboratrans sowie einer Metall-Hydrid-Bindung führt.<sup>[20]</sup> Spezies, in denen eine B-H-Bindung reversibel aktiviert werden kann, sind potenzielle Hydrid-Shuttle-Systeme für metallvermittelte Umwandlungen. Es sollte von Interesse sein, eine mögliche Beteiligung der neuen dreizähligen Borylfragmente am Reaktionsgeschehen zu untersuchen – sowohl hinsichtlich einer reversiblen Protonierung am Borzentrum als auch in Bezug auf das Redoxverhalten einiger Ligandengerüste und ihrer Metallkomplexe.

Es bleibt abzuwarten, ob alternative dreizählige Boryl-liganden durch direkte Synthesen zugänglich sein werden. Die zur Koordination erforderliche B-H-Aktivierung mag nicht immer leicht vonstatten gehen, was die Herstellung der Metallkomplexe erschweren könnte. Desweiteren könnten Carbaboran-Pinzettenliganden eine breitere Anwendung finden, wenn unterschiedliche Gruppen an den Seitenarmen eingeführt werden. Es wäre interessant, mehr über die elektronischen Eigenschaften von Borylliganden – und über die Möglichkeiten zu ihrer Steuerung – herauszufinden. So kann die Annahme eines formal nullwertigen Palladium-Zentrums in den Komplexen **5** und **7** erhebliche Auswirkungen auf die Koordinationschemie von (Carba)borylliganden und die für derartige Spezies erwartete Reaktivität haben.

Das stärkste Argument für die Einführung eines Bordonors in dreizähligen Pinzettenliganden sind die grundsätzlich neuen oder hochgradig veränderten Reaktivitäten der resultierenden Metallkomplexe in katalytischen Umwandlungen. Bisher konnten diese zwar noch nicht an Beispielen belegt werden, jedoch werden die EBE-Pinzettenkomplexe zwei-

fellos viele neue Entwicklungen auf den Gebieten der Borchemie und der Katalyse anstoßen.

Eingegangen am 27. August 2009

Online veröffentlicht am 8. Dezember 2009

- [1] T. B. Marder, Z. Lin, *Contemporary Boron Chemistry I*, Springer, Berlin, **2008**.
- [2] a) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209–223; b) J. Casanova, *The Borane, Carborane, Carbocation Continuum*, Wiley, New York, **1998**; c) C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677; d) S. Stadlbauer, R. Frank, I. Maulana, P. Lönnecke, B. Kirchner, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6072–6082; e) E. V. Balagurova, D. N. Cheredilin, G. D. Kolomnikova, O. L. Tok, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, I. T. Chizhevsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3745–3753; f) M. Corsini, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1351–1372; g) Z. Xie, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 259–272.
- [3] G. J. Irvine, M. J. G. 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.
- [4] a) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16069–16079; b) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 130, 16069–16079; c) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, 314, 113–115.
- [5] a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943–980; b) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, University College Press, London, **1999**.
- [6] 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) S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1641–1644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1611–1614, zit. Lit.; zur Diskussion der Bindungen in diesen Verbindungen siehe: c) A. F. Hill, *Organometallics* **2006**, 25, 4741–4743; d) G. Parkin, *Organometallics* **2006**, 25, 4744–4747.
- [7] a) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5792–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5647–5651; b) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, 21, 1714–1718; c) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, 21, 4862–4872.
- [8] a) Übersicht: H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5254–5274; Borid: b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5951–5954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5837–5840; Metalloborylen: c) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5732–5735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5650–5653.
- [9] G. R. Clark, G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 81–88.
- [10] a) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7858–7866, zit. Lit.; b) J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9384–9390; c) K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2541–2547.
- [11] L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995.
- [12] a) M. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759–1792; b) D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [13] a) A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski, M. Brookhart, *Science* **2006**, 312, 257–261; b) E. M. Schuster, M.

- Botoshansky, M. Gandelman, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4631–4634; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4555–4558; c) E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitun, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, *455*, 1093–1096.
- [14] a) M. D. Fryzuk, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2839–2845; b) L. Fan, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, *23*, 326–328; c) L. C. Liang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1152–1177.
- [15] a) P. Sangtrirutnugul, T. D. Tilley, *Organometallics* **2007**, *26*, 5557–5568; b) M. C. MacInnis, D. F. MacLean, R. J. Lundgren, R. McDonald, L. Turculet, *Organometallics* **2007**, *26*, 6522–6525; c) E. E. Korshin, G. Leitun, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7177–7189.
- [16] N. P. Mankad, E. Rivard, S. B. Harkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16032–16033.
- [17] Eine aktuelle Übersicht: J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8990–9004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832–8846.
- [18] A. M. Spokoiny, M. G. Reuter, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. Seideman, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9482–9483.
- [19] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201–9203.
- [20] a) I. R. Crossley, A. F. Hill, *Dalton Trans.* **2008**, 201–203; b) N. Tsoureas, M. F. Haddow, A. Hamilton, G. R. Owen, *Chem. Commun.* **2009**, 2538–2540.