

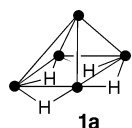
nido-Cluster mit fünf Ecken: ein allgemeines Konzept aus der Borchemie**

Yves Canac und Guy Bertrand*

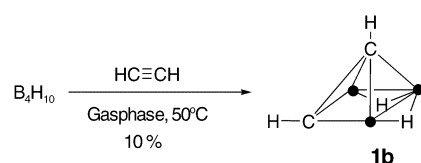
Stichwörter:

Bor · Carborane · Kationen · Phosphor · Valenzisomerisierungen

In der Anfangszeit der Boranchemie wurde das *nido*-Pentaboran B_5H_9 (**1a**) als „stabiles Pentaboran“ bezeichnet, wohingegen *arachno*- B_5H_{11} als „instabiles Pentaboran“ galt.^[1,2] Da die apicale BH-Gruppe isolobal zu einer CH-Gruppe wie auch einem nackten P-Atom ist, könnte man vermuten, dass eine Vielzahl von Carba-, Phospha- und Phosphacarba-*nido*-pentaboranen oder sogar reine Kohlenstoff- oder Phosphoranaloga mühelos zugänglich sind.^[3] So stellten Franz und Grimes bereits 1970 das erste zu **1a** isoelektronische und isostrukturelle Carboran, 1,2- $C_2B_3H_7$ (**1b**), in niedriger

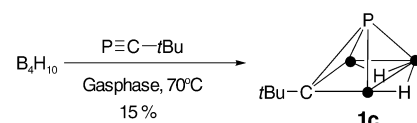


Ausbeute durch Reaktion von B_4H_{10} mit Acetylen her (Schema 1).^[4] In der Gasphase ist **1b** stabil bis 50°C, in flüssiger Phase hingegen setzt bei Raumtemperatur schon nach wenigen Minuten irreversible Polymerisation ein. Die 1,2-



Schema 1. Synthese des ersten fünfeckigen *nido*-Carbororans in der Gasphase. ● = BH.

Dicarba-*nido*-pentaboran-Struktur von **1b** wurde ursprünglich aufgrund von IR-, ^{11}B -NMR- und 1H -NMR-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Daten postuliert. Mikrowellenuntersuchungen von **1b** wurden bereits 1972 erwähnt,^[5] jedoch erst 1988 ausführlich beschrieben.^[6a] 1998 wurde eine kombinierte Analyse von Gasphasen-Elektronenbeugungsdaten und durch Ab-initio-Rechnungen verfeinerten Mikrowellendaten veröffentlicht.^[6b]



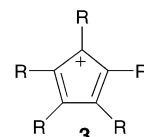
Schema 2. Synthese des ersten fünfeckigen *nido*-Heterocarborans in der Gasphase.

● = BH.

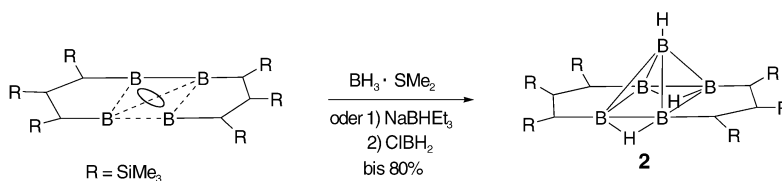
Erst 2002 wurde das zweite und einzige weitere Heteroboran mit fünfeckiger *nido*-Struktur synthetisiert, das Phosphacarba-*nido*-pentaboran **1c** (Schema 2).^[7] Die Synthese von **1c** mit einer Ausbeute von 15 % gelang analog zur Synthese von **1b** (Schema 1): Anstelle eines Alkins setzten Greatrex et al. ein Phosphaalkin in der Gasphasenreaktion ein. Wie das Dicarbaboran **1b** ist auch das Phosphacarboran **1c** nur in der Gasphase stabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur in flüssiger

Phase. Die *nido*-Struktur wurde durch Multikern-NMR-Spektroskopie und massenspektrometrische Untersuchungen bestimmt und durch Rechnungen auf MP2/6-31G*-Niveau bestätigt. Ein weiteres Beispiel aus der Borchemie ist das erste neutrale *closo*-Boran mit einer quadratisch-pyramidalen Struktur, **2**, das kürzlich durch Hydroborierung eines verzerrt-rautenförmigen Tetraborans hergestellt wurde (Schema 3).^[8] Die Verbindung ist thermisch bemerkenswert stabil (Schmelzpunkt: 113°C unter Zersetzung). **2** wurde vollständig charakterisiert, auch durch Kristallstrukturanalyse.

Es gibt im Prinzip keinen Grund, weswegen die fünfeckige *nido*-Struktur auf borhaltige Verbindungen beschränkt sein sollte. Stohrer und Hoffmann postulierten 1972,



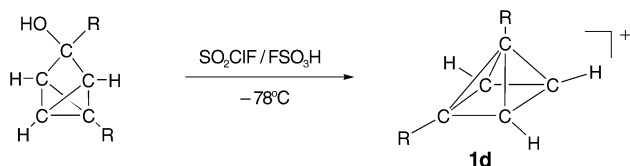
dass das antiaromatische $[C_5H_5]^+$ -Kation (**3**, R=H) nicht in der planaren Cyclopentadienyl-Struktur verbleibt, sondern in eine stabilere, quadratisch-pyramidale Struktur wie in **1d** umlagern sollte.^[9] Neueste Rechnungen zeigen, dass diese Aussage nicht richtig war.^[10] Dennoch muss man einräumen, dass $[C_5R_5]^+$ -Kationen der Struktur **3**^[12-14] – abgesehen von Derivaten mit mehreren stark elektronenliefernden Substituenten^[11] – nur bei



Schema 3. Synthese des ersten neutralen *closo*-Borans mit quadratisch-pyramidaler Struktur.

[*] Prof. G. Bertrand, Dr. Y. Canac
UCR-CNRS Joint Research Chemistry
Laboratory, UMR 2282
Department of Chemistry
University of California, Riverside, CA
92521-0403 (USA)
Fax: (+1) 909-787-2725
E-mail: gbertran@mail.ucr.edu

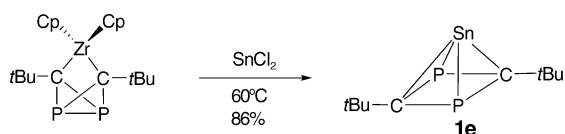
[**] Wir danken der NSF (CHE0213510) und der ACS PRF (38192-AC4) für die finanzielle Unterstützung.



Schema 4. Entstehung von *nido*-Cyclopentadienyl-Kationen in supersaurer Lösung.

–195 °C in einer Matrix durch ESR-Spektroskopie beobachtet werden konnten.^[15] Im Unterschied dazu sind *nido*-Strukturen vom Typ **1d** auch für einfache $[C_5R_5]^+$ -Derivate (z. B. R = Me) bei –73 °C mehrere Stunden stabil (Schema 4).^[16] Diese Kationen wurden aus 3-Hydroxyhomotetrahedran-Derivaten in supersaurem Medium erhalten. Verbindungen vom Typ **1d** wurden als Zwischenstufen bei der Gasphasenpyrolyse substituierter Cyclopentadienyl-Kationen **3** postuliert, um die beobachteten Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts und die Abspaltung von Alkinen zu erklären.^[17]

Kürzlich gelang die Synthese des ersten übergangsmetallfreien 1,3-Diphosphacyclobutadienyl-Komplexes mit einem Element der Gruppe 14 (Schema 5).^[18] Diese faszinierende Spezies wurde durch die Reaktion von $SnCl_2$ mit einem 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan-Zirconium-Komplex in 86 % Ausbeute erhalten. **1e** ist außerordentlich stabil: Die Verbindung schmilzt unzerlegt bei 154–156 °C, und Lösungen von **1e** zeigen NMR-spektroskopisch auch nach 24 h an der Luft keinerlei Zersetzung.

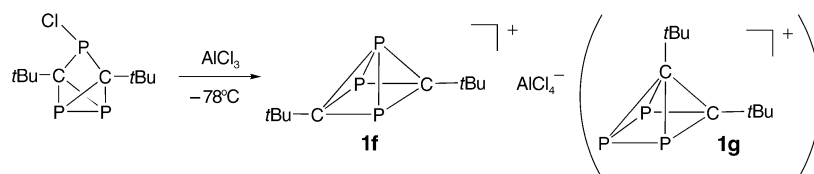


Schema 5. Eine fünfeckige *nido*-Verbindung mit Zinn in apicaler Position.

Kürzlich wurde über das erste Beispiel einer fünfeckigen *nido*-Struktur aus Phosphor- und Kohlenstoffatomen berichtet.^[19] $[3,5-tBu_2-1,2,4-C_2P_3]^+ [AlCl_4]^-$ (**1f**) wurde durch Abspaltung eines Chlorid-Ions aus einer tricyclischen Vorstufe erzeugt (Schema 6). Diese Methode ähnelt derjenigen, die auch bei der Synthese der Kohlenstoff-Ana-

loga **1d** angewendet wurde. Die Verbindung ist in Lösung bis mindestens 30 °C stabil; auch sie konnte röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.

Unabhängig davon, aus welchen Elementen das fünfeckige Grundgerüst zusammengesetzt ist, haben die Verbin-



Schema 6. Chloridionen-Abstraktion unter Bildung des *nido*-Kations **1f**. In Klammern ist die Struktur des energetisch ungünstigeren Isomers **1g** gezeigt.

dungen **1a–f** eine interessante, unverwechselbare spektroskopische Eigenschaft gemeinsam: In den NMR-Spektren erscheinen die Signale der apicalen Atome sehr weit hochfeldverschoben (**1a**: $\delta(^{11}B) = -52$ ppm; **1b**: $\delta(^{13}C) = -21$ ppm; **1c**: $\delta(^{31}P) = -501$ ppm; **1d**: $\delta(^{13}C) = -23$ ppm (R = Me); **1e**: $\delta(^{119}Sn) = -2129$ ppm; **1f**: $\delta(^{31}P) = -532$ ppm (berechnet)). Dieser Effekt sei anhand eines Vergleichswertes verdeutlicht: In der ^{31}P -NMR-Spektroskopie gilt üblicherweise weißer Phosphor mit einer chemischen Verschiebung von –488 ppm als Hochfeld-Grenze. Nach Masamunes Erklärung^[16a] kann die außergewöhnliche chemische Verschiebung darauf zurückgeführt werden, dass die Bindungsgeometrie der apicalen Atome

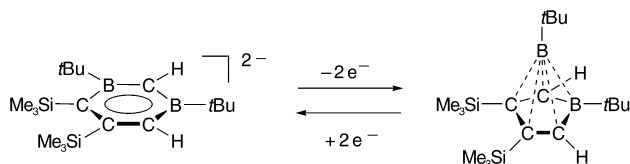
in **1a–f** besonders gespannt ist. Erwartungsgemäß sind in allen Verbindungen die apical-basalen Bindungen erheblich länger als die basal-basalen (**1d** (R = H): 156 bzw. 146 pm;^[20] **1e**: 200 bzw. 180 pm). Das quadratisch-pyramidale *closo*-Pentaboran **2**^[8] unterscheidet sich in seinen Eigenschaften deutlich von *nido*- B_5H_9 (**1a**): Das apicale Boratom ist

stark entschirmt ($\delta(^{11}B) = -13.6$ ppm) und die Bindungen $B_{apical}-B_{basal}$ (169 pm) sind sogar kürzer als eine der Bindungen $B_{basal}-B_{basal}$ (168 und 187 pm).

1a–f reagieren trotz ihrer Gemeinsamkeiten sehr unterschiedlich, besonders das Verhalten von **1f** weicht deutlich von dem der übrigen Verbindungen ab. In Markierungsexperimenten wurde beim Dicarbaboran **1b** und dem Kohlenstoff-Analogon **1d** kein Austausch von apicalen und basalen Kohlenstoffatomen beobachtet. Im Unterschied dazu – und in Übereinstimmung mit den Vorhersagen von Hoffmann für

$[C_5H_5]^+ [9]$ – konnte bei **1f** der Austausch von apicalen und basalen Phosphoratomen festgestellt werden. Rechnungen zufolge verläuft dieser Prozess über einen C_{2v} -Übergangszustand. Der Austausch erfolgt jedoch so schnell, dass eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Beobachtung nicht möglich ist.

Die Ergebnisse von Rechnungen für die unterschiedlichen Isomere von **1f** (mit H anstelle von *t*Bu) sind interessant hinsichtlich der P-C-Diagonalbeziehung. Die Autoren zeigten, dass der Austausch von drei CR-Gruppen gegen isolobale P-Atome zu einer erheblichen Änderung der Potentialhyperfläche führt – im Widerspruch zu der These, dass „Phosphor eine Kopie des Kohlenstoffs“ sei.^[21] Im Unterschied zu den Kohlenstoff-Analoga **1d** liegen für **1f** die planaren Triphosphacyclopentadienyl-, Methylencyclobutenyl- und sogar die Vinylcyclopropenyl-Isomere um mindestens 80 kJ mol^{–1} energetisch höher als die experimentell beobachtete quadratisch-pyramidale Struktur. Dies kann durch schlechte π -Überlappung in Doppelbindungen zwischen Elementen der dritten Periode erklärt werden sowie durch ihre Fähigkeit, Strukturen mit kleinen Ringen zu bilden. Letzteres verdeutlicht ein Vergleich der relativen



Schema 7. Ein Beispiel für die induzierbare reversible Umlagerung einer planaren Struktur in eine *nido*-Struktur.

Energien von **1f** und **1g** (Schema 6), das ein CR-Fragment in apicaler Position aufweist: **1f** ist Rechnungen zufolge gegenüber **1g** um mehr als 75 kJ mol⁻¹ energetisch begünstigt.^[22,23]

Diese Ergebnisse bieten interessante Perspektiven und Herausforderungen für die Zukunft. Da nicht nur Bor und Phosphor, sondern auch Kohlenstoff und Zinn die apicale Position in *nido*-Strukturen mit fünf Ecken einnehmen können, sollte in naher Zukunft eine Vielzahl weiterer Cluster dieses Typs synthetisiert werden können. Das Pentaphosphor-Kation *nido*-[P₅]^{+[24]} ist ein Beispiel für eine faszinierende Zielverbindung. Alle bisherigen Versuche, fünfeckige *nido*-Verbindungen herzustellen, zielten direkt auf die Konstruktion der dreidimensionalen Struktur des Produktes ab. Als neue Strategie wäre daher die Synthese eines Hetero-Analogons des planaren Cyclopentadienyl-Kations denkbar, das sich in eine *nido*-Struktur umlagert oder umgekehrt. Ein ähnlicher Prozess ist bereits bekannt (Schema 7).^[25]

- [1] A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1933.
- [2] Übersichtsartikel zu polyedrischen Boranen und verwandten Molekülen: R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1119.
- [3] Auf der Grundlage von MO-Überlegungen sagte Lipscomb die Existenz von quadratisch-pyramidalen Carboranen voraus, die isoelektronisch zu B₅H₉ sind: W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, New York, 1963.
- [4] a) D. A. Franz, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1438; b) D. A. Franz, V. R. Miller, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 412.

- [5] In Lit. [4b] wird für **1b** eine zu *nido*-B₅H₉ analoge quadratisch-pyramidale Struktur postuliert. Grundlage dieser Annahme sind spektroskopische Daten, unter anderem erste Ergebnisse von Mikrowellenuntersuchungen durch R. A. Beaudet.
- [6] a) R. A. Beaudet in *Advances in Boron and the Boranes* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg, R. E. Williams), VCH, New York, 1988, Kap. 20; b) M. A. Fox, R. Greatrex, A. Nikrahi, P. T. Brain, M. J. Picton, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, M. Buhl, L. Li, R. A. Beaudet, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2166.
- [7] P. N. Condict, M. A. Fox, R. Greatrex, C. Jones, D. L. Ormsby, *Chem. Commun.* **2002**, 1448.
- [8] C. Prasang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1049.
- [9] W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1661.
- [10] Übersichtsartikel zu Cyclopentadienyl-Kationen: a) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1317; b) A. D. Allen, T. T. Tidwell, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1333.
- [11] R. Gompper, H. Glockner, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 53.
- [12] Das kürzlich beschriebene Pentamethylcyclopentadienyl-Kation (Lit. [13]) ist in Wirklichkeit das Pentamethylcyclopentenyl-Kation (Lit. [14]).
- [13] a) J. B. Lambert, L. Lin, V. Rassolov, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1429; b) J. B. Lambert, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2278.
- [14] a) M. Otto, D. Scheschewitz, T. Kato, M. M. Midland, J. B. Lambert, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2379; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2275; b) T. Müller, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2276; c) J. N. Jones, A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2002**, 1520.
- [15] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3017.
- [16] a) S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8956; b) G. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Weid, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, 1987.
- [17] H. Schwarz, H. Thies, W. Franke, *Ionic Processes in the Gas Phase* (Hrsg.: M. A. A. Ferreira), Reidel Co., Dordrecht, Niederlande, 1984, S. 267–286.
- [18] M. D. Francis, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2002**, 86.
- [19] J. M. Lynam, M. C. Copsey, M. Green, J. C. Jeffery, J. E. McGrady, C. A. Russell, J. M. Slattery, A. C. Swain, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2778.
- [20] Berechnungen von geometrischen Parametern und chemischen Verschiebungen in der ¹³C-NMR-Spektroskopie für *nido*-[C₅H₅]⁺: G. K. S. Prakash, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2579.
- [21] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus, The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, 1998.
- [22] In Anbetracht dieser Ergebnisse ist es verwunderlich, dass das (nicht abgebildete) Isomer von **1c** mit dem *t*BuC-Fragment in der apicalen Position Rechnungen zufolge nur um etwa 9,6 kJ mol⁻¹ energetisch höher liegen soll als **1c**.
- [23] Ein weiteres Beispiel ist das Benzol: Es ist energetisch um 608 kJ mol⁻¹ günstiger als sein Valenzisomer *anti*-Tricyclohexylen, das noch nicht beobachtet werden konnte. Dagegen ist das noch nicht beobachtete Tetraphosphabenzol nur um 33 kJ mol⁻¹ stabiler als sein tricyclisches Isomer, von dem bereits ein Derivat isoliert werden konnte. Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, 279, 2080.
- [24] a) M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4475; b) I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 500.
- [25] C. Balzareit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2306.