

# Die Oligomerisierung von Phosphanylboran durch Titankomplexe\*\*

Christine Thoms, Christian Marquardt, Alexey Y. Timoshkin, Michael Bodensteiner und  
Manfred Scheer\*

Prof. Heinrich Nöth zum 85. Geburtstag gewidmet

Unter den anorganischen Monomeren, die für Polymerisationen interessant sind, um anorganische Polymere<sup>[1]</sup> zu erhalten, ist Ammoniak-Boran durch seinen hohen Wasserstoffanteil gegenwärtig im Blickpunkt des Interesses.<sup>[2]</sup> Die metallinduzierte Polymerisation wird breit studiert,<sup>[3]</sup> und vor kurzem wurden für das Recycling der Oligomere einige Fortschritte erzielt.<sup>[4]</sup> Verglichen mit organischen Analoga kann  $\text{H}_3\text{NBH}_3$ , das Monomer mit 14 Valenzelektronen (VE), als Ethan-Analogon betrachtet werden. Dieser Betrachtungsweise folgend, wäre die entsprechende BN-Stammverwandte von Ethen die 12-VE-Spezies Iminoboran ( $\text{NH}_2\text{BH}_2$ ), die lediglich als Intermediat auf dem Weg der weiteren Oligomerisierung postuliert wurde.<sup>[5]</sup> Dagegen ist die Stammverbindung des schwereren Homologen,  $\text{H}_3\text{PBH}_3$ , sehr labil und dissoziiert bereits bei tiefen Temperaturen.<sup>[6]</sup> Jedoch beschrieben Denis et al. die durch  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  katalysierte Dehydrokondensation beider Komponenten bei höheren Temperaturen ( $90^\circ\text{C}$ ), bei der sich ein Polymer der vermutlichen Zusammensetzung  $[\text{H}_2\text{P}-\text{BH}_2]_n$  bildet.<sup>[7]</sup> Es ist ungewiss, ob monomeres Phosphanylboran ein Intermediat einer solchen Reaktion ist. Deshalb begannen wir vor einiger Zeit mit Untersuchungen, eine Lewis-Base-stabilisierte Form der Stammverbindung Phosphanylboran zu synthetisieren, und wir konnten  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ <sup>[8]</sup> als potenzielle Vorstufe des unbekannten  $\text{PH}_2\text{BH}_2$  erhalten. Letzteres kann nicht einmal mithilfe von Matrixisolationstechniken isoliert werden.<sup>[9]</sup> Beginnende Untersuchungen zur Verwendung von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in Polymerisationen zeigen eine spontane Po-

lymerisation unter Abspaltung der Base, bei der eine hohe Ausbeute an keramischem Material resultiert.<sup>[10]</sup> Ergänzend dazu konnten Manners et al. eine Polymerisation der Alkananalogen Phosphan-Borane  $\text{RPH}_2\text{BH}_3$  unter Verwendung von  $\text{Rh}^{\text{I}}$ - oder  $\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}$ -Katalysatoren in stöchiometrischen Reaktionen beschreiben.<sup>[11]</sup> Folglich stellt sich die Frage, ob mit dem Ethen-analogen Phosphanylboran  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  eine stufenweise Oligomerisierung erreicht werden kann. Hier berichten wir über erste Einblicke in die Oligomerisierung der Stammverbindung des Phosphanylborans, unterstützt durch frühe Übergangsmetalle.

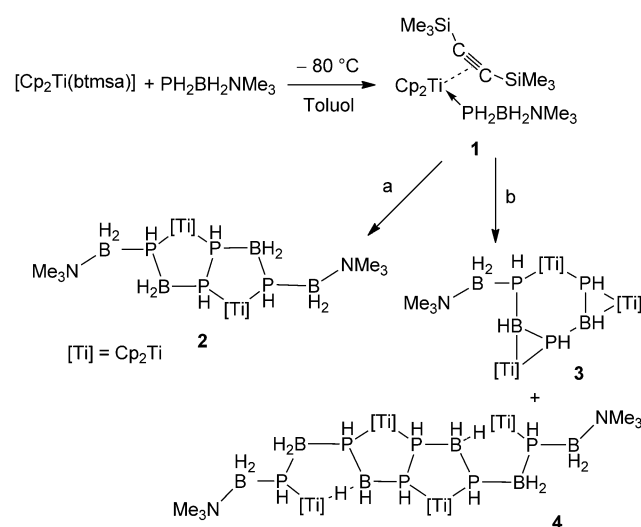
Für die Oligomerisierung wird eine definierte  $\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}$ -Quelle benötigt. Wir wählten den Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  aus, der seinen Bis(trimethylsilyl)acetylen-Liganden (btmsa) bekanntermaßen glatt abspaltet.<sup>[12]</sup> Das Ergebnis der Umsetzung von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  hängt von den Reaktionsbedingungen, wie Stöchiometrie und Temperatur, ab (Schema 1). Die resultierenden Zweikern- (2), Dreikern- (3) und Vierkern-Titanverbindungen (4) sind beispiellose Produkte der übergangsmetallvermittelten Bildung von Gruppe-13/15-Oligomeren durch Dehydrooligomerisierungen. Formal können die Phosphanylboranketten der Produkte als Kopf-Schwanz-Oligomere von zwei (in 2) oder drei Phosphanylboranen (in 3 und 4) betrachtet werden. Initiiert wird ihre Bildung unter teilweisem Verlust der Amine und durch oxidative Additionen an  $\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}$ -Fragmente unter

[\*] Dr. C. Thoms, M. Sc. C. Marquardt, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: manfred.scheer@ur.de  
Homepage: <http://www.ur.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer/>

Prof. Dr. A. Y. Timoshkin  
St. Petersburg State University  
University pr. 26, 198504 Old Peterhoff, St. Petersburg (Russland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde umfassend von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Alexander von Humboldt-Stiftung (A.Y.T. für ein Wiedereinladungsstipendium) unterstützt. Der COST Action CM0802 PhoSciNet wird gedankt wie auch E. Wuttke (Universität Konstanz) für die EPR-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (komplette experimentelle und spektroskopische Details zu 1–4, röntgenkristallographische und EPR-Details und die kompletten Details der Rechnungen und Zitate) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209703> zu finden.



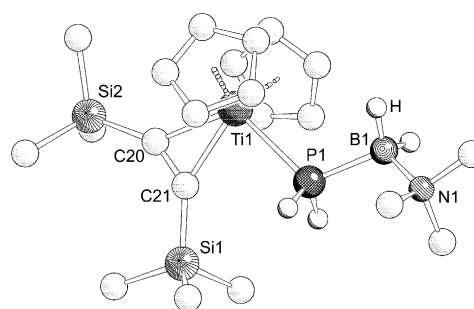
**Schema 1.** Synthese der Komplexe 1–4. Reagentien und Bedingungen: a) +  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ ,  $-80^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ ,  $-\text{btmsa}$ ; b)  $-80^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ ,  $-\text{btmsa}$ .

Wasserstoffeliminierung; in **2** und **4** sind des Weiteren zwei Ketten durch P-P-Kupplungen verknüpft.

Die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  mit einem Äquivalent  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  verläuft entsprechend  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen bereits bei  $-80^\circ\text{C}$  unter ausschließlicher Bildung des Addukts **1** in fast quantitativer Ausbeute. Dabei zeigt sich eine Tieffeldverschiebung für **1** ( $\delta = -106.9$  ppm) im Vergleich zum freien Monomer ( $\delta = -215.5$  ppm). Die rote kristalline Verbindung **1** ist im Festzustand nur bis  $-60^\circ\text{C}$  stabil. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sie sich, wobei mit zunehmender Temperatur in Lösung das Signal von **1** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum verschwindet; im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur kann freies btmsa nachgewiesen werden. In diesen Lösungen wird über eine Wasserstoffeliminierung, die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch detektiert werden konnte, die grüne paramagnetische Verbindung **3** gebildet ( $\delta = 4.50$  ppm in  $[\text{D}_8]\text{-Toluol}$ ; Lit. [13]:  $\delta = 4.55$  ppm). Wird ein zweites Äquivalent  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  zu Lösungen von **1** bei tiefen Temperaturen hinzugegeben und dann auf Raumtemperatur erwärmt, so entsteht unter Bildung von Wasserstoff das blaue paramagnetische kettenartige Produkt **2**. Weiterhin wurde aus den Reaktionslösungen von **3** als Nebenprodukt die ebenfalls blaue und paramagnetische Verbindung **4** isoliert, welche die bisher längste Kette von  $\text{PHBH}_2$ -Einheiten aufweist.

Die Zusammensetzung und Abfolge der bei den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erhaltenen Produkte spricht für die Eliminierung des btmsa-Liganden aus **1** als den Eingangsschritt der Reaktionsfolge. Die anschließende Bildung von **3** zeigt, dass eine Kopf-Schwanz-Dehydrooligomerisierung der Phosphanylborane erfolgt. Die unvollständige Dehydrierung einer der Phosphanylboran-Einheiten in **3** deutet auf das Auftreten eines Phosphidokomplexes  $[\text{Cp}_2\text{TiH}(\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)]$  (**A**) als Intermediat hin, der durch oxidative Addition der P-H-Funktion des verbleibenden Phosphanylboran-Liganden an der vormaligen Verbindung **1** gebildet wird. Eine folgende  $\beta\text{-H}$ -Eliminierung könnte Diwasserstoff und  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PHBHNMe}_3)]$  (**B**) ergeben, das ein Intermediat der Bildung von **3** neben **A** sein könnte. Auf die Zugabe eines zweiten Äquivalents  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  zu **A** folgen eine Wasserstoffeliminierung und die anschließende Bildung einer P-P-Bindung, die zu den kettenförmigen Komplexen **2** und **4** führt. Stephan et al. konnte zeigen, dass eine P-H-Aktivierung und die nachfolgende Bildung einer P-P-Bindung die Schlüsselschritte in der Reaktion zwischen einer  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Vorstufe und primären Phosphanen sind.<sup>[14]</sup>

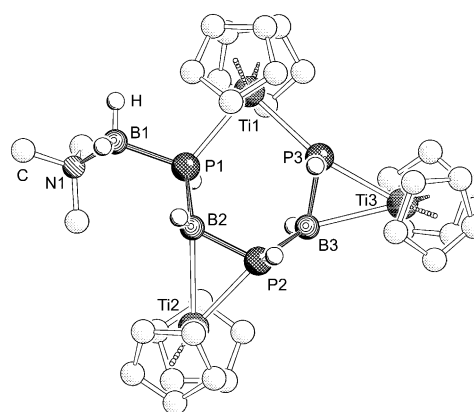
Weil **2**, **3** und **4** paramagnetisch sind, konnte nur **1** durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.<sup>[15]</sup> Weiterhin werden bei den bei Raumtemperatur stabilen Produkten **2** und **3** in den Massenspektren ein Moleküllionenpeak und in den IR-Spektren die erwarteten BH- und PH-Valenzschwingungen beobachtet. Die Verbindungen **2–4** sind in polaren organischen Lösungsmitteln wie THF oder Toluol löslich, sollten aber infolge ihrer Zersetzung unter Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{TiX}_2]$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) nicht in halogenierten Lösungsmitteln gelöst werden. Die bemerkenswerten Strukturen aller Verbindungen wurden zweifelsfrei durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt.<sup>[15]</sup>



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1** im Kristall. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

In der roten kristallinen Verbindung **1** (Abbildung 1) ist der Diederwinkel zwischen den beiden Cp-Liganden ( $49.5(1)^\circ$ ) infolge der zusätzlichen Koordination des  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Liganden größer als in der Ausgangsverbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  ( $46.6^\circ$ ).<sup>[16]</sup> Die Bindungslänge C20-C21 des koordinierten Acetyls beträgt  $1.287(4)$  Å und liegt damit fast im Mittel zwischen einer normalen Dreifach- ( $1.181$  Å) und einer Doppelbindung ( $1.331$  Å). In der Ausgangsverbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  wird eine fast identische C-C-Bindungslänge von  $1.283(6)$  Å gefunden.<sup>[16]</sup> Die P1-B1-Bindungslänge von  $1.981(4)$  Å in **1** spricht für eine Einfachbindung und ist in guter Übereinstimmung mit der Bindungslänge in freiem  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ( $1.976(2)$  Å).<sup>[8]</sup> Der Ti1-P1-Abstand beträgt  $2.592(1)$  Å und ist kaum größer als die für  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$  berichteten Ti-P-Abstände ( $2.527(2)$  Å).<sup>[17]</sup>

Die Röntgenstrukturanalyse des grünen Trimerisierungsproduktes **3** (Abbildung 2) zeigt einen sechsgliedrigen Metallacyclus in einer Bootkonformation, bestehend aus alternierenden Phosphor- und Boratomen und einem Titanatom

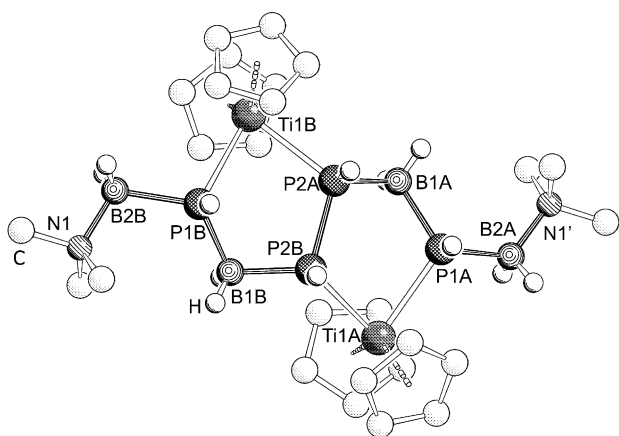


**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **3** im Kristall. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

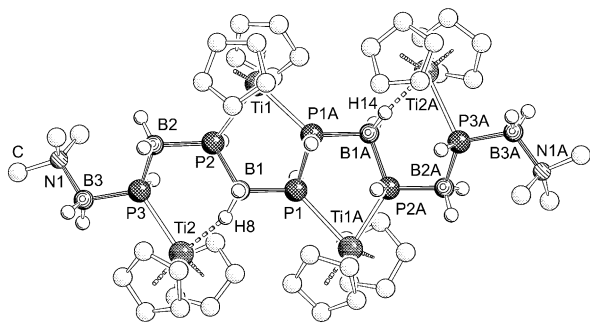
(Ti1) eines Titanocenfragments. Während sonst jedes Atom der Gruppen 13 und 15 im Vergleich mit der Ausgangsverbindung  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ein Wasserstoffatom verloren hat, bleibt die Boranylgruppe  $\text{BH}_2\text{NMe}_3$  an P1 intakt. Zusätzlich sind zwei Titanocenfragmente „side-on“ an die P2-B2- und P3-B3-Bindungen koordiniert. Dies ist das auffälligste Merkmal von **3** und unseres Wissens die erste berichtete

Koordination dieser Art.<sup>[18]</sup> Während die exocyclische P-B-Bindung (1.990(3) Å) im gleichen Bereich wie die der Ausgangsverbindung ist,<sup>[8]</sup> sind die „side-on“-koordinierten Bindungen (1.936(3)–1.968(3) Å) etwas kürzer. Der terminale Ti-P-Abstand zwischen Ti1 und P1 (2.6209(8) Å) oder P3 (2.5960(7) Å) ist fast identisch und liegt im üblichen Bereich.<sup>[17]</sup> In der paramagnetischen Verbindung [Cp<sub>2</sub>Ti(PPh<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] sind sie etwas länger (2.636(3) Å und 2.681(3) Å) als in **3**.<sup>[19]</sup> Die Abstände der „side-on“-koordinierten Ti-P-Bindungen (Ti2-P2 2.5224(8) Å; Ti3-P3 2.5462(7) Å) sind etwas kleiner als die terminalen. Im Komplex [Ti(P<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)(ebthi)] (ebthi = Ethylen-1,2-bis(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl), der eine „side-on“-koordinierte P<sub>2</sub>-Einheit trägt, sind die Ti-P-Abstände in einem ähnlichen Bereich (2.525(2) Å).<sup>[20]</sup> Die Ti-B-Abstände (Ti2-B2 2.702(3) Å; Ti3-B3 2.605(3) Å) sind signifikant größer als die bekannter Ti-B-Bindungen (z.B. 2.335(5) Å in [Cp<sub>2</sub>Ti(HBO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[21]</sup> oder 2.51(2) Å in der Titan-Carboran-Verbindung [Cp\*(η<sup>5</sup>-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)Ti(N=CMe<sub>2</sub>)(MeCN)]).<sup>[22]</sup> Jedoch liegen sie deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.92 Å), was die Existenz einer Ti-B-Wechselwirkung anzeigt.

Die Molekülstrukturen von **2** (Abbildung 3) und **4** (Abbildung 4) sind verwandt und bestehen aus Ketten von Phosphanylboran-Einheiten, die an Titanocenfragmente koordinieren, sodass fünfgliedrige Metallacyklen entstehen, die durch P-P-Bindungen miteinander verknüpft sind. Das bicy-



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **2** im Kristall. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.



**Abbildung 4.** Molekülstruktur von **4** im Kristall. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

clische Strukturmotiv erinnert an das organische Analogon Bicyclo[3.3.0]octan. Jedes Atom der Gruppen 13 und 15 verfügt über vier Substituenten. Jedoch behält im Vergleich zur Ausgangsverbindung jedes Boratom seine zwei Wasserstoffsubstituenten, während jedes Phosphoratom nur noch einen trägt. Die neu gebildeten P-P-Bindungen (2.235(1) Å in **2** und 2.216(13) Å in **4**) liegen im Bereich von P-P-Einfachbindungen. In der Struktur von **4** sind zusätzlich zu den anellierte fünfgliedrigen Ringen zwei {Cp<sub>2</sub>Ti}-Einheiten an die benachbarten B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Einheiten koordiniert, die insgesamt eine tetracyclische Struktur mit zwei zentral kondensierten fünfgliedrigen Ringen und zwei terminal anellierte sechsgliedrigen Ringen ergeben. Alle experimentell beobachteten Abstände zwischen den Phosphor- und den Boratomen in **2** liegen in einem engen Bereich von 1.970(8) Å bis 1.977(9) Å, der typisch für P-B-Einfachbindungen ist; die entsprechenden Abstände in **4** weichen stärker voneinander ab (1.90(2) Å–1.981(15) Å), befinden sich aber immer noch im Bereich gewöhnlicher Einfachbindungen.<sup>[8]</sup> Die Ti-P-Abstände liegen im typischen Bereich (**2**: 2.615(10) Å–2.679(11) Å und **4**: 2.498(10) Å–2.678(10) Å).<sup>[17]</sup> Jedoch befinden sich die am stärksten abweichenden P-B- und P-Ti-Abstände von **4** im Vergleich zu **2** in den Ti...H-Einheiten enthaltenden Sechsringen.

Die effektiven magnetischen Momente von **2** und **3** wurden mit der Evans-Methode zu  $\mu_{\text{eff}} = 2.48$  (**3**) und  $\mu_{\text{eff}} = 1.81$  (**2**) bestimmt. Das Nebenprodukt **4** konnte nicht als reine Verbindung für magnetische Messungen isoliert werden. EPR-Untersuchungen für **2** und **3** im festen wie auch im gelösten Zustand<sup>[15]</sup> ergaben komplexe Spektren mit nicht-aufgelösten Hyperfeinaufspaltungen. Diese erinnern an {Cp<sub>2</sub>Ti<sup>III</sup>}-Verbindungen mit Phosphanido-<sup>[19]</sup> und Amidinatosubstituenten<sup>[23]</sup> und stimmen mit den Ergebnissen von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen überein.<sup>[24]</sup>

Um die elektronische Struktur zu klären, wurden DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/pVDZ-Niveau ausgeführt.<sup>[15]</sup> Interessanterweise zeigen **2** und **4** unterschiedliche Orientierungen der P-H-Wasserstoffatome. In **2** befinden sich alle Wasserstoffatome an einer Seite des Heterocyclus (Abbildung 3), während in **4** drei nach unten und drei nach oben gerichtet sind (Abbildung 4). Die Rechnungen zeigen, dass solche Orientierungen energetisch am günstigsten sind. Für alternative Isomere wird eine um 9 und 6 kJ mol<sup>-1</sup> höhere Energie vorausgesagt, als für **2** bzw. **4** gefunden.<sup>[15]</sup> Für **2** wurde ein Triplett-Grundzustand mit einer Spindichte von 1.07 an jedem Titanatom berechnet. Folglich ist die formale Oxidationsstufe beider Ti-Atome +III. Der nächste angeregte elektronische Zustand, ein Singulett-Zustand, ist 101 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher.

Komplex **2** zeigt bei 300 K einen Wert von  $\mu_{\text{eff}}$  von 1.81. Dieser Wert entspricht nicht dem erwarteten Wert von 2.38 für zwei  $S = 1/2$ -Zentren. Dieser Unterschied könnte einem antiferromagnetischen Austausch zwischen den beiden Ti-Zentren oder einer Spin-Bahn-Kopplung zugeschrieben werden. Die Rechnungen zeigen einen Quartett-Grundzustand für **3**, der energetisch nah bei den folgenden angeregten Dublett- und Sextett-Zuständen ( $\Delta E = 7$  und 14 kJ mol<sup>-1</sup>) liegt. Gemäß den Spindichten nach Mulliken ist im Dublett-Zustand das einzelne ungepaarte Elektron am Ti1 lokalisiert.

Der Quartett-Grundzustand verfügt über je ein ungepaartes Elektron am Ti1 und Ti2, und die Spindichte des dritten ungepaarten Elektrons ist auf Ti2 und B2 verteilt. Der Sextett-Zustand hat einzelne ungepaarte Elektronen an jedem Ti-Atom, und zusätzliche ungepaarte Elektronen sind gleichmäßig auf Ti2 und B2 bzw. Ti3 und B3 verteilt.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft von **3** ist seine strukturelle Flexibilität: geringe energetische Unterschiede (unterhalb von  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) zwischen den elektronischen Zuständen werden von signifikanten Strukturänderungen begleitet: Beispielsweise variiert der Ti3-B3-Abstand von  $3.101 \text{ \AA}$  im Dublett-Zustand nach  $2.309 \text{ \AA}$  im Quartett- und  $2.748 \text{ \AA}$  im Sextett-Zustand. DFT-Rechnungen sagen eine sehr geringe Energiedifferenz zwischen dem Triplett- und dem Quintett-Zustand von **4** voraus ( $0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ); diese sind im Wesentlichen gleich in Energie. Sowohl im Triplett- als auch im Quintett-Zustand verfügen alle vier Ti-Atome über je ein ungepaartes Elektron. Für den Quintett-Zustand beträgt die Spindichte nach Mulliken  $+1.06$  für das zentrale und  $+1.08$  für die terminalen Titanatome, während im Triplett-Zustand eines der terminalen Titanatome eine Spindichte nach Mulliken von  $-1.08$  trägt. Infolge der geringen Energiedifferenzen zwischen den elektronischen Zuständen der gasförmigen Verbindungen wird erwartet, dass das Packungsverhalten die elektronischen Grundzustände der Moleküle **3** und **4** im Festzustand ändern kann.

Die thermodynamischen Charakteristika der Hauptreaktionen zur Bildung von **1–4** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Bildung von **1** aus  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ist nur um  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm und entropisch nicht begünstigt, was vermuten lässt, dass **1** nur bei tiefen Temperaturen in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  stabil ist, was auch experimentell gefunden wurde. Beachtenswert ist, dass die Dissoziation von **1** unter Eliminierung von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  etwas stärker begünstigt ist als die Eliminierung von  $\text{btmsa}$  (Prozess 2), obwohl die Differenz der Gibbs-Energien zwischen den beiden Dissoziationskanälen (Prozess 3) klein ist ( $6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), was ein gleichzeitiges Verlaufen beider Reaktionen vermuten lässt. Die Bildung von **2** aus **1** nach Addition von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  (Prozess 4) ist um  $153 \text{ kJ mol}^{-1}$  exothermer. Im Unterschied dazu ist die Bildung von **3** aus **1** (Prozess 5) um  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$  endothermer, aber der Prozess ist entropisch stark begünstigt, was zu einer substanziell negativen Gibbs-Energie von  $-103 \text{ kJ mol}^{-1}$  führt. Somit ist die Bildung von **3** entropisch begünstigt. Im Unterschied dazu ist die

Bildung von **4** aus **1** und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  (Prozess 6) um  $216 \text{ kJ mol}^{-1}$  exothermer.

Basierend auf diesen theoretischen Voraussagen sollten vom thermodynamischen Standpunkt aus Tieftemperaturbedingungen die Bildung von **4** eher begünstigen als die von **3**. Eine leichte Dissoziation von **1** unter  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Eliminierung könnte den Überschuss an  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  für den Prozess 6 (Bildung von **4**) liefern. Die alternative Bildung von **4** durch die Addition zweier Moleküle von **1** an **2** (Prozess 7) ist um  $63 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm und entropisch begünstigt. Jedoch zeigen mechanistische Betrachtungen, dass diese Reaktion nicht plausibel ist. Um **4** zu bilden, sollte **1** an unterschiedlichen Seiten von **2** addieren (räumlich getrennte Zentren), aber dieser Prozess benötigt die Eliminierung nur eines Mols Diwasserstoff (zwei räumlich getrennte Wasserstoffatome). Ein Mechanismus unter Beteiligung von Dimeren, ähnlich zu dem unlängst für die Wasserstoffspaltung vorgeschlagenen,<sup>[12]</sup> könnte in diesem Fall wirksam sein, ist aber sehr unwahrscheinlich. Deshalb ist die Bildung von **4** durch direkte Reaktion von **2** mit einem Überschuss an **1** zweifelhaft. Die Bildung von **4** aus **3**, **1** und einem Überschuss an  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  (Prozess 8) ist stark exotherm. Eine solche Umwandlung kann durch die bereits erwähnte strukturelle Flexibilität von **3** in einem niedrig liegenden angeregten Zustand unterstützt werden. Dies ist in Einklang mit der experimentell beobachteten Bildung von **4** in der Reaktionslösung von **3**.

Es ist interessant, die Koordination der Phosphanylborane an frühe und späte Übergangsmetalle miteinander zu vergleichen. Über eine Alken-artige „Side-on“-Koordination von substituierten Phosphanylboranen an Pt wurde unlängst von Bourissou et al. berichtet.<sup>[18]</sup> Die unterschiedliche Natur der Wechselwirkung zwischen B-P und frühen (Ti) oder späten Übergangsmetallen (Pt) kann bereits an den experimentell ermittelten Bindungslängen abgelesen werden. Zum Beispiel sind die Pt-B-Abstände kleiner als die Pt-P-Abstände,<sup>[18]</sup> während für **3** beide Ti-B-Abstände größer sind als die Ti-P-Abstände, ungeachtet des kleineren Radius von Bor im Vergleich mit Phosphor. Weiterhin ist der Pt-B-Abstand ( $2.23 \text{ \AA}$ )<sup>[18]</sup> viel kleiner als die Ti-B-Abstände in **3** ( $2.61 \text{ \AA}$  und  $2.70 \text{ \AA}$ ), während die Atomradien von Ti und Pt fast gleich sind. Beide Beobachtungen zeigen die unterschiedlichen Bindungssituationen in den Ti- und Pt-Verbindungen. Die MO-Analyse von **3**, basierend auf der experimentellen Geometrie, stützt diese Schlussfolgerungen.<sup>[15]</sup> Im Unterschied zu

**Tabelle 1:** Thermodynamische Charakteristika von Gasphasenprozessen, berechnet auf B3LYP/pVDZ-Niveau.<sup>[a]</sup>

Nr.	Prozess	$\Delta E_0^{\circ [b]}$	$\Delta H_{298}^{\circ [c]}$	$\Delta S_{298}^{\circ [d]}$	$\Delta G_{298}^{\circ [e]}$
1	$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})] + \text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3 \rightarrow \mathbf{1}$	-10.8	-2.1	-196.5	56.5
2	$\mathbf{1} \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)] + \text{btmsa}$	21.0	13.6	212.9	-49.8
3	$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})] + \text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3 \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)] + \text{btmsa}$	10.2	11.6	16.3	6.7
4	$2\mathbf{1} + 2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3 \rightarrow 2\mathbf{2} + 2\text{H}_2 + 2\text{NMe}_3 + 2\text{btmsa}$	-115.5	-152.7	363.8	-261.1
5	$3\mathbf{1} \rightarrow 3\mathbf{2} + 2.5\text{H}_2 + 2\text{NMe}_3 + 3\text{btmsa}$	203.0	139.9	814.0	-102.8
6	$4\mathbf{1} + 2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3 \rightarrow 4\mathbf{4} + 3\text{H}_2 + 2\text{NMe}_3 + 4\text{btmsa}$	-143.6	-216.0	804.3	-455.8
7	$2\mathbf{2} + 2\mathbf{1} \rightarrow 4\mathbf{4} + 2\text{NMe}_3 + 2\text{btmsa} + \text{H}_2$	-28.1	-63.3	440.5	-194.7
8	$3\mathbf{3} + \mathbf{1} + 2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3 \rightarrow 4\mathbf{4} + 0.5\text{H}_2 + \text{btmsa}$	-346.6	-355.9	-9.7	-353.0

[a] Die Daten sind für Verbindungen in ihren entsprechenden Grundzuständen angegeben (siehe die Hintergrundinformationen). [b] Reaktionsenergien  $\Delta E_0^{\circ}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]. [c] Standardenthalpien  $\Delta H_{298}^{\circ}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]. [d] Reaktionsentropien  $\Delta S_{298}^{\circ}$  [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]. [e] Gibbs-Energien  $\Delta G_{298}^{\circ}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ].



dem Komplex mit dem späten Übergangsmetall Pt liegt keine Wechselwirkung zwischen dem B-P-Fragment als ganzer Einheit und dem Ti-Atom vor. Der Hauptbeitrag kommt von der Überlappung der Orbitale von P2 und P3 mit den d-Orbitalen von Ti2 und Ti3. Es besteht auch eine ähnliche Überlappung der d-Orbitale von Ti2 und Ti3 mit B2 und B3, welche in einer P-Ti-B-Dreizentrenwechselwirkung resultiert. Die höchsten SOMOs sind vorwiegend d-Orbitale von Ti2 und Ti3.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass das Phosphanylboran  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ein exzellentes Ethen-artiges Monomer für das Studium der stufenweise Aggregation an Titankomplexzentren ist, wobei beispiellose Phosphanylboranketten gebildet werden, die an organische Kettenmoleküle erinnern. Im Unterschied zur Ethenpolymerisation oligomerisieren die anorganischen Analoga über eine zusätzliche Dehydrokuppelung, die zu P-P-gekuppelten Oligomeren in Mehrkernkomplexen führt. Das ausgewählte Titanocenderivat ist eine ideale Startverbindung für diese Studien, da es einerseits den Aggregationsprozess durch Bildung des einfachen Addukts **1** einleitet und andererseits die erhaltenen Ketten durch die Bildung von fünf- oder sechsgliedrigen Titanaheterocyclen stabilisiert und die Isolierung der neuen Produkte ermöglicht. Weiterhin stellen die Produkte offenschalige Spezies dar, die auf einen titaninduzierten elektronischen Umverteilungsprozess während der Dehydrokuppelungen deuten. Weitere Studien zur Oligomerisierung dieser Phosphanylboran-Monomere durch unterschiedliche Übergangsmetalle unter verschiedenen Bedingungen werden zu neuen Einsichten in die ablaufenden Prozesse führen.

Eingegangen am 14. Dezember 2012,  
veränderte Fassung am 22. Januar 2013  
Online veröffentlicht am 10. April 2013

**Stichwörter:** Anorganische Oligomere · Bor · Oligomerisierungen · Phosphor · Titan

- [1] a) J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2005**; b) V. Chandrasekhar, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Springer, Berlin, **2005**; c) Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2032; d) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602–1621.
- [2] a) Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248–250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244; b) V. Pons, R. T. Baker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9742–9744; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9600–9602; c) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626; d) G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7326–7335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179; e) M. E. Sloan, A. Staubitz, T. J. Clark, C. A. Russell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3831–3841; f) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078.
- [3] a) A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6308–6311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212–6215; b) J. R. Vance, A. P. M. Robertson, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4099–4103; c) R. Dallanegra, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, I. Manners, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3763–3765; d) A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Gönne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332–13345; e) B. L. Dietrich, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, T. Autrey, J. C. Linehan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8583–8585; f) H. C. Johnson, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076–11079.
- [4] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner III, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliev, *Science* **2011**, *331*, 1426–1429.
- [5] a) V. Pons, R. T. Baker, N. K. Szymczak, D. H. Heldebrant, J. C. Linehan, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Chem. Commun.* **2008**, 6597–6599; b) W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7603–7606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493–7496.
- [6] H. Schmidbaur, T. Wimmer, J. Lachmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 275–278.
- [7] J.-M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, L. Toupet, T.-N. Pham, P.-J. Madec, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2003**, 54–55.
- [8] K.-C. Schwan, A. Timoshkin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900–4908; für die Vorstufe vgl.: U. Vogel, P. Hoemensch, K.-Ch. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 515–519.
- [9] Lediglich theoretische Rechnungen geben Einblick in die Bindungsverhältnisse solcher Monomeren: a) T. L. Allen, W. H. Fink, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1703–1705; b) T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1930–1936; c) M. B. Coolidge, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1704–1706; d) H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2003**, 3639–3649; e) H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2153–2163.
- [10] C. Marquardt, A. Stauber, M. Scheer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] a) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3540–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321–3323; b) C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1334–1335; c) C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776–9785; d) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669–6678; e) T. J. Clark, J. M. Rodezno, S. B. Clendenning, S. Aouba, P. M. Brodersen, A. J. Lough, H. E. Ruda, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4526–4534.
- [12] a) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovskii, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 953–954; b) U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1228–1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1193–1195; c) V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206; d) J. Hiller, U. Thewalt, M. Polasek, L. Petrusova, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach, *Organometallics* **1996**, *15*, 3752–3759; e) T. Beweries, S. Hansen, M. Kessler, M. Klahn, U. Rosenthal, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7689–7692.
- [13] J. Y. C. Chen, A. A. Martí, N. J. Turro, K. Komatsu, Y. Murata, R. G. Lawler, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14689–14695.
- [14] a) J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696–8707; b) J. Ho, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4595–4597.
- [15] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [16] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900.
- [17] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 425–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 394–401.
- [18] Koordination eines substituierten Phosphanylborans an späte Übergangsmetalle: A. Amgoune, S. Ladeira, K. Miqueu, D.

- Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6560–6563; Koordination an frühe Übergangsmetalle: H. Helten, B. Dutta, J. R. Vance, M. E. Sloan, M. F. Haddow, S. Sproules, D. Collison, G. R. Whittell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 455–458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 437–440.
- [19] D. G. Dick, D. W. Stephan, *Organometallics* **1991**, *10*, 2811–2816.
- [20] S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307–5313.
- [21] C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033–5046.
- [22] C. Kreuder, R. F. Jordan, H. Zhang, *Organometallics* **1995**, *14*, 2993–3001.
- [23] O. Theilmann, M. Ruhmann, A. Villinger, A. Schulz, W. W. Seidel, K. Kaleta, T. Beweries, P. Arndt, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9469–9473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9282–9285.
- [24] Zu EPR-Problemen an Triplett-Systemen: R. Krieger, J. Voithländer, *Z. Naturforsch. A* **1972**, *27*, 1082–1093.
-