

Kooperation von Übergangsmetallen und Lewis-Säuren – ein Weg zur Aktivierung von H₂ und H-E-Bindungen**

Marc Devillard, Ghenwa Bouhadir und Didier Bourissou*

Borane · Lewis-Säure · Reduktionen · Synthesemethoden · Übergangsmetalle

In der Folge der wegweisenden Arbeiten von Noyori und Shvo fand die Metall-Ligand-Kooperation wegen ihrer Fähigkeit, chemische Bindungen unter milden Reaktionsbedingungen zu aktivieren und zu bilden, große Beachtung.^[1] Dieser Ansatz beruht auf der aktiven Beteiligung eines elektronenreichen Liganden, der normalerweise ein freies Elektronenpaar an einem Heteroatom oder ein delokalisiertes π -System aufweist (Abbildung 1). Er bietet eine wertvolle

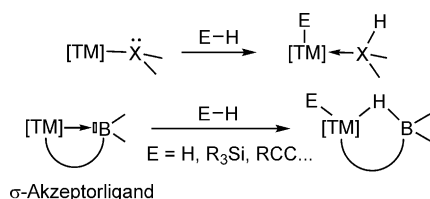


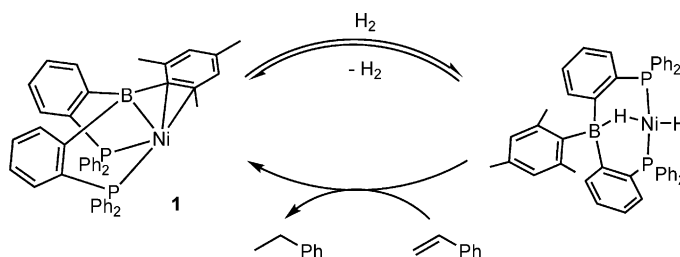
Abbildung 1. Aktivierung von E-H-Bindungen unter Beteiligung von Metall-Liganden-Kooperation.

Alternative zu normalen Reaktionswegen über oxidative Addition/reduktive Eliminierung. Eine solche Kooperation von Metall und Ligand wurde in verschiedenen katalytischen Prozessen genutzt und ermöglichte neue Umwandlungen.

Die Eignung von Lewis-Säuren (LAs) als σ -Akzeptorliganden zur Bindung an Übergangsmetalle wurde bereits früh erkannt, und die jeweiligen Liganden werden häufig als Z-Typ-Liganden bezeichnet. Lange Zeit waren Komplexe mit $M \rightarrow LA$ -Wechselwirkungen äußerst selten, doch mithilfe von Chelatisierung konnte in den letzten zehn Jahren ein wesentlicher Fortschritt erzielt werden.^[2] Dafür lange in Betrachtung gezogene Borankomplexe wurden eindeutig als geeignet ausgemacht. Das Aufkommen von ambiphilen Li-

ganden, insbesondere Phosphanboranen, hat dabei dank dem leichten Zugang zu $M \rightarrow B$ -Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle gespielt. Die Gegenwart einer Lewis-Säure in der ersten Koordinationssphäre eines Übergangsmetallzentrums bietet interessante Möglichkeiten in Bezug auf die Reaktivität. Durch Abstimmen des Ligandengerüsts gelang unlängst mithilfe von Komplexen mit relativ schwachen $M \rightarrow B$ -Wechselwirkungen die leichte Aktivierung von H-H-, H-Si-(Silanen) und H-C-Bindungen (terminalen Alkinen). Diese Reaktionen zeichnen sich durch eine neue Art der Metall-Ligand-Kooperation aus und zeigen neue Perspektiven in der Katalyse auf.

Ein entscheidender Durchbruch bei der Kooperation von Übergangsmetallen mit Lewis-Säuren^[3] gelang Peters und Harman 2012 (Schema 1).^[4] Der Diphosphan-Boran-Nickel-



Schema 1. Aktivierung von H₂ durch einen Diphosphan-Boran-Nickel-Komplex sowie Anwendung zur katalytischen Hydrierung.

Komplex **1** hat eine pyramidale Geometrie mit einer η^3 -BCC-Koordination^[5] der zentralen BMes-Einheit (Mes = Mesityl) und bietet eine optimale Ausgewogenheit zwischen Stabilität und Reaktivität. Tatsächlich gelang die schnelle und reversible Aktivierung von H₂ bei 1 atm und 25°C. Mithilfe von NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen wurde gezeigt, dass der entstehende Dihydridonickelkomplex eine quadratisch-planare *trans*-Geometrie annimmt und durch eine Ni-H-B-Brücke stabilisiert wird. Anschließend kann H₂ effizient auf Styrol übertragen werden, und diese Hydrierungsreaktion lässt sich katalytisch unter milden Reaktionsbedingungen durchführen. Bei Austausch der Mes-Gruppe am B-Atom gegen einen Ph-Ring zeigt der Nickelkomplex eine starke η^2 -BC-Koordination und reagiert nicht mit H₂, selbst unter harschen Bedingungen (mehrere Tage bei 60°C).

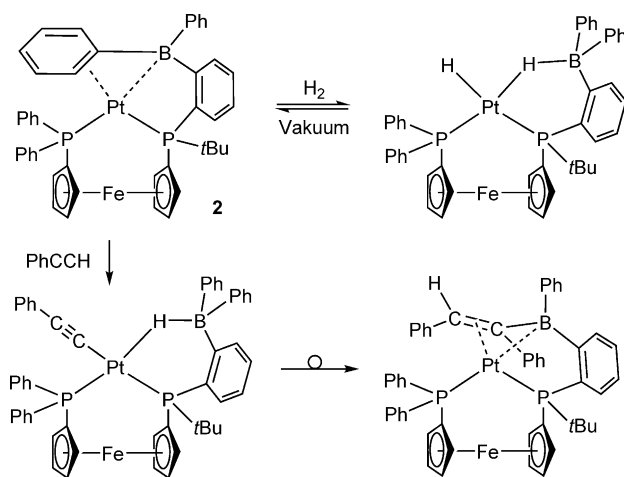
[*] M. Devillard, Dr. G. Bouhadir, Dr. D. Bourissou
Université de Toulouse, UPS, LHFA
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse (Frankreich)
und
CNRS, LHFA, UMR 5069
31062 Toulouse (Frankreich)
E-Mail: dbouriss@chimie.ups-tlse.fr
Homepage: <http://http://lhfa.cnrs.fr/index.php/equipes/lbpb>

[**] Wir danken dem Centre National de la Recherche Scientifique, der Université de Toulouse und der Agence National de la Recherche für die Unterstützung. Dank gilt auch J. C. Slootweg für aufschlussreiche Diskussionen.

Die Rolle der Lewis-Säure konnte durch mechanistische Studien belegt werden.^[6] Der Austausch der Phenylsubstituenten am P-Atom gegen *i*Pr-Gruppen ermöglichte die NMR-spektroskopische Charakterisierung des anfangs gebildeten σ -H₂-Komplexes vor der oxidativen Addition an Nickel. DFT-Rechnungen zeigten, dass die Kooperation von Ni und B entscheidend ist: Die Aktivierungsbarriere wird dadurch erheblich gesenkt, der entstehende Dihydridokomplex stabilisiert und die anschließende Insertion von Styrol ermöglicht. Dies entspricht einer neuen Art der Metall-Ligand-Kooperation, die an die difunktionelle Aktivierung mit frustrierten Lewis-Paaren erinnert.^[7] Formal ist es vorstellbar, dass das elektronenreiche Nickelzentrum von **1** als Lewis-Base wirkt, während die Boraneinheit eine Lewis-Säure darstellt.

Ein solches Verhalten wurde daraufhin für die Aktivierung von H₂ genutzt, die über eine Fe \rightarrow B-Wechselwirkung innerhalb eines aus einem Triphosphanboranliganden erhaltenen Käfigkomplexes erfolgte.^[8a] Allgemein konnte auch die Aktivierung von H-Si-Bindungen von Silanen (PhSiH₃, Ph₂SiH₂) bestätigt werden, und mithilfe von **1** gelang die katalytische Hydrosilylierung einer Reihe von *para*-substituierten Benzaldehyden unter milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur).^[8b]

Kürzlich erweiterten Cowie und Emslie die Anwendung einer solchen Metall-Lewis-Säure-Kooperation (Schema 2).^[9]

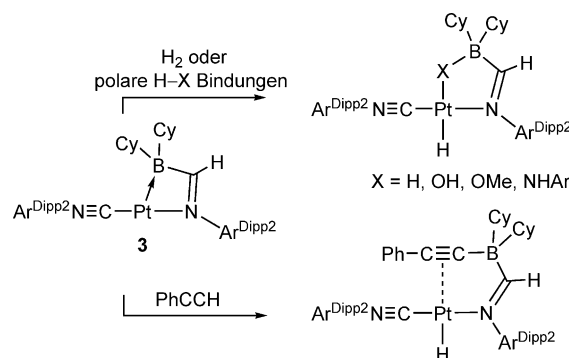


Schema 2. Aktivierung von E-H-Bindungen durch einen Boran-verknüpften Diphosphan-Ferrocen-Platin-Komplex.

Sie entwickelten eine mehrstufige Synthesestrategie, um eine Diphenylboraneinheit an einem Diphosphanferrocengerüst einzuführen. Der daraus gebildete Platinkomplex **2** weist eine η^3 -BCC-Koordination auf (ähnlich dem Ni-Komplex **1**). Die oxidative Addition von H₂ erfolgt unter milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, 1 atm) und ist reversibel (im Vakuum). Spektroskopischen Daten und DFT-Rechnungen zufolge nimmt der entstehende Komplex eine verzerrt quadratisch-planare Geometrie mit einer Hydridbrücke zwischen Pt und B an. Die katalytische Hydrierung gelang weder effektiv noch reproduzierbar, wogegen eine glatte Reaktion mit Phenylacetylen beobachtet wurde. Die oxidative Addition der C-H-Bindung läuft bei Raumtemperatur sofort ab, und

anschließend erfolgt eine Umlagerung zum η^3 -BCC-Vinyl-Boran-Komplex. Hervorzuheben ist die Struktur des neuen Diphosphan-Boran-Liganden. Das Diphosphan-Ferrocengerüst bewirkt eine starke Koordination und verhindert die unerwünschte Dissoziation, ermöglicht aber zugleich etwas Flexibilität. Zudem bringt der starre *o*-Phenyl-Spacer die BPh₂-Einheit in eine ideale Position zur Wechselwirkung mit der ersten Koordinationssphäre des Platinzentrums.

Figueroa et al. erzielten unter Nutzung der voluminösen Terphenylisocyanid-Ar^{Dipp2}NC-Struktur [Ar^{Dipp2} = 2,6-(*i*Pr)₂C₆H₃]₂C₆H₃] weitere Fortschritte auf dem Gebiet (Schema 3).^[10] Dicyclohexylboran, Cy₂BH, konnte in freier



Schema 3. Aktivierung von E-H-Bindungen durch einen (Boryl)imino-methan-Platin-Komplex.

Form wie auch Platin-koordiniert leicht an das Isocyanid addiert werden. Wie aus spektroskopischen und kristallographischen Daten hervorgeht, weist der entstehende Komplex **3** eine ausgeprägte Pt \rightarrow B-Wechselwirkung auf, trotz der Spannung wegen des kleinen NPtB-Winkels (66°).^[11] Die Gegenwart einer einzigen Donor-„Stütze“ im Liganden erhöht die Flexibilität für den Eintritt von Substraten, und **3** aktivierte irreversibel H₂ (1 atm, Raumtemperatur). Die C-H-Bindung von Phenylacetylen, PhCCH, wird ebenfalls leicht gespalten und führt zur Bildung eines einzigartigen Hydridkomplexes, in dem die PhCC-Einheit auf Bor übertragen und side-on an Platin koordiniert ist. Nicht zuletzt wurden auch verschiedene polare H-X-Bindungen (X = O, N) durch die Pt \rightarrow B-Einheit von **3** aktiviert. Die Reaktionen sind formale oxidative Additionen und führen zu Hydridkomplexen, in denen eine Hydroxid-, Methoxid- oder Anilideinheit Platin und Bor überbrücken.

Zusammenfassend ermöglichen ambiphile Liganden die kontrollierte Einführung von Lewis-Säuren in die Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Dieser Ansatz bereitet den Weg zur Nutzung einer neuen Art der Metall-Liganden-Kooperation unter Beteiligung von Lewis-Säuren. Neuere Beiträge der Gruppen von Peters, Emslie und Figueroa demonstrierten die Eignung von Boranen als schwach koordinierte σ -Akzeptorliganden zur Aktivierung von H₂ und E-H-Bindungen. Diese Arbeiten werden mit Sicherheit die Forschungen auf dem Gebiet der kooperativen Aktivierung anderer starker σ -Bindungen ansprechen. Dabei könnte die Lewis-Säureeinheit die durch oxidative Addition entstehenden Produkte stabilisieren, den Aktivierungsprozess unterstützen

und auch an Folgeumwandlungen beteiligt sein, indem eine freigewordene Koordinationsstelle die Reaktion von eintretenden Substraten ermöglicht.

Außer für die kooperative Aktivierung von σ -Bindungen sind die Komplexe mit ambiphilen Liganden auch für die Nutzung auf anderen Gebieten der Katalyse vielversprechend. Insbesondere ermöglicht die Lewis-Säureeinheit den direkten Zugang zu zwitterionischen Komplexen durch Abstraktion anionischer Koliganden.^[12]

Eingegangen am 5. November 2014

Online veröffentlicht am 8. Dezember 2014

-
- [1] a) H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814–1818; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838–1842; b) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602.
- [2] A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 859–871.
- [3] Frühere Arbeiten zu Hydridverschiebungen zwischen Bor und Übergangsmetallen: G. R. Owen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3535–3546.
- [4] W. H. Harman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5080–5082.
- [5] BC_n -Mehrzentrenkoordinationen: D. J. H. Emslie, B. E. Cowie, K. B. Kolpin, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1101–1117.
- [6] a) W. H. Harman, T. P. Lin, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1081–1086; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1099–1104; b) G. Zeng, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2844–2853.
- [7] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81.
- [8] a) H. Fong, M. E. Moret, Y. Lee, J. C. Peters, *Organometallics* **2013**, *32*, 3053–3062; b) S. N. MacMillan, W. Hill Harman, J. C. Peters, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 590–597.
- [9] B. E. Cowie, D. J. H. Emslie, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16899–16912.
- [10] B. R. Barnett, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10262–10265.
- [11] Au→Al-Wechselwirkungen durch Vermittlung eines geminalen PAI-Liganden: M. Devillard, E. Nicolas, A. W. Ehlers, J. Backs, S. Mallet-Ladeira, G. Bouhadir, J. C. Slootweg, W. Uhl, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2014**, DOI: 10.1002/chem.201405610.
- [12] M. Devillard, E. Nicolas, C. Appelt, J. Backs, S. Mallet-Ladeira, G. Bouhadir, J. C. Slootweg, W. Uhl, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14805–14808.
-