

# Koordination und Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten an Metallzentren

Gilles Alcaraz\* und Sylviane Sabo-Etienne\*

Amin-Boran-Addukte · B-H-Aktivierung · Dehydrierungen ·  $\sigma$ -Boran-Komplexe · Wasserstoffspeicher

**Z**ahlreiche Untersuchungen haben sich in jüngster Zeit mit der katalytischen Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten beschäftigt, die als eine potenzielle Diwasserstoff-Speicherform angesehen werden. Dabei wurden in katalytischen und stöchiometrischen Umsetzungen beachtliche Fortschritte erzielt. In diesem Kurzaufsatz werden die Koordination von Amin-Boran-Addukten an Metallzentren und mögliche Folgereaktionen diskutiert, wobei ein besonderes Augenmerk auf der B-H-Aktivierung liegt. Wir stellen die wenigen Beispiele vor, in denen ein Dehydrierungsprodukt in koordinierter Form beobachtet werden konnte. Dies schließt auch die Koordination von Aminoboran ein, das unter Abspaltung von Diwasserstoff aus Ammoniak-Boran entsteht.

## 1. Einleitung

Die Aktivierung von E-H-Bindungen ( $E = H, C, Si, B$ ) an Metallzentren wird seit Jahrzehnten intensiv erforscht.<sup>[1]</sup> Dafür gibt es vor allem zwei Gründe: die Suche nach ungewöhnlichen Bindungsmodi und die Bedeutung solcher Reaktionen für wichtige katalytische Prozesse. Das starke Interesse an der B-H-Aktivierung geht über die wohlbekannte metallkatalysierte Hydroborierung hinaus.<sup>[2]</sup> In den vergangenen zehn Jahren wurden zwei Prozesse mit möglicher umwelt- und energietechnischer Relevanz vorgestellt: die Borylierung von Alkanen oder Arenen – hauptsächlich eine  $B_{sp^3}$ -H-Aktivierung<sup>[3]</sup> – und die dehydrierende Kupplung von Amin-Boran-Addukten mit  $B_{sp^3}$ -H- und N-H-Bindungen.<sup>[4]</sup> Mögliche Anwendungsgebiete liegen in der Wasserstoffspeicherung, der Transferhydrierung und der Synthese von anorganischen Polymeren. Fortschritte bei der Entwicklung dieser beiden Prozesse haben auch bemerkenswerte neue Bindungsmodi offenbart, die verschiedenen Stadien der B-H-Aktivierung entsprechen.

Bevor Hartwig et al.<sup>[5]</sup> erstmals nachweisen konnten, dass ein dreibindiges Boran im  $\eta^2$ -Modus an ein Metallzentrum binden kann (als  $\sigma$ -Boran-Komplex, entsprechend den Komplexen von Diwasserstoff), waren Borhydrid- und Borylkomplexe, die Produkte einer oxidativen Addition der B-H-Bindung, die häufigsten Komplexe mit Borliganden.<sup>[1c]</sup> Aber auch seit dem ursprünglichen Beitrag von Hartwig et al. aus dem Jahr 1996 sind sehr wenige „echte“  $\sigma$ -Boran-Komplexe isoliert worden (Abbildung 1). Um zu definieren, was einen „echten“  $\sigma$ -Bo-

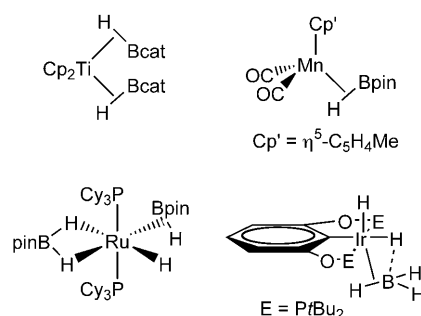


Abbildung 1. Beispiele für „echte“  $\sigma$ -Boran-Komplexe.

ran-Komplex ausmacht, muss man zunächst verstehen, wie dreibindige Borverbindungen an Metallzentren koordinieren. Einige Beispiele dafür haben die Gruppen von Hartwig, Sabo-Etienne, Goldberg und Heinekey geliefert.<sup>[6]</sup> Vor kurzem haben wir Komplexe isoliert, in denen ein Dihydroboran über zwei geminale B-H- $\sigma$ -Bindungen an das Metallzentrum bindet.<sup>[7]</sup> Bei diesem neuen Koordinationsmodus handelt es sich um eine 4-Zentren-4-Elektronen-Wechselwirkung, und nicht, wie in den wenigen Fällen von Bis( $\sigma$ -boran)-Komplexen, um

[\*] Dr. G. Alcaraz, Dr. S. Sabo-Etienne  
CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination)  
205 route de Narbonne, 31077 Toulouse (Frankreich)  
und  
Université de Toulouse, UPS, INPT, 31077 Toulouse (Frankreich)  
Fax: (+33) 5-6155-3003  
E-Mail: gilles.alcaraz@lcc-toulouse.fr  
sylviane.sabo@lcc-toulouse.fr  
Homepage: <http://www.lcc-toulouse.fr/lcc/spip.php?article433>

eine 5-Zentren-4-Elektronen-Wechselwirkung.<sup>[5,6h,8]</sup> Parallel zu dreibindigen Borspezies wurden auch Lewis-Base-Addukte von Boran untersucht. Shimoi et al. isolierten im Jahr 1999 eine Reihe von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung  $[L_nM(\eta^1-H_3B\cdot A)]$ .<sup>[9]</sup> In den neutralen Addukten  $H_3B\cdot A$  ist A ein tertiäres Amin oder Phosphan.

Ammoniak-Boran (AB) hat einige Aufmerksamkeit als mögliche Wasserstoffspeicherform auf sich gezogen.<sup>[4]</sup> Derzeit scheint es, als würden die Produkte bei metallinduzierten Dehydrierungen von Amin-Boran-Addukten  $H_3B-NR_{3-n}H_n$  ( $n=1-3$ ) stark von der eingesetzten Übergangsmetallverbindung abhängen. Seit den bahnbrechenden Studien von Manners und Mitarbeitern zur Dehydrierung von Dimethylamin-Boran (DMAB) mit dem Wilkinson-Katalysator oder  $[\{Rh(cod)(\mu-Cl)\}_2]$ <sup>[10]</sup> ( $cod=1,5$ -Cyclooctadien) sind einige neue Katalysatorsysteme für die AB-Dehydrierung hinzugekommen. Dabei wurde ein starker Einfluss auf die Reaktionskinetik und die resultierenden Oligomere oder Polymere festgestellt und mithilfe von theoretischen Studien erklärt (Abschnitt 3). Zwar konnten die komplizierten Mechanismen dieser Reaktionen nicht vollständig ausgeleuchtet werden, doch aktuelle Arbeiten von Weller et al. mit Rhodium<sup>[11]</sup> sowie Alcaraz und Sabo-Etienne mit Ruthenium<sup>[12]</sup> brachten Fortschritte bezüglich der B-H-Aktivierung und der Fähigkeit eines Metallzentrums, die B-N-Einheit über die Elementarschritte von Amin-Boran-Dehydrierungen hinweg zu erhalten. Unter dem zuletzt genannten Aspekt verdienen „freie“ oder metallgebundene reaktive Aminoborane besondere Beachtung.

Die Verwendung von Ammoniak-Boran als Wasserstoffspeicherform wurde schon andernorts abgewogen.<sup>[4,13]</sup> Hier beschreiben wir nun Fortschritte bei der Koordination von Ammoniak-Boran und verwandten Amin-Boran-Addukten an Metallzentren. Außerdem diskutieren wir im Detail den B-H-Aktivierungsschritt und seine Bedeutung für die katalytische Dehydrierung.

## 2. Boran-Addukte tertiärer Amine

### 2.1. $\eta^1$ -Koordination von $H_3B-NMe_3$ und $H_2BR-NMe_3$

Zur Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten  $H_3B-NR'_{3-n}H_n$  ( $R'=Alkyl$ ,  $n=1-3$ ) bedarf es einer Reihe auf-

einanderfolgender Elementarschritte unter Aktivierung der B-H- und der N-H-Bindung. Zwar verhindert das Substitutionsmuster am Stickstoffatom in den Boran-Addukten  $H_3B-NR'_3$  von tertiären Aminen jegliche Diwasserstoff-Freisetzung, die B-H-Bindung lässt sich aber durch  $\eta^1$ -Komplexierung an ein Metallzentrum aktivieren. Solche Spezies, auch bekannt als Shimoi-Komplexe, wurden hauptsächlich für

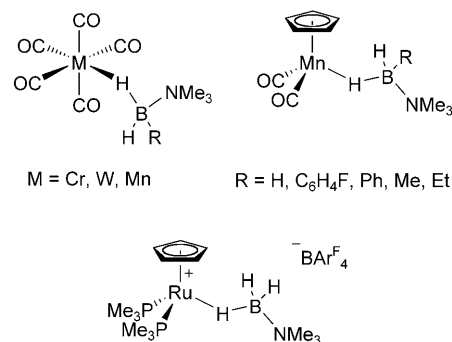


Abbildung 2. Shimoi-Komplexe.

Chrom, Wolfram, Mangan und Ruthenium isoliert (Abbildung 2).<sup>[9,14]</sup>

Die Verhältnisse bei der Komplexierung einer E-H-Bindung unter Bildung eines  $\sigma$ -Komplexes erinnern an das Chatt-Dewar-Duncanson-Modell für die Koordination eines Olefins an ein Metallzentrum. Bei Diwasserstoff-Komplexen erfolgt die seitliche  $\eta^2$ -Bindung durch Elektronendonation aus dem bindenden  $\sigma_{H-H}$ -Orbital in ein leeres Metallorbital und Rückbindung aus einem gefüllten d-Orbital des Metallzentrums in das antibindende  $\sigma^*_{H-H}$ -Orbital. Bei „echten“  $\sigma$ -Boran-Komplexen ist die Rückbindung in das antibindende  $\sigma^*_{B-H}$ -Orbital wegen dessen hoher Energie unmöglich, aber eine effiziente Rückbindung in das leere p-Orbital des Boratoms führt zur  $\eta^2$ -Koordination. In Shimoi-Komplexen ergibt sich die M-H-B-Verknüpfung dagegen hauptsächlich aus einer Elektronendonation der B-H- $\sigma$ -Bindung zum Metallzentrum mit vernachlässigbarer Rückbindung in  $\sigma^*_{B-H}$ .<sup>[9,14a]</sup> Folglich sind Boran-Addukte tertiärer Amine sehr labile Liganden, die im Festkörper eine verkippte M-H-B-Brücke mit terminaler  $\eta^1$ -Koordination und 3-Zentren-2-Elektronen-



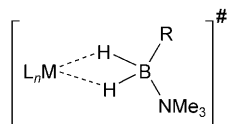
Sylviane Sabo-Etienne ist Directrice de Recherche des CNRS und Gruppenleiterin am Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) in Toulouse. In Zusammenarbeit mit Theoretikern erforscht sie neuartige Organometallkomplexe mit ungewöhnlichen Koordinationsmodi und deren Anwendung in der Katalyse. Aktuelle Schwerpunkte sind die Silan- und Boranaktivierung, katalytische Hydrierungen, C-X-Bindungstransformationen, Wasserstofftransfer, C-H-Aktivierung und die Entwicklung polyfunktioneller Liganden sowie Modelle für Wasserstoffspeicher und katalytische Anwendungen, die Wasserstoff- und Boran-Koordinationschemie verbinden.



Gilles Alcaraz promovierte 1995 in der Gruppe von Guy Bertrand an der Université de Toulouse (LCC). Nach einem Postdoktorat bei Hansjörg Grützmacher (ETH Zürich) wechselte er 1997 für Arbeiten auf dem Gebiet der Borchemie in die Gruppe von Michel Vaultier am CNRS der Universität Rennes. 2006 trat er der Gruppe von Sylviane Sabo-Etienne am LCC in Toulouse bei. Er befasst sich zurzeit mit Bor in der Organometallchemie sowie mit der Aktivierung von Boranen.

Bindung bilden, um sterische Abstoßung zu vermeiden.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur zeigten im hydridischen Bereich ein gemitteltes Signal für die  $\text{BH}_3$ -Einheit, was ein fluxionales Verhalten und auf einen schnellen Austausch zwischen dem verbrückenden und den endständigen Wasserstoffatomen am Boratom hindeutet.<sup>[9]</sup>

In weiteren Arbeiten zur Wechselwirkung zwischen Boran-Addukten tertiärer Amine und Metallzentren wurde das Substitutionsmuster am Boratom geändert. Die Einführung eines elektronenschiebenden Substituenten stabilisiert die

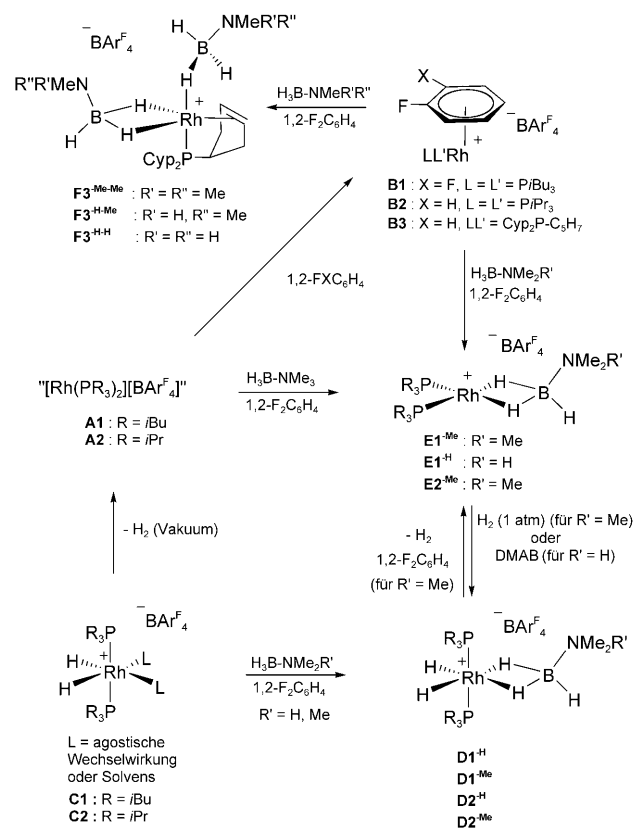


**Abbildung 3.**  $\eta^2$ -Übergangszustand nach Shimoi.

M-H-B-Wechselwirkung, weil der  $\sigma$ -Donorcharakter des Liganden verstärkt wird, ohne den Koordinationsmodus zu beeinflussen.<sup>[15]</sup> Ein Übergangszustand mit einer  $\eta^2$ -Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und  $\text{H}_2\text{BR-NMe}_3$ -Ligand wurde für den Austausch der B-H-Wasserstoffatome postuliert (Abbildung 3).

## 2.2. $\eta^2$ -Koordination von $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$

Kürzlich nutzten Weller und Mitarbeiter latent ungesättigte kationische Rhodiumspezies, um Komplexe mit  $\eta^2$ -koordinierten Amin-Boran-Addukten zu erhalten (Schema 1).<sup>[16]</sup> Zunächst setzten sie die Zwölf-Elektronen-Vorstufen **A1** oder **A2** mit  $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$  zu den ( $\eta^2$ -Amin-Boran)-Komplexen **E1<sup>Me</sup>** bzw. **E2<sup>Me</sup>** um. Die Koordination des



**Schema 1.** B-H-Aktivierung an kationischen Rhodiumkomplexen.

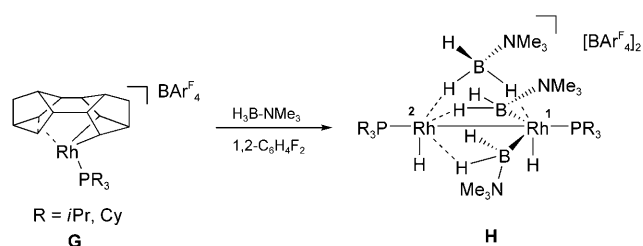
Amin-Boran-Addukts an das quadratisch-planar umgebene Rhodium(I)-Zentrum in den Komplexen **E<sup>Me</sup>** wurde durch Röntgen-Kristallographie bestätigt. Anders als in den geminalen Bis( $\sigma$ -B-H)-Borankomplexen von Alcaraz und Sabo-Etienne<sup>[7,17]</sup> (siehe Abschnitt 3.3) wirkt der  $\eta^2$ -gebundene Amin-Boran-Ligand in **E<sup>Me</sup>** ausschließlich als  $\sigma$ -Donor. In früheren Beispielen wurde Thexyl-Borhydrid in  $[\text{Rh}(\eta^2\text{-H}_3\text{B-CMe}_2\text{iPr})(\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{iPr}_2)]$  im  $\eta^2$ -Modus an ein Rhodiumzentrum und in  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-H}_3\text{B-CMe}_2\text{iPr})(\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{iPr}_2)_2]$  als Brückenligand koordiniert.<sup>[18]</sup>

Eine alternative Synthese geht von den Rhodium(III)-dihydrid-Vorstufen **C** aus. Im ersten Schritt wurden die (Amin-Boran)-Dihydridkomplexe **D<sup>Me</sup>** erhalten. **D1<sup>Me</sup>** mit Triisobutylphosphan-Liganden konnte nur unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre charakterisiert werden, weil es leicht unter Abspaltung von Diwasserstoff in **E1<sup>Me</sup>** übergeht. **D2<sup>Me</sup>** mit sperrigeren Triisopropylphosphan-Liganden war dagegen sogar im Vakuum beständig; eine Strukturanalyse zeigt im Festkörper ein pseudo-oktaedrisch umgebenes Rhodium(III)-Zentrum mit *trans*-ständigen Phosphanen in den axialen Positionen sowie *cis*-ständigen Hydriden und einem  $\eta^2$ -koordinierten  $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$ -Ligand in den äquatorialen Positionen. In Gegenwart von *tert*-Butylethen konnte aber auch **D2<sup>Me</sup>** zum Rhodium(I)-Komplex **E2<sup>Me</sup>** dehydriert werden. Auch die Komplexe **B1** und **B2** mit einem labilen Fluorbenzol-Ligand wurden als latent ungesättigte Vorstufen mit Trimethylamin-Boran unter Bildung von **E<sup>Me</sup>** umgesetzt.

Ganz anders verhielt sich die Lage, wenn anstelle von  $\text{PiBu}_3$  oder  $\text{PiPr}_3$  der zweizählige Ligand Dicyclopentyl(cyclopentenyl)phosphan verwendet wurde. Ausgehend von **B3** konnte erstmals der Komplex **F3<sup>Me-Me</sup>** isoliert werden, in dem zwei Amin-Boran-Addukte in unterschiedlichen Koordinationsmodi –  $\eta^1$  und  $\eta^2$  – an das Rhodiumzentrum gebunden waren. Diese Situation gemahnt an den Rutheniumkomplex  $[\text{RuH}(\mu\text{-H}_2\text{Bpin})(\eta^2\text{-HBpin})(\text{PCy}_3)_2]$ , in dem zwei HBpin-Liganden als  $\sigma$ -Boran und Dihydroborat koordinieren (pin = Pinacolato; Abbildung 1).<sup>[6e,f]</sup> Die Bildung von **F3<sup>Me-Me</sup>** und seinen Analoga durch Reaktionen von DMAB oder AB mit **B3** stellt die einzigartigen Eigenschaften des Tricyclopentylphosphan( $\text{PCyp}_3$ )-Liganden heraus, dessen partielle Dehydrierung in Untersuchungen der Gruppen um Weller und Sabo-Etienne vielfältige Reaktionen ermöglichte.<sup>[19]</sup>

## 2.3. Neue Aktivierungsmodi für $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$

Neben vielen andere kationischen Rhodiumkomplexen nutzten Weller und Chaplin auch den Rhodium(III)-Komplex **G** als Quelle für ein  $\{\text{Rh}(\text{PR}_3)\}^+$ -Fragment, dessen Reaktion mit  $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$  den Zweikernkomplex  $[\text{Rh}_2(\text{PR}_3)_2(\text{H})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-H}_2\text{B-NMe}_3)_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-H}_3\text{B-NMe}_3)][\text{BAR}^F_{4}]_2$  (**H**) ergibt (Schema 2; R = Cy, *i*Pr).<sup>[11]</sup> Der  $\text{PCy}_3$ -Komplex wurde durch Röntgen-Kristallographie charakterisiert. Dieser Komplex ist deshalb bemerkenswert, weil er koordiniertes  $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$  in zwei unterschiedlich stark aktivierten Zuständen zeigt: Ein  $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$ -Addukt wirkt als Brückenligand, der  $\eta^1$ -B-H-Bindungen zu beiden Rhodiumzentren bildet. Darüber hinaus sind zwei weitere Moleküle  $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$  oxidativ an ein Rhodiumzentrum addiert. Dadurch entsteht ein Hydrido-



**Schema 2.** Bildung eines basestabilisierten Rhodiumborylkomplexes.

Diboryl-Rhodiumfragment, dessen Borylgruppen jeweils eine  $\eta^1\text{-B-H}$ -Bindung zu dem zweiten Metallzentrum bilden. Das Vorliegen dieser beiden unterschiedlichen Bindungsmodi ist durch Röntgen-Strukturanalyse und NMR-spektroskopische Daten abgesichert. Der Brückenligand hat sehr große Rh-B-Abstände von 2.747(5) und 2.757(5) Å. Dagegen liegen die Rh1-B-Abstände von 2.086(4) und 2.086(4) Å im typischen Bereich für Borylverbindungen, und die Rh2-B-Abstände von 2.217(4) und 2.233(4) Å entsprechen Werten für ( $\eta^1\text{-B-H}$ )-Rh-Bindungen. Die neuartigen Bindungsmodi werden weiterhin durch berechnete Strukturen und Bindungsordnungen bestätigt. NMR-Spektren belegen, dass diese Struktur in Lösung beibehalten wird. Die Boratome in den beiden unterschiedlichen Umgebungen sind durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta = +37.3$  ppm und  $\delta = -9.6$  ppm im Verhältnis 2:1 für die Boryl- bzw. den verbrückenden Amin-Boran-Liganden charakterisiert. NMR- und In-situ-ESI-MS-Studien zeigen, dass **H** über die Abspaltung des Kohlenwasserstoffliganden aus **G** und die Bildung des intermediären Rhodium(I)-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{P}i\text{Pr}_3)(\eta^2\text{-H}_3\text{B-NMe}_3)(\eta^1\text{-H}_3\text{B-NMe}_3)][\text{BARF}_4]$  entsteht. Vor der Dimerisierung soll eine B-H-Aktivierung dann noch eine Hydrido-Boryl-Spezies erzeugen, weitere Intermediate konnten aber nicht nachgewiesen werden.

Während ähnliche Bindungsmodi bereits für Silane beobachtet worden waren, sind basestabilisierte Borylkomplexe mit vierfach koordinierten Borzentren durchaus eine Seltenheit. Bisher wurden erst vier solche Trimethylphosphan-stabilisierte Borylkomplexe, von Mo, W, Mn und Fe, erhalten.<sup>[20]</sup> Zur B-H-Aktivierung von  $\text{Me}_3\text{P-BH}_3$  an den entsprechenden Methylkomplexen, bei der Methan abgespalten wird, war eine Bestrahlung erforderlich.

### 3. Amin-Boran-Addukte $\text{H}_3\text{B-NR}_{3-n}\text{H}_n$ mit $n = 1-3$

Im Vergleich zu „einfachen“ Fällen wie  $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$ , in denen nur hydridische H-Atome vorliegen, wird die Situation für Boran-Addukte primärer und sekundärer Amine, und vor allem auch für Ammoniak-Boran, durch das Vorliegen hydridischer B-H- und protischer N-H-Gruppen komplizierter, weil immer mit der Abspaltung von Diwasserstoff zu rechnen ist. In Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen kann die Dehydrierung schon unter milden Bedingungen ablaufen; die Spaltung einer B-H- und einer N-H-Bindung führt normalerweise zur Freisetzung von Diwasserstoff sowie zu Produkten, die formal aus der Verknüpfung von Aminoboran-Einheiten  $\text{H}_2\text{BNR}_{3-n}\text{H}_{n-1}$  ( $n = 1-3$ ) resultieren. Ob

dabei definierte Polyaminoborane entstehen, hängt sowohl vom Substitutionsmuster am Stickstoffatom als auch von der Katalysatorvorstufe ab.<sup>[4a]</sup>

#### 3.1. Katalytische Dehydrierung

Ausgehend von Boran-Addukten  $\text{H}_3\text{B-NR}_2\text{H}$  mit sekundären Aminen führt die katalytische Dehydrierung zu den cyclischen Dimeren, im Fall von  $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$  (DMAB) also zu  $(\text{H}_2\text{BNMe}_2)_2$ .<sup>[10]</sup> Boran-Addukte sekundärer Amine mit sperrigen Substituenten ergaben bei einfacher thermischer Dehydrierung die monomeren Spezies  $\text{H}_2\text{BNR}_2$ .<sup>[21]</sup> Manners et al. nutzten Verbindungen einiger später Übergangsmetalle für die katalytische Dehydrierung von DMAB. In Studien an Rhodium zeigten sie, dass kleine Metallcluster als aktive Heterogenkatalysatoren wirken können.<sup>[10b,c,22]</sup> Weitere Untersuchungen befassten sich daraufhin mit Homogenkatalysatoren der frühen (Ti, Zr),<sup>[23]</sup> mittleren (Cr, Mo, W, Re)<sup>[24]</sup> und späten Übergangsmetalle (Ru, Rh)<sup>[11,16a-c,25]</sup> für diesen Prozess. In diesem Zusammenhang wurde auch über eine gekoppelte Hydrierung von Olefinen berichtet.<sup>[26]</sup>

Anders als im Fall von DMAB hängen die Produkte bei der Dehydrierung von Ammoniak-Boran (AB) oder von Boran-Addukten primärer Amine stark von der Katalysatorvorstufe ab. So lassen sich Borazine  $(\text{HB=NR})_3$  ( $\text{R} = \text{H}$ , Alkyl) durch eine zweistufige Dehydrierung über ein cyclisches Trimer  $(\text{H}_2\text{BNHR})_3$  erhalten, wobei allerdings auch wechselnde Mengen an oligomeren und polymeren Produkten  $(\text{H}_2\text{BNHR})_n$  entstehen können.<sup>[27]</sup> Diese Polyborazane geben sich in  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren durch charakteristische breite Signale zwischen  $\delta = +5$  und  $-25$  ppm zu erkennen.<sup>[10b]</sup> Eine weitere Dehydrierung führt zu B-N-vernetzten Borazinmaterialien mit breiten Signalen bei  $\delta = +40$  bis  $+20$  ppm.<sup>[10b,28]</sup> Ein wichtiger Beitrag auf diesem Gebiet war der Einsatz von Brookharts Iridiumkatalysator  $[\text{IrH}_2(\text{pocop})]$  ( $\text{pocop} = [\eta^3\text{-1,3-(OPtBu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ ) in homogenkatalytischen Dehydrierungen von Ammoniak-Boran durch Goldberg und Heinekey.<sup>[29]</sup> Im Jahr 2006 und später darüber hinaus auch von Boran-Addukten primärer Amine durch Manners.<sup>[30]</sup> Dieser Katalysator ergab deutlich veränderte Reaktionskinetiken und Produktverteilungen als zuvor beschriebene Katalysatoren. In verdünnten THF-Lösungen spalteten Ammoniak-Boran und Boran-Addukte primärer Amine schnell ein Äquivalent an Diwasserstoff an, wobei das unlösliche Pentamer  $(\text{H}_2\text{BNH}_2)_5$  bzw. lösliche Polyalkylaminoborane entstanden. Die katalytische Dehydrierung von AB war in Gegenwart von 0.5 Mol-%  $[\text{IrH}_2(\text{pocop})]$  binnen 14 min bei Raumtemperatur abgeschlossen. Bei höheren Substratkonzentrationen wurden in beiden Fällen polymere Aminoborane gebildet.

Unter Verwendung von  $[\text{RuCl}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$  als Katalysatorvorstufe und einer Aktivierung durch KOtBu erzielten Fagnou et al. ähnliche Resultate.<sup>[31]</sup> Im Fall von Methylamin-Boran  $\text{H}_3\text{B-NMeH}_2$ , führte die Abspaltung eines Äquivalents Diwasserstoff innerhalb von weniger als 10 s zu Poly(*N*-methylaminoboran), bevor anschließend in einem langsameren Schritt ein zweites Äquivalent  $\text{H}_2$  binnen 10 min freigesetzt wurde; als Produkt verblieben B-N-vernetzte Bo-



razinmaterialien. Eine effiziente Dehydrierung von AB zu  $(\text{H}_2\text{BNH}_2)_n$  gelang auch Schneider et al. mithilfe eines Hydrido(amido)ruthenium-Komplexes mit einem stabilisierenden PNP-Pinzettenligand (Umsatzzahl = 8300 mit 0.01 Mol-% Katalysator).<sup>[32]</sup> Polyborazylene wurden von Baker et al. aus AB in Gegenwart von Nickel-NHC-Katalysatoren erhalten.<sup>[33]</sup> Kürzlich beschrieben Kawano und Shimoi die Dehydrierung von Boran-Addukten sekundärer oder primärer Amine durch  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  unter Bestrahlung. Die Umsetzungen lieferten cyclische Aminoborandimere bzw. Borazinmaterialien in guten Ausbeuten.<sup>[24b]</sup>

### 3.2. Mechanistische Aspekte

Während zahlreiche Organometallkomplexe bekannt sind, die eine Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten auslösen können, bleibt die Identifizierung aktiver Spezies weiterhin eine Herausforderung. Auf der Grundlage kinetischer Studien und der Charakterisierung metallorganischer Ruhezustände mithilfe von Ex-situ- oder Operando-Techniken wurden Reaktionswege vorgeschlagen und in Rechnungen theoretisch überprüft.

Der Mechanismus der Titanocen-katalysierten Dehydrierung von Dimethylamin-Boran<sup>[23]</sup> wurde in einer DFT/B3LYP-Studie von Luo und Ohno untersucht.<sup>[34]</sup> Sie schlugen einen intramolekularen Mechanismus mit den folgenden Schritten vor: 1) Durch Koordination von DMAB an das Ti-Zentrum über eine B-H-Bindung entsteht  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^1\text{-H}_3\text{B-NHMe}_2)]$ , 2) N-H-Aktivierung erzeugt eine Hydridspezies, 3) B-H-Aktivierung liefert ein zweites Hydrid unter Freisetzung von  $\text{H}_2\text{BNMe}_2$ , das dimerisieren kann, und 4) die reduktive Eliminierung von  $\text{H}_2$  aus  $[\text{Cp}_2\text{TiH}_2]$  ermöglicht die neuerliche Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^1\text{-H}_3\text{B-NHMe}_2)]$  durch Koordination von DMAB.

An Shimoi-Systemen wurde insbesondere die chromkatalysierte Dehydrierung von DMAB unter photolytischen Bedingungen theoretisch (mit DFT/PBE0) untersucht. Ein ähnlicher Mechanismus wie für das Titan-Beispiel, aber mit konzertiertem Verlauf, wurde verworfen. Als Alternative wurde die Bildung des ungesättigten  $\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}$ -Fragments in situ vorgeschlagen, an dem nach Koordination von DMAB über die B-H- und N-H-Gruppe eine stufenweise intramolekulare Reaktion ablief.<sup>[24b]</sup>

Für die Dehydrierung von Ammoniak-Boran mit Nickel-NHC-Komplexen maßen Baker et al. kinetische Isotopeneffekte (KIEs), die auf eine Beteiligung der N-H- und B-H-Bindungen an geschwindigkeitsbestimmenden Schritten hindeuten.<sup>[33]</sup> Anfangs wurde ein ungewöhnlicher Mechanismus berechnet, dessen erster Schlüsselschritt eine Übertragung des N-H-Protons von AB auf den Carbenligand am Metallzentrum vorsah.<sup>[35]</sup> Später konnten Musgrave et al. die experimentell bestimmten KIEs durch eine gründliche theoretische Studie erklären.<sup>[36]</sup> Am wichtigsten war dabei der Austausch eines Carbenliganden gegen AB. Zwei Intermediate sollen für den Dehydrierungsprozess besonders wichtig sein. Dabei soll ein Monocarbon-Nickelhydridkomplex mit einem  $\beta$ -agostischen Amidoboran-Ligand entstehen, obgleich in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren keine Ni-H-Resonanz beobachtet werden

konnte.<sup>[33]</sup> Kürzlich konnten aber Zirconocen-Komplexe mit  $\beta$ -agostischen Amidoboran-Liganden isoliert werden, was wiederum für die mögliche Beteiligung eines solchen Intermediats spricht.<sup>[37]</sup> Die Abspaltung von Diwasserstoff aus dem Nickelkomplex ergäbe die aktive Nickel(0)-Spezies  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{H}_2\text{BNH}_2)]$ , in der Aminoboran ähnlich wie Ethen an das Nickelzentrum gebunden wäre.

Rechnungen zur katalytischen Dehydrierung von AB durch den Iridium-Pocop-Pinzettenkomplex sagten zunächst eine  $\eta^1$ -Koordination von AB an das Iridiumzentrum voraus.<sup>[38]</sup> Unter verschiedenen denkbaren Routen nahm man einen konzertierten  $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{V}}$ -Mechanismus (Übertragung des B-H-Wasserstoffatoms auf das Metallzentrum und Übertragung des N-H-Wasserstoffatoms auf ein Hydrid) mit sechsgliedrigem Übergangszustand als wahrscheinlichsten Verlauf an.<sup>[29]</sup> Die Freisetzung von Aminoboran würde hiernach ein Iridiumtetrahydrid-Intermediat erzeugen, das experimentell auch beobachtet werden konnte. (Diese Spezies wurde kürzlich als Dihydrid(diwasserstoff)-Komplex formuliert.<sup>[39]</sup>) Durch Abspaltung von Diwasserstoff gelangt man schließlich wieder zum ursprünglichen Dihydridkomplex.

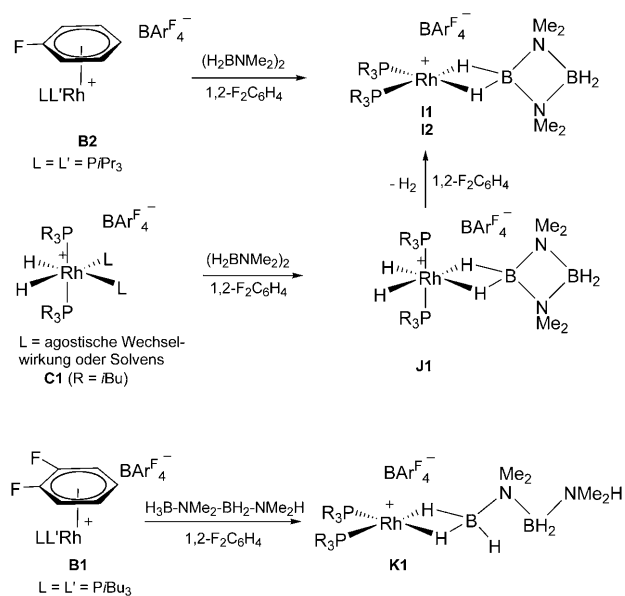
Weil rutheniumkatalysierte Alkoholorxidationen über eine Außensphären-Wasserstoffübertragung unter Beteiligung eines Amidoliganden verlaufen können, gingen Fagnou et al. in DFT-Rechnungen von einer Amidohydridspezies aus.<sup>[31]</sup> Sie schlugen für die Reaktion dieser Spezies mit AB die Übertragung eines N-H-Protons vom AB auf das N-Atom des Amidophosphan-Liganden unter Bildung eines  $\eta^1$ -Amidoboran-Metallkomplexes vor. Die anschließende Eliminierung von  $\text{H}_2\text{BNH}_2$  könnte einen Dihydridkomplex erzeugen, und nach Abspaltung von Diwasserstoff aus einem *trans*-Hydrido(diwasserstoff)-Komplex, der durch Protonenübertragung vom Aminophosphan-Ligand entsteht, wäre die Ausgangsspezies wieder erreicht.

Eine ähnliche Strategie wendeten Schneider et al. an,<sup>[25,32]</sup> die den Ruthenium-PNP-Amidopinzettenkomplex  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{npp})(\text{PMe}_3)]$  ( $\text{npp} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2$ ) als Katalysator in der Dehydrierung von AB und DMAB zu polymerem  $(\text{H}_2\text{BNH}_2)_n$  bzw. zu dem Dimer  $(\text{H}_2\text{BNMe}_2)_2$  nutzten. (Das Kopf-Schwanz-Produkt dieser dehydrierenden Kupplung wurde während der Reaktion detektiert.) Dabei wurden noch größere kinetische Isotopeneffekte als bei Bakers System ermittelt, die mit einem konzertierten Mechanismus mit N-H- und B-H-Spaltung in geschwindigkeitsbestimmenden Schritten in Einklang sind. Die Reaktion des Pinzettenkomplexes mit Amin-Boran-Addukten führt unter Diwasserstoff-Entwicklung zu den isolierbaren Komplexen  $[\text{Ru}(\text{H})\{(\mu\text{-H})\text{BH}(\text{NR}_2)(\text{npp})\}(\text{PMe}_3)]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{H}$ ) mit viergliedrigen Ru-N-B-H-Metallacyklen.<sup>[25]</sup> Diese Spezies sind augenscheinlich nicht an der schnellen Dehydrierung von AB beteiligt, sie könnten aber eine Rolle bei der langsamen Dehydrierung von DMAB spielen. Ihre Isolierung nach Umsetzungen von AB belegt die Stabilisierung von  $\text{H}_2\text{BNH}_2$  durch Koordination an ein N-Ru-Fragment.

Die rhodiumvermittelte Dehydrierung wurde gründlich untersucht. In zahlreichen Studien wurden Operando-Techniken und Ab-initio-Moleküldynamik kombiniert, um die Rolle des Rhodiumkatalysators in der dehydrierenden Kupplung von Amin-Boran-Addukten aufzudecken.<sup>[40]</sup> Bei

der Behandlung von  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  mit DMAB entstehen tetraedrische Cluster  $[\text{Rh}_4(\text{H}_2\text{BNMe}_2)_8]^{2+}$  aus Rhodiumatomen und Dimethylaminoboran-Liganden, die einen möglichen Ruhezustand des Katalysators darstellen.<sup>[40b]</sup> Nach der Dissoziation eines  $\text{H}_2\text{BNMe}_2$ -Liganden ist Rechnungen zufolge die  $\eta^1$ -Koordination von DMAB an der freigegebenen Stelle ein stark exothermer Vorgang. Anschließend würden Wasserstoffübertragungen zunächst von N-H und dann von B-H auf Rh zur Freisetzung von  $\text{H}_2$  führen. Für die Wasserstoffübertragung von B-H auf Rh wurde eine vernachlässigbare Energiebarriere berechnet, sodass dieser Schritt sehr schnell verlaufen sollte.

Die Systeme mit ungesättigten kationischen Rhodiumspezies von Weller et al. liefern wichtige Informationen über die Intermediate bei der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten.<sup>[16a-c]</sup> Die Rhodiumvorstufen **A–C** (Schema 1) vermitteln die katalytische Dehydrierung von DMAB zu dem cyclischen Dimer. Nach Reaktionen mit DMAB (in stöchiometrischer Menge oder im Überschuss) wurden entsprechende Komplexe **D–F** isoliert oder – im Fall kurzlebiger Spezies – in situ durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Außerdem wurde nachgewiesen, dass sie Dehydrierungen eingehen können. In ihren Eigenschaften sind sie den analogen  $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$ -Komplexen ähnlich (siehe Abschnitt 2.2), insbesondere bezüglich der  $\eta^2$ -Koordination von DMAB an das Rhodiumzentrum. Auch das cyclische Dimer koordiniert in diesem  $\eta^2$ -Modus an das Metallzentrum: Nach der Zugabe von  $(\text{H}_2\text{BNMe}_2)_2$  zu **B2** wurde  $[\text{Rh}(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)\{\eta^2-(\text{H}_2\text{BNMe}_2)_2\}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  (**I2**) isoliert; der entsprechende  $\text{P}(\text{Bu}_3)_3$ -Komplex **II** wurde ausgehend von **C1** durch  $\text{H}_2$ -Abspaltung erhalten (Schema 3). Es gelang sogar, den außerordentlich instabilen intermediären Dihydridkomplex  $[\text{Rh}(\text{P}(\text{Bu}_3)_2)(\text{H})_2\{\eta^2-(\text{H}_2\text{BNMe}_2)_2\}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  (**J1**) Röntgen-kristallographisch zu charakterisieren.



**Schema 3.** Koordination cyclischer und linearer Amin-Boran-Dimere an Rhodiumzentren.

Wellers Gruppe konnte auch den Komplex  $[\text{Rh}(\text{P}(\text{Bu}_3)_2)(\eta^2\text{-H}_3\text{BNMe}_2\text{BH}_2\text{NMe}_2\text{H})][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  (**K1**) mit dem linearen Amin-Boran-Dimer isolieren und vollständig charakterisieren (Schema 3).<sup>[16b]</sup> Dies ist besonders bemerkenswert, weil unter Verwendung von **A2** oder **B2** als Katalysatorvorstufe das lineare Kopf-Schwanz-Dimer  $\text{Me}_2\text{NH-BH}_2\text{-NMe}_2\text{-BH}_3$  als Intermediat der dehydrierenden Kupplung zum cyclischen Dimer beobachtet wurde.<sup>[16a,c]</sup> Der auf anderem Weg, durch Zusatz des linearen Dimers zu **B1**, hergestellte Komplex **K1** zeigt diesen Liganden auch in  $\eta^2$ -Koordination am Rhodiumzentrum (NMR-spektroskopisch und durch Röntgen-Strukturanalysen bestätigt). **K1** ist in Lösung beständig und geht keine intramolekulare dehydrierende Kupplung zum cyclischen Dimer ein. Bei der Umsetzung von **A1** mit zwei Äquivalenten des linearen Kopf-Schwanz-Dimers wurde dagegen eine Mischung aus **D1<sup>H</sup>**, **K1** und einer Spezies, die als das Dihydrid  $[\text{Rh}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_3\text{B-NMe}_2\text{-BH}_2\text{NMe}_2\text{H})(\text{P}(\text{Bu}_3)_2)][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  (**L1**) beschrieben wurde, im Verhältnis 10:50:40 erhalten. Nach zwei Stunden änderte sich dieses Verhältnis zu 65:0:35, und die Bildung des cyclischen Dimers wurde beobachtet. Die Zunahme an **D1<sup>H</sup>** zeigt einen B-N-Bindungsbruch während der dehydrierenden Kupplung an, bei der es sich mit Sicherheit um einen komplizierten Prozesse handelt. DFT-Studien zur Dehydrierung von DMAB unter Bildung von cyclischem Dimethylaminoboran an diesen Rhodiumspezies deuten darauf hin, dass 1) zunächst eine  $\eta^2$ -Koordination des Substrats an das Metallzentrum erfolgt, der sich entweder eine stufenweise Aktivierung durch oxidative Addition der B-H-Bindung und Wasserstoffübertragung von N-H auf Rh oder eine N-H/B-H-Transfersequenz anschließt, und 2)  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{BNMe}_2$  nacheinander abgespalten werden (wobei die Reihenfolge noch unklar ist).

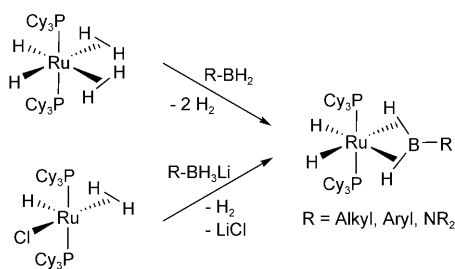
### 3.3. Bis( $\sigma$ -B-H)-Koordination von Aminoboranen

Bei der metallvermittelten Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten  $\text{H}_3\text{B-NR}_{3-n}\text{H}_n$  ( $n=1-3$ ) spielen protische N-H- und hydridische B-H-Gruppen eine Rolle. Auf der Grundlage von Experimenten und theoretischen Untersuchungen wurden einige mögliche Mechanismen vorgeschlagen, wie diese Bindungen aktiviert werden können. Während Umsetzungen von DMAB ausschließlich zum cyclischen Dimer  $(\text{H}_2\text{BNMe}_2)_2$  führen, kann AB, je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen, diverse Produkte ergeben. Dies wurde für das Beispiel des Iridiumkatalysators  $[\text{IrH}_2(\text{pocop})]$  veranschaulicht.<sup>[29-30]</sup> An dieser Stelle muss man sich die einfachste Einheit vergegenwärtigen, die direkt durch Abgabe eines Äquivalents  $\text{H}_2$  aus AB entsteht: das Aminoboran,  $\text{H}_2\text{BNH}_2$ .<sup>[41]</sup> Das Auftreten dieses Moleküls in metallvermittelten Dehydrierungen ist immer noch fraglich, und seinen Folgeaktionen wurde wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Ein Einfluss dieser Spezies auf B-N-Kupplungen unter Bildung cyclischer Oligomere oder linearer Polymere wurde postuliert.<sup>[42]</sup> Allgemeiner ist die Frage nach der Bedeutung von Aminoboranen  $\text{H}_2\text{BNR}_{2-n}\text{H}_n$  ( $n=0-2$ ), die an ein Metallzentrum gebunden sind, für die Produktselektivität. Daher ist es unbedingt erforderlich, die weiteren Reaktionen der

Substrate nach ihrer Koordination an Metallzentren aufzuklären.

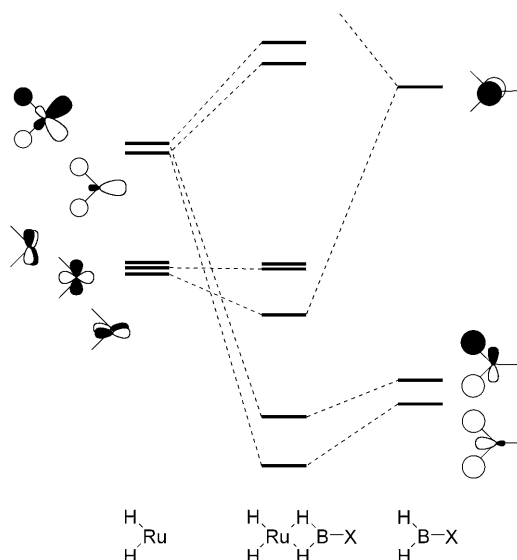
Baker et al. sind dieser Frage in einer Reihe von Experimenten nachgegangen. Sie zeigten, dass die Dehydrierung von AB bei 25 °C mit  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$  als Katalysatorvorstufe, ausgeführt in Gegenwart eines großen Überschusses an Cyclohexen, nicht die erwarteten Borazinprodukte und Polyboraazylene lieferte, sondern Amino(dicyclohexyl)boran ( $\text{Cy}_2\text{BNH}_2$ ). Daher kann man von einer doppelten Alken-Hydroborierung durch  $\text{H}_2\text{BNH}_2$  ausgehen, das in das Medium freigesetzt wurde.<sup>[41a]</sup> Abweichend hiervon ergab  $[\text{IrH}_2(\text{pocop})]$  unter denselben Bedingungen (in Gegenwart von Cyclohexen) ausschließlich das cyclische Pentamer  $(\text{H}_2\text{BNH}_2)_5$ . In Umsetzungen bei 60 °C entstanden allerdings Mischungen von Amino(dicyclohexyl)boran und dem cyclischen Pentamer, während Reaktionen bei 60 °C ohne Cyclohexenzusatz neben dem cyclischen Pentamer auch größere Mengen an Borazin ergaben. Somit scheint  $\text{H}_2\text{BNH}_2$  stärker an das Iridiumzentrum zu binden. Die Suche nach Katalysatoren, die Aminoboran effizient freisetzen, ist daher eine wichtige Aufgabe.

Im Zuge unserer Studien zur Boranaktivierung durch Rutheniumkomplexe<sup>[6c,f,43]</sup> untersuchten wir einfach substituierte Borane  $\text{RBH}_2$ . Die Ergebnisse sind auch in Zusammenhang mit dem hier diskutierten Thema von Bedeutung: Die Substrate können an Rutheniumatome über „4-Zentren-4-Elektronen“-Wechselwirkungen koordinieren<sup>[7,17,44]</sup> oder durch reversible Abspaltung von Diwasserstoff einen Borylenkomplex bilden.<sup>[45]</sup> Die Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Borankomplexe  $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{BR})(\text{PCy}_3)_2]$  wurden in hohen Ausbeuten nach der Reaktion von  $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$  oder  $[\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$  mit  $\text{RBH}_2$  bzw.  $\text{RBH}_3\text{Li}$  ( $\text{R} = \text{Mes}$ ,  $t\text{Bu}$ ) isoliert (Schema 4).<sup>[7,17]</sup> Wie allgemein unsere Strategie ist, konnten wir durch die Isolierung einer Reihe von Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Borankomplexen mit verschiedenen Substituenten belegen.<sup>[46]</sup>



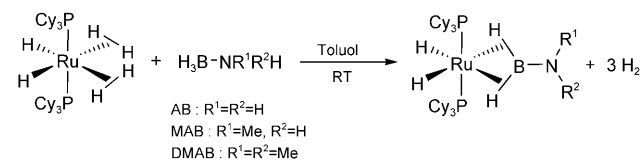
**Schema 4.** Synthese von Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Boran-Rutheniumkomplexen.

Die Koordination des Borans ist eine Folge von  $\sigma$ -Donation aus seinen beiden B-H-Bindungen in die tiefliegenden leeren Orbitale des Metallfragments, verstärkt durch eine  $\pi$ -Rückbindung eines freien Elektronenpaars am Ru in das leere p-Orbital am Bor (Abbildung 4). Erst vor kurzem haben wir gezeigt, dass der Bis(diwasserstoff)-Komplex  $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$  die Amin-Boran-Addukte  $\text{H}_3\text{B-NR}_{3-n}\text{H}_n$  ( $n = 1\text{--}3$ ) in stöchiometrischen Reaktionen bei Raumtemperatur dehydrieren kann. In Gegenwart von DMAB, MAB oder AB



**Abbildung 4.** Vereinfachtes Molekülorbitaldiagramm für die Wechselwirkung zwischen einem  $\{\text{RuH}_2\}$ -Fragment und einem Boranligand.

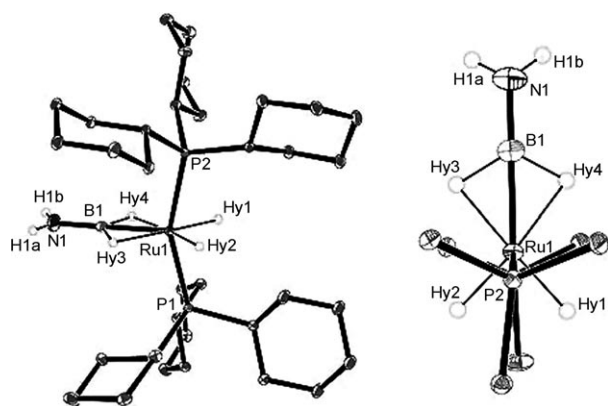
werden nach Abspaltung von Diwasserstoff die entsprechenden Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Borankomplexe  $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{BNR}^1\text{R}^2)(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$ ) gebildet, die in hohen Ausbeuten isoliert wurden (Schema 5).<sup>[12]</sup>



**Schema 5.** Synthese von Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Aminoboran-Rutheniumkomplexen.

Die NMR-Spektren all dieser Komplexe zeigen ähnliche Merkmale. Beispielsweise ergibt der einfachste Aminoboran-Komplex  $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{BNH}_2)(\text{PCy}_3)_2]$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein charakteristisches breites Singulett bei  $\delta = -6.80$  ppm (B-H) und ein scharfes Triplett bei  $\delta = -11.85$  ppm ( $J_{\text{PH}} = 24.8$  Hz, Ru-H) im Verhältnis 1:1. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liefert ein scharfes Singulett bei  $\delta = 77.43$  ppm, und im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei  $\delta = 46$  ppm zu erkennen. Eine Röntgen-Strukturanalyse zeigt das Ru-Atom in einer pseudooktaedrischen Umgebung, wobei die Phosphanliganden die axialen Positionen einnehmen (Abbildung 5).

Die vier Wasserstoffatome am Metallzentrum, das Bor- und das Stickstoffatom sowie die  $\text{NH}_2$ -Wasserstoffatome bilden eine äquatoriale Ebene. Der Ru-B-Abstand (1.956(2) Å) ist kleiner als die Summe der Kovalenzradien (2.09 Å) und ähnlich wie Abstände in zuvor beschriebenen Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Rutheniumkomplexen.<sup>[7,17,44]</sup> Die Abspaltung von  $\text{H}_2$  wird durch die kleineren B-N-Abstände (1.396(3) Å) und die größeren B-H-Abstände (1.25(2) und 1.22(3) Å) im Vergleich zu AB erkennbar (B-N 1.58(2) Å, B-H 1.15(3) und 1.18(3) Å).<sup>[47]</sup> Diese Werte spiegeln den Mehrfachbindungs-



**Abbildung 5.** Molekülstruktur von  $[\text{RuH}_2(\eta^2:\eta^2\text{-H}_2\text{BNH}_2)(\text{PCy}_3)_2]$  im Festkörper (links) und eine Ansicht der äquatorialen Ebene (rechts, ohne Cyclohexylgruppen).

charakter der  $\text{N}_{\text{sp}^2}\text{-B}_{\text{sp}^2}$ -Bindung und die Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Koordinierung von  $\text{H}_2\text{BNH}_2$  wider und sind in Einklang mit den Ergebnissen theoretischer Studien.

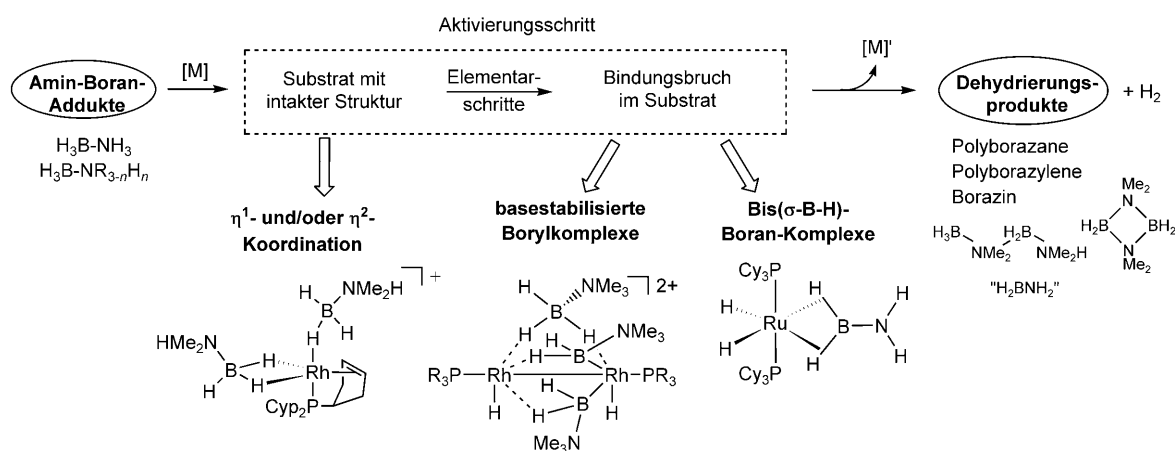
Der Aminoboran-Ligand im Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Rutheniumkomplex ist das getreueste anorganische Analogon von Ethen, allerdings terminal an ein Metallzentrum gebunden. Bei DFT-Rechnungen konnten drei andere Isomere auf der Potentialfläche lokalisiert werden. Diese Isomere sind aber deutlich weniger stabil als der isolierte Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Aminoboran-Komplex: ein  $\beta$ -agostischer  $\sigma\text{-B-H}$ -Komplex sowie zwei seitlich gebundene  $\pi$ -Aminoboran-Addukte, die den von Musgrave et al. mit Nickel<sup>[36]</sup> und von Rousseau et al. mit Rhodium<sup>[40b]</sup> errechneten Intermediaten ähneln.

Erst kürzlich wurde diese Bis( $\sigma\text{-B-H}$ )-Koordinierung von Weller et al. in der rhodiumvermittelten Dehydrierung von DMAB auch für Dimethylaminoboran NMR-spektroskopisch nachgewiesen. DFT-Rechnungen zufolge ist dieser Komplex ebenfalls das thermodynamisch begünstigte Produkt. Auch die Synthese des Dicyclohexylaminoboran-Derivats war möglich.<sup>[16b]</sup> In Anlehnung an Wellers Arbeiten haben Aldridge et al. analoge kationische  $\eta^2$ -Diisopropylaminoboran-Komplexe von Rh und Ir mit *N,N*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden(IMes)- anstelle von Phosphan-

liganden isoliert. Im Fall von Rhodium war auch hierbei das Dicyclohexylaminoboran-Derivat zugänglich.<sup>[48]</sup>

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die metallvermittelte Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten umfasst eine Reihe von Elementarschritten, die eine Aktivierung von B-H- und N-H-Bindungen einschließen. Zwar wurden schon einige Studien zum Mechanismus dieses Prozesses veröffentlicht, die komplizierten und stark vom metallorganischen Katalysator abhängigen Vorgänge ließen sich dadurch aber noch nicht im Detail aufklären. Resultate von Weller et al. sind in dieser Hinsicht bemerkenswert. Die Wahl einer Vorstufe, die eine hoch ungesättigte Spezies freisetzen kann, erwies sich als ein effizienter Weg zu Komplexen, die nicht nur beispiellose Aktivierungsschritte für Amin-Boran-Addukte ermöglichen, sondern auch deren Dehydrierung katalysieren. Auf der Grundlage dieser Arbeiten sowie der Untersuchungen von Shimoi und Mitarbeitern über Amin-Boran-Komplexe mit elektronenarmen Metallfragmenten kristallisiert sich die Aktivierung der B-H-Bindung durch  $\eta^1$ - oder  $\eta^2$ -Koordinierung als gemeinsamer Faktor im frühen Stadium heraus, wobei das Substrat seine Struktur in der Koordinationssphäre des Metallfragments beibehält (Abbildung 6). Diese Annahme wird gestützt durch DFT-Rechnungen, die eine anfängliche  $\eta^1$ -Wechselwirkung zwischen dem Amin-Boran-Addukt und dem Metallzentrum als barrierefrei und energetisch vorteilhaft identifizieren. Mit der Isolierung eines Rhodium-Zweikernkomplexes, der  $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$ -Liganden in unterschiedlich stark aktivierten Zuständen enthält, lieferten Weller et al. ein informatives Beispiel für mögliche Aktivierungswege bei der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten. In einem solchen System wurde der Aktivierungsvorgang bis hin zum Aufbrechen der Struktur des Substrats und zur oxidativen Addition der B-H-Bindung an das Metallzentrum verfolgt, die einen basestabilisierten Borylkomplex ergab (Abbildung 6). Der N-H-Aktivierungsschritt ist dagegen deutlich weniger gut aufgeklärt, ebenso wie die darauf folgende oder gleichzeitig ablaufende Protonenübertragung in der Koordinationssphäre des Metallzentrums.



**Abbildung 6.** Aktivierungsschritt in der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten.



Baker et al. wiesen auf den starken Einfluss von „freien“ oder metallgebundenen Aminoboranen als reaktive Zwischenstufen auf die Selektivität der Dehydrierung hin. Die Fähigkeit eines Metallfragments, eine B-N-Einheit über alle Elementarschritte (und sogar über den abschließenden Schritt) der Amin-Boran-Dehydrierung hinweg zu stabilisieren, sollte ein wichtiges Kriterium bei der Suche nach geeigneten Katalysatorvorstufen sein. In dieser Hinsicht ist die Isolierung des Komplexes  $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2\text{BNH}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ , der erstmals das schwer fassbare Aminoboran  $\text{H}_2\text{B-NH}_2$  als Bis( $\sigma$ -B-H)-Ligand koordiniert, aus einer stöchiometrischen Dehydrierung von Ammoniak-Boran durch Alcaraz und Sabo-Etienne sicher ein wichtiger Fortschritt (Abbildung 6). Die Freisetzung von Aminoboran aus diesem Komplex und sein Einfluss auf die Produktverteilung werden zurzeit von uns untersucht. Weitere Forschungen zur gezielten Freisetzung solcher hoch reaktiven Verbindungen aus der Koordinationssphäre von Metallzentren sind von großer Bedeutung für die Entwicklung effizienterer und selektiverer Katalysatoren.

Die Entdeckung der Koordination von Diwasserstoff an Metallzentren hat große Fortschritte in Grundlagenforschung und Katalyse gebracht.<sup>[1b]</sup> Wir hoffen auf ähnliche Erfolge durch die Erforschung von  $\sigma$ -Amin-Boran-Spezies.

Wir danken dem CNRS und der ANR (Programm HyBoCat ANR-09-BLAN-0184-01) für Unterstützung.

Eingegangen am 12. Februar 2010

Online veröffentlicht am 18. August 2010

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Weinheim

- [1] a) G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**; b) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205; c) T. B. Marder, Z. Lin, *Contemporary Metal Boron Chemistry I: Borylenes, Boryls, Borane  $\sigma$ -complexes, and Borohydrides, Structure and Bonding, Vol. 130*, Springer, Berlin, **2008**; d) R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2630–2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592.
- [2] a) C. J. Lata, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 131–137; b) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191; c) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [3] a) H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997; b) 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; c) N. Miyaura in *Catalytic Heterofunctionalization* (Hrsg.: A. Togni, H. Grützmaier), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 1–45; d) I. A. I. Mkhallid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [4] a) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293; b) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626; c) T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118.
- [5] J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936–10937.
- [6] a) K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 37–55; b) G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2395–2409; c) T. J. Hebden, M. C. Denney, V. Pons, P. M. B. Piccoli, T. F. Koetzle, A. J. Schultz, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10812–10820; d) M. G. Crestani, M. Munoz-Hernandez, A. Arevalo, A. Acosta-Ramirez, J. J. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18066–18073; e) S. Lachaize, K. Essalah, V. Montiel-Palma, L. Vendier, B. Chaudret, J. C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2005**, *24*, 2935–2943; f) V. Montiel-Palma, M. Lumbierres, B. Donnadiu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5624–5625; g) S. Schlecht, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435–9443; h) C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033–5046; i) C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1536–1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1510–1512; j) Z. Lin in *Contemporary Metal Boron Chemistry I: Borylenes, Boryls, Borane  $\sigma$ -Complexes and Borohydrides, Structure and Bonding, Vol. 130* (Hrsg.: T. B. Marder, Z. Lin), Springer, Berlin, **2008**, S. 123–149.
- [7] G. Alcaraz, E. Clot, U. Helmstedt, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8704–8705.
- [8] G. Alcaraz, M. Grellier, S. Sabo-Etienne, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1640–1649.
- [9] M. Shimoi, S. Nagai, M. Ichikawa, Y. Kawano, K. Katoh, M. Uruichi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11704–11712.
- [10] a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962–963; b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434; c) C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2698–2699.
- [11] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 591–594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 581–584.
- [12] G. Alcaraz, L. Vendier, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 930–932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 918–920.
- [13] H. W. Langmi, G. S. McGrady, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 925–935.
- [14] a) T. Kakizawa, Y. Kawano, M. Shimoi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3211–3213; b) Y. Kawano, M. Hashiva, M. Shimoi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4420–4426.
- [15] Y. Kawano, K. Yamaguchi, S.-y. Miyake, T. Kakizawa, M. Shimoi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6920–6931.
- [16] a) A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1111–1121; b) T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15440–15456; c) T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14432–14433; d) R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7007–7010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6875–6878.
- [17] Y. Gloaguen, G. Alcaraz, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2839–2841.
- [18] a) R. T. Baker, D. W. Ovenall, R. L. Harlow, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Organometallics* **1990**, *9*, 3028–3030; b) S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665–2677.
- [19] a) P. D. Bolton, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2008**, *27*, 5088–5093; b) M. Grellier, L. Vendier, B. Chaudret, A. Albinati, S. Rizzato, S. Mason, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17592–17593; c) M. Grellier, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2667–2669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2613–2615; d) T. M. Douglas, E. Molinos, S. K. Brayshaw, A. S. Weller, *Organometallics* **2006**, *26*, 463–465; e) T. M. Douglas, S. K. Brayshaw, R. Dallanegra, G. Kociok-Köhn, S. A. Macgregor, G. L. Moxham, A. S. Weller, T. Wondimagegn, P. Vadivelu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1004–1022; f) T. M. Douglas, A. S. Weller, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 966–969.
- [20] a) Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11744–11750; b) T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Chem. Lett.* **2000**, 58–59; c) T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Angew. Chem.*

- 2003, 115, 1769–1772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1727–1730.
- [21] L. Euzenat, D. Horhant, Y. Ribourdouille, C. Duriez, G. Alcaraz, M. Vaultier, *Chem. Commun.* **2003**, 2280–2281.
- [22] M. Zahmakiran, S. Özkaz, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8955–8964.
- [23] a) T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9582–9583; b) D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2007**, 3297–3299.
- [24] a) Y. Jiang, H. Berke, *Chem. Commun.* **2007**, 3571–3573; b) Y. Kawano, M. Uruichi, M. Shimoi, S. Taki, T. Kawaguchi, T. Kakizawa, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14946–14957.
- [25] A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10339–10342.
- [26] Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, C. M. Frech, H. Berke, *Organometallics* **2009**, 28, 5493–5504.
- [27] N. C. Smythe, J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 509–521.
- [28] P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1942–1956.
- [29] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12048–12049.
- [30] A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6308–6311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6212–6215.
- [31] N. Blaquiere, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14034–14035.
- [32] M. Käb, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 922–924; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 905–907.
- [33] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1844–1845.
- [34] Y. Luo, K. Ohno, *Organometallics* **2007**, 26, 3597–3600.
- [35] X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1798–1799.
- [36] P. M. Zimmerman, A. Paul, C. B. Musgrave, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5418–5433.
- [37] T. D. Forster, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6689–6691.
- [38] A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8301–8304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8153–8156.
- [39] T. J. Hebden, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1733–1742.
- [40] a) Y. Chen, J. L. Fulton, J. C. Linehan, T. Autrey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3254–3255; b) R. Rousseau, G. K. Schenter, J. L. Fulton, J. C. Linehan, M. H. Engelhard, T. Autrey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10516–10524.
- [41] a) V. Pons, R. T. Baker, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, J. C. Linehan, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Chem. Commun.* **2008**, 6597–6599; b) C. T. Kwon, H. A. McGee, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2458–2461; c) M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, 123, 286–292; d) J. D. Carpenter, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3502–3506; e) R. P. Shrestha, H. V. K. Diyabalanage, T. A. Semelsberger, K. C. Ott, A. K. Burrell, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 2616–2621.
- [42] V. Pons, R. T. Baker, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9742–9744; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9600–9602.
- [43] a) A. Caballero, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2007**, 26, 1191–1195; b) K. Essalah, J.-C. Barthelat, V. Montiel, S. Lachaize, B. Donnadieu, B. Chaudret, S. Sabo-Etienne, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 182–187.
- [44] K. D. Hesp, M. A. Rankin, R. McDonald, M. Stradiotto, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7471–7473.
- [45] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12878–12879.
- [46] G. Alcaraz, Y. Gloaguen, G. Benac-Lestrille, L. Vendier, E. Clot, S. Sabo-Etienne, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [47] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6337–6343.
- [48] C. Y. Tang, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 933–937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 921–925.