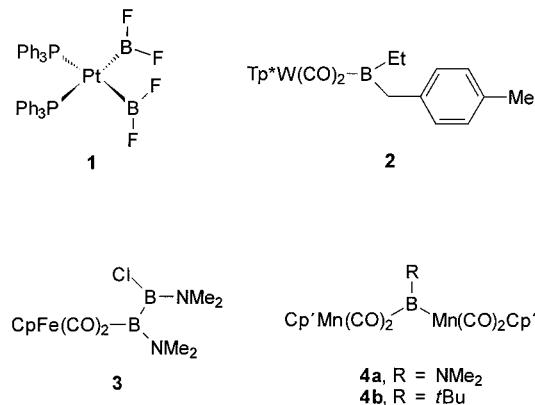


Metallkomplexe mit terminalen Borylenliganden

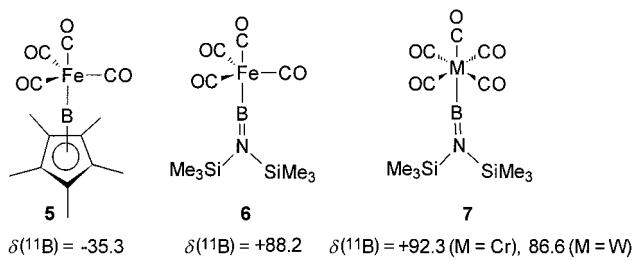
Bernd Wrackmeyer*

Das Verständnis von Metall-Bor-Wechselwirkungen sowie der Aufbau von Metall-Boryl-Bindungen bieten sowohl Theoretikern als auch Festkörper- und Molekülchemikern ungemein spannende Arbeitsfelder. Schon in den sechziger Jahren setzte die Entwicklung der Chemie von Metallapolyboranen^[1] und Metallacboranen^[2] ein, bei denen Metall-Bor-Mehrzentrenbindungen die entscheidende Rolle spielen. Ebenso wurden Metallhydridoborate genauer charakterisiert,^[3] einfache neutrale Borane oder anionische Borate^[4] dienten als π -Donor-Liganden in Übergangsmetallkomplexen, und faszinierende Komplexe mit interstitiellen Boratomen wurden beschrieben.^[5] Schon 1970 gab es Versuche zur Synthese von Molekülen mit Metall-Bor-2e/2c-Bindungen,^[6] und bereits damals wurde an Komplexe mit Borylenliganden (Borandiy, RB) gedacht.^[7] Die erhaltenen Produkte sind jedoch vermutlich keine Derivate mit Metall-Bor-Bindung, zumindest lassen die physikalischen Daten keinen eindeutigen Schluß zu. Diese Zweifel herrschen auch bei den meisten Komplexen, in denen basische Metallzentren mit Boranen Addukte mit M-B- σ -Bindungen gebildet haben sollen. Strukturell gesicherte Ergebnisse für Metall-Bor-2e/2c-Bindungen wurden erst vor kurzem erhalten,^[8] primär wohl in Zusammenhang mit der Untersuchung Übergangsmetall-katalysierter Hydroborierungen^[9] und Diborierungen von Alkenen und Alkinen.^[10] Als jüngeres Beispiel sei hier stellvertretend für viele ähnliche Komplexe (insbesondere solche mit Catecholborylgruppen^[8]) der Komplex **1** genannt,^[11] ein Intermediat der Diborierung. Es gibt wenige Komplexe, in denen eine Diorganoborylgruppe am Metallzentrum gebunden ist (z. B. **2**,^[12] $Tp^* = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl})\text{hydroborat}$), wohingegen solche mit Aminoborylgruppen^[8] (z. B. **3**^[13]) offenbar leichter zugänglich sind. Nachdem auch die Synthese von μ_2 -Borylenderivaten (z. B. **4**,^[14] $Cp' = C_5H_4Me$) gelang, stellt sich erneut die Frage nach Komplexen mit terminalen Borylenliganden.

Weitere Meilensteine in der Chemie von Metall-Bor-Verbindungen sind Komplexe, die jeweils einen terminalen Borylenliganden enthalten. Über deren Synthese und strukturelle Charakterisierung wurde in jüngster Zeit berichtet.^[15, 16] Cowley et al.^[15] haben den Tetracarbonyleisenkom-



plex **5** aus $C_5Me_5BCl_2$ und $K_2[Fe(CO)_4]$ erhalten und vollständig charakterisiert. Braunschweig et al.^[16] haben einen analogen Komplex **6** erwähnt (nicht vollständig charakterisiert) und die Pentacarbonylchrom- und -wolframkomplexe **7** beschrieben.

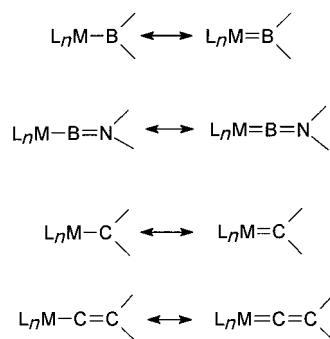


Die Bindungsverhältnisse in **5** sind ähnlich wie in der homologen Aluminiumverbindung;^[17] das Boratom weist die formale Oxidationszahl +1 auf und erweist sich als schwacher π -Acceptor. Die chemische Verschiebung $\delta(^{11}\text{B}) = -35.3$ liegt im typischen Bereich für apicale ^{11}B -Kerne in *nido*-Carboranen. Ein mit **5** direkt vergleichbares Kohlenstoffderivat existiert bisher nicht. Mehr als bei **5** stellt sich bei **6** und **7** die Frage nach der Beteiligung verschiedener Grenzstrukturen. So wurde bei $[\text{Ar}^*\text{GaFe}(\text{CO})_4]$ ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})\text{phenyl}$) die Carbin-analoge Grenzstruktur $[\text{Ar}^*\text{Ga}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_4]$ postuliert.^[18] Dies kann auch bei Komplexen mit terminalen RB-Liganden (R = Alkyl, Aryl) eine Rolle spielen, deren Synthese jedoch noch aussteht. Der Vergleich von **6** und **7** mit Vinylidenkomplexen bietet sich an,

[*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-95447 Bayreuth
Fax: (+49) 921-55-21-57
E-mail: B.Wrack@uni-bayreuth.de

bedenkt man den isoelektronischen Ersatz von BN gegen CC. Ein Argument hierfür liefert die kurze B-N-Bindung (133.8(8) pm) in **7** ($M = W$). Die $\delta(^{11}B)$ -Werte von **6** und **7** belegen, daß die ^{11}B -Kerne kleine Koordinationszahlen aufweisen und Teil des BN- π -Systems sind. Für noch unbekannte Komplexe $[L_nM\text{-BR}]$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) können erheblich niedrigere magnetische Abschirmungen der ^{11}B -Kerne vorhergesagt werden (siehe hierzu auch die $\delta(^{11}B)$ -Werte für **4** von +103 ($R = \text{NMe}_2$) und +170 ($R = t\text{Bu}$)).^[14] Die W-B-Bindungslänge in **7** (215.1(7) pm; 8 pm länger als in **2**^[12]) sowie die $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen, die gegenüber denen ähnlicher Vinylidenkomplexen zu größeren Wellenlängen verschoben sind, können als Belege für die mäßigen π -Acceptoreigenschaften des BN(SiMe₃)₂-Liganden dienen.

Beim Vergleich der Borylmetallkomplexe mit Carbenkomplexen und der Metallkomplexe **6** und **7** mit Vinylidenkomplexen findet man analoge Verhältnisse vor: Der Beitrag der Grenzstruktur mit M=B-Bindung ist jeweils von weitaus geringerer Bedeutung als der mit M=C-Bindung (Schema 1).



Schema 1. Vergleich der möglichen Grenzstrukturen von Metallkomplexen mit Borylenliganden mit denen der entsprechenden Kohlenstoffanaloga.

Künftige Anstrengungen werden sich auf die Synthese von Komplexen mit terminalen Borylenliganden RB ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) konzentrieren, die Möglichkeit, zwei oder mehr terminale Borylenliganden an ein Metallatom zu binden, wird von großem Interesse sein und ebenso die Versuche, viele andere Liganden zusammen mit terminalen Borylenliganden am Metallzentrum zu kombinieren. Das riesige Synthesepotential der Chemie des Bors und der Komplexchemie sind für diese

neuen Systeme auszuloten, wobei sicher mit einigen Überraschungen zu rechnen ist.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 771–772

Stichwörter: B-Liganden • Bor • Übergangsmetallkomplexe

- [1] N. N. Greenwood, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 791–801.
- [2] a) K. P. Callahan, M. F. Hawthorne, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 145–186; b) N. S. Hosmane, J. A. Maguire, *J. Cluster Sci.* **1993**, *4*, 297–349.
- [3] a) B. D. James, M. G. H. Wallbridge, *Prog. Inorg. Chem.*, **1970**, *11*, 97–231; b) T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263–293; c) Z. Xu, Z. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 139–162.
- [4] a) H. Werner, E. Prinz, E. Deckelmann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 95–103; b) W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 924–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 943–958; c) G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 197; d) C. K. Sperry, W. D. Cotton, R. A. Lee, R. J. Lachicotte, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7791–7805.
- [5] a) C. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 297–330; b) A. S. Weller, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8283–8284.
- [6] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 920–930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 819–828.
- [7] G. Schmid, W. Petz, H. Nöth, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 423–427.
- [8] H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *37*, 1786–1801.
- [9] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [10] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483; b) F. Ozaura, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713; c) C. N. Iverson, M. R. Smith III, *Organometallics* **1997**, *16*, 2757–2759.
- [11] A. Kerr, T. R. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittle, *Chem. Commun.* **1998**, 319–320.
- [12] H. Wadeohl, U. Arnold, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1009–1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 974–976.
- [13] a) H. Braunschweig, C. Kollann, M. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 291–293; b) H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101.
- [14] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.
- [15] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6491–6402.
- [16] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [17] J. W. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 70–72.
- [18] J. Su, X.-W. Li, C. Crittenden, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511–4513.