

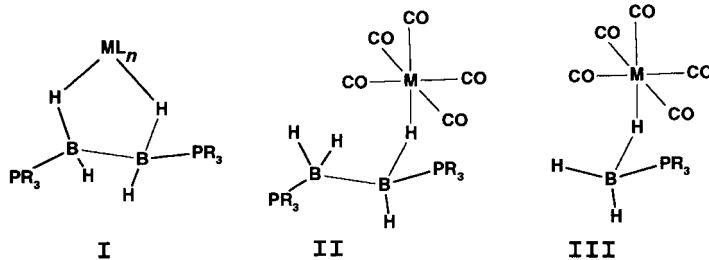
der kleinsten Fehlerquadrate: $4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$, p-Faktor 0.03. Alle Atome außer den H-Atomen wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden in idealisierte Positionen gesetzt und nicht verfeinert. $R_F = 0.060$, $R_w = 0.070$, GOF = 2.03, Verhältnis zwischen maximaler Verschiebung und Fehler: 7.26. Die abschließenden Zellkonstanten wurden mit 25 Reflexen zwischen $13.40 < 2\theta < 16.44^\circ$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Alle Berechnungen wurden auf einer VAX-3520-Station beim Servicio Central de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Cádiz durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101361“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [14] a) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 91; b) M. R. Chin, L. Dong, S. B. Duckett, M. G. Partridge, W. D. Jones, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7685.
- [15] **3** reagiert mit 1 Äquiv. PMe_3 rasch zu **1b**.
- [16] Die $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR-Spektren von **3** in CD_2Cl_2 und CD_3OD ähneln sich sehr. Da das Signal, das dem Pd-gebundenen aromatischen quartären Kohlenstoffatom zugeschrieben wird, in beiden Fällen als Dublett ($^2J_{\text{CP}} = 7 \text{ Hz}$) auftritt, scheint die π,η^1 -Arenwechselwirkung auch in Methanol zu bestehen.
- [17] a) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267; b) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, 16, 2005.
- [18] S. I. Black, G. B. Young, *Polyhedron* **1984**, 8, 585.
- [19] a) R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 37, 389; b) B. A. Markies, P. Wijkens, H. Kooijman, A. Spek, J. Boersma, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1420.
- [20] a) D. C. Griffiths, L. G. Joy, A. C. Skapski, D. J. Wilkes, G. B. Young, *Organometallics* **1986**, 5, 1744; b) M. E. Cucciolto, A. de Rienzi, F. Ruffo, D. Tesauro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1675.
- [21] a) A. F. H. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2014; b) J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1995**, 14, 3584.
- [22] M. J. Calhorda, J. M. Brown, N. A. Cooley, *Organometallics* **1991**, 10, 1431; b) P. M. Maitlis, H. C. Long, R. Quyoun, M. L. Turner, Z.-Q. Wang, *Chem. Commun.* **1996**, 1.
- [23] F. Kawata, Y. Yoshito, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, 13, 3517.
- [24] G. J. Gilmore, *J. Appl. Crystallogr.* **1984**, 17, 42–46.

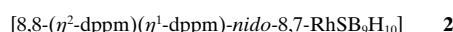
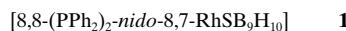
[8,8- η^2 -{ η^2 -(BH_3) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ }-*nido*-8,7-RhSB₉H₁₀]: ein Rhodathiaboran mit dem zweizähnigen Chelatliganden Ph₂PCH₂PPh₂BH₃**

Ramón Macías, Nigam P. Rath und Lawrence Barton*

B-H-M-Brückenbindungen sind für Borane sowohl in der Koordinationschemie als auch in der metallorganischen Chemie bekannt,^[1] doch treten derartige Wechselwirkungen im allgemeinen auf, wenn der Boranligand eine anionische Spezies ist, z. B. bei $\text{Cu}(\text{PPh}_2\text{Me})_3\text{BH}_4$ und $[\text{BH}_4\text{Cr}(\text{CO})_4]^-$, in denen ein $\text{BH}_3 \cdot \text{H}^-$ -Addukt über eine einfache B-H-Cu-Bindung^[2] bzw. zwei B-H-Cr-Bindungen an die Metalleinheit koordiniert sind.^[3] Verbindungen, in denen ein neutrales Boranaddukt an ein Metallzentrum gebunden ist, sind seltener: Beispielsweise koordiniert das neutrale $1,2\text{-}(\text{PMe}_3)_2\cdot\text{B}_2\text{H}_4$ als zweizähniger Chelatligand an ZnCl_2 ,^[4] $\text{Ni}(\text{CO})_2$ ^[5] oder $\text{M}(\text{CO})_4$ ^[6] ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). In verwandten Cr- und W-Komplexen koordiniert $1,2\text{-}(\text{PMe}_3)_2\cdot\text{B}_2\text{H}_4$ ^[6] oder $\text{BH}_3 \cdot \text{PMe}_3$ ^[7] über eine einzelne B-H-M-Bindung (**II** und **III**).



Wir stellen hier Reaktionen des ungesättigten Elf-Ecken-Clusters **1** vor.^[8] Wird **1** mit Bis(diphenylphosphanyl)methan



(dppm) behandelt, entsteht in 48 % Ausbeute der gesättigte Rhodathiaboran-Cluster **2**, der einen zweifach und einen einfach koordinierenden dppm-Liganden enthält. **2** wurde durch Hochauflösungs-Massenspektrometrie, Mehrkern-NMR-Spektroskopie und eine Einkristallstrukturanalyse (Abbildung 1) charakterisiert.

[*] Prof. L. Barton, Dr. R. Macías, Prof. N. P. Rath
Department of Chemistry
University of Missouri-St. Louis
St. Louis, MO 63121 (USA)
Fax: (+1) 314-516-5342
E-mail: lbarton@jinx.umsl.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Missouri Research Board und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt. Wir danken Dr. David W. Berberich (Mallinckrodt Inc.) und Professor Michael Gross von der Washington University Mass Spectrometry NIH Research Resource (Grant. No. P41RR094) für die Massenspektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

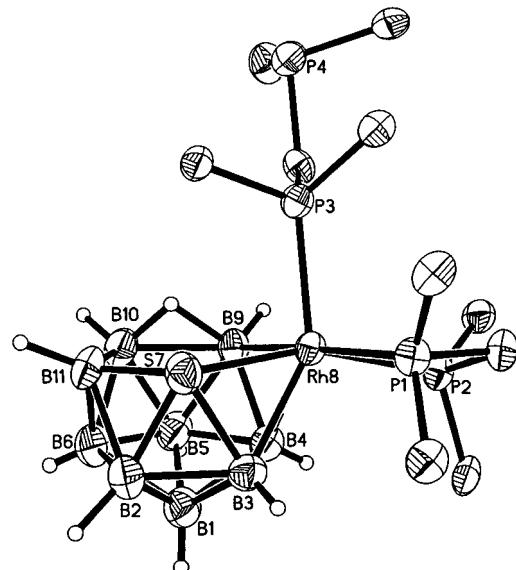
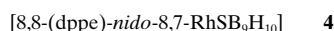
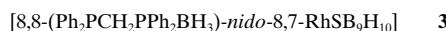


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**, Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh8-S7 2.370(2), Rh8-P1 2.393(2), Rh8-P2 2.295(2), Rh8-P3 2.411(2), Rh8-B9 2.280(9), Rh8-B3 2.251(10), Rh8-B4 2.235(10); P1-Rh8-P2 71.3(7), P1-Rh8-S7 96.34(8), P1-Rh8-B9 174.4(2), P3-Rh8-S7 97.24(7), P2-Rh8-P3 103.44(7), Rh8-P2-C13 96.1(3), P1-C13-P2 96.0(4).

Die Gegenwart des nur einfach koordinierenden Phosphanliganden in **2** ließ vermuten, daß dieser für weitere Reaktionen zur Verfügung steht, wie der Bis(diphenylphosphanylpropan(dppp)-Ligand in $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{OsB}_4\text{H}_8(\text{BH}_3 \cdot \text{dppp})]$.^[9] Tatsächlich liefert die Reaktion eines 20fachen Überschusses an $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit **2** in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur in 71% Ausbeute das neue Rhodathiaboran **3** als luftstabilen, orangefarbenen, kristallinen Feststoff. **3** wurde



durch Mehrkern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie und eine Kristallstrukturanalyse (Abbildung 2) charakterisiert.

Die Molekülstruktur von **3** lässt sich beschreiben als ein *nido*-Rhodathiaboran mit elf Ecken und einem einzigartigen *exo*-polyedrischen Liganden, der das Rhodiumatom über eine Phosphangruppe und eine Boraneinheit chelatisiert. Der BH_3 -Teil des Liganden kann als neutrales BH_3 -Addukt betrachtet werden, das an das Rhodiumatom über zwei Rh-H-B-3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen zweizähnig gebunden ist. Die Bindungslängen im Rhodathiaborankäfig liegen in den Bereichen, die bei **2** und verwandten Metallathiaboranen ermittelt wurden.^[8, 10] Der Rh8-S7-Abstand ist mit 2.3658(5) Å ähnlich dem in **2** und im dppe-Derivat **4**^[10] (dppe = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$), aber kürzer als in **1**.^[8] Der P2-Rh8-B'-Chelatwinkel in **3** ist mit 88.36(6)° ähnlich dem in **4** (84.22(6)°), aber deutlich größer als der entsprechende P1-Rh8-P2-Chelatwinkel in der Vorstufe **2** (71.45(98)°). Die P1-B'-Bindungslänge in **3** beträgt 1.921(2) Å. Dieser Wert ent-

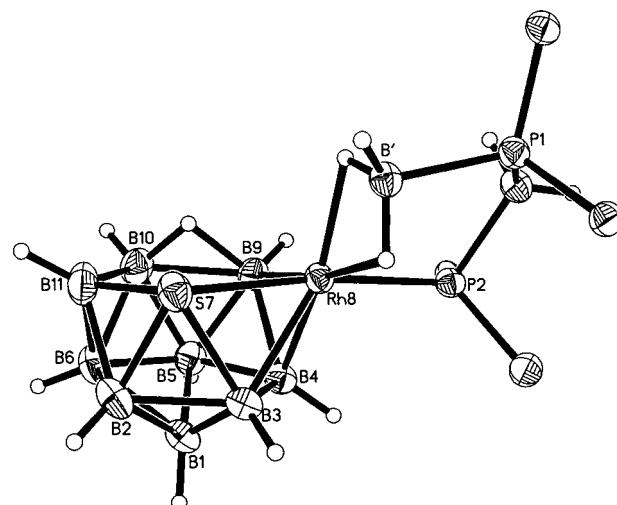
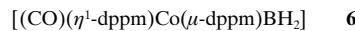
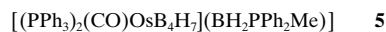


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3**, Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh8-S7 2.3658(5), Rh8-P2 2.2803(5), Rh8-B' 2.323(2), Rh8-B3 2.195(2), Rh8-B4 2.193(2), Rh8-B9 2.174(2), B9-B10 1.848(4), B10-B11 1.855(4), B2-B3 1.891(4), übrige B-B-Abstände zwischen 1.725(4) und 1.804(4); P2-Rh8-S7 172.92(2), P2-Rh8-B9 92.40(7), B'-Rh8-S7 93.46(6), P2-Rh8-B' 88.36(6), Rh8-B'-P1 112.40(11), Rh8-P2-C1 108.74(7), P1-C1-P2 111.75(11), B9-Rh8-S7 90.42(7).

spricht ungefähr dem entsprechenden Abstand der $\text{PPh}_2\text{MeBH}_2$ -Gruppe in **5**^[11] und dem der Co-BH₂-PPh₂-Wechselwirkung im verbrückten Cobaltaboran **6**.^[12] Die



Rh8-B'-Bindung in **3** ist mit 2.323(2) Å zwar länger als der Mittelwert von 2.238 Å für Rh-B-Bindungen in Rhodaboranen, aber noch in dem bisher bekannten Bereich solcher Bindungslängen (1.951 bis 2.477 Å).^[13] Die Verfeinerung der Wasserstoffatome bei der Röntgenstrukturanalyse ergab eine nahezu tetraedrische Geometrie um die BH_3 -Gruppe.

Bislang ist der Verlauf der Reaktion, die zu **3** führt, noch nicht geklärt; am wahrscheinlichsten ist, daß durch den großen Überschuß an $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ der einfach koordinierende dppm-Ligand von **2** als $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2(\text{BH}_3)_2$ (das ebenfalls aus der Reaktionsmischung isoliert wurde) verdrängt wird^[14] und anschließend die Insertion in die Rh-P-Bindung des Rh(dppm)-Chelats unter Bildung der Titelverbindung erfolgt. BH_3 könnte den Chelatliganden aber auch als dppm(BH_3)₂ entfernen und sich an das freie Ende des einfach koordinierenden dppm-Liganden addieren.

Die NMR-Daten für **3** sind in Einklang mit der beschriebenen Molekülstruktur. Das ¹¹B-NMR-Spektrum besteht aus zehn breiten Signalen im Bereich von $\delta = +17.2$ bis -31.2 . Das Signal bei $\delta = -24.1$ läßt die Kopplung mit einem Phosphorkern erkennen und wird der BH_3 Gruppe zugeordnet (B' in Abbildung 2). Durch selektive ¹H(¹¹B)-Entkopplungsexperimente konnten alle terminalen Wasserstoffatome den jeweiligen Boratomen zugeordnet werden. Das Signal des Wasserstoffatoms, das B9 und B10 überbrückt, tritt im Spektrum bei $\delta = -1.37$ auf. Das ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum

enthält ein scharfes Dublett von Doublets, das der zum Schwefelatom *trans*-ständigen PPh_2 -Gruppe zugeordnet wird, und ein sehr breites Signal für das direkt an die BH_3 -Einheit gebundene Phosphoratom. Bei Raumtemperatur sind die drei BH_3 -Wasserstoffatome auf der NMR-Zeitskala äquivalent; ihr Signal ist ein breites Singulett bei $\delta = +0.85$. Verringert man die Temperatur, verbreitert es sich und spaltet sich schließlich in drei Signale auf. Dies zeigt ein dynamisches Verhalten der BH_3 -Gruppe in Lösung an; wahrscheinlich besteht eine Rotation um die B-P-Bindung ($\Delta G^+ \approx 37 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Da die NMR-Daten der BH_3 -Gruppe denen eines reinen Boranadduktes ähneln, sollte man die BH_3 -P-Wechselwirkung in **3** in dem Sinne auffassen, daß es sich um ein Addukt handelt, bei dem 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen zum Rhodiumzentrum vorliegen. Vom Standpunkt der Komplexchemie könnte man **3** formal als 18-Elektronenspezies betrachten, mit Bindungsvektoren in Richtung des Schwefelatoms, der B4-B3- und B9-B4-Kante des Clusters, der Phosphangruppe und der BH_3 -Einheit. Der neue *exo*-polyedrische Ligand $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$ fungiert hierbei als ein 6-Elektronen-Donor. Alternativ kann **3** als ein gesättigtes Rhodathiaboran betrachtet werden, das die Zählregel für Gerüstelektronenpaare von Polyedern für einen *nido*-Cluster mit elf Ecken erfüllt.^[15] Zusammenfassend lässt sich sagen, daß **3** das erste polyedrische Boranderivat ist, in dem ein BH_3 -Addukt an ein Metallzentrum über die Wasserstoffatome zweizähnig gebunden ist. Zur Zeit untersuchen wir die Reaktivität von **3** und verwandten Spezies.

Experimentelles

2: Zu einer Lösung von 32 mg (0.042 mmol) **1** in CH_2Cl_2 gab man 51 mg (0.133 mmol) $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$. Die Farbe der Lösung änderte sich sofort von Hellrot nach Hellgelb. Man rührte die Reaktionslösung 40 min unter Stickstoff bei Raumtemperatur und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der gelbe Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt (DC; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 3/2), wobei **2** als gelbe Komponente mit $R_f = 0.4$ abgetrennt wurde (20 mg, 0.02 mmol, 48%). $^1\text{H}\{\text{H}^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 7.80 - 6.52$, (m, 40 H; C_6H_5), 3.85 (s, 1 H; BH), 3.74 (s, 1 H; BH), 3.27 (d, $J = 23$ Hz, 1 H; BH), 2.83 (d, $J = 12$ Hz, 1 H; BH), 2.11 (s, 1 H; BH), 1.71 (s, 1 H; BH), 1.68 (s, 2 H; BH), 1.10 (s, 1 H; BH), -4.38 (s, 1 H; μ -H); $^1\text{H}\{\text{P}^{31}\}$ -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 4.29$, 4.18 (2 × AB, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 14$ Hz, 2 H; CH_2), 3.58, 2.83 (2 × d, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 16$ Hz, 2 H; CH_2); ^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 14.7$ (vibr., 1 B; BH), 8.1 (vibr., 3 B; BH), 1.2 (vibr., 1 B; BH), -13.5 (vibr., 1 B; BH), -14.9 (d, $^1\text{J}(\text{H},\text{B}) = 126$ Hz, 1 B; BH), -19.0 (d, $^1\text{J}(\text{H},\text{B}) = 126$ Hz, 1 B; BH), -29.2 (vibr., 1 B; BH); ^{31}P -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 15.2$ (dt, $^1\text{J}(\text{P},\text{Rh}) = 126$ Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 26$ Hz), -7.7 (ddd, $^1\text{J}(\text{P},\text{Rh}) = 122$ Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 13$ und 63 Hz), -26.9 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 31$ Hz), -42.9 (br. td, $^1\text{J}(\text{P},\text{Rh}) + ^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = \text{ca. } 68$ Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = \text{ca. } 26$ Hz); HR-MS (FAB, Kratos MS-50, 3-NBA/Ar): m/z ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{B}_9\text{P}_4\text{RhS}$: 1010.2633 [$M^+ - \text{H}_2$]; gef.: 1010.2632.

3: Eine Lösung von 17 mg (0.017 mmol) **2** in CH_2Cl_2 wurde mit einem 20fachen Überschuß (0.34 mmol) an $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ versetzt. Man rührte die erhaltene orangefarbene Lösung 20 h bei Raumtemperatur unter Stickstoff, entfernte das Lösungsmittel und reinigte den gelben Rückstand durch präparative DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 3/2). Dabei wurden zwei Komponenten mit einer gelben bzw. UV-aktiven Bande (R_f 0.4 bzw. 0.5) isoliert. Die langsame Zugabe von Pentan zu einer CH_2Cl_2 -Lösung der gelben Komponente lieferte luftstabile, orangefarbene Kristalle von **3** (7.4 mg, 0.012 mmol, 71%). $^1\text{H}\{\text{H}^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C): $\delta = 7.80 - 6.52$ (m, 20 H; C_6H_5), 4.19 (s, 1 H; BH), 3.58 (s, 1 H; BH), 3.12 (s, 1 H; BH), 2.91 (br.s, 1 H; BH_3), 2.73 (br.d, $J = 17$ Hz, 1 H; BH), 2.47 (s, 1 H; BH), 1.53 (s, 1 H; BH), 1.18 (s, 2 H; BH), 1.09 (s, 1 H; BH), -0.24 (br.s, 1 H; BH_3),

-0.52 (br.s, 1 H; BH_3), -1.39 (s, 1 H; μ -H); $^1\text{H}\{\text{P}^{31}\}$ -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 3.06$, 3.36 (2 × d, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 15$ Hz, 2 H; CH_2); $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 17.2$ (vibr.s, 1 B; BH), 13.1 (br.s, 1 H; BH), 10.8 (s, 1 B; BH), 5.1 (s, 1 B; BH), 1.9 (s, 1 B; BH), -14.3 (s, 1 B; BH), -19.1 (s, 1 B; BH), -19.6 (s, 1 B; BH), -24.1 (br.d, $^1\text{J}(\text{B},\text{P}) = 17$ Hz, 1 B; BH), -31.2 (br.s, 1 B; BH); ^{31}P -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , -50 °C): $\delta = 49.3$ (dd, $^1\text{J}(\text{P},\text{Rh}) = 151$ Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 6$ Hz), 14.43 (vibr., 1 P; PBH_3); Elementaranalyse: ber.: C 46.88, H 5.51; gef.: C 46.65, H 5.41; LR-MS (Finnegan TSQ-700, ESI, CHCl_3/TFA): m/z 644, [M^+]; das Isotopenmuster stimmt dem berechneten überein.

Kristallstrukturanalysen: Die Daten beider Verbindungen wurden mit einem Siemens-CCD-Einkristall-Röntgendiffraktometer (ω -Scans) gesammelt. Datenreduktion und Strukturlösungen erfolgten mit SAINT bzw. SHELXTL. Die Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden mit SHELXTL-97 durchgeführt; Absorptionskorrekturen wurden unter Verwendung äquivalenter Reflexe durchgeführt (SADABS).

2: $\text{C}_{102}\text{H}_{14}\text{B}_{18}\text{Cl}_4\text{OP}_5\text{S}_2\text{Rh}_2$, $M_r = 2210.01$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.6177(1)$, $b = 18.8835(2)$, $c = 22.6213(2)$ Å, $\alpha = 102.61^\circ$, $\beta = 92.675(1)^\circ$, $\gamma = 103.587(1)^\circ$, $V = 5488.30(9)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.337 \text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.599 \text{ mm}^{-1}$, $T = 223(2)$ K. Insgesamt wurden bis $2\theta_{\text{max}} = 55.00^\circ$ 19166 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.100$) gesammelt. Endgültiger $\omega R(F^2)$ -Wert 0.2162 und konventioneller $R(F)$ -Wert 0.08123 für 19166 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ für 1259 Parameter. Das Molekül kristallisiert mit 2 Molekülen CH_2Cl_2 und einem Molekül H_2O im Gitter. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle des Metallaborans (Abbildung 1 zeigt nur ein Metallaboranmolekül ohne die Lösungsmittelmoleküle).

3: $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{B}_{10}\text{P}_2\text{RhS}$, $M_r = 640.54$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.2721(1)$, $b = 11.5727(1)$, $c = 19.9181(2)$ Å, $\beta = 94.898^\circ$, $V = 3048.13(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.396 \text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.750 \text{ mm}^{-1}$, $T = 223(2)$ K. Insgesamt wurden bis $2\theta_{\text{max}} = 55.00^\circ$ 6964 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.07$) gesammelt. Endgültiger $\omega R(F^2)$ -Wert 0.0597 und konventioneller $R(F)$ -Wert 0.0303 für 6943 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ für 492 Parameter.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-103258 und 103259“ (**2** bzw. **3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 22. Juni 1998 [Z 12027]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 162–164

Stichwörter:

Bor • Cluster • P-Liganden • Rhodium

- [1] R. N. Grimes in *Metal Interactions with Boron Clusters* (Hrsg.: R. N. Grimes), Plenum, New York, **1982**, Kap. 7, S. 269–319.
- [2] F. Takusagawa, A. Fumigalli, T. F. Koetzle, S. G. Shore, T. Schmitkons, A. V. Fratini, K. W. Morse, C.-Y. Wei, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5165–5171.
- [3] M. Y. Daresbourg, R. Bau, M. W. Mark, R. R. Burch, Jr., J. C. Deaton, S. Slater, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6961–6969.
- [4] S. A. Snow, M. Shimoi, C. D. Ostler, B. K. Thompson, G. Kodama, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 511–512.
- [5] S. A. Snow, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 795–796.
- [6] K. Katoh, M. Shimoi, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 670–675.
- [7] M. Shimoi, K. Katoh, M. Uruchi, S. Nagai, H. Ogino in *Current Topics in the Chemistry of Boron*, Vol. 143 (Hrsg.: G. W. Kabalka), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, S. 293–296.
- [8] G. Ferguson, M. C. Jennings, A. L. Lough, S. Coughlan, T. R. Spalding, J. D. Kennedy, X. L. R. Fontaine, B. Štíbr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 891–894.
- [9] P. McQuade, R. L. Thomas, H. Fang, N. P. Rath, L. Barton, *Abstr. Pap. 6th Boron-USA Workshop* (Athens, GA, USA) **1998**.
- [10] G. M. Rosair, A. J. Welch, A. S. Weller, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 3020–3024.

- [11] L. Barton, J. Bould, H. Fang, K. Hupp, N. P. Rath, C. Gloeckner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 631–632.
 [12] D. J. Elliot, C. J. Levy, R. J. Puddephatt, D. G. Holah, A. N. Hughes, V. R. Magnuson, I. M. Moser, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5014–5015.
 [13] Cambridge Structural Database, QUEST-3D-Suche; Rh-B-Abstand in der Rh-B-H Einheit auf 1.8–2.5 Å beschränkt.
 [14] $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2(\text{BH}_3)_2]$: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (299.9 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.66$ –7.34 (m, 20H; C_6H_5), 3.24 (t , $^2J(\text{H}, \text{P}) = 17.0$ Hz, 2H; CH_2), 0.92 (d , $^2J(\text{H}, \text{P}) = 15.6$ Hz, 6H; BH_3); ^{11}B -NMR (96.2 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -37.1$; ^{31}P -NMR (121.4 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 15.2$.
 [15] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.

UF³⁺ – ein thermochemisch stabiles binäres Trikation mit kovalenter Bindung**

Detlef Schröder,* Martin Diefenbach, Thomas M. Klapötke und Helmut Schwarz*

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Chemie und Physik mehrfach geladener Ionen ist Gegenstand anhaltenden Interesses, wobei die Suche nach zweiatomigen, thermochemisch stabilen Polykationen eine besondere Herausforderung ist. Thermochemische Stabilität erfordert in diesem Fall ein Teilchen AB^{n+} in einem Zustand, der energetisch tiefer liegt als der der aufgrund von Ladungstrennung dissozierten Fragmente $\text{A}^{(n-1)+} + \text{B}^+$. Da jedoch die Ionisierungsenergien (IE)^[1] von Monokationen AB^+ oft sehr viel höher liegen als die der getrennten Neutralteilchen, IE(A) und IE(B), ist die Zahl der thermochemisch stabilen zweiatomigen Dikationen begrenzt.^[2] Für *dreifach* geladene, zweiatomige Kationen ist die energetische Situation allerdings noch ungleich anspruchsvoller. Dreifache Ionisierungen erfordern enorme Energiebeträge, so daß eine Coulomb-Explosion gemäß Reaktion (1) meist energetisch drastisch bevorzugt ist.^[3]



Aus grundsätzlichen Überlegungen kann die Existenz thermochemisch stabiler binärer Verbindungen für solche Komplexe von Edelgasen (Eg) mit Metallen (M) vorausgesagt werden, für die IE(M^{2+}) kleiner ist als IE(Eg). So sollte ThHe^{3+} stabil gegenüber einer Ladungstrennung nach Reaktion (1) sein, da IE(Th^{2+}) mit 18.3 eV kleiner ist als IE(He) (24.5 eV); sogar die Existenz von ThHe^{4+} ist vorgeschlagen worden.^[4] Allerdings bieten derartige hochgeladene Edelgas-

komplexe nur geringen Einblick in Bindungsverhältnisse, da überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen den Bindungscharakter prägen.

Im Gegensatz dazu beschreiben wir hier die Bildung mehrfach geladener Moleküle mit wohldefinierten kovalenten Bindungen, wobei die Bindungsenergie von A^{3+}B ausschlaggebend für einen AB^{n+} -Grundzustand unterhalb der $\text{A}^{(n-1)+} + \text{B}^+$ -Asymptote ist.^[5] In diesem Zusammenhang sollten die Kationen UF^{n+} ($n = 1$ –3) vielversprechende Kandidaten sein. Die Kombination von Uran und Fluor erscheint nicht nur in bezug auf thermochemische Stabilität gut geeignet, denn die IEs von Uran sind moderat,^[6] während Fluor als elektronegativstes Element eine recht hohe IE (17.4 eV) und ferner eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung starker, ausgesprochen polarer, kovalenter Bindungen zu vielen Elementen aufweist (Tabelle 1).

Tabelle 1. Elektronische Grundzustandskonfigurationen, Totalenergien [Hartree], adiabatische und vertikale Ionisierungsenergien [eV] der UF^{n+} -Ionen ($n = 1$ –3) und der dazugehörigen Fragmenten.

	Konfig. ^[a]	E_{tot}	$\text{IE}_{\text{a}}^{[b]}$	$\text{IE}_{\text{v}}^{[b]}$
UF^{+} ^[c]	Quintett	$(\sigma^2\sigma^2\pi^4\sigma^1\pi^1\delta^1\phi^1)$	–575.18535	12.01
UF^{2+} ^[c]	Quartett	$(\sigma^2\sigma^2\pi^4\pi^1\delta^1\phi^1)$	–574.74414	21.85
UF^{3+} ^[c]	Triplet	$(\sigma^2\sigma^2\pi^4\delta^1\phi^1)$	–573.94109	
U^+	Quartett	$(7s^25f^3)$	–475.31115	11.82
U^{2+}	Quintett	$(5f^4)$	–474.87671	19.08
U^{3+}	Quartett	$(5f^3)$	–474.17571	32.32
F^-	Singulett	$(2s^22p^6)$	–99.74954	3.32 ^[d]
F	Dublett	$(2s^22p^5)$	–99.62761	17.27
F^+	Triplet	$(2s^22p^4)$	–98.99301	

[a] Es ist lediglich die Besetzung der Valenzorbitale angegeben. Unter der Voraussetzung maximalen Bahndrehimpulses resultieren foldende Grundzustände: ^5I für UF^+ , ^4I für UF^{2+} und ^3H für UF^{3+} . [b] Ionisierung zum nächsthöheren Ion ($\text{A}^n \rightarrow \text{A}^{(n+1)+}$). [c] Gleichgewichtsgeometrien: 1.98 Å für UF^+ , 1.94 Å für UF^{2+} und 1.85 Å für UF^{3+} . [d] Dieser Eintrag entspricht der Elektronenaffinität (EA).

Zur Bildung mehrfach positiv geladener Ionen ist die Charge-stripping(CS)-Massenspektrometrie^[7] gut geeignet. Bei diesem Verfahren werden massenselektierte Vorstufenionen durch Hochenergiestöße nochmals ionisiert. Beispielsweise können beim CS von UF^+ mit einem Stoßgas T gemäß Reaktion (2) ausreichende Mengen an UF^{2+} detektiert werden.



Die Energiebilanz dieser Reaktion entspricht der vertikalen Ionisierungsenergie (IE_v) des Vorstufenions, hier UF^+ . In erster Näherung entspricht diese Größe dem Verlust der kinetischen Energie des Dikationenstrahls; diese Maßgröße wird als Q_{\min} -Wert bezeichnet.^[8] Das energieaufgelöste CS-Spektrum von UF^+ liefert dementsprechend $Q_{\min} \approx \text{IE}_v(\text{UF}^+) = 11.8 \pm 0.5$ eV, was gut mit dem theoretisch vorhergesagten Wert von $\text{IE}_v(\text{UF}^+) = 12.04$ eV übereinstimmt (Tabelle 1). In Anbetracht des vernachlässigbaren Unterschiedes zwischen vertikaler und adiabatischer Ionisierungsenergie (IE_a) implizieren ergänzende thermochemische Daten^[1] eine beträchtliche Bindungsenergie von $D(\text{U}^{2+}-\text{F}) = 6.5$ eV für das Dikation; die zu den beiden Kationen U^+ und

[*] Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz,
Dipl.-Chem. M. Diefenbach
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49) 30-314-21102

Prof. Dr. T. M. Klapötke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.