

Trihapto-Koordination eines Borirens an ein einzelnes Metallatom: ein heterocyclisches Analogon des η^3 -Cyclopropenylliganden**

Holger Braunschweig,* Rian D. Dewhurst, Krzysztof Radacki, Christopher W. Tate und Alfredo Vargas

Abstract: Ein erstes Beispiel für einen einkernigen Komplex mit einem η^3 -koordinierten Borirenliganden wurde durch photolytischen Transfer eines Arylborylens auf Diphenylacetylen und Abspaltung von drei CO-Gruppen aus dem Edukt erhalten. Der η^3 -Borirenkomplex enthält ein Chrom(0)-Zentrum, das zusätzlich η^6 -artig an eine Phenylgruppe koordiniert. Der Komplex wird mit 15 % Ausbeute isoliert, und außerdem fällt das Metall-freie Boriren in 62 % Ausbeute an. Die Bindung des Chromzentrums an den Borirenring wurde mit DFT-Methoden untersucht.

Das Cyclopropenylkation ist der kleinste aromatische Kohlenwasserstoff. Gemäß der Hückel-Regel weist es zwei π -Elektronen auf, die über drei p_π -Orbitale delokalisiert sind. Seit ihrer Entdeckung durch Breslow im Jahr 1957^[1] wurden Cyclopropenylkationen intensiv untersucht.^[2] Über die isoelektronischen und isolobalen Borirene (Abbildung 1) ist

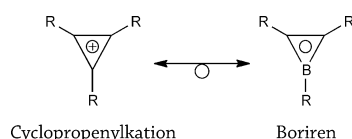


Abbildung 1. Die isoelektronische Beziehung zwischen Cyclopropenylkationen und Boriren.

hingegen wenig bekannt, was auf ihre üblicherweise aufwendige Synthese über Alkynylborane und deren nachfolgende Umlagerung zurückzuführen ist.^[3]

Borirene haben uns vor allem deshalb interessiert, weil ihre Verwendung in π -konjugierten Bor-haltigen Kompo-

nenten von Materialien noch kaum erforscht wurde. Wir hoffen, diese Heterocyklen für Weiterentwicklungen im Bereich der Bor-haltigen Funktionsmaterialien für Sensoren, leuchtend emittierende Bauelemente und elektronische Schaltkreise einsetzen zu können.^[4–6] Ein jüngster Fortschritt in diesem Forschungsbereich war die Quaternisierung des Boratoms einiger Borirene durch eine Lewis-Base, wodurch die Aromatizität beliebig ein- oder ausgeschaltet werden kann.^[7] Außerdem wurde während der letzten 10 Jahre eine einfache Syntheseroute entwickelt, die Borirene durch photolytischen Transfer von Borylenliganden von entsprechenden Übergangsmetallkomplexen auf Alkine in hohen Ausbeuten liefert. Allerdings wurde dies bislang nur für elektronenreiche Amino- oder metallorganische Eisengruppen als Substituenten am Borzentrum realisiert.^[8]

Während Cyclopropenylkationen mit einer Reihe niedervalenter Metallzentren unter Bildung von η^3 -Cyclopropenyl-, η^1 -Cyclopropenyl- und η^3 -Oxocyclobutenyl-Komplexen reagieren,^[2] ist die Koordinationschemie von Boriren wenig entwickelt, und bei unseren Versuchen zeigten B-Aminoborirene keine Tendenz zur Bindung an Metallzentren. Die einzigen beiden Berichte über Boriren-Koordinationskomplexe betreffen eine 2-Methylborireneinheit, die an die drei Fe-Zentren eines $\{\text{Fe}_3(\text{CO})_9\}$ -Clustergerüsts η^3 - μ_3 -artig koordiniert,^[9] sowie unsere jüngste Mitteilung eines Platinkomplexes, in dem ein Triarylborirenligand σ -artig über eine Bor-Kohlenstoff-Einfachbindung gebunden ist.^[10]

Hier berichten wir über das erste Beispiel eines η^3 -Borirenliganden, der an ein einzelnes Metallatom gebunden ist, und zeigen erstmals, dass es möglich ist, Aryl-substituierte Borylenliganden ($\text{B-Ar}'$, $\text{Ar}' = 2,6-(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$) auf ungesättigte organische Substrate zu übertragen.

Dazu wurde der sterisch anspruchsvolle Arylborylenkomplex **1**^[11] mit Diphenylacetylen unter photolytischen Bedingungen umgesetzt, was wiederholt zu einem ungefähren 1:4-Gemisch der Produkte **2** und **3** führte, wie die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten zeigten (Abbildung 2). Waschen mit Hexan und nachfolgende Filtration ermöglichte die Isolierung von **2** als roten Feststoff. Durch Umkristallisation bei -30°C wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 3 gezeigt. Der Komplex weist ein η^3 -C₂B-Borirengerüst auf, das an ein $\{\text{Cr}(\text{CO})_2\}$ -Fragment koordiniert ist, welches seinerseits durch eine η^6 -gebundene 2,4,6- $\text{iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Einheit des Terphenylliganden gehalten wird. Die Struktur kann als ein klassischer Aren-Pianostuhlkomplex beschrieben werden, in dem eines der drei CO-„Beine“ durch ein Borirenfragment ersetzt ist, welches formal zwei Elektronen liefert. Das freie Boriren **3** wurde über seine charakteristische ^{11}B -NMR-Re-

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

Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (Großbritannien)

[**] Wir danken für finanzielle Unterstützung durch den European Research Council (ERC Advanced Grant für H.B.) sowie Prof. Robert M. Hanson für hilfreiche Diskussion bezüglich Jmol.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402815> zu finden.

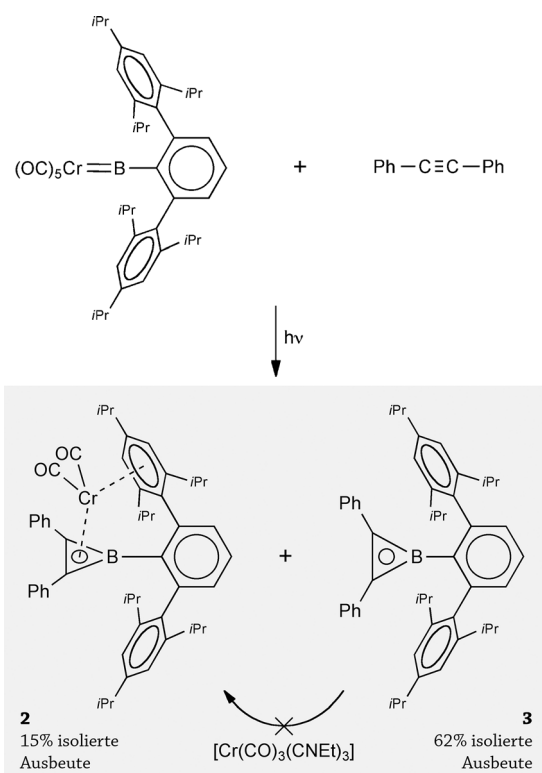


Abbildung 2. Photolytische Reaktion von **1** mit Diphenylacetylen unter Bildung des η^3 -gebundenen Borirens **2** und des freien Borirens **3**.

sonanz bei 33.0 ppm identifiziert und konnte in Form farbloser Kristalle in hoher Ausbeute aus dem Hexanfiltrat der Mischung isoliert werden. Seine Aufklärung über Röntgenstrukturanalyse erlaubt den ersten direkten Vergleich zwischen „freien“ und η^3 -gebundenen C_2B -Ringen (Abbildung 3).

Der zentrale Phenylring der Terphenylgruppe von **2** ist gegenüber dem Borirenring um 68.6° gekippt, während der in **3** weniger stark (32.0°) geneigt ist. Während in **3** die Phenylgruppen des Borirens in der Ebene des BC_2 -Rings liegen, sind diese in **2** nach hinten geneigt, um die Bindung mit dem $\{Cr(CO)_2\}$ -Fragment zu ermöglichen. Die Boriren-C-C-Bindung von **3** (136.1(2) pm) ist deutlich kürzer als die von **2** (141.8(3) pm). Erstere Bindung ist auch allgemein kürzer als entsprechende Bindungen in Übergangsmetall- η^3 -Cyclopropenylkomplexen^[12] und beide Werte für **2** bzw. **3** sind kleiner als die des dreikernigen η^3 - μ_3 -Borirenkomplexes von Fehlner (150(1) pm).^[9] In ähnlicher Weise sind auch die endocyclischen B-C-Bindungen in **2** (148.6(3), 149.9(3) pm) nur unwesentlich kürzer als im freien Boriren **3** (147.6(2), 147.8(2) pm), aber deutlich kürzer als in Fehlners Komplex (159.6(15), 159.7(15) pm). Die deutliche Kontraktion des Borirenrings in **2** im Vergleich zu Letzterem ist wahrscheinlich auf die geringere Anzahl koordinierter Metalle und die im Vergleich zu Fe^0 geringere Elektronendichte von Cr^0 zurückzuführen. Mit 246.0(3) pm ist die Cr1-B1-Bindung von **2** deutlich länger als bekannte Metall-Boriren-Bindungen.^[9,10] Dies stimmt mit den deutlich unterschiedlichen Bindungsverhältnissen in diesen Verbindungen überein. Die Cr-C-

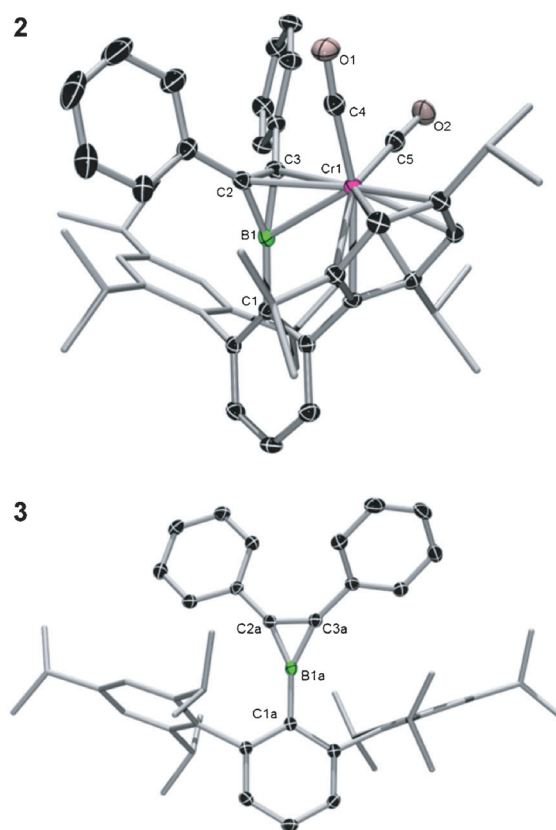


Abbildung 3. Molekülstrukturen von **2** und **3**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt, einige Gruppen wurden vereinfacht. Die Benennung der Atome von **2** weicht von der in der CIF-Datei ab, und nur eine der beiden unabhängigen Einheiten ist hier dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ für **2**: B1–C1 155.2(3), B1–C2 148.6(3), B1–C3 149.9(3), C2–C3 141.8(3), B1–Cr1 246.0(3), C2–Cr1 235.5(2), C3–Cr1 226.1(2), Cr1–C4 182.2(2), C4–O1 116.1(3), Cr1–C5 182.7(2), C5–O2 116.0(3); Cr2–B1–C3 56.7(2), B1–C2–C3 62.1(2), B1–C3–C2 61.2(2), C4–Cr1–C5 83.1(1). Für **3**: B1a–C1a 155.3(2), B1a–C2a 147.6(2), B1a–C3a 147.8(2), C2a–C3a 136.1(2); C2a–B1a–C3a 54.9(1), B1a–C2a–C3a 62.7(1), B1a–C3a–C2a 62.5(1).

Abstände hingegen sind im Vergleich mit Cyclopropenyl-Metall-Wechselwirkungen unauffällig.

Weitere charakteristische Daten für **2** sind u. a. ein neuer Satz an Boriren-Signalen im 1H -NMR-Spektrum sowie ein ^{13}C -NMR-Signal für die Carbonylliganden bei 244.8 ppm. Drei starke Metall-Carbonylbanden wurden im IR-Spektrum bei 1901, 1863 und 1844 cm^{-1} gefunden, die bei tieferen Frequenzen liegen als die von Komplexen des Typs $[M(\eta^3\text{-Cyclopropenyl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(CO)_2]$ ($M = Mo, W$).^[12a] Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **2** konnte kein Signal detektiert werden.

Interessanterweise kann **2** als eine Momentaufnahme des Borylentransferprozesses angesehen werden, die die Situation zwischen der Komplexierung des Diphenylacetylen an die Borylervorstufe und der Freisetzung des Borirens wiedergibt. Unsere weiteren Versuche haben gezeigt, dass es nicht möglich ist, **2** durch Umsetzung von **3** mit $[Cr(CO)_3(EtCN)_3]$ unter thermischen oder photochemischen Bedingungen zu erhalten, womit die hier beschriebene Route zurzeit den einzigen Zugang zu einkernigen η^3 -Borirenmetallkomplexen darstellt.

Da die Titelverbindung der einzige Komplex seiner Art ist, wurden die Bindungsverhältnisse mithilfe der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht. Geometrieoptimierung und Bindungsanalyse wurden auf OLYP/TZP- und B3LYP/6-311G*-Niveau durchgeführt. Ein erster nützlicher Vergleich ist der der Bindungsenergien von $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{iPr}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**2a**) und des η^3 -Borirenkomplexes **2** auf Grundlage des EDA-Formalismus, bei dem das $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ -Fragment mit der $\{\text{C}_6\text{H}_3\text{iPr}_3\}$ -Gruppe in **2a** und das $\{\text{Cr}(\text{CO})_2\}$ -Fragment mit **3** in Komplex **2** wechselwirkt. Die berechneten Strukturen von **2** und **2a** sind in Abbildung 4 gezeigt.

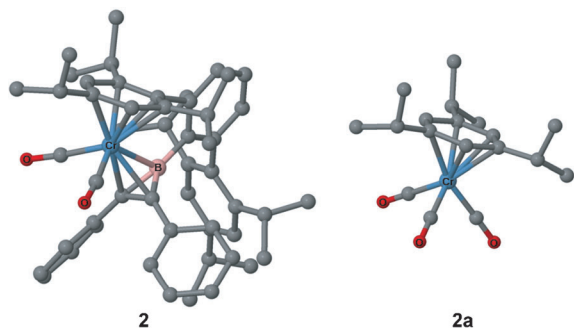


Abbildung 4. Berechnete Strukturen von **2** und **2a**.

Wechselwirkungen, die über die EDA-Methode quantifizierbar sind, beinhalten attraktive elektrostatische und Orbitalwechselwirkungen sowie die repulsive Pauli-Wechselwirkung. Interessanterweise kommen in beiden Systemen die abstoßenden Anteile auf 77 % der gesamten anziehenden Wechselwirkungen. Außerdem sind in **2** alle Komponenten der Bindungsenergie systematisch größer als die in **2a** (elektrostatisch: 50; Orbital: 76; Pauli: 96; Gesamtbindung: 30 kcal mol⁻¹ höher). Außerdem sind die Werte für jede Komponente in **2** um denselben Faktor 1.6 höher als in **2a**, d. h., der Anstieg der Bindungsenergie kann fast ausschließlich der Cr-Boriren-Wechselwirkung zugeschrieben werden, wenn man berücksichtigt, dass die elektrostatischen Metall-Aryl-Wechselwirkungen nur unwesentlich schwanken (das Cr-Atom ändert seine Oxidationsstufe nicht und außerdem wäre eine solche Beobachtung im Widerspruch zu den bekannten Eigenschaften von Kation-Quadrupol-Wechselwirkungen).^[13–15] Dies zeigt, dass das Borirenengerüst nicht nur eine CO-Einheit ersetzt, sondern auch noch einen viel stärkeren Liganden für Chrom darstellt. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass der durchschnittliche Cr-C^{Ar}-Abstand in **2a** und **2** nahezu identisch ist (2.25 Å bzw. 2.27 Å). Weiterhin ist die Hirshfeld-Ladung am Cr-Zentrum nach Wechselwirkung der Fragmente in **2** weniger negativ, d. h., dort ist der Ladungstransfer zum Cr geringer, auch wenn nur zwei CO-Liganden an das Metall gebunden sind. Dies lässt vermuten, dass das Boriren in der Lage ist, das Cr⁰-Zentrum effektiv zu stabilisieren, und zwar nicht unbedingt nur durch ausgedehnte Elektronendonation und elektrostatische Wechselwirkung wie ein CO-Ligand, sondern durch eine ausgewogene Beteiligung mehrerer Arten von Wechselwirkungen.

In der Gasphase ändert sich die exocyclische B-C-Bindungslänge in **3** nicht durch Koordination an das $\{\text{Cr}(\text{CO})_2\}$ -Fragment, während sich alle anderen Borirenringbindungen aufweiten, insbesondere die C=C-Bindung. Die Bindungsordnungen nach Mayer (MBOs) für diese Bindungen korrelieren damit; sie sind allerdings etwas empfindlicher für die oben genannte strukturelle Veränderung (MBOs: C_{exo}-B: 0.98 → 0.93; B-C_{endo}: 1.03 → 0.89 und 1.04 → 0.95; C_{endo}=C_{endo}: 1.37 → 0.91). Die Abbildung des molekularen elektrostatischen Potentials (MEP) auf Grundlage der natürlichen Ladung (Abbildung 5) zeigt deutlich, dass vor allem die C=C-Einheit des Borirenfragments stark in Bezug auf Ladungsänderung beeinflusst wird, wenn das Metall zwischen die Arylgruppe und das Boriren eingeschoben wird.

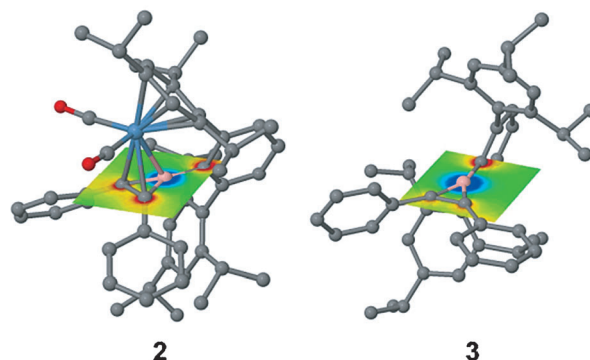


Abbildung 5. Darstellung des molekularen elektrostatischen Potentials in der Borirenebene von **3** und **2**, rot: negativ, blau: positiv.

Die Hirshfeld-Ladung auf jedem der Borirenatome zeigt hingegen einen unerwarteten Unterschied zwischen der freien und der *ansa*-Konstitution. Während beide Kohlenstoffatome durch Metallierung Ladungsdichte verlieren, verringert sich beim Boratom die positive Ladung, d. h. es nimmt Ladungsdichte auf. Diese Befunde weisen auf einen dynamischen Ladungsmechanismus hin, der gleichermaßen Ladungsdonierung und Orbitalwechselwirkungen zwischen den ungesättigten Kohlenstoffatomen (Donor) und dem Chromzentrum (Akzeptor) beinhaltet und der durch eine Rückbindung auf das Boratom synergistisch verstärkt wird. Eine Modellierung chemisch verwandter Verbindungen bestätigt diesen Bindungsmechanismus und ist detailliert in den Hintergrundinformationen dargelegt.

Wir haben hier das erste Beispiel für einen einkernigen, π -gebundenen Borirenkomplex (**2**) vorgestellt, der, zusammen mit dem freien Arylborylen (**3**) als Hauptprodukt, durch Borylentransfer von einem Arylborylenkomplex synthetisiert wurde. Die Bildung von **2** und **3** ist insofern von Bedeutung, als damit erstmals gezeigt werden konnte, dass Aryl-substituierte Borylene genauso wie die verwandten, aber deutlich elektronenreicheren und π -stabilisierten Amino- und Metalloborylene von einem Borylenkomplex aus übertragen werden können.

Eingegangen am 26. Februar 2014
Online veröffentlicht am 6. Mai 2014

Stichwörter: Borirene · Borylentransfer · Chrom · Terphenyl · η^3 -Liganden

- [1] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5318.
- [2] K. Komatsu, T. Kitagawa, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1371–1427.
- [3] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1847–1853.
- [4] a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3051–3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2927–2931; b) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4574–4585; c) F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1107–1121; d) M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 846–850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 834–838; e) Y. Kim, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3363–3369; f) C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrrove, S. Aldridge, F. P. Gabbai, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3958–3984.
- [5] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5112–5113.
- [6] a) A. G. Crawford, A. D. Dwyer, Z. Liu, A. Steffen, A. Beeby, L.-O. Palsson, D. J. Tozer, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13349–13362; b) Z. Liu, Y. Wang, Y. Chen, J. Liu, Q. Fang, C. Kleeberg, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 7124–7128.
- [7] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1903–1911.
- [8] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7461–7463; b) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5215–5218; c) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2009**, 6979–6981; d) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernández, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8989–8999; e) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, 27, 6381–6389.
- [9] X. Meng, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 534–536.
- [10] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, A. Vargas, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 872.
- [11] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10307–10310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10120–10123.
- [12] a) R. P. Hughes, J. W. Reisch, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1985**, 4, 1754–1761; b) R. P. Hughes, D. S. Tucker, A. Rheingold, *Organometallics* **1993**, 12, 3069–3074; c) M. R. Churchill, J. C. Fetting, L. G. McCullough, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3356.
- [13] Y. Mo, P. Bao, J. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 6760–6775.
- [14] Z. Aliakbar Tehrani, Z. Jamshidi, H. Farhangian, *J. Mol. Model.* **2013**, 19, 4763–4772.
- [15] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1303–1324.