

Ein planar vierfach koordiniertes Boratom als Ligand für vier Metalle**

Holger Braunschweig,* Rian D. Dewhurst, Katharina Kraft, Sebastian Östreicher und Krzysztof Radacki

Eine Konsequenz der VSEPR-Theorie (für „Valence Shell Electron Pair Repulsion“) für die Hauptgruppenelemente Stickstoff, Kohlenstoff und Bor in der Koordinationszahl 4 (z.B. NR_4^+ , CR_4 bzw. BR_4^-) ist, dass die vier Substituenten in Abwesenheit von weiteren Elektronen am Zentralatom ihren Abstand untereinander maximieren und somit ein Tetraeder bilden.^[1,2] Angesichts der überwältigenden Mehrheit von Molekülen mit tetraedrisch koordiniertem Kohlenstoff, haben sich Forscher seit Mitte des 20. Jahrhunderts – theoretisch wie experimentell – um Verbindungen mit einem, auf den ersten Blick sehr unwahrscheinlich erscheinendem, vierfach planar koordiniertem Kohlenstoff bemüht.^[3–5]

Die Einbindung gut untersuchter Elemente in eine energetisch ungünstige Molekülgeometrie wird wohl ständig ein Ziel synthetisch arbeitender Chemiker bleiben. In der organischen Chemie kann dies durch Aufbau thermodynamisch instabiler Bindungen unter Vermeidung kinetisch bevorzugter Zerfallswege geschehen, wie etwa die Erzeugung von Molekülspannung durch starke kovalente Bindungen und kleine Ringe. In der anorganischen Synthese ist ein schroffer Ansatz über den stabilisierenden π -Rückbindungseffekt von Metallzentren möglich, was bereits zur Entdeckung von Verbindungen des vierfach planar koordinierten Kohlenstoffs geführt hat (**A–D**, Abbildung 1).^[6–8] Trotz des anhaltenden Interesses an Komplexen mit Carbidoliganden (also einzelnen Kohlenstoffatomen)^[9–23] und der Erkenntnis, dass viele Verbindungen mit planarem Kohlenstoff einen bestimmten Grad an Metallierung aufweisen, sind Beispiele mit vier Metall-Kohlenstoff-Bindungen immer noch überaus selten (z.B. Komplex **A**, Abbildung 1).^[6]

Im Zusammenhang mit theoretischen Studien an planar koordinierten Elementen der ersten Achterperiode haben lediglich Schleyer und Mitarbeiter entsprechende Borverbindungen berücksichtigt.^[24] Sie konnten zeigen, dass die Planarisierung von BH_4^- ($125\text{--}196 \text{ kcal mol}^{-1}$, je nach Basisatz) etwas weniger Energie erfordert, als die von CH_4 ($160\text{--}240 \text{ kcal mol}^{-1}$). Deshalb nahmen wir an, dass das Fehlen

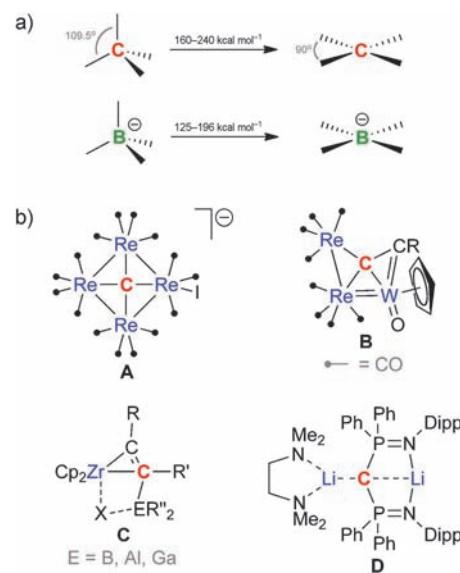


Abbildung 1. a) Energie für die Planarisierung der isoelektronischen Spezies CH_4 und BH_4^- . b) Ausgewählte Beispiele für planar vierfach koordinierte Kohlenstoff in anorganischen Systemen.

planar koordinierter Borverbindungen weniger auf energetische Gründe als auf fehlende Synthesestrategien zurückzuführen ist.

Die Kombination einzelner Boratome mit Metallen ist etwa im Fall von ionischen Boriden (M_xB_y)^[25,26] oder von Metallclustern mit interstitiellen Boratomen^[27] seit langem bekannt, allerdings ergeben sich daraus keine erfolgversprechenden Synthesearnsätze für vierkernige Boridokomplexe. Wir nahmen an, dass niederkoordinierte Boridokomplexe mit planar dreifach koordiniertem Bor, von denen bereits einige bekannt sind, hierzu am besten geeignet wären (Abbildung 2).^[28–42]

Analog zur bekannten Synthese von **3** (Abbildung 2)^[41] liefert die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu_2\text{-B})\text{-}[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**4**) mit einem Äquivalent $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ den T-förmigen Boridokomplex **5** (Schema 1). Die spektroskopischen Daten von **5** sind vergleichbar mit denen der T-förmigen Verbindung **3**. Aufgrund seiner geringen Stabilität in Lösung selbst bei -30°C konnte **5** jedoch nicht in reiner Form isoliert werden. Ein weiteres Äquivalent $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ wurde zur Besetzung der freien Koordinationsstelle am Boratom von **5** zugesetzt, was den neuen Komplex **6** in 63 % Ausbeute lieferte. Das ^{11}B -NMR-Signal von **6** ($\delta = 229 \text{ ppm}$) ist im Vergleich zu **5** nicht merklich verschoben, aber deutlich verbreitert (Halbwertsbreiten: **5**: 1350 Hz ; **6**: 2190 Hz). Das IR-Spektrum von **6** mit Banden bei $\nu = 1781, 1769$ und 1736 cm^{-1}

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. K. Kraft, S. Östreicher, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/>
Braunschweig/

[**] H.B. dankt dem Europäischen Forschungsrat für finanzielle Unterstützung durch einen „Advanced Investigator Grant“. Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107248> zu finden.

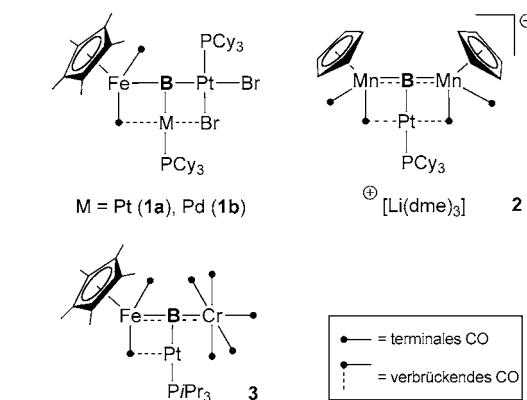
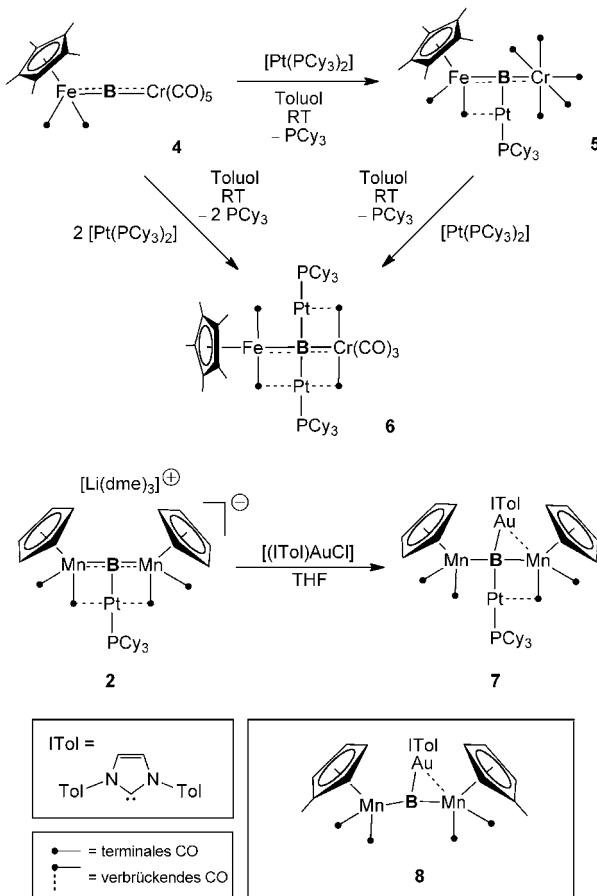


Abbildung 2. Die bekannten T-förmige Metallbasen-stabilisierte Bordinokomplexe **1–3**. Cy = Cyclohexyl.



Schema 1. Synthese der planaren Boridokomplexe **6** und **7**.

weist auf mehrere verbrückende CO-Liganden hin. Unter Berücksichtigung der spektroskopischen Daten sowie der Reaktionsstöchiometrie schien die Formulierung $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})](\mu_2\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2(\mu_2\text{-CO})_2\text{Cr}(\text{CO})_3\}(\mu_4\text{-B})$ für **6** plausibel. Identische Daten konnten alternativ für eine direkte Umsetzung von zwei Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit **4** erhalten werden.

Verbindung **6** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 3). Anstelle einer tetraedrischen oder Sägebock-Koordination wird das zentrale Boratom von seinen vier Li-

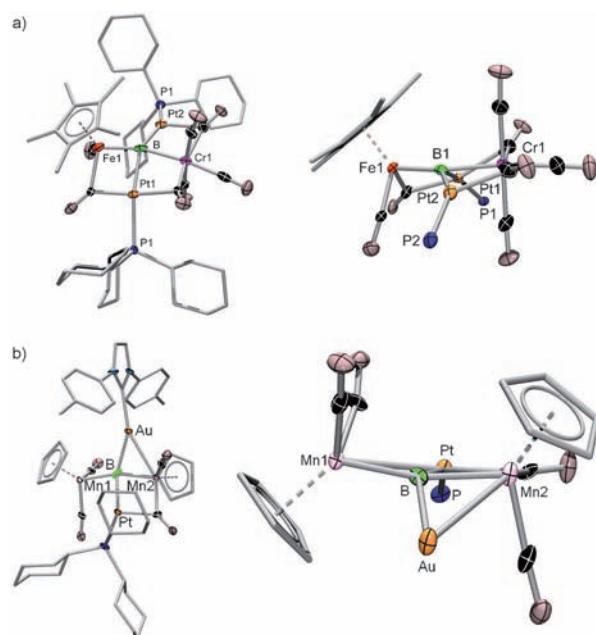


Abbildung 3. Je zwei Ansichten der Molekülstrukturen von **6** (a) und **7** (b). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind die Wasserstoffatome sowie die Cy/NHC-Gruppen in der zweiten Ansicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **6**: B-Fe 1.949(8), B-Cr 2.162(8), B-Pt1 2.130(8), B-Pt2 2.038(8); Fe-B-Cr 157.8(5), Fe-B-Pt1 79.8(3), Fe-B-Pt2 124.1(4), Pt1-B-Cr 80.5(3), Pt2-B-Cr 78.0(3), Pt1-B-Pt2 144.1(4). Für **7**: B-Au 2.144(8), B-Pt 2.064(8), B-Mn 1.971(8), B-Mn2 2.004(9); Mn1-B-Mn2 164.2(5), Mn2-B-Au 79.4(3), Mn1-B-Au 115.7(4), Pt-B-Mn2 81.9(3), Pt-B-Mn1 87.6(3).

ganden nahezu quadratisch planar umgeben. Die überwiegend lineare Anordnung von Eisen, Bor und Chrom (Fe-B-Cr 157.8(5) $^{\circ}$) wird von zwei [Pt(PCy₃)]-Einheiten verbrückt. Drei der M-B-M-Einheiten werden zudem von CO-Liganden verbrückt, was zu spitzen M-B-M-Winkeln führt. Das verbleibende Fe-B-Pt2-Fragment ist unverbrückt und zeigt einen Winkel, der größer ist als 90 $^{\circ}$ (Fe-B-Pt1 79.8(3) $^{\circ}$, Fe-B-Pt2 124.1(4) $^{\circ}$, Pt1-B-Cr 80.5(3) $^{\circ}$, Pt2-B-Cr 78.0(3) $^{\circ}$). Die Summe der vier M-B-M-Winkel beträgt 362.4 $^{\circ}$, was die annähernde Planarität des Boratoms in **6** unterstreicht.

Die anionischen Komplexe $[\text{Li}(\text{dme})_3][\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{-}(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\text{B}]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{dme} = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$) zeigen eine deutliche Bor-zentrierte Ambiphilie, was in der nucleophilen Substitution von $\text{C-I}^{[37]}$ bzw. Au-Cl -Bindungen^[40] und in ihrem Lewis-sauren Verhalten gegenüber der Metallbase $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)]$ (unter Bildung von **2**, Abbildung 2) zum Ausdruck kommt.^[41] Überraschenderweise führt die Zugabe eines Äquivalents $[(\text{ITol})\text{AuCl}]$ ($\text{ITol} = N,N\text{-Bis}(4\text{-methylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$) zu einer Lösung von **2** zu einer Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von $\delta = 214$ nach 224 ppm, was einen höheren Metallierungsgrad des Borzentrums andeutet. Die neue Spezies wurde als vierkerniges Produkt **7** (Abbildung 1) formuliert und in 35% Ausbeute erhalten. Das IR-Spektrum zeigt drei Banden für die CO-Liganden ($\tilde{\nu} = 1736, 1803, 1870 \text{ cm}^{-1}$), wovon die erste auf eine verbrückende CO-Gruppe hinweist. In einem ^{13}C -NMR-Experiment (150 MHz) wurde ein einzelnes Signal bei

242 ppm beobachtet, das den CO-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden kann.

Wie **6** nimmt auch **7** eine nahezu planare Koordination mit einem Mn1-B-Mn2-Winkel von 164.2(5)° an (Abbildung 3). Anders als bei **6** verbrückt nur einer der vier Mn gebundenen CO-Liganden, jedoch ist ein CO am gegenüberliegenden Mn-Zentrum leicht abgewinkelt (Mn-C-O = 165.6(5)°), was auf eine zusätzliche Wechselwirkung hinweist. Aufgrund der Au-Mn2-Wechselwirkung weicht der Mn2-B-Au-Winkel merklich von der Orthogonalität ab (79.4(2)°), was in ähnlicher Weise für **8** bereits beobachtet wurde (Schema 1).^[40] Die Winkelsumme von 364.6° spricht wiederum für ein planar koordiniertes Boratom.

Um ein tieferes Verständnis der Strukturen zu erhalten, haben wir verschiedene Dichtefunktionalrechnungen an vereinfachten Modellen von **6** durchgeführt. Dabei verhinderte die niedrige Symmetrie ein Konvergieren der Rechnungen an einem Modell, in dem PCy₃ durch PMe₃ ersetzt wurde, wohingegen das Modell mit PH₃ zwar konvergierte, jedoch eine Struktur ergab, die sich deutlich von der im Kristall unterschied. Die Vereinfachung des Phosphanliganden zu PH₃ führt zu einer Veränderung der Sterik am M₄B-Gerüst, was zwar eine stärkere Planarisierung ermöglicht, jedoch zu einer deutlichen Verzerrung von der quadratischen hin zu einer rechteckigen Struktur führt. Aufgrund dieses signifikanten Unterschieds zwischen gemessener und berechneter Struktur werden die theoretischen Ergebnisse hier nicht im Detail diskutiert. Weitere Einzelheiten dazu finden sich in den Hintergrundinformationen.

Die Beschreibung der elektronischen Strukturen von **6** und **7** über eine Lewis-Formel ist etwas schwieriger. Unter der Annahme, dass das [Pt⁰(PCy₃)]-Fragment als Lewis-Base wirkt,^[35–42] und der Zuweisung üblicher Oxidationsstufen für die verbliebenen Metalle können wir jedoch ein aufschlussreiches Bild über die Bindungsverhältnisse in den M₄B-Einheiten beider Komplexe gewinnen (Abbildung 4). Mit einer angenommenen Oxidationsstufe von Fe^{II} kann man für **6** eine formale Fe-B-Einfachbindung und zwei extreme Fälle für die Cr-B-Bindung annehmen: ein neutraler Borylenligand (und somit Cr⁰; **6a**) oder ein dianionischer Borylenligand (also Cr^{II}; **6b**). Ähnlich kann man für **7**, unter der Annahme einer dатiven Bindung von Pt⁰ und einer kovalenten Bindung zu Au^I, entweder eine doppelt kovalent gebundene Mn^{II}/Mn^{II}-Einheit (**7a**) oder gemischtvalente Mn^{III}/Mn^I-Einheit (**7a**) diskutieren (7b; mit einem dianionischen Borylen an Mn^{III} und Mn^I als Lewis-Base). In beiden Fällen führt die Beschreibung mit einem formal dianionischen Borylen (**6b** und **7b**) zu einer Verletzung der Oktettregel, die bei **6a** und **7a** jedoch erfüllt wird. Somit gehen wir davon aus, dass **6a** und **7a** vorherrschen, da außerdem in Borylenkomplexen die σ-Hinbindung (des Bors) die Metall-π-Rückbindung überwiegt.^[34] Es sollte erwähnt werden, dass im realen Fall wahrscheinlich jedes Metallzentrum an σ- und π-Metall-Bor-Bindungen beteiligt ist und die angegebenen Valenzformeln vereinfachte Grenzfälle darstellen.

Somit können wir **6** als ein Cr=B-Fe-Metallocborylen mit zwei Lewis-basischen Pt Fragmenten und **7** als ein B(-Mn)₂(-Au)-Trimetalloboran mit einer Pt-Base beschreiben. Die Fe-B-Bindung in **6** ist im Vergleich zu bekannten Eisenborylkomplexen leicht verkürzt^[43] während die Cr-B-Bindung länger ist als in bekannten Chromborylenen,^[44] was auf eine stärker delokalisierte Bindung wie z. B. in den gesicherten Verbindungen $[(OC)_5Cr=B-Fe(CO)_2(\eta^5-C_5Me_5)]$ (Cr-B 1.975(2) Å; Fe-B 1.8617(19) Å) hindeutet.^[35] In der Molekülstruktur von **7** sind beide Mn-B Bindungen deutlich länger als in bekannten terminalen Manganborylenkomplexen,^[45] was die Beschreibung als B(-Mn)₂(-Au)-Trimetalloboran (**7a**) nahelegt.

Hier haben wir über die erste Synthese von Komplexen mit planaren vierfach koordinierten Boratomen berichtet, die durch Einsatz elektronenreicher Metallkomplexfragmente mit π-Rückbindungseigenschaften erhalten wurden. Bemerkenswerterweise erfordert die ungewöhnliche Koordinationsgeometrie des Boratoms trotz des Raumbedarfs der vier Metallfragmente keine starren, kovalenten Brücken: Die Titelverbindungen **6** und **7** erscheinen nicht als gespannte Moleküle im klassischen Sinn, sondern sie weisen lediglich relativ schwach gebundene und fluktuierende Carbonylbrücken auf.

Eingegangen am 13. Oktober 2011
Online veröffentlicht am 17. Januar 2012

Stichwörter: Bor · Boridokomplexe · Mehrkernkomplexe · Übergangsmetalle · Vierfach planar koordiniertes Bor

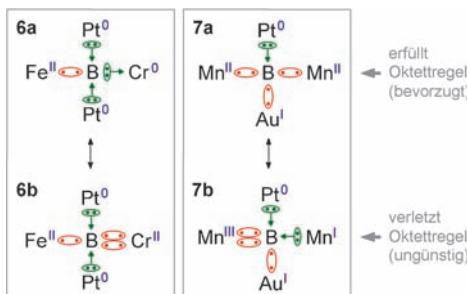


Abbildung 4. Bindungsbeschreibung von **6** und **7** (rot: kovalente Bindung, grün: dative Bindung). Formale Oxidationsstufen der Metalle (unter der Annahme, dass dative Bindungen die Oxidationsstufe nicht ändern) sind in blau angegeben.

- [1] J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 445.
- [2] J. A. le Bel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337.
- [3] R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4992–4993.
- [4] R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 181–194.
- [5] Z.-X. Wang, T. K. Manojkumar, C. Wannere, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1249–1252.
- [6] T. Beringhelli, G. Ciani, G. D'Alfonso, A. Sironi, M. Freni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 978–979.
- [7] D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 840–856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 812–827.
- [8] O. J. Cooper, A. J. Woole, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5702–5705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5570–5573.
- [9] C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 876–884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 862–870.
- [10] M. I. Bruce, P. J. Low, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 50, 179–444.

- [11] A. F. Hill, A. L. Colebatch, R. L. Cordiner, R. D. Dewhurst, C. A. M. McQueen, K. T. H. D. Nguyen, R. Shang, A. C. Willis, *Comments Inorg. Chem.* **2010**, *31*, 121–129.
- [12] W. Beck, W. Knauer, C. Robl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 331–333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 318–320.
- [13] J. C. Peters, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1997**, 1995–1996.
- [14] A. E. Enriquez, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4992–5002.
- [15] J. B. Greco, J. C. Peters, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummins, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5003–5013.
- [16] S. H. Hong, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7414–7415.
- [17] S. R. Caskey, M. H. Stewart, J. E. Kivela, J. R. Sootsman, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16750–16751.
- [18] S. R. Caskey, M. H. Stewart, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7582–7584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7422–7424.
- [19] A. L. Colebatch, A. F. Hill, R. Shang, A. C. Willis, *Organometallics* **2010**, *29*, 6482–6487.
- [20] M. H. Stewart, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *Organometallics* **2007**, *26*, 5102–5110.
- [21] A. L. Colebatch, R. L. Cordiner, A. F. Hill, K. T. H. D. Nguyen, R. Shang, A. C. Willis, *Organometallics* **2009**, *28*, 4394–4399.
- [22] I. A. Cade, A. F. Hill, C. A. M. McQueen, *Organometallics* **2009**, *28*, 6639–6641.
- [23] Y. Mutoh, N. Kozono, M. Araki, N. Tsuchida, K. Takano, Y. Ishii, *Organometallics* **2010**, *29*, 519–522.
- [24] M.-B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, J. B. Collins, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2263–2268.
- [25] B. Aronsson, M. Bäckman, S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1001–1005.
- [26] X.-J. Feng, L.-K. Zhao, T.-T. Cao, Y.-M. Lei, Y.-H. Luo, *Physica B* **2008**, *403*, 4323–4327.
- [27] C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 297–330.
- [28] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [29] H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571.
- [30] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [31] C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389.
- [32] H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *130*, 1–27.
- [33] D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157–1171.
- [34] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [35] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660; b) H. Braunschweig, G. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133.
- [36] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5009–5011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [37] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [38] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [39] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5951–5954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5837–5840.
- [40] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreicher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9916–9919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738.
- [41] H. Braunschweig, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10635–10637.
- [42] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2011**, 9900–9902.
- [43] 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.
- [44] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [45] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.