

# Spät aber mit Stil: Synthese und Charakterisierung der ersten Übergangsmetall-Fluorborylenkomplexe\*\*

Holger Braunschweig\* und Rian D. Dewhurst

Bor · Borylenkomplexe · Gruppe-4-Metalle ·  
Matrixisolierung · Ruthenium

Die neutralen zweiatomigen Moleküle N<sub>2</sub>, CO und BF aus Hauptgruppenelementen der ersten Achterperiode bilden zwar eine isoelektronische Reihe, sie unterscheiden sich jedoch deutlich, auch als Liganden gegenüber Übergangsmetallen. Die große Herausforderung bei der Koordination von Distickstoff an Übergangsmetalle liegt in seiner Inertheit begründet, während sich CO, das zwar metastabil, aber bei Normalbedingungen handhabbar ist, als allgegenwärtiger Ligand in Übergangsmetallkomplexen findet.<sup>[1a]</sup> Wie N<sub>2</sub> ist auch BF, das dritte Molekül in dieser Reihe, schwierig an Übergangsmetalle zu koordinieren, jedoch aus anderem Grund: Seine extreme Reaktivität erschwert die Erzeugung ebenso wie die Stabilisierung in der Koordinationssphäre eines Metalls. Entsprechend hatte das völlige Fehlen von Übergangsmetallverbindungen mit BF bereits großes Interesse bei Synthetikern und Theoretikern geweckt.

Die Suche nach einer Erklärung dieser Befunde über die energetischen Verhältnisse resultierte 1998 in zwei Arbeiten von Baerends und Hoffmann,<sup>[1]</sup> wovon die erste die Lage der Grenzorbitale der freien Liganden untersuchte. Dabei zeigte sich, dass die LUMO-Energie sich nur wenig verändert, während die HOMO-Energie mit zunehmender Bindungspolarität (N<sub>2</sub> < CO < BF) drastisch ansteigt (Abbildung 1). Folglich bildet BF thermodynamisch starke σ-Bindungen zu Übergangsmetallen, jedoch erzeugt der B→M-Elektronenfluss eine positive Teilladung am Boratom, das dadurch kinetisch angreifbar wird. Diese Vorhersage hat sich bis jetzt bestätigt: Die Synthese terminaler Borylenkomplexe (mit einer M=BX-Gruppe) war nur mit sperrigen oder stark π-donierenden Substituenten erfolgreich.<sup>[2]</sup> In einem Fluoroborylenliganden ist der Fluoridsubstituent zwar ein ähnlicher π-Donor wie die oft verwendeten Di(alkyl/silyl)amino-Gruppen, er bietet jedoch keine nennenswerte sterische Abschirmung. In drei neueren Arbeiten konnten diese Probleme je-

doch elegant gelöst werden. Durch Mehrfachmetallierung<sup>[3]</sup> und Anwendung von Matrixtechniken<sup>[4]</sup> konnten Aldridge bzw. Andrews und Mitarbeiter die ersten definierten Fluoroborylenkomplexe erhalten.

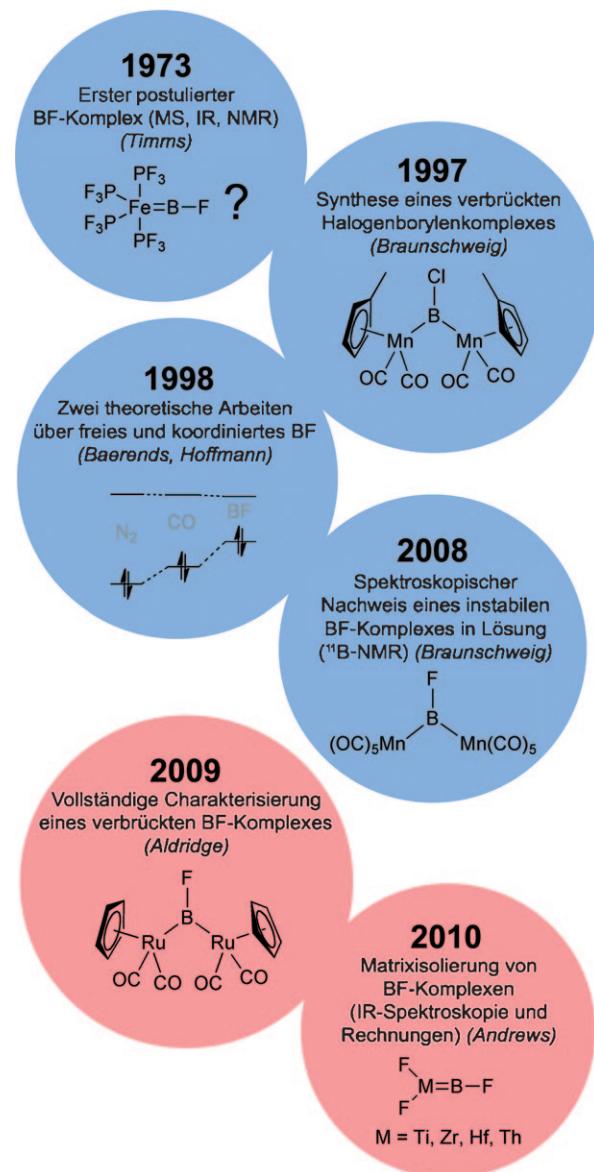


Abbildung 1. Zeitliche Entwicklung von BF als Ligand.

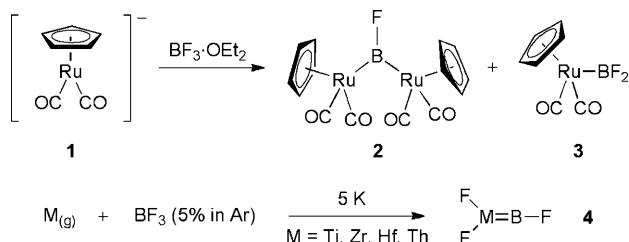
[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst

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>

[\*\*] H.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung. R.D.D. dankt der DFG für die Finanzierung eines unabhängigen Forschungsprojekts.

Im Zug seiner Arbeiten über die Herstellung von freiem BF postulierte Timms 1973 erstmals einen Fluorborylenkomplex.<sup>[5]</sup> Einem oberhalb von  $-50^{\circ}\text{C}$  instabilen Produkt der Cokondensation von  $\text{B}_2\text{F}_4$ ,  $\text{PF}_3$  und Eisendampf wurde aufgrund von IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Daten sowie massenspektrometrischen Befunden die Formel  $[\text{Fe}(\text{BF})(\text{PF}_3)_4]$  zugewiesen. Ausgehend von einem ersten verbrückenden Aminoborylenkomplex<sup>[6a]</sup> wurde später ein Chlorborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2\text{BCl}$  erhalten und vollständig charakterisiert,<sup>[6b]</sup> während ein verwandter Fluorborylenkomplex  $[(\text{OC})_3\text{Mn}]_2\text{BF}$  im Jahr 2008  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.<sup>[7]</sup>

Aldridge und Mitarbeiter berichten, dass die Zugabe von  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  zu  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2]$  (**1**) eine Mischung aus Fluoroborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Ru}]_2(\mu\text{-BF})$  (**2**) und Borylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Ru}(\text{BF}_2)]$  (**3**) über doppelte bzw. einfache Salzeliminierung liefert (Schema 1).<sup>[8]</sup> In Diethylether entstehen **2** und **3** im Verhältnis 9:1, während sich in Toluol dieses Verhältnis zugunsten des Borylkomplexes umkehrt. Nach der Isolierung von **2** wiesen die Kopplungsmuster in den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (Dublett bzw. Quartett,  $J_{\text{BF}}=247\text{ Hz}$ ) auf eine direkte B-F-Bindung hin, was durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte.



**Schema 1.** Synthesewege für Fluoroborylenkomplexe.

Die nachfolgende Fluoridabstraktion mit  $\text{AlCl}_3$  führte zu dem kationischen Dirutheniumboridkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Ru}]_2(\mu\text{-B})^+$ , in Analogie zu einem früher beschriebenen Eisenkomplex.<sup>[7]</sup> Um die Reaktivität von BF- und CO-Liganden direkt zu vergleichen, wurde der entsprechende Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Ru}]_2(\mu\text{-CO})$  mit  $\text{AlCl}_3$  umgesetzt. Dies führte nicht zur Abstraktion eines Carbonylsauerstoffatoms, sondern zur Bildung eines Lewis-Säure-Base-Paars mit Al-O-Bindung.

Unabhängig davon berichteten Andrews und Mitarbeiter in zwei Arbeiten über die Reaktionen von Metalldämpfen mit  $\text{BF}_3$  zu Fluoroborylenkomplexen von Ti, Zr, Hf und Th – vier Metalle, von denen keine stabilen Borylenkomplexe bekannt waren (Abbildung 1).<sup>[4]</sup> Überhaupt konnten die ersten Komplexe mit Ti- und Hf-B-Bindungen erst kürzlich synthetisiert werden,<sup>[8]</sup> und entsprechende Beispiele für Zr und Th fehlten gänzlich. Die Komplexe  $[\text{F}_2\text{M}=\text{BF}]$  (**4**;  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$ ) wurden durch Vermischen der beiden Komponenten während der Abscheidung bei 5 K, Bestrahlen und Tempern erhalten und IR-spektroskopisch in einer Argonmatrix nachgewiesen. Ein Vergleich der IR-Spektren mit den berechneten

Schwingungsfrequenzen belegte die Entstehung der Zielverbindungen.

Mit der Synthese dieser Fluoroborylenkomplexe verbinden sich Erwartungen in Bezug auf die Aufklärung ihrer Eigenschaften. Aldridge und Mitarbeiter fanden, dass der B-F-Abstand in **2** (1.348 Å) demjenigen in Difluorborbylkomplexen  $[\text{L}_n\text{M}-\text{BF}_2]$  entspricht, da beide planar umgebene, dreifach koordinierte Borzentren aufweisen. Rechnungen der Gruppe von Andrews zeigten, dass die Reaktion  $\text{M} + \text{BF}_3 \rightarrow \mathbf{4}$  exotherm ist [ $\text{M} = \text{Ti}$  (56 kcal mol<sup>-1</sup>),  $\text{Zr}$  (41),  $\text{Hf}$  (38),  $\text{Th}$  (40)], wobei die größte Bindungsenergie für Titan der günstigen Orbitalüberlappung von Ti und B zugeschrieben wird. Die beobachteten und berechneten B-F-Streckschwingungsfrequenzen für **4** nehmen in der angegebenen Reihe ab (gemessen:  $\text{M} = \text{Ti}$ , 1404;  $\text{M} = \text{Th}$ , 1276 cm<sup>-1</sup>), womit sich die Werte auf beiden Seiten des für freies BF berechneten Werts (1358 cm<sup>-1</sup>) finden.<sup>[1b]</sup> Die berechnete effektive Bindungsordnung für M-B nimmt in ähnlicher Weise zu [ $\text{M} = \text{Ti}$  (1.81),  $\text{Th}$  (1.91)], was eine effektivere  $\pi$ -Rückbindung unter Schwächung der B-F-Wechselwirkung andeutet.

Die Arbeiten von Aldridge und Andrews folgen komplementären Syntheseansätzen. Über zwei unterschiedliche Strategien konnte BF als Ligand sowohl an elektronenreiche späte als auch an elektronenarme frühe Übergangsmetalle gebunden werden. Die beiden Arbeiten schließen den Fall des fehlenden Fluoroborylenkomplexes nun ab und rücken Untersuchungen zu den Eigenschaften und zur Reaktivität dieses ungewöhnlichen Liganden in den Blickpunkt.

Eingegangen am 10. Februar 2010  
Online veröffentlicht am 9. April 2010

- [1] a) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1080–1090; b) A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 210–221; c) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717–774.
- [2] Übersichten zu Borylenkomplexen: a) G. J. Irvine, M. J. G. Leslie, 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; b) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786–1801; c) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614–615, 18–26; d) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 1–51; e) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; f) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535–559; g) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 51, 163–192; h) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, 566–571; i) H. Braunschweig, G. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6128–6133; j) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5254–5274; k) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, 27, 6381–6389; l) L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995; m) D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157–1171; n) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, DOI: 10.1021/cr00033n.
- [3] D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3723–3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3669–3672.
- [4] a) X. Wang, B. O. Roos, L. Andrews, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 161–164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 157–160; b) X. Wang, B. O. Roos, L. Andrews, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1646–1648.

- [5] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632; b) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589; c) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123.
- [6] a) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298; b) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.
- [7] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5009–5011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [8] T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162–14163.

## Neugierig? Sachbücher von WILEY-VCH

CHRISTIAN SYNWOLDT

### Alles über Strom

So funktioniert Alltagselektronik

ISBN: 978-3527-32373-9

September 2009 250 S. mit 112 Abb.

Gebunden € 24,90

Synwoldt nimmt seine Leser mit auf eine äußerst unterhaltsame Reise in die Innenwelten der Geräte und Anwendungen, ohne die modernes Leben nicht mehr vorstellbar ist. Dabei begegnet man Beethoven und dem Radio ebenso wie den neuesten Klingeltönen, surft auf der Welle von Protokollen und Diensten durchs Internet und erfährt, wie die Bilder der letzten Tatort-Folge ihren Weg in unser Wohnzimmer fanden. Und wenn der Krimi schlecht war, weiß man nach der Lektüre dieses Buches, wie die Technik funktioniert, mit deren Hilfe man seine Kritik an den Sender übermittelt – egal ob man das per E-Mail, Festnetztelefon oder Handy tut.

In seinem auch für Techniklaien leicht verständlichen Buch lüftet Christian Synwoldt die Geheimnisse der „Technologie des Alltags“.



 **WILEY-VCH**

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

[www.wiley-vch.de/sachbuch](http://www.wiley-vch.de/sachbuch)