

Forcieren der σ -Donorstärke in Iridium-Pinzettenkomplexen: Bis(silylen)- und Bis(germylen)-Liganden sind stärkere Donoren als Bis[phosphor(III)]-Liganden**

Andreas Brück, Daniel Gallego, Wenyuan Wang, Elisabeth Irran, Matthias Driess* und
John F. Hartwig*

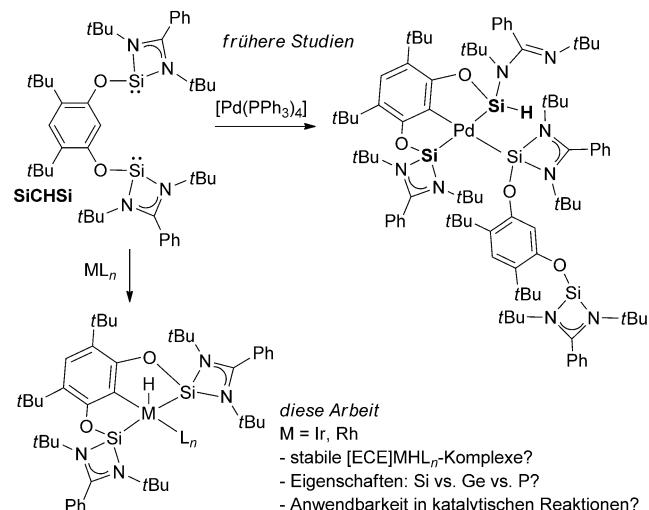
Professor Cameron Jones zum 50. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung neuartiger Liganden zur Kontrolle der Reaktivität von Übergangsmetallzentren nimmt eine zentrale Rolle in der metallorganischen Chemie ein. Ein Vorteil des dreizähnigen, meridonal koordinierenden „Pinzetten“-Ligandenmotivs (EDE) besteht in der vielseitigen Variation von Ligand- und Komplexeigenschaften.^[1] Die „Arme“ E bestehen gewöhnlich aus neutralen, Zwei-Elektronen-Donoren wie PR_2 , NR_2 oder SR , wobei diese über ein neutrales oder monoanionisches Rückgrat D wie CH_2 oder O miteinander verbunden sind. Mit Iridium als Metallzentrum wurden Pinzettenliganden bereits zur Stabilisierung niedrigkoordinierter, sehr elektronreicher Komplexe verwendet, die beispielsweise zur Aktivierung der starken N-H-Bindungen in Ammoniak oder Anilin,^[2] dem selektiven H-D-Austausch von olefinischen Protonen mit C_6D_6 ^[3] und zur Dehydrierung von Alkanen eingesetzt wurden.^[4]

Pinzettenliganden mit N-heterocyclisch stabilisierten, divalenten Siliciumeinheiten RSi (Silylenyle; R = Amidinat oder β -Diketiminat) anstelle der üblichen PR_2 -, NR - oder SR -Gruppen könnten zu stärkeren σ -Donorliganden und dadurch zur Aktivierung von weniger reaktiven Bindungen führen.^[5] Die extrem starken Donoreigenschaften sechsgliedriger Diketiminato-Si^{II}-Liganden L wurden bereits anhand der CO-Streckschwingungen (A_1) in $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexen ($\geq 2046 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu $\text{L} = \text{PtBu}_3$ (2056 cm^{-1}) sowie $\text{L} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazolidin-2-yliden}$ (SIPr; 2052 cm^{-1}) nachgewiesen.^[6] Aus

diesen Gründen wollten wir die einzigartigen Eigenschaften eines Pinzettengrundgerüsts mit denen zweiwertiger Silicium- und Germanium-Donorfunktionen vereinen, um deren Anwendung in übergangsmetallvermittelten X-H-Bindungsaktivierungen zu erproben.

Vor kurzem berichteten wir bereits über die Synthese des ersten Bis(silylen)-Pinzettenliganden SiCHSi und dessen ungewöhnliche Koordinationschemie mit Pd^0 .^[7] Das einzige isolierbare Produkt aus der Reaktion von SiCHSi mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ war ein Silylen(II)silyl(IV)-Pinzettenkomplex (Schema 1). Berechnungen zufolge entsteht dieser Komplex



Schema 1. Frühere und hier präsentierte Studien mit dem SiCHSi -Pinzettenliganden.

über oxidative C-H-Addition des Liganden unter Bildung einer $[\text{SiCSi}]\text{Pd}(\text{H})$ -Zwischenstufe, die über Hydrid-Wandlung von Pd auf Si und zusätzliche Koordination eines zweiten SiCHSi -Liganden an Pd weiterreagiert. Wir berichten hier über das besondere Koordinationsverhalten von SiCHSi mit den Übergangsmetallen der 9. Gruppe, Iridium und Rhodium. Außerdem beschreiben wir die Synthese des ersten GeCHGe -Pinzettenliganden sowie den Einsatz von $[\text{SiCSi}]$ - und $[\text{GeCGe}]$ -Iridium-Komplexen in der C-H-Borylierung von Arenen. Die σ -Donoreigenschaften der neuartigen $[\text{SiCSi}]$ - und $[\text{GeCGe}]$ -Liganden sind erwartungsgemäß

[*] Dr. A. Brück, M. Sc. D. Gallego, Dipl.-Chem. W. Wang, E. Irran, Prof. Dr. M. Driess
Metallorganik und Anorganische Materialien
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, Sekr. C2, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de

Prof. Dr. J. F. Hartwig
University of California, Department of Chemistry
718 Latimer Hall, Berkeley, CA 94720 (USA)
E-Mail: jhartwig@berkeley.edu

[**] Wir danken der Einstein-Stiftung Berlin (J.F.H.) und dem Exzellenzcluster UniCat (finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und verwaltet von der TU Berlin) für finanzielle Unterstützung. A.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoc-Stipendium (BR 4069/1-1). Wir danken Dr. S. Krackl für Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205570> zu finden.

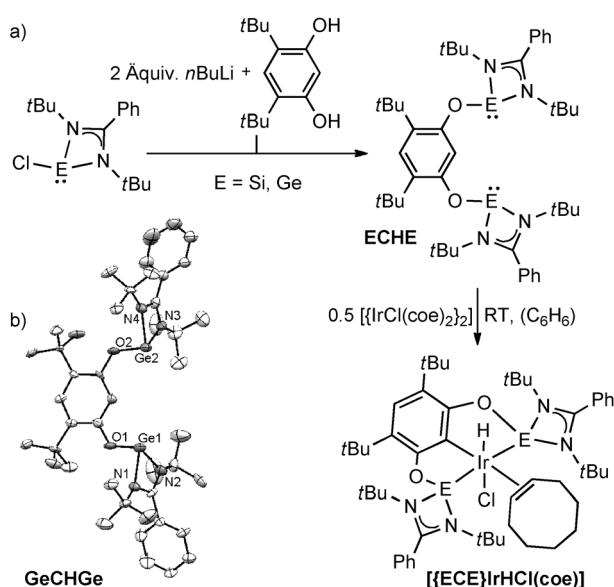
extrem stark und übertreffen konventionelle P^{III} -basierte Systeme.

Die Zugabe von SiCHSi zu einer Lösung aus $[\{\text{IrCl}(\text{coe})_2\}_2]$ ($\text{coe} = \text{Cycloocten}$) in C_6D_6 führte sofort zur quantitativen Bildung einer Hydrid-Spezies, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -25.6 ppm zu erkennen war. Nach Reinigung zeigte die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Analyse der neuen Verbindung zusätzlich drei Singulette für die *tert*-Butylgruppen und jeweils einen Signalsatz für die Phenyl- und die koordinierte Cycloocteneinheit. In Kombination mit dem Singulett bei 54.9 ppm im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum ließ dies auf die Bildung des Komplexes $[\{\text{SiCSi}\}\text{IrHCl}(\text{coe})]$ schließen (Schema 2), dessen Struktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte (Abbildung 1a).^[8] Die Ir-Si-Bindungslängen von $2.305(1)$ und $2.301(1)$ Å sind nahzu identisch mit denen in dem oben beschriebenen Silylen(II)silyl(IV)-Palladium-Komplex [Pd-Si^{II} : $2.3038(11)$ und

$2.3271(12)$ Å; Pd-Si^{IV} : $2.3561(12)$ Å; Schema 1]. Wie zu erwarten, fallen diese Werte zwischen die im Durchschnitt ca. 2.39 Å langen Ir $^{\text{III}}$ -Si $^{\text{IV}}$ -Abstände in oktaedrischen Ir-Silyl-Komplexen und denen in nicht- σ -donorstabilisierten Ir $^{\text{III}}$ -Silylen-Komplexen (ca. 2.24 Å).^[9,10] Die C-C $_{\text{coe}}$ -Doppelbindung gehört mit $1.409(9)$ Å zu den längsten in der Literatur beschriebenen C=C-Bindungen für koordinierte Olefine an Ir $^{\text{III}}$,^[11] was die hohe Elektronendichte am Metallzentrum sowie die starke Si $^{\text{II}} \rightarrow \text{M}$ -Donation widerspiegelt (siehe unten).

Nach der erfolgreichen Herstellung von $[\{\text{SiCSi}\}\text{IrHCl}(\text{coe})]$ stellte sich nun die Frage nach der homologen Bis(germylen)-Verbindung GeCHGe, den entsprechenden Iridium- und Rhodium-Komplexen $[\{\text{ECE}\}\text{MHCl}(\text{coe})]$ sowie dem Vergleich zu isoelektronischen P^{III} -basierten Komplexen. Der erste Bis(germylen)-Ligand GeCHGe wurde analog der Silicium-Verbindung durch Lithiierung der beiden OH-Gruppen von 4,6-Di-*tert*-butylresorcinol und nachfolgende Salzmetathese mit der entsprechenden Chlorgermylen-Vorstufe synthetisiert.^[12] Umkristallisation des Reaktionsprodukts aus Hexan lieferte GeCHGe in 83% Ausbeute in Form von Einkristallen, die für eine Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Schema 2). Die Zugabe von GeCHGe zu einer Lösung aus $[\{\text{IrCl}(\text{coe})_2\}_2]$ in C_6D_6 führte wie im Fall von SiCHSi zur sofortigen und quantitativen Bildung einer Hydridspezies bei -26.8 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Auch die anderen NMR-spektroskopischen Daten der isolierten Verbindung sind denen der homologen Siliciumverbindung $[\{\text{SiCSi}\}\text{IrHCl}(\text{coe})]$ sehr ähnlich (siehe unten).

Vaskas Komplex, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, und $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ wurden zusätzlich als Metallvorstufen eingesetzt, um einen tieferen Einblick in die Koordinations- und Reaktivitätseigenschaften beider ECHE-Liganden ($\text{E} = \text{Si, Ge}$) zu erhalten. Allerdings reagierten beide Liganden nur unselektiv mit $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ zu unbekannten Produktgemischen. Demgegenüber führte die Umsetzung von SiCHSi mit $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ in C_6D_6 bei 100°C innerhalb einer Stunde quantitativ zu einer neuen Hydridspezies ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = -10.2$ ppm). Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum konnte lediglich ein



Schema 2. a) Synthese der ECHE-Pinzenliganden und deren Iridiumkomplexe; b) Molekülstruktur von GeCHGe.

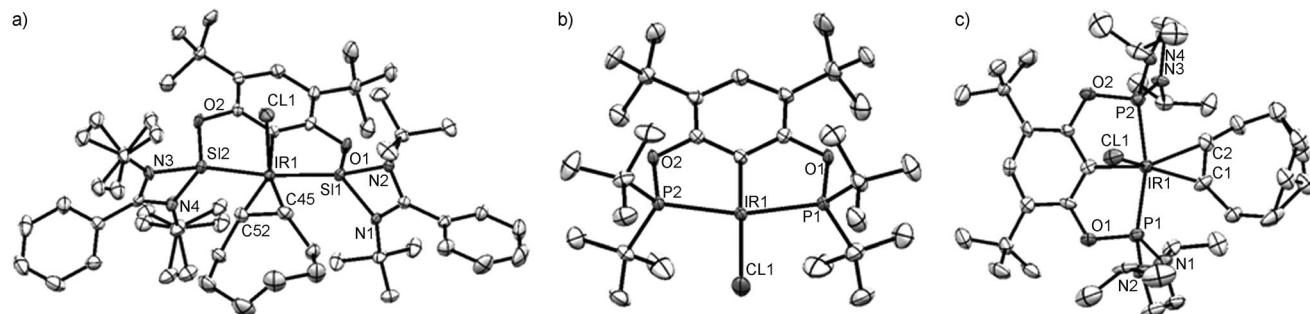
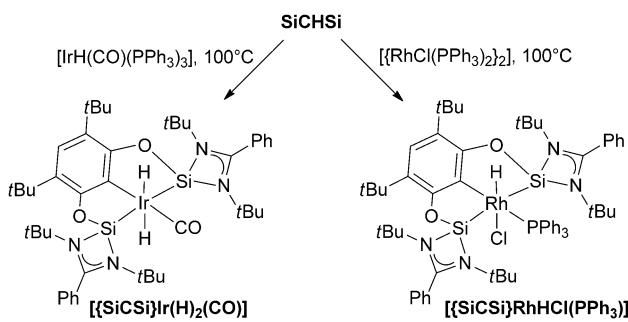


Abbildung 1. Molekülstrukturen und ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von a) $[\{\text{SiCSi}\}\text{IrHCl}(\text{coe})]$: Ir1-Si1 2.301(1), Ir1-Cl1 2.514(1), Ir1-Si2 2.305(1), Ir1-C31 2.127(4), Ir1-C45 2.222(4), Ir1-C52 2.232(4); N1-Si1-N2 70.4(1), N2-Si1-Ir1 134.3(1), N3-Si2-Ir1 137.4(1), Ir1-Si2-N4 126.1(1), N4-Si2-N3 71.3(2), N1-Si1-Ir1 129.7(1); b) $[\{\text{tBu-PCP}\}\text{IrHCl}(\text{coe})]$: Ir1-C1 2.014(5), Ir1-Cl1 2.412(2), Ir1-P2 2.293(1), Ir1-P1 2.294(1); Cl1-Ir1-P2 99.44(4), Cl1-Ir1-P1 99.43(4), P1-Ir1-C1 80.4(1), P2-Ir1-C1 80.7(1); c) $[\{\text{iPrN-PCP}\}\text{IrHCl}(\text{coe})]$: P1-Ir1 2.290(2), Ir1-Cl1 2.506(2), Ir1-P2 2.282(2), C9-Ir1 2.053(6), Ir1-C9 2.053(6), Ir1-C1 2.285(7), Ir1-C2 2.307(7); Ir1-P1-N2 126.9(2), Ir1-P1-N1 121.1(2), Ir1-P2-N4 128.9(2), Ir1-P2-N3 119.3(2), N1-P1-N2 93.2(3), N4-P2-N3 92.9(3). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Signal für unkoordiniertes PPh_3 detektiert werden. Eine detaillierte ^1H -NMR-spektroskopische Analyse nach der Isolierung des neuen Ir-Komplexes ergab zusätzlich zu dem Hydridsignal, mit einem relativen Integral für zwei Protonen, einen Signalsatz für die aromatischen Protonen, und zwei Singulets bei 1.34 and 1.82 ppm im Verhältnis von 36 zu 18 für die sechs *tert*-Butylgruppen. Das IR-Spektrum zeigte eine für CO-Liganden charakteristische starke Strettschwingung bei 1968 cm^{-1} sowie eine schwache Hydridbande bei 2251 cm^{-1} . Anhand dieser Daten wurde dem Komplex $[\{\text{SiCSi}\}\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})]$ die in Schema 3 gezeigte Struktur zugeordnet.



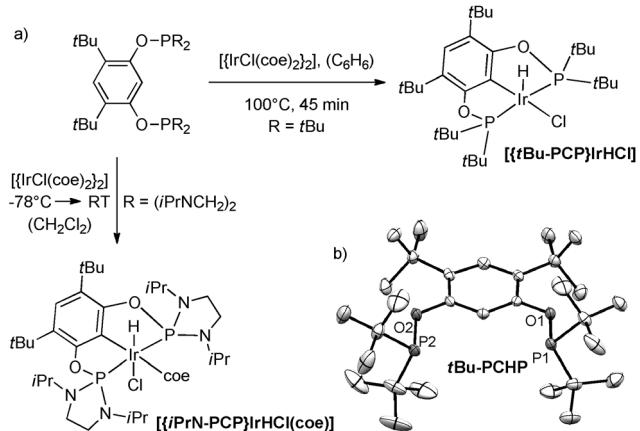
Schema 3. Synthese von $[\{\text{SiCSi}\}\text{Ir}^{\text{III}}]$ - und $[\{\text{SiCSi}\}\text{Rh}^{\text{III}}]$ -Komplexen durch PPh_3 -Substitution und oxidative C-H-Addition.

Bei analoger Umsetzung von GeCHGe konnte allerdings keine Reaktion mit $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ festgestellt werden, sondern lediglich eine allmähliche Zersetzung des Liganden. Dieses Resultat könnte als ein Indiz für die schwächere Donoreigenschaft von $[\text{GeCHGe}]$ im Vergleich zu $[\text{SiCSi}]$ interpretiert werden. Es ist anzunehmen, dass es zunächst zur Bildung einer $\{\kappa^1\text{-Si-SiCHSi}\}\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ -Zwischenstufe unter Substitution eines PPh_3 -Liganden kommt, die dann vermutlich irreversibel unter C-H-Aktivierung und Verdrängung weiterer PPh_3 -Liganden zu $[\{\text{SiCSi}\}\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})]$ weiterreagiert. Die zunächst gebildete Zwischenstufe ist möglicherweise im Falle von GeCHGe im Vergleich zu SiCHSi nicht elektronenreich genug für eine nachfolgende C-H-Aktivierung.

Die Synthese von definierten Rhodiumverbindungen erwies sich anspruchsvoller im Vergleich zum Iridium. Die jeweiligen Umsetzungen der Liganden ECHE mit $[\{\text{RhCl}(\text{coe})_2\}_2]$ bzw. $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ als Metallvorstufe ergaben nur unbekannte Reaktionsprodukte. Demgegenüber reagierte das *in situ* erzeugte Wilkinson-Dimer $[\{\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\}_2]$ mit SiCHSi quantitativ zu einem neuen Hydridkomplex. Die weitere NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte neben einem Dublett von Dubletts ($^2J_{\text{HP}} = 11.0$, $^2J_{\text{HRh}} = 22.1\text{ Hz}$, 1H) bei -17.2 ppm drei Signalsätze für die *tert*-Butylgruppen bei 0.90 (18H), 1.34 (18H) und 1.88 ppm (18H) im ^1H -NMR-Spektrum. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde ein Dublett ($^1J_{\text{PRh}} = 97.6\text{ Hz}$) bei 36.6 ppm und im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts bei 66.4 ppm ($^2J_{\text{SiP}} = 20.6.0$, $^1J_{\text{SiRh}} = 59.4\text{ Hz}$) beobachtet. Die chemische Verschiebung des Hydrid-Signals sowie die Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{HP}}$ und $^1J_{\text{PRh}}$) sind diagnostisch für die Ligandenkonfiguration um das

Metallzentrum. Diese Daten stützen den Strukturvorschlag für den in Schema 3 abgebildeten *cis*-H- PPh_3 -Komplex $[\{\text{SiCSi}\}\text{RhHCl}(\text{PPh}_3)]$.^[13]

Ein wichtiger Bestandteil der Entwicklung und Validierung von neuen Liganden ist der Vergleich mit bereits etablierten Systemen. Zu diesem Zweck haben wir die isoelektronischen P^{III} -basierten Liganden *tBu*-PCHP und *iPrN*-PCHP^[14] sowie deren Iridiumkomplexe herangezogen (Schema 4). Die Umsetzung des Phosphinitliganden *tBu*-



Schema 4. a) Synthese eines fünffach-koordinierten Ir^{III} -Phosphinit- und eines sechsfach-koordinierten Ir^{III} -Phosphorodiamidat-Komplexes. b) Molekülstruktur von *tBu*-PCHP.

PCHP mit $[\{\text{IrCl}(\text{coe})_2\}_2]$ führte zu dem quadratisch-pyramidalen Komplex $[\{\text{tBu-PCP}\}\text{IrHCl}]$ (siehe Abbildung 1b und Hintergrundinformationen). Die Bildung des fünffach-koordinierten $[\{\text{tBu-PCP}\}\text{IrHCl}]$ ist nicht unerwartet, da bereits eine Vielzahl von isostrukturellen Derivaten ohne *tert*-Butylgruppen an der Phenyleinheit bekannt waren.^[4,15] Ein Grund für die Präferenz der Fünffachkoordination in $[\{\text{tBu-PCP}\}\text{IrHCl}]$ gegenüber einer hypothetischen Sechsfachkoordination durch einen zusätzlichen π -Akzeptor-Olefinliganden (coe) wie im Fall der $[\{\text{ECE}\}\text{IrHCl}(\text{coe})]$ -Komplexe könnte die vergleichsweise geringere Elektronendichte am Metall sein.

Die Umsetzung mit dem sterisch und elektronisch näher verwandten *iPrN*-PCHP-Liganden mit $[\{\text{IrCl}(\text{coe})_2\}_2]$ bei Raumtemperatur führte zu einem unbekannten Produktgemisch. Die Zugabe des Liganden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und langsames Aufauen auf Raumtemperatur führte hingegen zur nahezu quantitativen Bildung einer neuen Hydridspezies bei -24.6 ppm (Triplett, $^2J_{\text{HP}} = 15.1\text{ Hz}$). Die detaillierte ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung beweist die Koordination von einem coe-Liganden, der anhand seiner chemischen Verschiebung und der ^1H - ^{13}C -Korrelation der Olefin-Einheit (^1H : $\delta = 4.31\text{ ppm}$; ^{13}C : $\delta = 81.6\text{ ppm}$) identifiziert werden konnte. Zusätzlich konnten Einkristalle zur Strukturbestimmung durch Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 1c), die die Bildung des Komplexes $[\{\text{iPrN-PCP}\}\text{IrHCl}(\text{coe})]$ bestätigt. Zwar zeigt die Molekülstruktur im Festkörper eine Fehlordnung in der Peripherie der coe-Einheit, die koordinierte C-C-Doppelbindung ist al-

lerdings davon kaum beeinträchtigt. Die C-C_{coe}-Bindung ist mit 1.35(1) Å minimal länger als im unkoordinierten Olefin (1.34 Å), jedoch wesentlich kürzer als im oben beschriebenen $[\text{SiCSi}]\text{IrHCl}(\text{coe})$ -Komplex (1.409(9) Å).

Des Weiteren können die chemischen Verschiebungen und die Bindungslänge der C-C_{coe}-Doppelbindung als ein qualitatives Maß zur Bestimmung der relativen Elektronendichte am Metall dienen bzw. Rückschlüsse auf die Donorstärke der Liganden liefern: Dem Chatt-Dewar-Duncanson-Bindungsmodell zufolge kommt es aufgrund der erhöhten Elektronendichte zu einer stärkeren π -Rückbindung des Metalls zur C-C-Doppelbindung, was wiederum mit einer Aufweitung der Bindungslänge und einer Hochfeldverschiebung der olefinischen Signale in den NMR-Spektren einhergeht.^[16] Ein Vergleich der entsprechenden Daten von $[\text{SiCSi}]\text{IrHCl}(\text{coe})$ (^1H : $\delta = 3.37$; ^{13}C : $\delta = 55.8$ ppm; Röntgenstrukturanalyse: 1.409(9) Å), $[\text{GeCGe}]\text{IrHCl}(\text{coe})$ (^1H : $\delta = 4.06$ ppm; ^{13}C : $\delta = 65.1$ ppm) und $[\text{iPrN-PCP}]\text{IrHCl}(\text{coe})$ (^1H : $\delta = 4.31$; ^{13}C : $\delta = 81.6$ ppm; Röntgenstrukturanalyse: 1.35(1) Å) lässt auf die folgende Reihenfolge der verwendeten Liganden mit abnehmender σ -Donorstärke schließen: $[\text{SiCSi}] > [\text{GeCGe}] > [\text{iPrN-PCP}] > [\text{tBu-PCP}]$.

Als Testreaktion für die neuen Komplexe wurde die C-H-Borylierung von Arenen^[17] mit Pinakolboran (HBPin) durchgeführt. Dabei sollte eine Aktivierung der koordinativ gesättigten Verbindungen $[\text{ECE}]\text{IrHCl}(\text{coe})$ durch eine Cl-H-Substitution am Metallzentrum mit darauffolgender Hydrierung des coe unter $[\text{ECE}]\text{Ir}^{\text{I}}$ -Bildung erfolgen.

Erste NMR-Experimente wurden mit $[\text{SiCSi}]\text{IrHCl}(\text{coe})$ in C_6D_6 in Gegenwart von 20 Moläquivalenten von HBPin durchgeführt. Nach dem Erhitzen auf 100 °C für 2 h konnten kleine Mengen des Borylierungsprodukts (PhBPin) und von hydriertem coe im NMR-Spektrum und mittels GC-MS nachgewiesen werden. Längeres Erhitzen zeigte hingegen keinerlei Anstieg der Signale im NMR-Spektrum für das erwünschte Produkt, PhBPin. Die zusätzliche Zugabe von coe zu derselben Probe und Erhitzen der Mischung führte hingegen zur schnellen Produktbildung. Abbildung 2 zeigt die

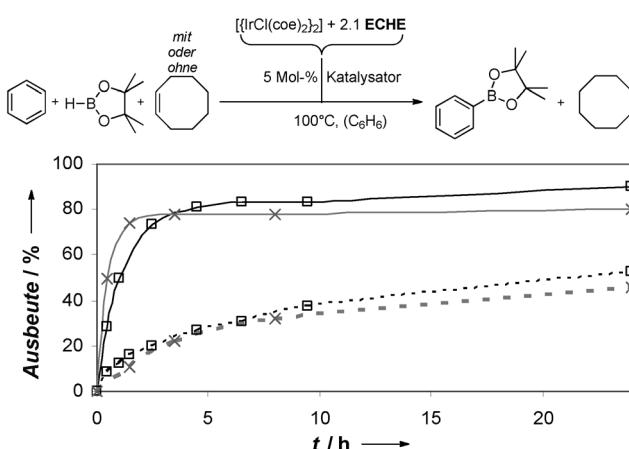


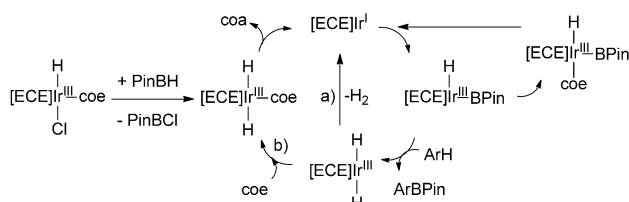
Abbildung 2. C-H-Borylierung von Benzol mit HBPin und 5 Mol-% in situ generiertem Präkatalysator (SiCHSi: schwarz/Quadrat; GeCHGe: grau/Kreuz) mit (durchgezogene Linien) und ohne (gestrichelte Linien) zugesetztem coe.

Reaktionsprofile für die katalytische C-H-Borylierung von Benzol mit 5 Mol-% in situ generiertem $[\text{SiCSi}]\text{IrHCl}(\text{coe})$ und $[\text{GeCGe}]\text{IrHCl}(\text{coe})$ mit und ohne einem zusätzlichen Moläquivalent von coe. Die Zugabe von coe zeigte für beide ECE-Liganden (E = Si, Ge) eine deutlich gesteigerte Umsatzrate und höhere Ausbeuten für PhBPin: 90 vs. 53% mit SiCHSi, und 80 vs. 46% Ausbeute mit GeCHGe nach 24 h. Im deutlichen Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse unter Einsatz der P^{III}-basierten Liganden. Die Zugabe von coe hatte einen geringen Effekt bei der Verwendung von *t*Bu-PCP als Ligand: 60% ohne und 64% Ausbeute in Gegenwart von coe.

Im Falle von *i*PrN-PCP als Steuerligand hatte die Zugabe von coe einen nachteiligen Effekt auf die C-H-Borylierungsreaktion. Die Ausbeute an PhBPin verringerte sich in Gegenwart von coe von 55 auf 21%, und zudem verschob sich die Selektivität in Richtung der Hydroborierung der coe-Doppelbindung (35%).

Toluol als Substrat ergab eine Umsetzung zum Borylierungsprodukt mit 91% (*meta/para* 1.6:1) und 39% Ausbeute (*meta/para* 1.5:1) für SiCHSi bzw. GeCHGe. Sterisch anspruchsvollere Substrate wie *ortho*- und *meta*-Xylool führten allerdings zu geringer Bildung von ArBPin (3–15%) und hohen Anteilen an coe-Hydroborierung und vinylischer C-H-Borylierung (siehe Hintergrundinformationen).

Die katalytischen Aktivitäten der [ECE]Ir-Pinzettenkomplexe sind signifikant geringer als die unserer Standardsysteme mit zweizähnigen N-basierten Liganden,^[16] was auf den enorm gestiegenen sterischen Anspruch zurückzuführen ist. Unser ursprüngliches Ziel bestand darin, erstmals einen qualitativen Vergleich der Donoreigenschaften der isoelektronischen Si^{II}-, Ge^{II}- und P^{III}-Liganden zu erhalten. In Schema 5 ist der postulierte Mechanismus für die C-H-



Schema 5. Postulierter Mechanismus für die C-H-Borylierung von Arenen.

Borylierung mit Pinzettenskomplexen abgebildet.^[4,16] Die einzelnen Reaktionsschritte innerhalb des Katalysezyklus sind die oxidative Addition von HBPin an $[\text{ECE}]\text{Ir}^{\text{I}}$, C-H-Aktivierung des Arens unter Bildung von ArBPin und einer $[\text{ECE}]\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H})_2$ -Spezies über eine oxidative Addition/reduktive Eliminierung oder eine σ -Bindungsmetathese, und schließlich die a) direkte reduktive Eliminierung von H_2 oder b) Hydrierung von coe. In einem Nebenzyklus kann es in einer Konkurrenzreaktion auch zur Hydroborierung und/oder vinylischen C-H-Borylierung des coe kommen. Fünffach-koordinierte, Phosphinit-basierte $[\text{PCP}]\text{Ir}(\text{H})_2$ -Komplexe sind gut untersuchte Verbindungen aus der Alkandehydrierung,^[4] bei denen H_2 vergleichsweise leicht freigesetzt werden kann (Reaktionspfad a). Demgegenüber sollten

[SiCSi] und [GeCGe] bevorzugt sechsfach-koordinierte Komplexe bilden, die unter Einbezug der starken Donoreigenschaften im Umkehrschluss eine höhere Barriere zur reduktiven Eliminierung von H_2 bewirken. Aus diesem Grund wird der Reaktionspfad (b) bevorzugt, weshalb die Zugabe von coe einen positiven Einfluss auf die C-H-Borylierung besitzt.

Zusammenfassend konnten wir die Synthesen und Charakterisierung der ersten Bis(silylen) und Bis(germylen)-Komplexe des Iridiums und Rhodiums beschreiben. Ein Vergleich der spektroskopischen und strukturellen Daten dieser divalenten Si^{II} - und Ge^{II} -Pinzettenliganden zeigen nicht nur stärkere σ -Donoreigenschaften gegenüber isoelektronischen P^{III} -basierten Systemen, sondern auch einen signifikanten Reaktivitäts- und Selektivitätsunterschied in der Iridium-katalysierten C-H-Borylierung von Arenen. Diese Studie belegt, dass Silylene und Germylene keine „exotischen“ Liganden im Vergleich zu P^{III} -basierten Verbindungen sind, sondern eine vielversprechende neue Klasse von Liganden mit einzigartigen Eigenschaften darstellen.

Ein eingegangen am 13. Juli 2012

Online veröffentlicht am 16. Oktober 2012

Stichwörter: Germylen · Iridium · Pinzettenliganden · Rhodium · Silylen

- [1] Übersichtsartikel über Pinzettenkomplexe: a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759; c) *The Chemistry of Pincer Compounds* (Hrsg.: D. Morales-Morales, C. M. Jensen), Elsevier, Amsterdam, **2007**; d) M. Albrecht, M. Linder, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8733.
- [2] a) J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080; b) E. Morgan, D. F. MacLean, R. McDonald, L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14234.
- [3] J. Zhou, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5783.
- [4] Übersichtsartikel: J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761.
- [5] Übersichtsartikel über Metallylene der 14. Gruppe: a) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479; b) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016; c) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748; d) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354.
- [6] a) A. Meltzer, C. Präsang, C. Milsmann, M. Driess, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3170; b) A. Meltzer, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7232; c) A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038.
- [7] W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691.
- [8] CCDC 889254 ([PCP]IrHCl), 889255 ([SiCSi]IrHCl(coe)), 889256 ([PCP]IrHCl(coe)), 889257 (PCHP) und 889258 (GeCHGe) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [9] Übersichtsartikel über Übergangsmetall-Silyl-Komplexe: a) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175; b) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863.
- [10] Ir-Si-Abstände in $[(PhB(CH_2PPh_2)_3)(H), Ir=SiRR']$: 2.250(3) Å für $R = R' =$ Mesityl: a) J. C. Peters, J. D. Feldman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9871; 2.260(3) Å für $R =$ Mesityl, $R' =$ Cyclooctyl: b) J. D. Feldman, J. C. Peters, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 4065. Ir-Si-Abstand in dem fünffach-koordinierten, kationischen Silylen-Komplex $[(PNP)(H)Ir=SiPh_2][CB_{11}H_6Br_6]$: 2.210(2) Å; c) T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11161.
- [11] Molekülstrukturen von Ir^{III}-Olefin-Komplexen sind selten; der C-C_{Olefin}-Abstand in $[(POCOP)Ir(H)(C_2H_6)][BAr^f]$ ist 1.141 Å (berechnet 1.39 Å): a) M. Findlater, A. Cartwright-Sykes, P. S. White, C. K. Schauer, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12274; C-C_{Olefin}-Abstände in kationischen Ir^{III}-Cyclooctadien-Komplexen variieren von 1.36–1.41 Å: b) S. T. Madrahimov, D. Markovic, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7228; c) S. Spiess, J. A. Raskatov, C. Gnamm, K. Brödner, G. Helmchen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11087; d) J. A. Raskatov, S. Spiess, C. Gnamm, K. Brödner, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6601; e) W.-B. Liu, C. Zheng, C.-X. Zhuo, L.-X. Dai, S.-L. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4812; f) S. T. Madrahimov, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8136.
- [12] S. Nagendran, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Koley, H. Grubmüller, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2008**, *27*, 5459.
- [13] Ein verwandter Phosphan-Komplex: S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1965.
- [14] R. B. Bedford, M. Betham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, A. G. Orpen, L. T. Pilarski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6346.
- [15] *iBu₂P*-Derivate: a) F. Liu, E. B. Pak, B. Singh, C. M. Jensen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4086; b) K. Zhu, P. D. Achord, X. Zhang, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13044; Für ein *iPr₂P*-Derivat: c) D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2953.
- [16] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry. From Bonding To Catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2010**, S. 47.
- [17] Übersichtsartikel zur C-H-Borylierung: a) I. A. I. Mkhaldid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890; b) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864.