

**Synthese und Reaktivität**  
**Cymantrenyl-substituierter Poly(pyrazol-1-yl)borate**  
**und ditoper**  
**Tris(mercaptomethylimidazolyl)borat-Liganden**

**Dissertation zur Erlangung**  
**des Doktorgrades**  
**der Naturwissenschaften**

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie  
der Goethe-Universität Frankfurt am Main

von  
Kerstin Kunz  
aus Mainz

Frankfurt am Main, 2009

(D30)



Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie  
der Goethe-Universität Frankfurt am Main als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. D. Steinhilber

Gutachter: (1) Prof. Dr. M. Wagner  
(2) Prof. Dr. A. Terfort

Datum der Disputation: 05.05.2009





Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2005 bis Oktober 2008 an der Goethe-Universität Frankfurt am Main unter der Anleitung von Prof. M. Wagner durchgeführt.

Der Hauptteil dieser Arbeit wurde bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften publiziert. Eine vollständige Publikationsliste befindet sich in Kapitel 6. Die vorliegende Arbeit fasst die ausgewählten Veröffentlichungen, dargestellt in Kapitel 7, zusammen.



**Meiner Familie**



*„Es genügt nicht zu wissen, man muss es auch anwenden.*

*Es genügt nicht zu wollen, man muss es auch tun.“*

*(Johann Wolfgang von Goethe)*



## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung.....	3
1.1. Skorpionate.....	3
1.2. Cyclopentadienyl-/Tris(pyrazol-1-yl)borat-Hybrid-Liganden .....	7
1.3. Tris(mercaptomethylimidazolyl)borate.....	10
1.4. Zielsetzung .....	11
2. Diskussion der Ergebnisse .....	13
2.1. Darstellung von Cymantrenyloligo(pyrazol-1-yl)boraten.....	13
2.2. Darstellung von <i>ansa</i> -Cymantrenyloligo(pyrazol-1-yl)boraten.....	20
2.3. Darstellung von <i>ansa</i> -Phenylmono(pyrazol-1-yl)boraten.....	27
2.4. Darstellung von $K_2[Mn(CO)_3(C_5H_3)(Bpz_3)_2]$ (23).....	34
2.5. Mangankomplex des ditopen Cymantrenylskorpionats (25) .....	40
2.6. Photochemische Reaktivität des ditopen Cymantrenylskorpionats .....	42
2.7. Darstellung von ditopen Poly(mercaptomethylimidazolyl)boraten .....	56
2.7.1. Bor-Bor-verknüpfte ditope Poly(mercaptomethylimidazolyl)borate.....	56
2.7.2. Phenylen-verbrückte ditope Poly(mercaptomethylimidazolyl)borate .....	61
2.7.3. Gezielte Synthese von Tetrakis(mercaptomethylimidazolyl)borat .....	67
2.8. Rutheniumkomplexe der Poly(mercaptomethylimidazolyl)borate .....	69
3. Zusammenfassung.....	75
4. Experimentelle Daten der nicht publizierten Verbindungen.....	83
4.1. Allgemeines.....	83
4.2. Darstellung von $Mn(C_5H_4)(CO)_3B(NMe_2)_2$ (4) .....	85
4.3. Darstellung von $Mn(C_5H_4)(CO)_3B(NMe_2)Br$ (5).....	86
4.4. Darstellung von $Mn(C_5H_3)(CO)_3(Bpz_3H)_2$ (22).....	87
4.5. Darstellung von $Mn(C_5H_3)(CO)_3(Bpz_3Mn(CO)_3)_2$ (25).....	87
4.6. Darstellung von $B_2mt_4$ (34) .....	88
4.7. Darstellung von $K[(C_6H_5)Bmt_3]$ (40) .....	89
4.8. Darstellung von $K_2[(C_6H_4)(1,3-Bmt_3)_2]$ (42a) .....	90
4.9. Darstellung von $K_2[(C_6H_4)(1,4-Bmt_3)_2]$ (42b) .....	90
4.10. Darstellung von $(PF_6)_2[(C_6H_4)(1,4-Bmt_3(Ru-p-Cymol))_2]$ (52b).....	91
5. Literaturverzeichnis.....	95

6. Wissenschaftliche Veröffentlichungen .....	101
6.1. Publikationsliste .....	101
6.2. Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen .....	102
6.3. Posterpräsentationen auf wissenschaftlichen Tagungen .....	102
7. Ausgewählte Veröffentlichungen.....	103
7.1. „Mn(CO) <sub>2</sub> Complexes of Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligands“ .....	103
7.2. „Synthesis and Structural Characterization of the Diborylated Organometallics 1, 3-Bis(dibromoboryl)-1', 2', 3', 4', 5'-(pentamethyl)-ferrocene and 1, 3-Bis(dibromoboryl)cymantrene“ .....	114
7.3. „Synthesis and Structural Characterization of the Tetrakis(methimazolyl)borates Li[Bmt <sub>4</sub> ] and [Ru( <i>p</i> -cymene)(Bmt <sub>4</sub> )] [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> “ .....	120
7.4. „ Synthesis and Structural Characterisation of the Phenyl/Scorpionate Hybrid Ligand [Ph(pz)BC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>-</sup> “ .....	126
7.5. „ Photochemistry of Cymantrenyl Scorpionates: Formation of a Novel Tritopic Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligand “ .....	132
8. Abkürzungsverzeichnis .....	139
9. Lebenslauf .....	143
10. Dank.....	145
11. Eidesstattliche Versicherung .....	147



# 1. Einleitung und Zielsetzung

## 1.1. Skorpionate

In sehr vielen Gebieten der Chemie und Biologie spielen Übergangsmetallkomplexe eine fundamentale Rolle. Beispielsweise werden in der chemischen Industrie metallhaltige Komplexe als Katalysatoren eingesetzt. Um solche Katalysatoren gezielt entwickeln zu können, ist es notwendig den Mechanismus der jeweiligen katalysierten Reaktion nachzuvollziehen. Hierbei können Modellsysteme helfen, die z. B. das aktive Zentrum eines Enzyms nachahmen. Zur Herstellung dieser Modelle benötigt man eine Ligandenklasse, die gut zugänglich ist und darüber hinaus strukturelle Vielfalt bietet.

Eine Ligandenklasse, die diese Bedingungen erfüllt, sind Poly(pyrazol-1-yl)borate („Skorpionate“) mit der allgemeinen Formel  $[H_nBpz_{4-n}]^-$  ( $n = 0, 1, 2$ ) (Abb. 1.1.a., **A**)<sup>[1]</sup>. Sie erhielten ihren Namen aufgrund ihrer Koordinationsweise an das Metallion, die mit einem Skorpion verglichen werden kann, der seine Beute hält (Abb. 1.1.b).

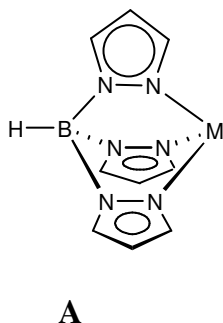
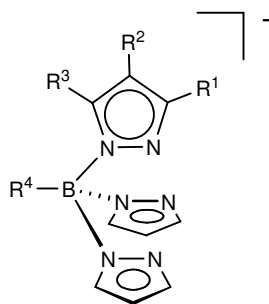


Abb.1.1.a: Koordinationsweise eines Tris(pyrazol-1-yl)borats an ein Metallion

Abb.1.1.b.: Vergleich mit einem Skorpion

Entwickelt wurden die Skorpionate von Swiatoslaw Trofimenko bei der Firma DuPont in den 60er Jahren. Bis heute gibt es über 2000 Publikationen auf diesem Gebiet und das Potenzial der Liganden ist noch lange nicht ausgeschöpft. Sie finden u.a. Anwendung in der homogenen Katalyse, in der bioanorganischen Chemie sowie in den Materialwissenschaften.<sup>[2-4]</sup>

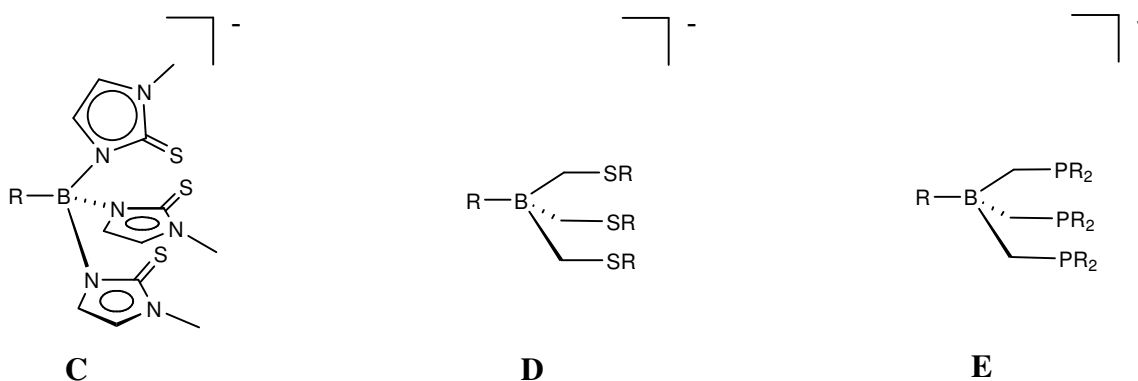
Die Variationsmöglichkeiten von Tris(pyrazol-1-yl)boraten lassen sich anhand von Abb. 1.2. erläutern.



**B**

Abb. 1.2.: Substitutionsmöglichkeiten eines Tris(pyrazol-1-yl)borats (**B**). Die Reste  $R^1$ - $R^3$  wurden an zwei Pyrazolylsubstituenten aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Durch Wahl der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  ( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  = z.B. Alkyl, Aryl, CN, Br, Cl, etc.) am Pyrazolyling können die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden beeinflusst werden. Durch Variation des Restes  $R^4$  ( $R^4$  = z.B. H, Alkyl, Aryl, etc.) hat man die Möglichkeit, funktionelle Gruppen einzuführen, die an ein weiteres Metallion zu koordinieren vermögen.<sup>[4]</sup> Auch Pyrazol selbst kann durch andere Substituenten, die Donoratome, (z.B. Schwefel oder Phosphor) ersetzt werden (Abb. 1.3.). Diese Modifizierungen ermöglichen die gezielte Optimierung der Ligandensphäre für ein spezifisches Metallion.



**C**

**D**

**E**

Abb. 1.3.: Skorpionate mit unterschiedlichen Donoratomen: Tris(mercaptopymidazolyl)-, (**C**)<sup>[5, 6]</sup>, Tris(organylthiomethyl)- (**D**)<sup>[7-11]</sup> und Tris(diorganylphosphinomethyl)borat (**E**).<sup>[12, 13, 14]</sup>

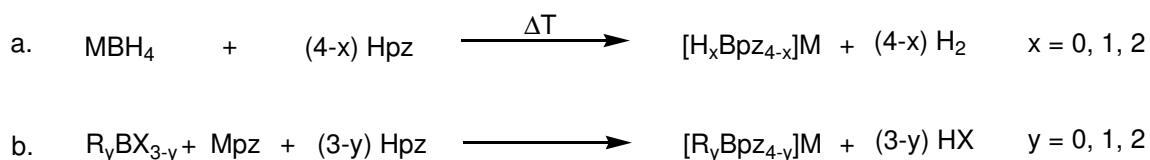
Sind die drei Donorsubstituenten identisch, bezeichnet man solche Skorpionate als „Homoskorpionate“; unterscheiden sie sich, nennt man die Liganden „Heteroskorpionate“.

Tris(pyrazol-1-yl)borate („Tp“-Liganden) greifen nicht unmittelbar in das Reaktionsgeschehen am Metallzentrum ein und werden deshalb als „Zuschauerliganden“ („spectator ligands“) bezeichnet. Sie koordinieren in der Regel facial über die drei freien Elektronenpaare der Stickstoffatome an ein Metallzentrum. Weil sie monoanionische Sechselektronen-Donoren sind, werden sie oft mit Cyclopentadienylliganden (Cp) verglichen. Doch im Gegensatz zu den  $\eta^5$  koordinierenden  $C_{5v}$ -symmetrischen Cp-Liganden, binden die  $C_{3v}$ -symmetrischen Skorpionate in einer  $\kappa^3$ -N, N', N''-Koordinationsweise an ein Metallatom (Abb. 1.4.).<sup>[4]</sup>



Abb.1.4.: Vergleich der Koordinationsweisen von Tp- (**F**) und Cp-Liganden (**G**).

Die Synthese von klassischen Skorpionaten geht aus von Pyrazol und dem entsprechenden Alkalimetallborhydrid (Schema 1.1. a.). Poly(pyrazol-1-yl)borate, die anstatt eines H-Atoms Alkyl- oder Arylgruppen tragen, sind auf diesem Weg schlecht zugänglich. Eine alternative Syntheseroute für diese Liganden beginnt mit den jeweiligen Alkyl- oder Arylhalogenboranen, oder deren Amino- oder Boronsäurederivaten (Schema 1.1. b.).<sup>[4]</sup>



Schema 1.1.: (a.) Klassische Syntheseroute für Skorpionate; (b.) alternativer Darstellungsweg für Skorpionate mit  $R \neq H$ ; X = z.B. Cl, Br, OH, NMe<sub>2</sub>.

Über den Darstellungsweg b. (Schema 1.1.) gelang es auch, die ersten ditopen Skorpionate zu synthetisieren. Im Gegensatz zu ihren monotopen Analoga sind sie in der Lage, gleichzeitig zwei Metallatome zu koordinieren. Als Folge der räumlichen Nähe zweier Metallzentren können elektronische und/oder magnetische Wechselwirkungen zwischen ihnen auftreten, was z.B. für die Entwicklung molekularer Drähte und Schalter von Bedeutung ist.<sup>[15]</sup>

Der erste Vertreter dieser Ligandenklasse war das von Niedenzu synthetisierte Bor-Bor-verknüpfte Bis(tris(pyrazol-1-yl)diborat) **H** (Abb. 1.5.). Mit Hilfe von **H** gelang es dinukleare Pd-Komplexe und lineare Polymere aufzubauen.<sup>[16]</sup> Ferrocenyl- oder Phenylen-verbrückte ditope Tp-Liganden wurden 1996 und 2004 von Wagner et al. dargestellt und in eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen eingebracht (Abb. 1.5. **I**, **J**).<sup>[17-19]</sup>

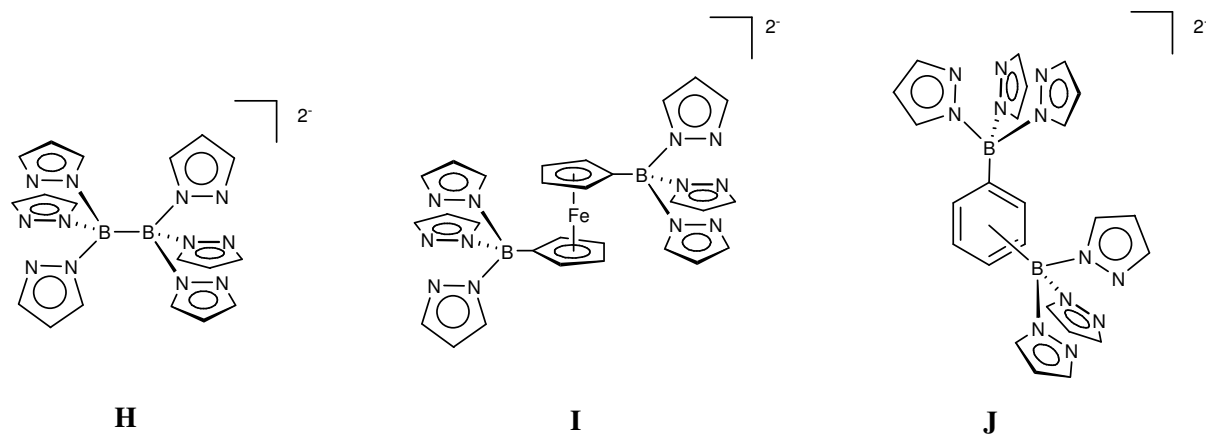


Abb. 1.5.: Ditope Skorpionate: Bor-Bor-verknüpft (**H**), Ferrocenyl- verbrückt (**I**), Phenylen-verbrückt (**J**).

## 1.2. Cyclopentadienyl-/Tris(pyrazol-1-yl)borat-Hybrid-Liganden

Da Tris(pyrazol-1-yl)borate ähnliche Eigenschaften wie Cp-Liganden aufweisen, eröffnete sich ein neues Feld auf dem Gebiet der Skorpionatforschung: die Synthese von Cyclopentadienyl-/Tris(pyrazol-1-yl)borat-Hybrid-Liganden („Cp-/Tp-Hybrid-Ligand“) (Abb. 1.6. **K**). Ein Cp-/Tp-Hybrid-Ligand verfügt über zwei verschiedene Koordinationsmöglichkeiten: die funktionellen Gruppen können entweder an verschiedene Metalle binden, wobei der Ligand eine verbrückende Position einnimmt (Abb. 1.6. **L**)<sup>[19, 20]</sup>, oder an ein und dasselbe Metall koordinieren, wobei so genannte „constrained-geometry“ Komplexe entstehen (Abb. 1.6. **M**). Letztere finden u.a. Anwendung als homogene Polymerisationskatalysatoren.<sup>[21-24]</sup>

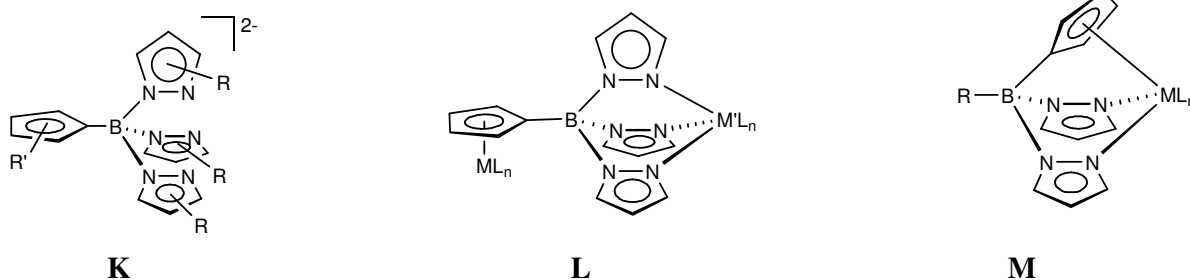
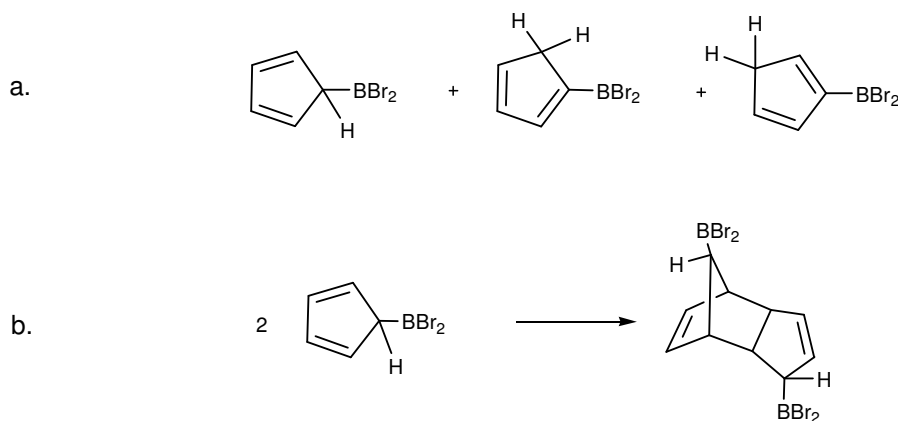


Abb. 1.6.: Cp-/Tp-Hybrid-Liganden (**K**) und ihre Koordinationsmöglichkeiten: verbrückend (**L**) und als „constrained-geometry“ Komplex (**M**).

Bisher gibt es nur sehr wenige Vertreter der Ligandenklasse **K**, was auf der Tatsache beruht, dass der Syntheseweg Probleme mit sich bringt. Beispielsweise liegen die Cyclopentadienylboran-Startverbindungen stets als untrennbares Gemisch dreier Isomere vor (Schema 1.2. a.), welches eine Reinheitskontrolle erschwert. Darüber hinaus neigen sie zur Dimerisierung über eine Diels-Alder-Reaktion (Schema 1.2. b.).<sup>[25-27]</sup>



Schema. 1.2.: (a.) Dibromocyclopentadienylboran: Isomerisierung; (b.) Dimerisierung; (als Beispiel wird nur die Diels-Alder-Reaktion von einem der drei Isomere gezeigt).

Um diese Probleme zu umgehen, konzentrierte man sich in unserer Arbeitsgruppe zum einen auf die Synthese von Fluorenyl-/Tp-Hybrid-Liganden (Abb. 1.7. **N**)<sup>[28]</sup>, zum anderen verwendete man Substituenten, die bereits ein Cp-Metall Fragment beinhalten (wie z.B. Ferrocen und Cymantren) und baute an deren Grundgerüst das Skorpionat auf (Abb. 1.7. **O**, **P**).<sup>[18, 20]</sup>

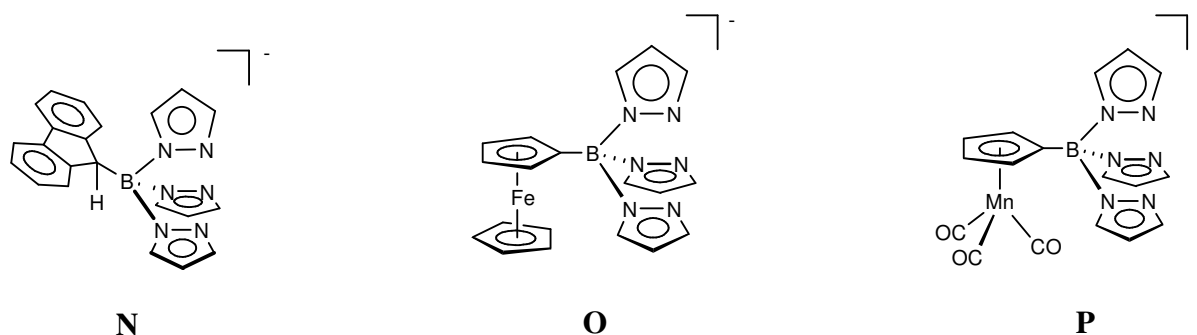


Abb. 1.7.: In unserer Arbeitsgruppe synthetisierte Fluorenyl- bzw. Cp-/Tp-Hybrid-Liganden.

Ein Nachteil des Hybrid-Liganden **N** besteht in der unterschiedlichen Koordinationsweise von Fluorenyl im Vergleich zu Cp. Fluorenylreste bevorzugen im Gegensatz zum  $\eta^5$ -koordinierenden Cp eine  $\eta^1$ - bzw.  $\eta^3$ -Koordinationsweise. Bei **O** und **P** liegt das Problem darin, dass das Skorpionat am präformierten Komplex aufgebaut wird, womit die gebundenen Metallionen an diesem Fragment festgelegt sind und nicht wie bei einem freien Cp-/Tp-Hybrid-Liganden variiert werden können.

Weitere Beispiele für Cp-/Tp-Hybrid-Liganden sind in Abb. 1.8. dargestellt. N. Marques und J. Takats gelang es im Jahre 1999 den mononuklearen Komplex **Q** über die Thermolyse der Verbindung  $[\text{Sm}(\text{Cp})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$  darzustellen.<sup>[29]</sup> Jedoch blieb diese spezielle Synthesemethode auf **Q** beschränkt. Weiterhin gelang es Marques et al. fünf Jahre später die in Schema 1.2. aufgeführten Probleme bei der Synthese von Hybrid-Liganden zu umgehen, indem sie Tetramethylcyclopentadien anstelle von Cyclopentadien einsetzten und so Hybrid-Liganden des Typs **R** zugänglich machten.<sup>[30]</sup> Otero und Fernández-Baeza et al. legten ihr Hauptaugenmerk auf die Skorpionat-analogen Bis(pyrazol-1-yl)methane **S**. Dabei gelang ihnen u.a. die Präparation von Sc- und Y-Komplexen ihrer Liganden (Abb. 1.8.).<sup>[31-37]</sup>

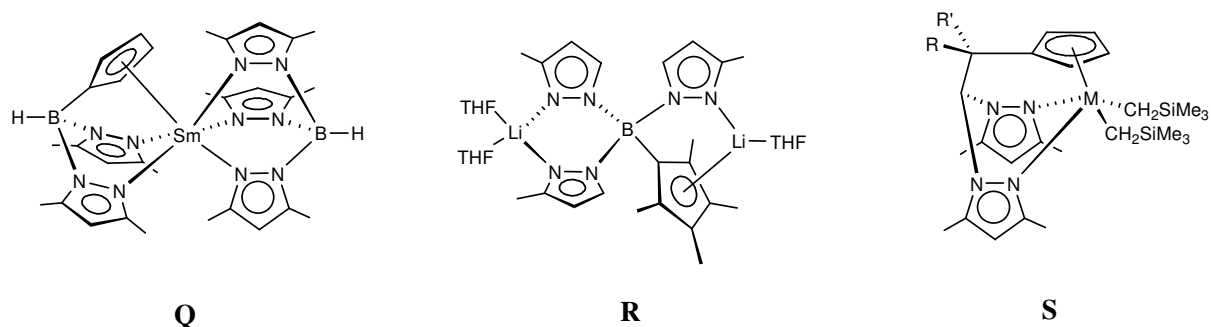


Abb. 1.8.: Cp-/Skorpionat-Hybrid-Liganden: Sm-Komplex (**Q**), C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>-Skorpionat (**R**) und Skorpionat-analogen Bis(pyrazol-1-yl)methan (**S**) (R = R' = Ph, M = Sc, Y).

Die genannten Verbindungen N-S sind bislang die einzigen Vertreter der Cp-/Skorpionat-Hybrid-Liganden. Die skizzierten Syntheseprobleme und die aufwendigen Versuche diese durch Veränderung des Liganden zu umgehen erklären, warum die Synthese des freien Cp-/Tp-Hybrid-Liganden noch aussteht.

### 1.3. Tris(mercaptomethylimidazolyl)borate

Eine weitere Ligandenklasse, die in den letzten Jahren immer mehr an Popularität gewann, sind die von J. Reglinski 1996 eingeführten Tris(mercaptomethylimidazolyl)borate („Tm“) (Abb. 1.9. C).<sup>[38]</sup> Sie sind die weichen Analoga der Skorpionate und koordinieren im Gegensatz zum harten N-Donor Pyrazol über ihre weichen Schwefelatome an das Übergangsmetallion. Darüber hinaus bilden sie anstatt des von den Tris(pyrazol-1-yl)boraten bekannten Sechsrings in Wannenform (Abb. 1.9. T), über die zusätzliche C=S-Doppelbindung einen achtgliedrigen Ring aus (Abb. 1.9. U).<sup>[2, 39, 40]</sup>

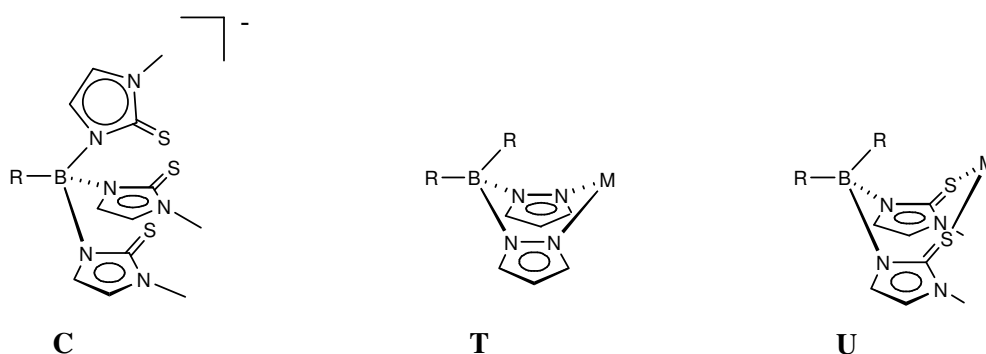


Abb. 1.9.: Tm-Ligand (C), Vergleich der Koordinationsweisen von Tp (T) und Tm (U).

Bislang existiert eine Vielzahl an Tm-Liganden, die als S-Analoga bereits bekannter Tp-Liganden anzusehen sind. Zu den ditopen Skorpionaten hingegen gibt es jedoch noch keine entsprechenden Tm-Liganden. Kai Ruth aus unserer Arbeitsgruppe beschäftigte sich im Rahmen seiner Doktorarbeit mit der Darstellung Thioether-basierter Borat-Liganden. Ihm gelang es, das erste heteroditope schwefelhaltige Skorpionat zu synthetisieren (Abb. 1.10. V).<sup>[41]</sup>

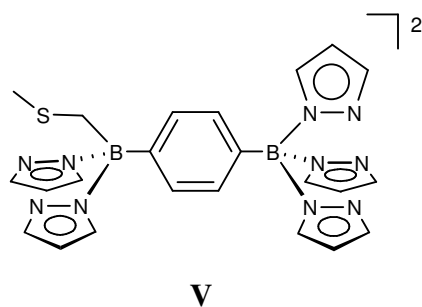


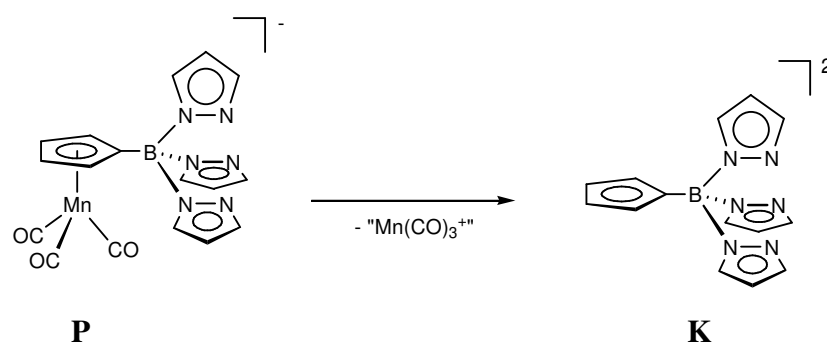
Abb. 1.10.: Erstes ditopes schwefelhaltiges Skorpionat V.

Skorpionate dieses Typs besitzen großes Potential für die Modellierung aktiver Zentren von Metalloproteinen.



## 1.4. Zielsetzung

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung einer neuen Syntheseroute zur Darstellung eines freien Cp-/Tp-Hybrid-Liganden **K**. Ausgehend vom literaturbekannten Cymantrenylskorpionat **P**<sup>[20]</sup> sollte das Metallkomplexfragment gespalten und so das Dianion **K** freigesetzt werden (Schema 1.3.).



Schema 1.3.: Konzipierte Syntheseroute zum freien Cp-/Tp-Hybrid-Liganden **K**.

Weiterhin galt es, analog zu ditopen Ferrocenylskorpionaten<sup>[18]</sup> auch Vertreter der bisher unbekanntem ditopen Cymantrenylskorpionate zu synthetisieren (Abb. 1.11. **W**). Ausgehend von diesen Liganden bestünde sowohl die Möglichkeit, Koordinationspolymere aufzubauen, als auch - wiederum durch Eliminierung von  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  - ditope Cp-/Tp<sub>2</sub>-Hybrid-Liganden darzustellen (Abb. 1.11. **X**).

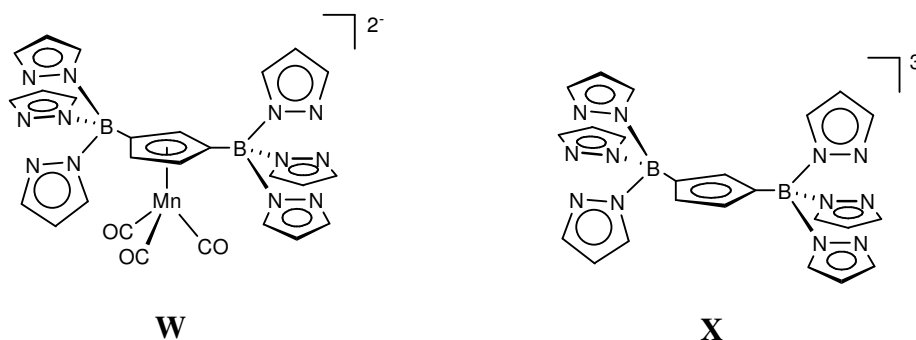


Abb. 1.11.: Ditope Liganden: Cymantrenylbis(tris(pyrazol-1-yl)borat) (**W**); Cp-/Tp<sub>2</sub>-Hybrid-Ligand (**X**).

Ein drittes Ziel war die Synthese des Phenyl/Skorpionat-Hybrid-Liganden **Y** (Abb. 1.12.). Analog zum Cp-Ring weist der Phenylsubstituent sechs  $\pi$ -Elektronen auf, wodurch er ebenso die Eigenschaft besitzt, Sandwichkomplexe zu bilden. Die im Vergleich zum Cyclopentadienylring fehlende Ladung wird hier vom Boratsubstituenten beigesteuert. Durch das Design als Mono(pyrazol-1-yl)borat sollte spezifisch die Ausbildung von „constrained-geometry“ Halbsandwichverbindungen gefördert werden.

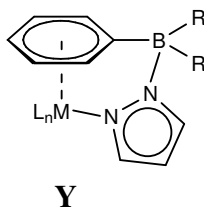


Abb. 1.12.: Mono(pyrazol-1-yl)phenylborat (**Y**).

Die letzte Aufgabe dieser Arbeit bestand in der Synthese ditoper Poly(mercaptomethylimidazolyl)borate. Dabei sollte, analog zum ersten ditopen Tris(pyrazol-1-yl)borat  $[pZ_3B-BpZ_3]^{2-}$  [16], das Bor-Bor-verbrückte Mercaptomethylimidazolylskorpionat **Z1** dargestellt werden. Des Weiteren galt es 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückte Skorpionate des Typs **Z2** zu entwickeln (Abb. 1.13.).

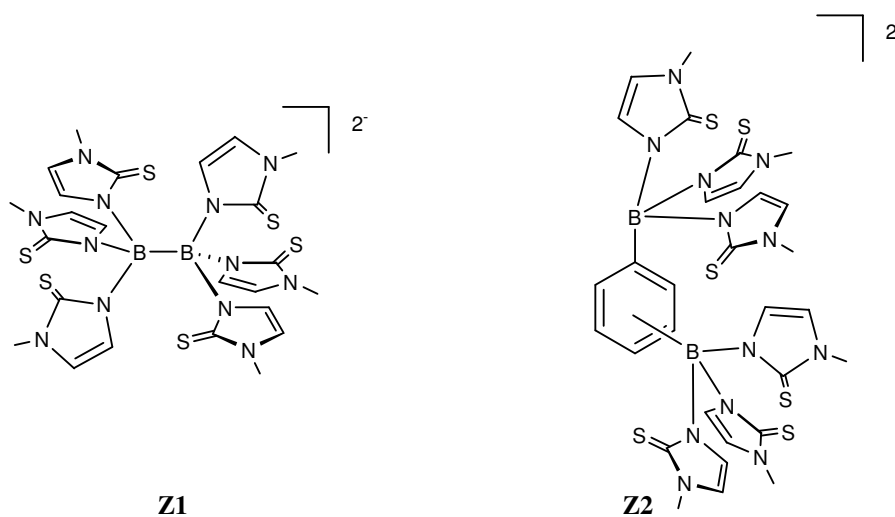


Abb. 1.13.: Ditope Mercaptomethylimidazolylskorpionate, Bor-Bor-verbrückt (**Z1**); Phenylen-verbrückt (**Z2**).

## 2. Diskussion der Ergebnisse

### 2.1. Darstellung von Cymantrenyloligo(pyrazol-1-yl)boraten

Zur Synthese von Cp-/Tp-Hybrid Liganden ausgehend von Cymantrenylskorpionaten sollten zunächst drei verschiedene Derivate an Cymantrenylboraten dargestellt werden (**1a-c**; Abb. 2.1.). Die Vorarbeiten dazu wurden bereits in der Diplomarbeit geleistet, führten jedoch nicht zu analysenreinen und vollständig charakterisierten Produkten.<sup>[42]</sup> Daher wurden die Synthesevorschriften der Mono-, Bis- und Tris(pyrazol-1-yl)borate **1a-c** im Rahmen der vorliegenden Arbeit optimiert.<sup>[43]</sup>

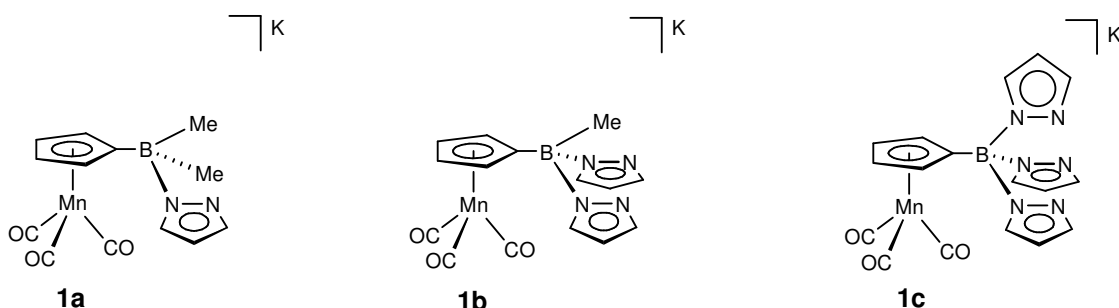
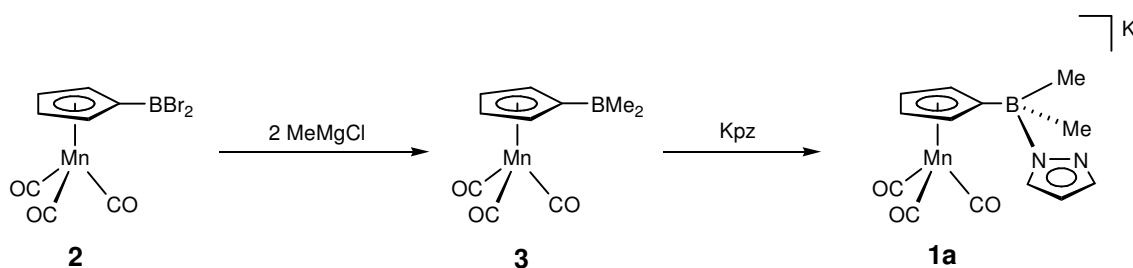


Abb. 2.1.: Mono-, Bis- und Tris(pyrazol-1-yl)borate auf Cymantrenbasis, **1a-c**.

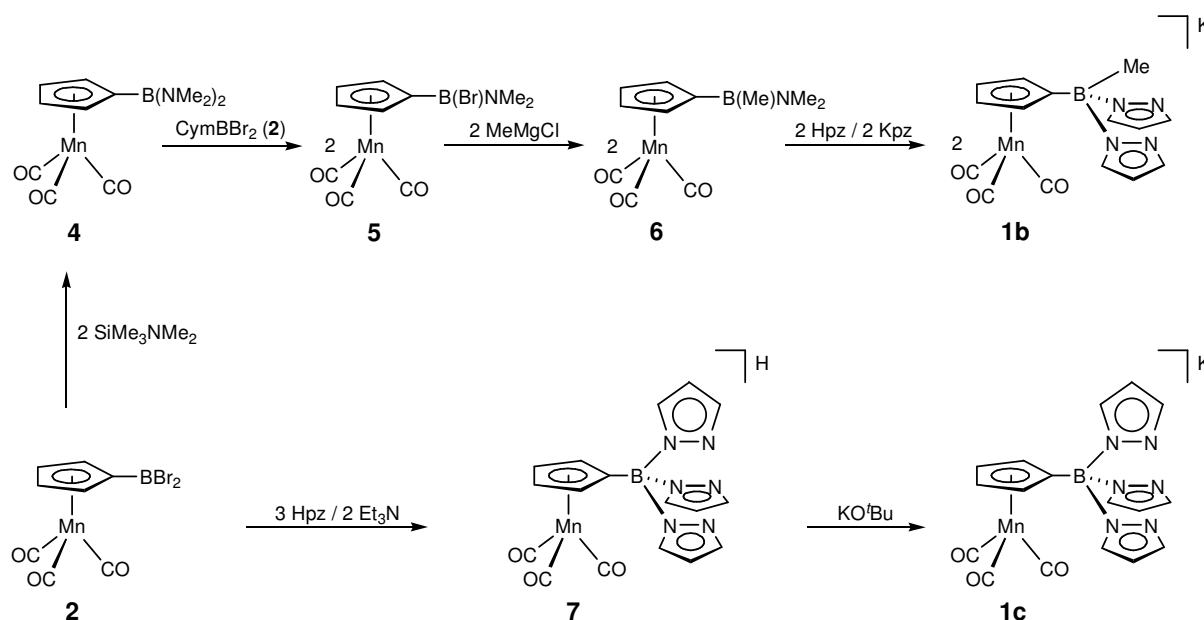
Das größte Problem stellte dabei das Mono(pyrazol-1-yl)skorpionat **1a** dar, da bereits die Aufreinigung der Vorstufe Cymantrenyl(dimethyl)boran (**3**; Schema 2.1.) Probleme nach sich zog, und dementsprechend eine alternative Syntheseroute gefunden werden musste. **3** ist bereits seit 30 Jahren literaturbekannt und ausgehend von Cymantrenyldibromboran **2** und Tetramethylstannan in CS<sub>2</sub> zugänglich.<sup>[44]</sup> Aufgrund der Toxizität des Lösungsmittels wurde CS<sub>2</sub> bei den folgenden Reaktionen durch Toluol ersetzt. Jedoch lässt sich bei Verwendung von Toluol das Nebenprodukt SnMe<sub>3</sub>Br nicht vollständig vom gewünschten Produkt **3** abtrennen. Auch unter Verwendung anderer Methylierungsreagenzien, wie z.B. Methyllithium, ist die Zielverbindung nicht darstellbar. Vermutlich liegt dies an der hohen Reaktivität des Organometallreagenzes, da man im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum mehrere Spezies im dreifach- und vierfach-koordinierenden Bereich erkennen kann. Erst durch Einsatz von Methylmagnesiumchlorid konnte **3** als saubere Verbindung erhalten werden. Aber auch bei dieser Reaktion mussten die genauen Reaktionsbedingungen zunächst eingestellt werden, da auch hier die Gefahr einer Mehrfachmethylierung besteht (Schema 2.1.).



Schema 2.1.: Synthese von Cymantrenylmono(pyrazol-1-yl)borat (**1a**).<sup>[43]</sup>

Durch Umsetzung von **3** mit Kaliumpyrazolid gelang es **1a** als sauberes Produkt zu analysieren. Trotz vielfältiger Versuche ließ sich selbst die analysenreine Verbindung **1a** nicht in einkristalliner Form gewinnen. Auch die Zugabe von Kronenether (18K6) führte nicht zum Erfolg.

Die optimierten Synthesen von **1b** und **1c** sind in Schema 2.2. dargestellt.



Schema 2.2.: Synthesen der Bis- und Tris(pyrazol-1-yl)borate **1b** und **1c**.<sup>[43]</sup>

Zur Darstellung von **1b** benötigt man als Ausgangsstufe das Cymantrenylboran **6**. Die Synthese von **6** verläuft am besten über das Bis(dimethylamino)boran **4** (Schema 2.2.), da der Versuch einer direkten Umwandlung von **2** in das Monoaminoboran **5** unter Verwendung eines Äquivalents  $\text{SiMe}_3\text{NMe}_2$  zur Ausbildung von Produktgemischen führte. Ausgehend von der diaminierten Spezies **4**, war es hingegen möglich, durch Umsetzung mit **2** zur gewünschten monoaminierten Verbindung **5** zu gelangen. Der Austausch des Brom-Substituenten gegen eine Methylgruppe wurde auch hier mit dem Methylgrignardreagenz durchgeführt, wodurch man **6** in sehr guter Ausbeute und Reinheit erhielt. Ausgehend von **6**

gelingt die selektive Einführung der beiden Pyrazolylsubstituenten zu **1b** problemlos. Für Ligand **1c** hat sich die Syntheseroute über die freie Säure **7** bewährt, da diese sich leicht mit KO<sup>t</sup>Bu zur gewünschten Kaliumverbindung umsetzen lässt.

In den NMR-Spektren der Aminoborane **5** und **6** sind aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters der B-N-Bindung die Methylgruppen nicht chemisch äquivalent.<sup>[45]</sup> Ansonsten zeigen sowohl die NMR- als auch die IR-Spektren der Vorstufen **4** - **7** keine Auffälligkeiten, so dass sich ihre Diskussion an dieser Stelle erübrigt.<sup>[43]</sup> Es gelang die Borane **4** und **5** strukturell zu charakterisieren. Die Ergebnisse sollen nun mit der Molekülstruktur von **2** verglichen werden (Abb. 2.2., Tab. 2.1.).

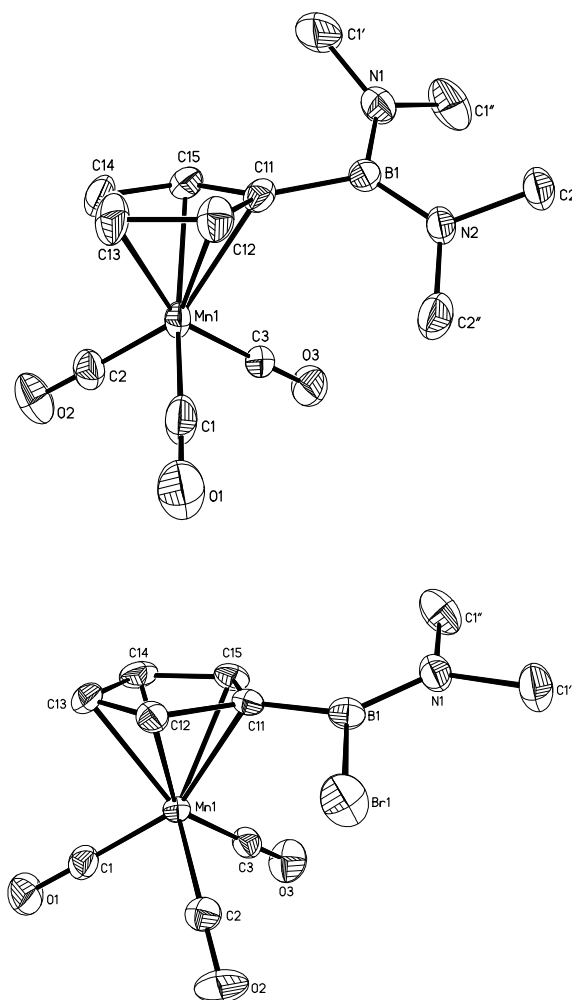


Abb. 2.2.: Molekülstrukturen der Cymantrenylborane **4<sub>A</sub>** und **5** im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bindungslängen [Å] und Winkel [°]			
	<b>2</b>	<b>4<sub>A</sub></b>	<b>5</b>
B(1) – C(11)	1.510(12)	1.605(3)	1.561(4)
B(1) – Br(1)	1.940(10)	-	1.987(3)
B(1) – Br(2)	1.935(8)	-	-
B(1) – N(1)	-	1.430(3)	1.391(4)
B(1) – N(2)	-	1.428(3)	-
C(11) – B(1) – Br(1)	122.1(5)	-	117.5(2)
C(11) – B(1) – Br(2)	121.5(6)	-	-
C(11) – B(1) – N(1)	-	116.2(2)	127.7(3)
C(11) – B(1) – N(2)	-	121.4(2)	-
$\alpha^*$	11.4	- 6.2	3.4

Tab. 2.1.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Cymantrenylborane **2**, **4<sub>A</sub>** und **5**.  $\alpha^* = 180^\circ - \alpha$ ,  $\alpha =$  Winkel zwischen COG(Cp), dem *ipso*-C-Atom und dem B-Atom.

**4** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen, **4<sub>A</sub>** und **4<sub>B</sub>**, in der asymmetrischen Einheit. Da deren Bindungslängen und -winkel annähernd gleich sind, wird im Folgenden nur eines der beiden Moleküle (**4<sub>A</sub>**) diskutiert. Analog zur Kristallstruktur von **2** liegen die Winkelsummen der Winkel um die Boratome in **4<sub>A</sub>** und **5** bei ungefähr  $360^\circ$  (**2**:  $360.0(5)^\circ$ , **4<sub>A</sub>**:  $360.9(2)^\circ$ ; **5**:  $362.7(2)^\circ$ ), was für dreifachkoordinierte Boratome spricht. Die B(1) – C(11)-Abstände werden mit abnehmender Lewis-Acidität von **2** nach **5** und **4<sub>A</sub>** länger. Dies ist darin begründet, dass das Lewis-saure Boratom in **2** über das  $\pi$ -System des Cp-Rings stabilisiert wird, welches Elektronendichte an das leere *p*-Orbital von B(1) abgibt. Dadurch erhält die B-C-Bindung einen gewissen Doppelbindungscharakter. Je mehr die Lewis-Acidität der Boratome durch den Austausch von Brom-Substituenten gegen elektronenschiebende Dimethylaminogruppen abnimmt, desto mehr verliert die B-C-Bindung an Doppelbindungscharakter. Somit liegt für **4<sub>A</sub>** bereits eine B-C-Einfachbindung vor (B(1) – C(11) = 1.605(3) Å). Die Lewis-Acidität der Borylgruppen hat nicht nur Einfluss auf die jeweilige Bor-Kohlenstoff-Bindungslänge, sondern auch auf den Abknickwinkel  $\alpha^*$ . Dieser ist definiert als  $\alpha^* = 180^\circ - \alpha$ , wobei  $\alpha$  der Winkel zwischen dem Schwerpunkt des Cp-Rings (COG), dem *ipso*-C-Atom (hier: C(11)) und dem Boratom (hier: B(1)) ist. Der Winkel  $\alpha^*$  wird umso größer, je Lewis-acider der Borylsubstituent ist, da die Boryleinheit zum Übergangsmetallion hin abknickt, um mit den *d*-Orbitalen des Übergangsmetallions in Wechselwirkung zu treten. Dieses Phänomen beobachtet man generell in Strukturen von

Cymantrenyl- und Ferrocenylboranen.<sup>[46-53]</sup> Wenn man nun die Abknickwinkel  $\alpha^*$  von **2**, **4<sub>A</sub>** und **5** miteinander vergleicht, erkennt man sofort, dass der Winkel für **2** am größten ist ( $\alpha^* = 11.4^\circ$ ), da **2** im Vergleich zu **4<sub>A</sub>** und **5** das Lewis-sauerste Boratom enthält. Für **4<sub>A</sub>** beobachtet man sogar, dass die Boryleinheit vom Manganion weggeknickt ist, was vermutlich auf den sterischen Anspruch der Borylsubstituenten zurückzuführen ist.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen von **1a-c** liegen alle im Bereich für tetrakoordinierte B-Atome (0.1 bis -8.7 ppm). Allerdings erkennt man eine Tieffeldverschiebung von **1a** nach **1c**, was sich durch den Austausch der Methylgruppen durch elektroneivere Pyrazoly substituenten erklären lässt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1a-c** zeigen die erwarteten Signale. Aus den Integralverhältnissen der Cp-Protonen im Vergleich zu den Pyrazol-Protonen lässt sich schließen, dass im Fall von **1a** (4:3) ein Mono-, bei **1b** (4:6) ein Bis- und für **1c** (4:9) ein Tris-(pyrazol-1-yl)borat vorliegt. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stehen in Einklang mit den oben diskutierten  $^1\text{H}$ -NMR-Daten.

Die Verbindungen **1a-c** wurden auch IR-spektroskopisch untersucht.<sup>[43]</sup> Im Vergleich zu den CO-Schwingungen des freien Cymantrens ( $\tilde{\nu} = 2023\text{ cm}^{-1}$ ,  $1923\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[54]</sup> sieht man, dass diejenigen von **1a-c** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind (**1a**:  $\tilde{\nu} = 2004\text{ cm}^{-1}$ ,  $1910\text{ cm}^{-1}$ , **1b**:  $\tilde{\nu} = 2009\text{ cm}^{-1}$ ,  $1920\text{ cm}^{-1}$ , **1c**:  $\tilde{\nu} = 2006\text{ cm}^{-1}$ ,  $1921\text{ cm}^{-1}$ ). Aus dieser Beobachtung lässt sich folgern, dass Oligo(pyrazol-1-yl)borat-Einheiten die Ladungsdichte am Mn-Atom erhöhen, wodurch es zu einer stärkeren Metall-CO  $\pi$ -Rückbindung kommt.

UV-spektroskopisch untersucht wurde nur das Cymantrenyltris(pyrazol-1-yl)borat **1c**. Sein Absorptionsmaximum liegt im erwarteten Bereich und ist vergleichbar mit dem des freien Cymantrens (**1c**:  $\lambda_{\text{max}} = 330\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1110\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Cymantren:  $\lambda_{\text{max}} = 330\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1100\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[55]</sup>

Im Gegensatz zu **1a** konnten **1b** und **1c** strukturell charakterisiert werden.<sup>[43]</sup> Kristalle von **(1bTHF)<sub>2</sub>** erhält man durch langsames Einengen einer THF-Lösung von **1b**. Das THF-Addukt **(1cTHF)<sub>2</sub>** kristallisiert durch langsame Diffusion von Pentan in eine THF-Lösung von **1c**. Beide Verbindungen kristallisieren gemeinsam mit einem Äquivalent THF in Form von Dimeren aus (Abb. 2.3.).

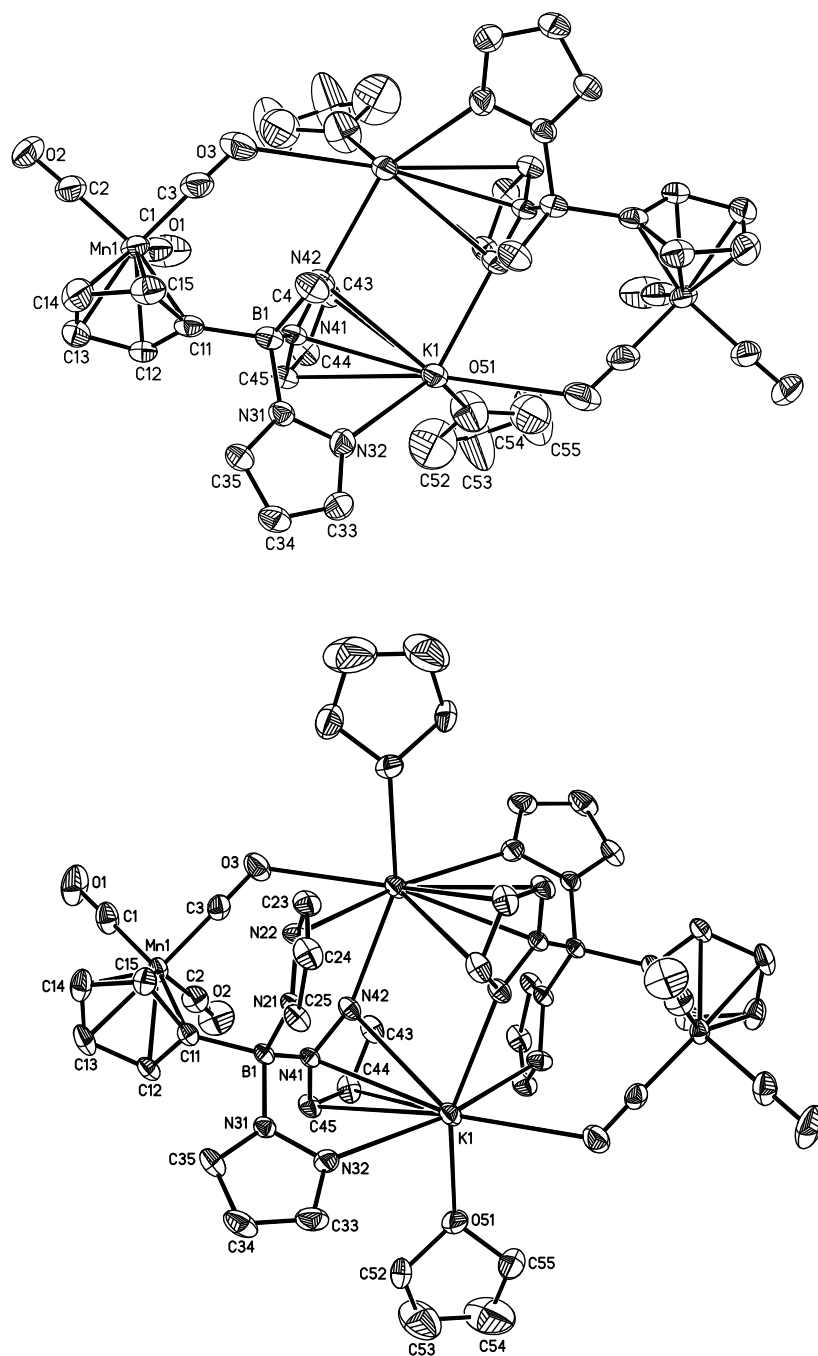


Abb. 2.3.: Molekülstrukturen der Cymantrenylbis- und Cymantrenyltris(pyrazol-1-yl)borate (**1bTHF**)<sub>2</sub> und (**1cTHF**)<sub>2</sub> im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Strukturen von (**1bTHF**)<sub>2</sub> und (**1cTHF**)<sub>2</sub> sind einander sehr ähnlich, jedoch enthält (**1bTHF**)<sub>2</sub> eine zweizählige Drehachse, während (**1cTHF**)<sub>2</sub> ein Inversionszentrum enthält. Beide Verbindungen weisen ähnliche Bindungslängen und -winkel auf. In Tabelle 2.2. werden ausgewählte Bindungslängen, Atomabstände und Torsionswinkel von (**1bTHF**)<sub>2</sub> und (**1cTHF**)<sub>2</sub> einander gegenübergestellt.



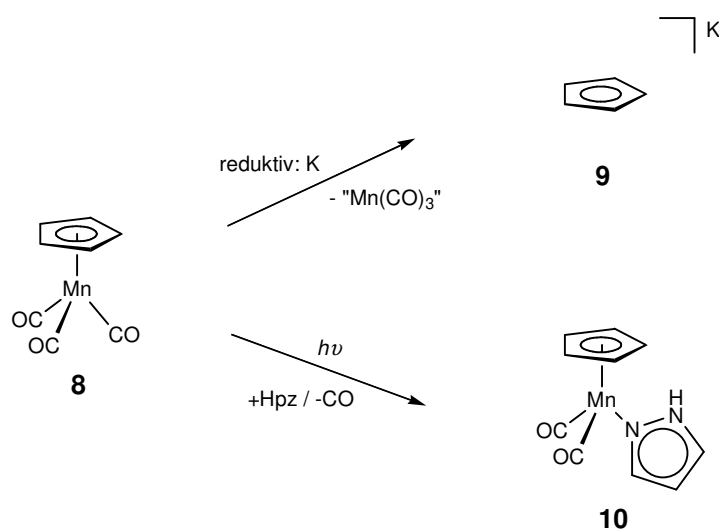
Bindungslängen, Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Torsionswinkel [ $^\circ$ ]		
	( <b>1b</b> THF) <sub>2</sub>	( <b>1c</b> THF) <sub>2</sub>
K(1) - N(32)	2.826(2)	2.924(2)
K(1) – COG(pz)	3.121	3.069
K(1#) – N(21)	-	2.912(2)
K(1#) – N(42)	2.805(2)	2.738(2)
K(1) – O(3#)	3.133(3)	3.009(2)
K(1) – O(n*)	2.925(2)	2.969(2)
B(1) – N(21) – N(22) – K(1#)	-	70.8(2)

Tab. 2.2.: Vergleich ausgewählter Bindungslängen, Atomabstände und Torsionswinkel der Strukturen von (**1b**THF)<sub>2</sub> (n = 2; -x+1 y -z+3/2 (#); x-1, y, z (\*)) und (**1c**THF)<sub>2</sub> (n = 1; -x+1, -y+1, -z+2 (#); x, y-1, z (\*)) in [ $\text{\AA}$ ] bzw. [ $^\circ$ ].

Im Dimer (**1b**THF)<sub>2</sub> bindet jeder der zwei Liganden über zwei Pyrazolyrings an eines der Kaliumionen (K(1)) wohingegen das andere Kaliumion (K(1#)) über einen Pyrazolyrings koordiniert wird. Dabei fungiert der N(31)-Pyrazolsubstituent als  $\sigma$ - und der N(41)-Pyrazolyrings als  $\pi$ -Donor gegenüber dem Kaliumion K(1) (K(1) – N(32) = 2.826(2)  $\text{\AA}$ , K(1) – COG(pz) = 3.121  $\text{\AA}$ ). Darüber hinaus koordiniert der N(41)-Pyrazolyringsubstituent über das freie Elektronenpaar von N(42) an K(1#) (K(1#) – N(42) = 2.805(2)  $\text{\AA}$ ). Die Koordinationssphäre von jedem Kaliumion wird durch ein THF-Molekül und zwei Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen vervollständigt (intradimer: K(1) – O(3#) = 3.133(3)  $\text{\AA}$ , interdimer: K(1) – O(2\*) = 2.925(2)  $\text{\AA}$ ). Die Koordinationsverhältnisse der Pyrazolyringsubstituenten und der Kaliumionen des Dimers (**1c**THF)<sub>2</sub> sind vergleichbar mit denen des Dimers (**1b**THF)<sub>2</sub>: K(1) – N(32) = 2.924(2)  $\text{\AA}$ , K(1) – GOG(pz) = 3.069  $\text{\AA}$  und K(1#) – N(42) = 2.738(2)  $\text{\AA}$ . Der zusätzliche dritte N(21)-Pyrazolyrings in (**1c**THF)<sub>2</sub> koordiniert an K(1#) mit einer Bindungslänge von 2.912(2)  $\text{\AA}$ , wobei der Torsionswinkel B(1) – N(21) – N(22) – K(1#) mit 70.8(2) $^\circ$  daraufhin weist, dass K(1#) nicht nur mit dem freien Elektronenpaar von N(22) wechselwirkt sondern auch mit dem *p*-Orbital. Die Kaliumionen werden auch in dieser Struktur sowohl durch intra- als auch durch interdimere CO-Kontakte stabilisiert (intradimer: K(1) – O(3#) = 3.009(2)  $\text{\AA}$ , interdimer: K(1) – O(1\*) = 2.969(2)  $\text{\AA}$ ).

## 2.2. Darstellung von *ansa*-Cymantrenyloligo(pyrazol-1-yl)boraten

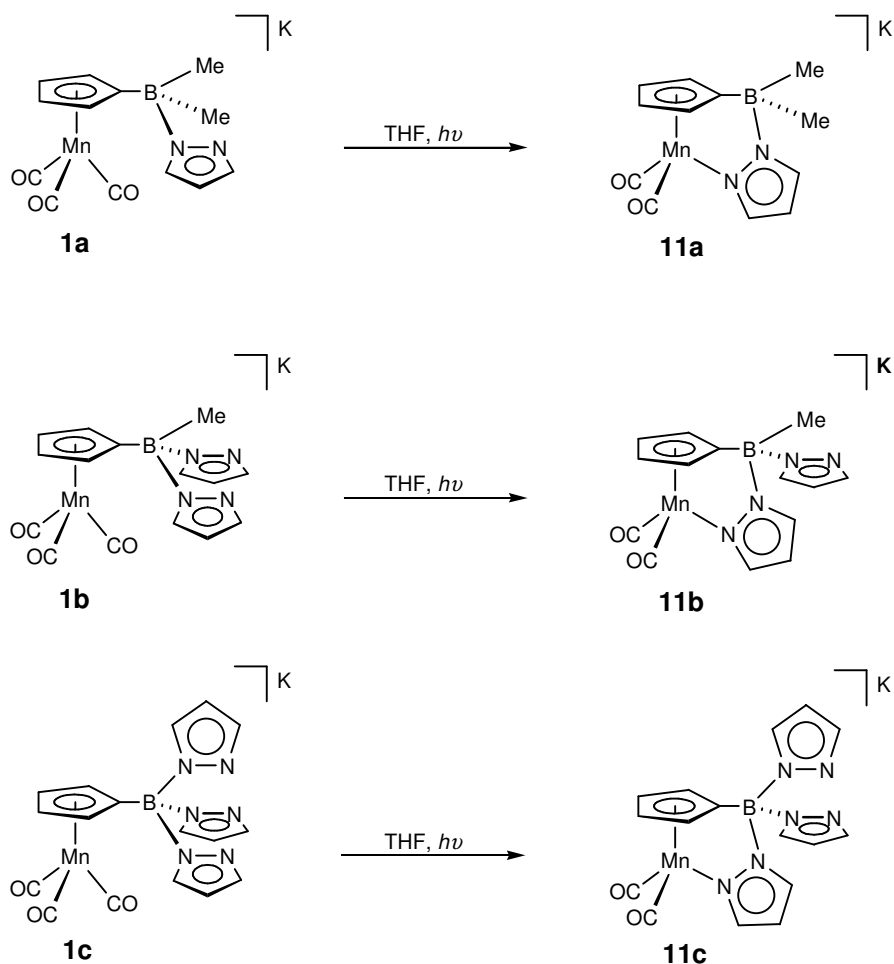
Aus den in Kapitel 2.1. beschriebenen Cymantrenyloligo(pyrazol-1-yl)boraten sollte durch Abspaltung von  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  der entsprechende Cp-/Skorpionat-Hybrid Ligand freigesetzt werden. Vorarbeiten dazu waren bereits Gegenstand der vorangegangenen Diplomarbeit, in der zunächst die Spaltung des freien Cymantrens (**8**) mit verschiedenen Reagenzien untersucht worden war.<sup>[42]</sup> Dabei war es zum einen gelungen, unter reduktiven Bedingungen das  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragment zu eliminieren und zum anderen unter photolytischen Bedingungen eine der drei CO-Gruppen durch Pyrazol zu ersetzen (Schema 2.3.).



Schema 2.3.: Untersuchungen zur Spaltung von Cymantren (**8**).

Durch diese Ergebnisse motiviert, wurde zunächst die reduktive Spaltungsmethode auf den Liganden **1c** angewendet. Dazu erhitzte man **1c** mit Kalium in THF für mehrere Stunden zum Rückfluss. Jedoch fand unter diesen Bedingungen kein Umsatz statt. Daraufhin wurden zur Reaktionslösung Naphthalin und TMEDA hinzugefügt. Naphthalin sollte als Redoxkatalysator und TMEDA als Chelatbildner für Kaliumkationen dienen. Unter den neuen Reaktionsbedingungen bildete sich in der Siedehitze ein paramagnetischer brauner Niederschlag, der in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich war. Da die Versuche zur reduktiven Spaltung letztlich keine eindeutigen Ergebnisse erbrachten, konzentrierten wir uns im Folgenden auf die photolytische Reaktivität der Verbindungen **1a-c**.

In allen drei Fällen führte die Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe ( $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ ), ähnlich zur vorangegangenen Testreaktion mit Cymantren, zu einem Austausch von CO gegen einen Pyrazolylsubstituenten des jeweiligen Borats (**11a-c**, Schema 2.4.).<sup>[43]</sup>



Schema 2.4.: Ergebnis der Bestrahlung von **1a-c** mit einer Quecksilberdampfampe.<sup>[43]</sup>

Bereits unter Tageslicht reagieren **1a-c** zu den *ansa*-Komplexen **11a-c**, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von **1a** nach **1c** abnimmt. Die gebildeten „constrained-geometry“-Komplexe **11a-c** blieben selbst bei längeren Bestrahlungszeiten stabil und ließen sich auch nicht unter drastischen Bedingungen, wie. z.B. Erhitzen zum Rückfluss, Zugabe weiterer Donoren (Pyridin) und Reduktionsmitteln (Kalium), zum Hybrid-Liganden spalten. Infolgedessen konnten diese Verbindungen isoliert und sowohl spektroskopisch als auch strukturell charakterisiert werden.<sup>[43]</sup>

Die Verbindungen **1a-c** kristallisieren als Kronenether-Addukte **11a(18K6)-11c(18K6)**. Aufgrund der besseren Signalauflösung werden im Folgenden die NMR-Spektren dieser Addukte und nicht die der freien Borate diskutiert. Ein Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der offenkettigen Spezies **1a-c** und der verbrückten Komplexe **11a(18K6)-11c(18K6)** zeigt, dass es kaum Einfluss auf das Signal hat, ob ein CO-Ligand durch einen Pyrazoldonor ersetzt wurde oder nicht (Tab. 2.3.).

	<b>1</b>	<b>11(18K6)</b>
<b>a</b>	-8.7	-8.1
<b>b</b>	-1.1	-2.0
<b>c</b>	0.1	-0.1

Tab. 2.3.: Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten (ppm) in  $d_8$ -THF von **1a-c** mit **11a(18K6)-11c(18K6)**.

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der zwei Verbindungsklassen deutlich. Eine der beiden Cp-Resonanzen von **11a(18K6)** bzw. **11c(18K6)** ist deutlich zu höherem Feld verschoben, die andere hingegen zu tieferem Feld im Vergleich zu **1a** bzw. **1c** (**1a** vs. **11a**:  $\delta(^1\text{H}) = 4.45, 4.46$  vs.  $3.53, 4.93$ ; **1c** vs. **11c**:  $\delta(^1\text{H}) = 4.67, 4.82$  vs.  $3.57, 5.04$ ). Für **11b** entsteht durch die *ansa*-Brücke ein chirales Boratom, was man sehr gut anhand der Zahl der Cp-Resonanzen erkennen kann. Anstatt der üblichen zwei Resonanzen (2:2) für die vier H-Atome des Cp-Rings erhält man vier Resonanzen mit einem Integralverhältnis von 1:1:1:1. Die beiden chemisch unterschiedlichen Pyrazolylsubstituenten von **11b** zeigen zwei Signalsätze im Verhältnis 1:1. Die  $^1\text{H}$ -Resonanzen der drei Pyrazolylreste in **11c** ergeben ebenfalls zwei verschiedene Signalsätze, jedoch erwartungsgemäß mit einem Verhältnis von 2:1 (unverbrückte pz : verbrückte pz). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **11a(18K6)-11c(18K6)** stehen im Einklang mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten und werden daher nicht diskutiert.

In Tabelle 2.4. sind die IR-Daten von **1a-c** und den dazugehörigen *ansa*-Komplexen zusammengefasst.

	<b>1</b>	<b>11(18K6)</b>
<b>a</b>	2004, 1910	1891, 1817
<b>b</b>	2009, 1920	1890, 1813
<b>c</b>	2006, 1921	1902, 1824

Tab. 2.4.: Vergleich der CO-Frequenzen  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **1a-c** und **11a(18K6)-11c(18K6)**.

Wie man erkennen kann, sind die CO-Banden der verbrückten Verbindungen zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was aufgrund des Austauschs eines CO  $\pi$ -Akzeptorliganden gegen einen reinen  $\sigma$ -Donorliganden verständlich ist.

Von **11c(18K6)** wurde zusätzlich ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen, um es mit den Spektren von Cymantren und **1c** zu vergleichen (Abb. 2.4., Tab. 2.5.).

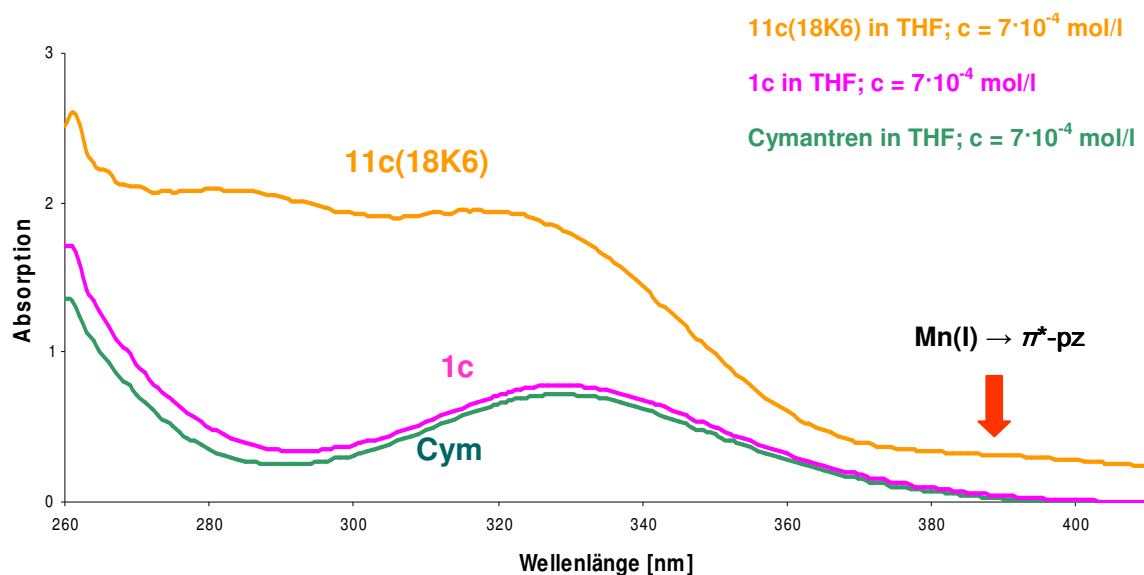


Abb. 2.4.: UV-Spektren von Cymantren, **1c** und **11c(18K6)** in THF,  $c = 7 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

Verbindung	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon(\lambda_{\max})$ [ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
Cymantren	330	1100
<b>1c</b>	330	1110
<b>11c(18K6)</b>	280	2990
	312	2770
	400*	390

Tab. 2.5.: Vergleich der UV-Banden von Cymantren, **1c** und **11c(18K6)**; \*diese Absorption ist sehr breit.

Die UV-Spektren von Cymantren und **1c** sind sehr ähnlich, da beide ein Absorptionsmaximum bei 330 nm haben. **11c(18K6)** dagegen weist drei UV-Banden bei 280 nm, 312 nm und 400 nm auf, wobei Letztere sehr breit ist. Der vergleichbare Pyridin-haltige Komplex  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{py}$  zeigt in seinem UV-Spektrum eine ähnliche Bande bei  $\lambda_{\max} = 412$  nm. Die Autoren führen diese auf eine  $\text{Mn}(\text{I}) \rightarrow \pi^*$ -Pyridin CT-Absorption zurück.<sup>[55]</sup> Daraus kann man ableiten, dass die Bande bei  $\lambda_{\max} \approx 400$  nm im Spektrum von **11c(18K6)** vermutlich durch eine  $\text{Mn}(\text{I}) \rightarrow \pi^*$ -Pyrazol CT-Absorption entsteht.

In cyclovoltammetrischen Messungen zeigen alle drei *ansa*-Verbindungen eine reversible Redoxwelle, die dem Mn(I)/Mn(II)-Übergang zuzuordnen ist (Tab. 2.6.). Stellvertretend ist in Abb. 2.5. das Cyclovoltammogramm von **11c(18K6)** dargestellt.

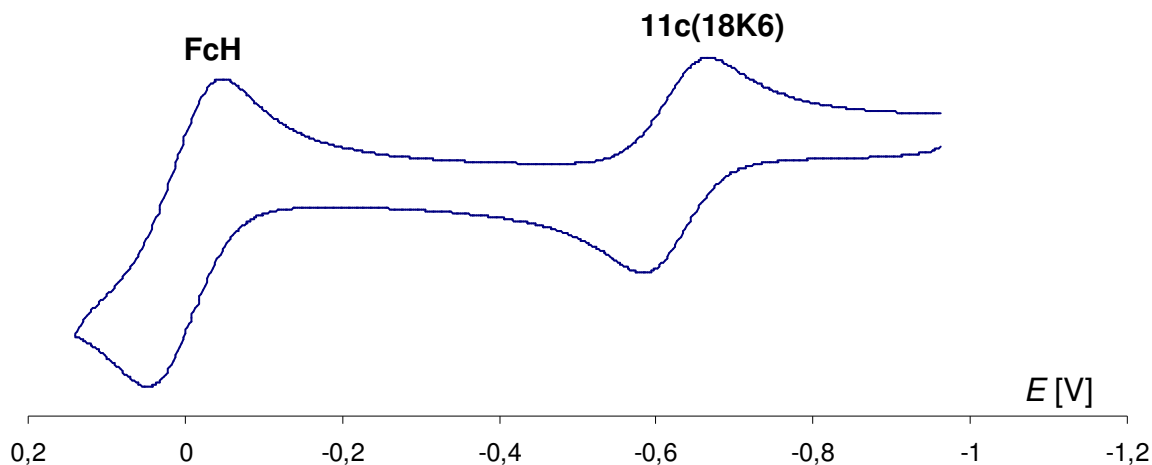


Abb. 2.5.: Cyclovoltammogramm von **11c(18K6)** in THF ([Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] (0.1 mol/l)).

Verbindung	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV]	$\Delta E$ FcH [mV]
<b>11a(18K6)</b>	-0.82	109	117
<b>11b(18K6)</b>	-0.72	104	96
<b>11c(18K6)</b>	-0.63	99	112

Tab. 2.6.: Vergleich der Halbstufenpotentiale vs. FcH/FcH<sup>+</sup> und der  $\Delta E$ -Werte von **11a(18K6)**-**11c(18K6)**.

Anhand der Tabelle wird deutlich, dass die Substituenten am Boratom einen Einfluss auf das Redoxpotential der Cymantrenylborate haben. Der Austausch einer Methylgruppe gegen einen elektronegativen Pyrazoly substituenten führt zu einer anodischen Verschiebung von ca. 0.1 V. Daraus lässt sich schließen, dass Komplex **11a(18K6)** das elektronenreichste Mn-Atom besitzt und somit auch das am leichtesten zu oxidierende Mn(I)-Atom.

Die Festkörperstrukturen von **11a**(18K6)-**11c**(18K6) sind in Abb. 2.6. dargestellt, wobei der Kronenether und das Kaliumion aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet wurden.

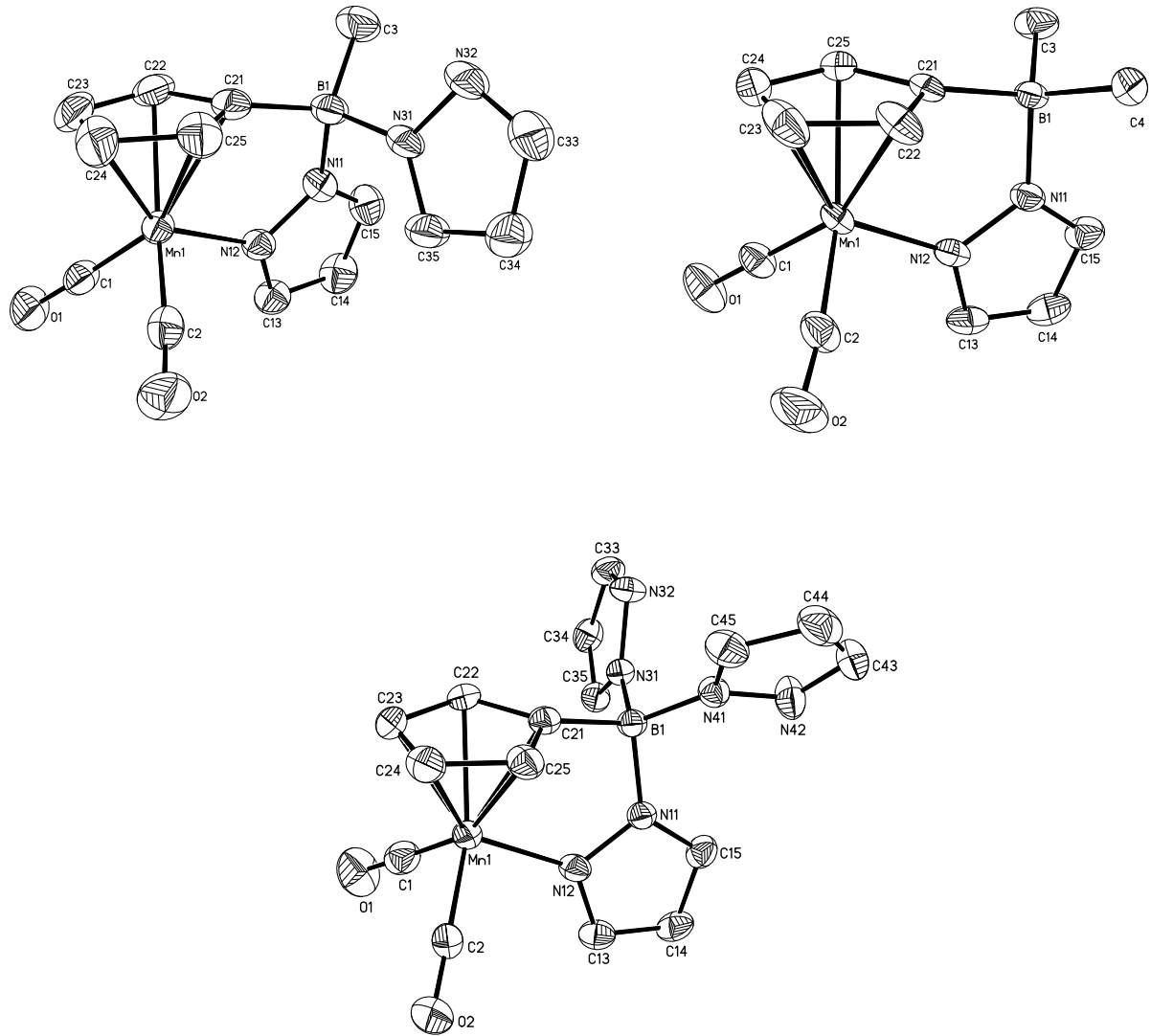


Abb. 2.6.: Festkörperstrukturen von **11a**(18K6)-**11c**(18K6) im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome, Kaliumionen und 18K6-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

In Tabelle 2.7. sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der *ansa*-Komplexe zusammengefasst. Um herauszufinden ob die *ansa*-Brücken unter Spannung stehen, wurden die Werte mit den Daten des spannungsfreien Komplexes  $\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{pz}$  (**10**) (siehe Kapitel 2.1.) verglichen.

Bindungslängen [Å] und Winkel [°]				
	<b>10</b>	<b>11a(18K6)</b>	<b>11b(18K6)</b>	<b>11c(18K6)</b>
C(21) – B(1) – N(11)	-	103.2(1)	103.1(2)	106.0(2)
B(1) – N(11) – N(12)	-	120.9(1)	119.6(2)	118.2(2)
N(11) – N(12) – Mn(1)	126.3(2)	120.0(1)	118.8(2)	120.1(1)
Mn – N	2.024(2)	2.026(1)	2.030(2)	2.017(2)

Tab. 2.7.: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Komplexe **10** und **11a(18K6)**-**11c(18K6)**.

Alle Winkel um die Boratome sind ähnlich zum idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$ . Auch die Winkel um N(11) und N(12) kommen dem idealen Winkel für  $sp^2$ -hybridisierte N-Atome sehr nahe ( $120^\circ$ ). Da die Mn-N-Bindungslängen in allen Strukturen annähernd übereinstimmen, ist anzunehmen, dass die verbrückten Komplexe ebenso wie Verbindung **10** weitgehend spannungsfrei sind. Diese Tatsache wird auch durch die B-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Bindungslängen (Bsp. **11c(18K6)**: 1.614(3) Å), die sehr ähnlich zu denen der offenkettigen Spezies sind ((**1cTHF**)<sub>2</sub>: 1.623(3)Å), gestützt. Wenn man die jeweils gemittelten Mn-C- und C-O-Bindungslängen von Mn(I)-CO-Komplexen wie CymBBr<sub>2</sub>, (**1cTHF**)<sub>2</sub> und **11c(18K6)** miteinander vergleicht, stellt man fest, dass sie in dieser Reihe für Mn-C kürzer und für C-O länger werden (Mn-C: 1.820(8) Å, 1.796(3) Å und 1.761(3) Å; C-O: 1.142(9) Å, 1.159(4) Å und 1.185(3) Å). Dies steht im Einklang mit einer verstärkten Mn → CO  $\pi$ -Rückbindung beim Übergang von CymBBr<sub>2</sub> nach Verbindung **11c(18K6)**, in welcher eine der drei  $\pi$ -elektronenziehenden CO-Gruppen durch den starken  $\sigma$ -Donor Pyrazol ersetzt wurde.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Bestrahlung der Skorpionate **1a-c** bisher nicht die gewünschten freien Cp-/Skorpionat-Hybrid-Liganden lieferte. Jedoch eröffnete diese Untersuchung eine neue viel versprechende Klasse an „constrained-geometry“ Komplexen, die in Zukunft als Edukte für die Synthese di- oder trinuklearer Übergangsmetallkomplexe zur Verfügung stehen.



### 2.3. Darstellung von *ansa*-Phenylmono(pyrazol-1-yl)boraten

Da die Synthese eines freien Cp-/Tp-Hybrid-Liganden bisher nicht erfolgreich verlief, konzentrierte man sich im Folgenden auf die Synthese von Phenylskorpionat-Hybrid-Liganden. In der Literatur existieren zwar für Ph-Metall-Komplexe bisher nicht so viele Beispiele wie für Cp-Metall-Komplexe, jedoch sind sie sowohl in katalytischer als auch in medizinischer Hinsicht interessant. Vor allem verbrückte Ruthenium(II)-halbsandwichkomplexe (**12**, Abb. 2.7.) besitzen Anwendungspotential in der Krebs-Therapie.<sup>[56, 57]</sup> Aus diesem Grund wollten wir in Analogie zu den in Kapitel 2.2. diskutierten *ansa*-Cymantrenylskorpionaten *ansa*-Phenylmono(pyrazol-1-yl)borate darstellen und diese zu Ruthenium(II)-Komplexen (**13**) umsetzen.

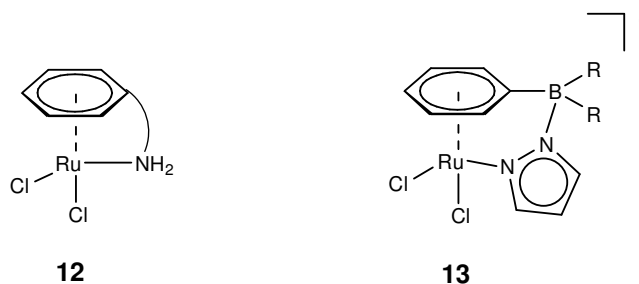
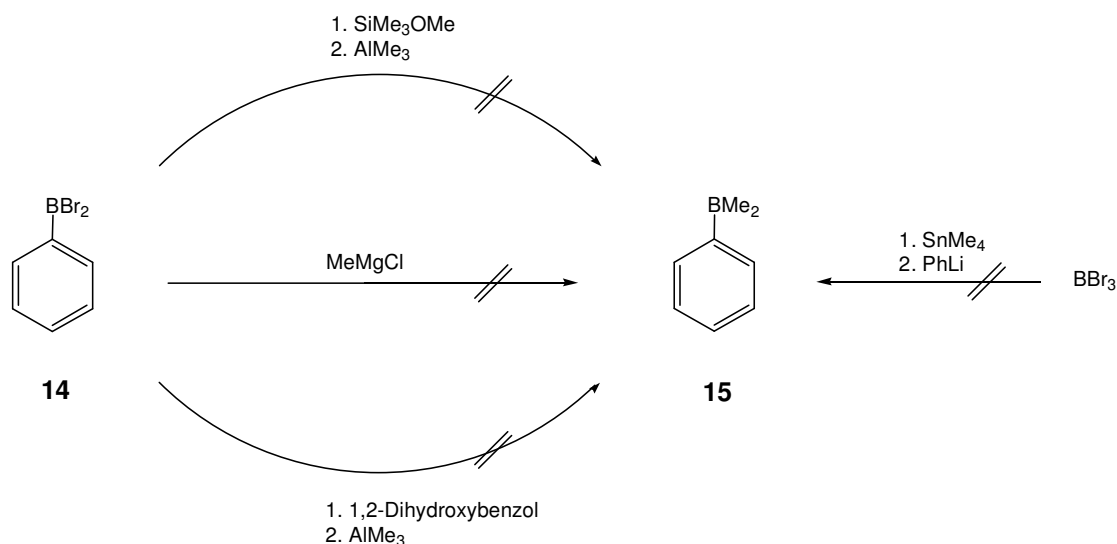


Abb. 2.7.: Verbrückte Ru(II)halbsandwichkomplexe: schematische Darstellung (**12**), *ansa*-Phenylmono(pyrazol-1-yl)borat (**13**) (R = Alkyl).

Dazu sollte zunächst ausgehend von Dibromphenylboran (**14**)<sup>[58]</sup>, die Verbindung Dimethylphenylboran (**15**)<sup>[59]</sup> hergestellt werden (Schema 2.5.). Als erstes wurde das Grignardreagenz Methylmagnesiumchlorid eingesetzt, da es bei der Synthese von CymBMe<sub>2</sub> (**3**) gute Ergebnisse erbracht hatte. In den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren der Reaktionslösung waren neben dem Produkt **15** jedoch mehrere weitere Spezies zu erkennen, die sich nicht abtrennen ließen.

Die vollständig substituierte Verbindung Hexakis(dimethylboryl)benzol ist literaturbekannt und wurde von Siebert et al. aus 1,2,3,4,5,6-Hexakis(benzo[d][1,3,2]dioxaborol-2-yl)benzol und AlMe<sub>3</sub> dargestellt.<sup>[60, 61]</sup> Angelehnt an diese Methode setzten wir **14** zunächst mit 1,2-Dihydroxybenzol zu 1,2-Benzodiolato-(O,O')phenylboran um und dieses anschließend mit einer Lösung von AlMe<sub>3</sub> in Heptan (2 mol/l), um die Methylsubstituenten einzuführen.<sup>[62]</sup> Überraschenderweise ließ sich bei dieser Reaktion selbst mit einem Überschuss an AlMe<sub>3</sub> nur ein geringfügiger Umsatz erzielen. Das gleiche Ergebnis lieferte die Reaktion von Dimethoxyphenylboran und AlMe<sub>3</sub>.

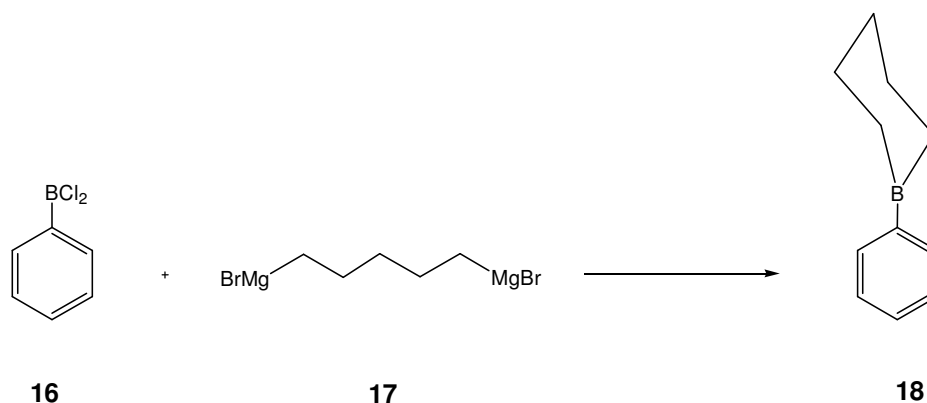
Ein weiterer Versuch verfolgte die Strategie, die Methylgruppen am Boratom einzuführen und anschließend den Phenylsubstituenten. Dazu wurde zunächst Bromdimethylboran aus Bortribromid und Tetramethylstannan dargestellt, und anschließend mit Phenyllithium umgesetzt. Bei dieser Reaktion entstand ein Produktgemisch aus mehreren Boranen und Boraten, die man nicht voneinander trennen konnte (Schema 2.5.).



Schema 2.5.: Erfolgreiche Versuche, Verbindung **15** darzustellen.

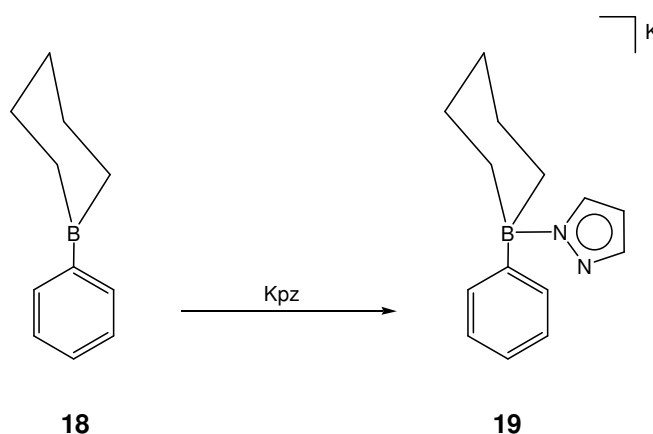
Da alle Ansätze, Verbindung **15** analysenrein darzustellen, scheiterten, konzentrierten wir uns anschließend auf das entsprechende Ethylderivat. Diethylphenylboran ist literaturbekannt und wurde ausgehend von Diethylmethoxyboran und Phenylmagnesiumchlorid synthetisiert. Mehrmalige Versuche diese Verbindung auf dem beschriebenen Weg herzustellen, waren nicht erfolgreich. Wiederum erhielt man ein untrennbares Gemisch unterschiedlich substituierter Borane. Vermutlich tauschen Methyl- und Ethylgruppen am Boratom sehr leicht mit Phenyl- oder Brom-Substituenten aus.

Vor dem Hintergrund dieser Erfahrungen suchten wir nach einem Alternativsystem, das relativ starr ist und seine Reste nicht so leicht austauschen kann, wie die zuvor beschriebenen Borane. Eine Verbindung, die diese Bedingungen erfüllt, ist Phenylboracyclohexan (**18**), welches ausgehend von Dichlorphenylboran (**16**) und 1,5-Pentylendimagnesiumbromid (**17**) hergestellt werden kann (Schema 2.6.).<sup>[64]</sup>



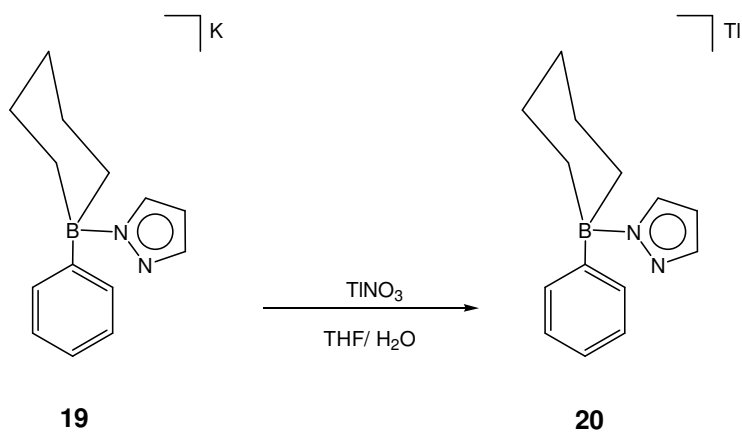
Schema 2.6.: Synthese von Phenylboracyclohexan (**18**).

Durch Adduktbildung von **18** mit Kaliumpyrazolid konnte das Kaliumsalz von Phenylmono(pyrazol-1-yl)borat (**19**) dargestellt werden (Schema 2.7.).<sup>[65]</sup> Diese Verbindung sollte als Chelatligand für Übergangsmetallkomplexe dienen.



Schema 2.7.: Synthese von  $\text{K}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{pz}]$  (**19**).<sup>[65]</sup>

Zur Untersuchung der Koordinationseigenschaften von Phenylmono(pyrazol-1-yl)borat wurde zunächst der Thalliumkomplex dieser Verbindung synthetisiert. Da der Versuch einer Umsatzung von **19** mit Thalliummethanolat in einer Mischung aus Toluol und THF keinen Umsatz lieferte, wurde TlOEt durch Thalliumnitrat ersetzt. Gibt man zu einer THF-Lösung von **19** eine Suspension von Thalliumnitrat in THF, lässt sich nach Aufarbeitung wiederum nur das Edukt **19** isolieren, was vermutlich an der Unlöslichkeit von  $\text{TlNO}_3$  in THF liegt. Löst man hingegen Thalliumnitrat in Wasser und versetzt unter Rühren mit **19** in THF, (Schema 2.8.) kann **20** anschließend analysenrein in kristalliner Form gewonnen werden.<sup>[65]</sup>



Schema 2.8.: Synthese von  $\text{Ti}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{pz}]$  (**20**).<sup>[65]</sup>

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Borate **19** und **20** zeigen keine Auffälligkeiten, weshalb auf eine Diskussion der jeweiligen Daten an dieser Stelle verzichtet wird.

Beide Moleküle wurden mittels Röntgenbeugung strukturell charakterisiert (Abb. 2.8.), so dass man die Koordinationseigenschaften dieser Liganden untersuchen konnte. In Tabelle 2.8. sind einige ausgewählte Bindungslängen, Atomabstände und Winkel aufgelistet.

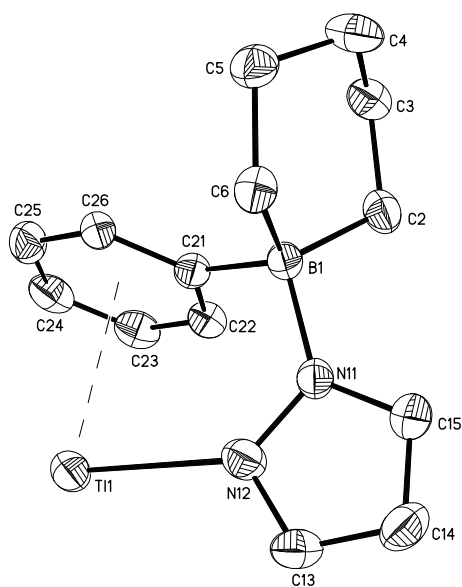
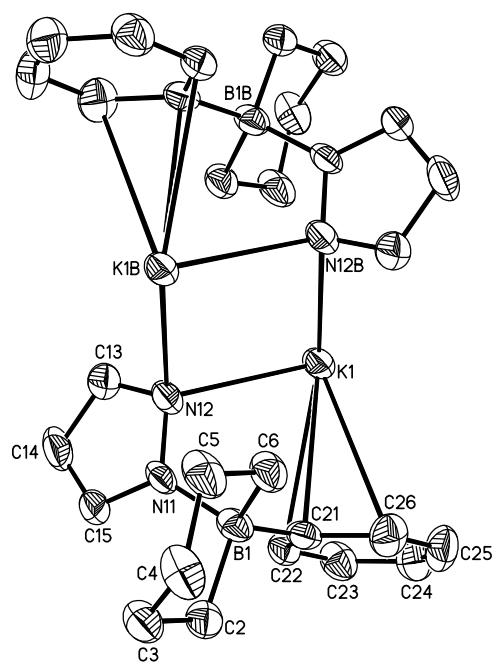


Abb. 2.8. Molekülstrukturen von  $(\mathbf{19}_A)_2$  und  $\mathbf{20}$  im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bindungslängen, Atomabstände [Å] und Winkel [°]		
	(19) <sub>2</sub>	20
B(1) – C(2)	1.654(4)	1.629(7)
B(1) – C(6)	1.633(4)	1.644(6)
B(1) – C(21)	1.623(4)	1.645(6)
B(1) – N(11)	1.613(4)	1.614(7)
K(1)– N(12)	2.857(2)	-
K(1) – N(12B)	2.909(2)	-
K(1A) – N(12A)	2.751(2)	-
K(1A) – N(12C)	3.118(2)	-
Tl(1) – N(12)	-	2.579(5)
K(1) – COG(Ph)	3.281	-
K(1A) – COG(PhA)	3.010	-
Tl(1) – COG(Ph)	-	2.959
C(2) – B(1) – C(6)	107.9(2)	109.2(4)
C(2) – B(1) – C(21)	109.2(2)	110.9(4)
C(2) – B(1) – N(11)	110.3(2)	108.3(4)
C(6) – B(1) – C(21)	112.4(2)	113.7(4)
C(6) – B(1) – N(11)	110.0(2)	107.6(4)
C(21) – B(1) – N(11)	107.0(2)	107.0(4)

Tab. 2.8.: Ausgewählte Bindungslängen, Atomabstände und Winkel der Boratkomplexe (19)<sub>2</sub> und 20 (-x+1,-y+1,-z+1 (B)).

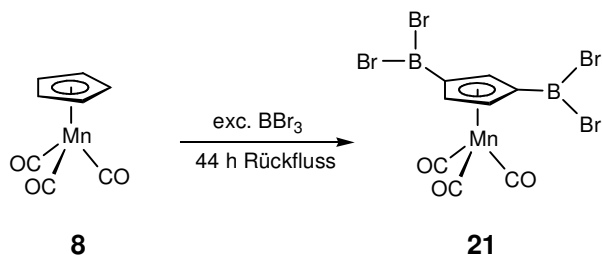
Das Kalium-Skorpionat **19** kristallisiert in Form zwei verschiedener zentrosymmetrischer Dimere (19<sub>A</sub>)<sub>2</sub> und (19<sub>B</sub>)<sub>2</sub>, wohingegen **20** Monomere ausbildet. In beiden Strukturen erkennt man anhand der Winkel um B(1), dass die Boratome verzerrt tetraedrisch koordiniert sind ((19<sub>A</sub>)<sub>2</sub>: 107.0(2)° – 112.4(2)°, 20: 107.0(4)° – 113.7(4)°). Die Bindungslängen um das Boratom sind in beiden Verbindungen sehr ähnlich. Die dimere Struktur von (19)<sub>2</sub> ergibt sich aus der Tatsache, dass K(1) und K(1A) gleichzeitig an die Pyrazolyllringe zweier unterschiedlicher Boratliganden koordinieren ((19<sub>A</sub>)<sub>2</sub>: K(1) – N(12) = 2.857(2) Å, K(1) – N(12B) = 2.909(2) Å; (19<sub>B</sub>)<sub>2</sub>: K(1A) – N(12A) = 2.751(2) Å, K(1A) – N(12C) = 3.118(2) Å). Die Kalium-Stickstoff-Abstände sind länger, als der Thallium-Stickstoff-Abstand in 20 (Tl(1) – N(12) = 2.579(9) Å). Die Kalium-COG(Ph)-Abstände in (19<sub>A</sub>)<sub>2</sub> und (19<sub>B</sub>)<sub>2</sub> sind mit 3.281 Å und 3.010 Å etwas länger als der Thallium-COG(Ph)-Abstand in 20 (2.959 Å). Dass der

Unterschied zwischen dem Dimer  $(\mathbf{19}_A)_2$  und  $\mathbf{20}$  größer ist als zwischen  $(\mathbf{19}_B)_2$  und  $\mathbf{20}$  liegt daran, dass in  $(\mathbf{19}_A)_2$  die Kaliumionen nicht zentriert an den Phenylring koordinieren. Sie binden in einer  $\eta^3$ -Koordination über die C-Atome C(21), C(22) und C(26) an den Phenylring, was man sehr deutlich an den unterschiedlichen mittleren Atomabständen erkennen kann (K(1) – C(21)/ C(22)/ C(26): 3.251 Å, K(1) – C(23)/ C(24)/ C(25) = 3.848 Å). Im zweiten Dimer koordinieren die Kaliumionen ähnlich wie im Tl-Komplex  $\mathbf{20}$  in einer  $\eta^6$ -Koordinationsweise an den Phenylring, was man an den K-C-Abständen, die in einem Bereich von 3.255(2) Å bis 3.399(3) Å liegen, erkennen kann. Für das Borat  $\mathbf{20}$  liegen die Tl-C-Abstände zwischen 3.160 Å und 3.381 Å.

Die Verbindungen  $\mathbf{19}$  und  $\mathbf{20}$  sollten als Vorstufen für Übergangsmetallkomplexe dienen. Umsetzungen mit  $\text{RuCl}_3$ ,  $[(\text{RuCl}-(p\text{-Cymol})(\mu\text{-Cl})_2]$ ,  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{FeCl}_2$  führten jedoch bislang nicht zum Erfolg.

## 2.4. Darstellung von $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{Bpz}_3)_2]$ (**23**)

Ditope Cymantrenylskorpionate sind bisher unbekannt, sollten jedoch entsprechend den Syntheserouten zu den monotopen Derivaten **1a-c** (Schema 2.1., Schema 2.2.) zugänglich sein. Dazu musste zunächst die Darstellung von diboryliertem Cymantren (**21**) optimiert werden. Diese Verbindung ist bereits seit 30 Jahren literaturbekannt, wurde jedoch nie vollständig charakterisiert.<sup>[66]</sup> Darüber hinaus wurde die Borylierung in  $\text{CS}_2$  durchgeführt, welches wir aus Sicherheitsgründen durch Hexan ersetzen wollten. Allerdings war selbst mit einem Überschuss an  $\text{BBr}_3$  und nach zweieinhalbwöchigem Erhitzen zum Rückfluss noch die einfach substituierte Spezies **2** in den NMR-Spektren der Reaktionslösung nachweisbar. Daher verzichteten wir in einem zweiten Versuch auf das Lösungsmittel und erhitzen Cymantren in unverdünntem  $\text{BBr}_3$  zum Rückfluss, was in hoher Reinheit und guten Ausbeuten Verbindung **21** lieferte (Schema 2.9.).<sup>[67]</sup>



Schema 2.9.: Diborylierung von Cymantren (**8**).<sup>[67]</sup>

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **21** erkennt man keine Abweichungen zu den Literaturangaben.<sup>[66]</sup> Die bislang nicht publizierten  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen beobachtet man im selben Bereich wie die Resonanzen der monoborylierten Verbindung **2**.<sup>[67]</sup> Weiterhin gelang es, Einkristalle von **21** zu erhalten, welche sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Abb. 2.9. zeigt den ORTEP-Plot von Verbindung **21**.



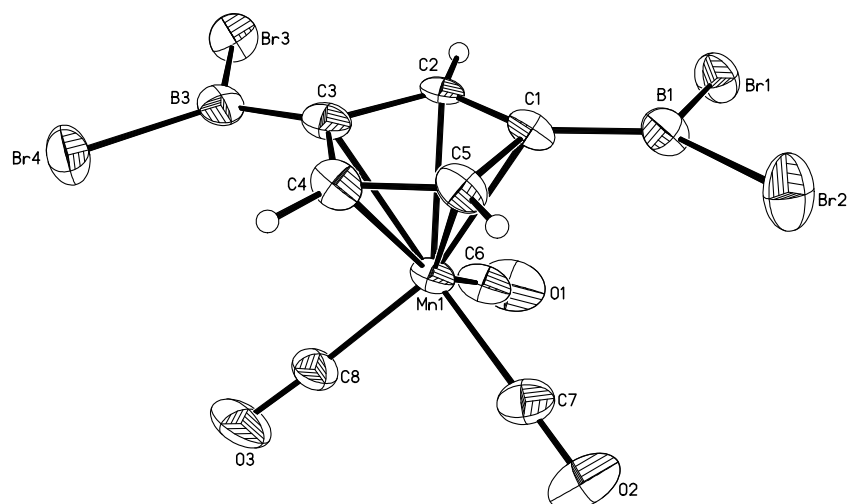


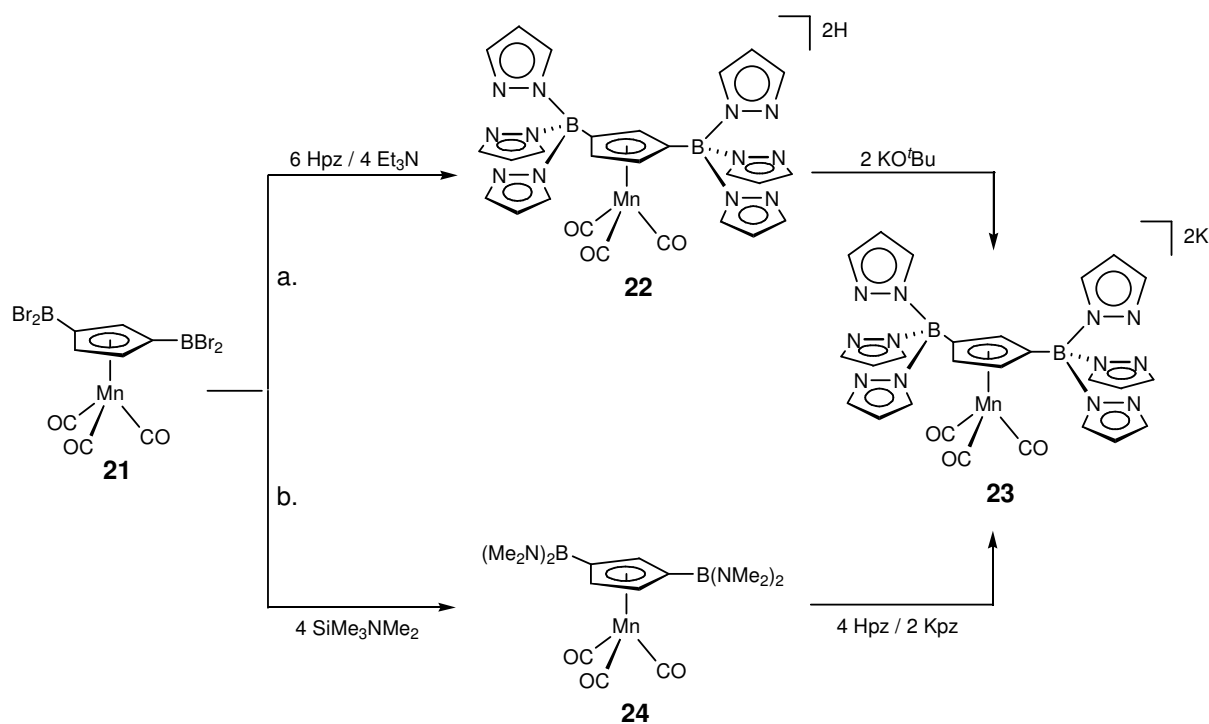
Abb. 2.9.: Molekülstruktur von **21** im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Summe der Bindungswinkel um die beiden Boratome B(1) und B(3) belegen, dass im 1,3-Bis(dibromboryl)cymantren **21** dreifach koordinierte Boratome vorliegen (siehe Tabelle 2.9.). Anhand der Alternanz der C-C-Bindungslängen im C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Ring kann man erkennen, dass das  $\pi$ -System des Cp-Rings mit den leeren  $p$ -Orbitalen der Boratome wechselwirkt. Einen ähnlichen Borafulvencharakter findet man in verwandten Verbindungen wie Dibromborylferrocen und Dibromborylcymantren (siehe Kapitel 2.1.).<sup>[46, 48, 68]</sup> Allerdings gestaltet sich die Bindungssituation in **21** aufgrund der Überlagerung zweier Borafulvalenstrukturen komplizierter. Wie die monoborylierten Verbindungen **2**, **4** und **5** zeigt auch **21** entsprechende Abknickwinkel  $\alpha^*$  (siehe Kapitel 2.1.). Im allgemeinen wird dieser Winkel kleiner, sobald ein zweiter Borylsubstituent am Cp-Ring vorliegt. So beträgt  $\alpha^*$  für das einfach substituierte Cymantrenylboran CymBBR<sub>2</sub> 11.4° wohingegen **21** lediglich Winkel von  $\alpha^*(B(1)) = 7.6^\circ$  und  $\alpha^*(B(3)) = 3.7^\circ$  aufweist.

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von <b>21</b>	
B(1) – C(1)	1.524(14)
B(3) – C(3)	1.515(14)
C(1) – C(2)	1.452(11)
C(2) – C(3)	1.436(12)
C(3) – C(4)	1.460(12)
C(4) – C(5)	1.389(13)
C(5) – C(1)	1.472(12)
C(1) – B(1) – Br(1)	120.5(6)
C(1) – B(1) – Br(2)	121.1(7)
C(3) – B(3) – Br(3)	121.0(7)
C(3) – B(3) – Br(4)	121.4(7)

 Tab. 2.9.: Wichtige Bindungslängen und -winkel von **21**.

Ausgehend von diboryliertem Cymantren (**21**) konnte nun analog zum monotopen Cymantrenyltris(pyrazol-1-yl)borat (**1c**) über die freie Säure **22** das ditope Cymantrenylskorpionat synthetisiert werden (**23**, Schema 2.10., a.).


 Schema 2.10.: Syntheserouten für **23**.

Bestehende Probleme bei der Aufreinigung von **22** lassen sich umgehen, indem man die Pyrazolylgruppen über das zweifach aminierte Diboran **24** einführt. Der Austausch der Br-Substituenten in **21** gegen Aminogruppen verläuft in nahezu quantitativer Ausbeute. Verbindung **23** konnte über diese beiden Syntheseschritte mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden (Schema 2.10., b).<sup>[69]</sup> Weg a. hingegen lieferte nur eine Gesamtausbeute von 60 %.

In Kapitel 4.4. befindet sich eine vollständige Charakterisierung der Verbindung **22**. Die NMR- und IR-Spektren von **24** ähneln den Spektren des einfach substituierten Aminoborans CymB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**4**).<sup>[69]</sup>

**24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Festkörperstruktur ist in Abb. 2.10. dargestellt.

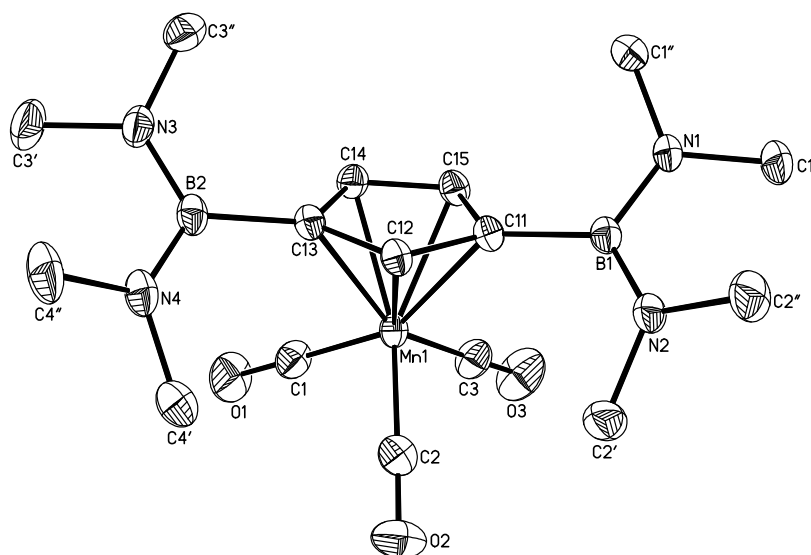


Abb. 2.10.: Molekülstruktur von 1,3-Bis(bis(dimethylamino)boryl)cymantren (**24**) im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Bindungslängen und -winkel von **24** liegen alle im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit denen der analogen monoborylierten Verbindung **4**, die bereits in Kapitel 2.1. diskutiert wurde. Die Winkel  $\alpha^*(B(1))$  und  $\alpha^*(B(2))$  besitzen Werte von  $-10.8^\circ$  und  $-8.4^\circ$ . Die Tatsache, dass die Borylsubstituenten von **24** im Gegensatz zu denen von **21** vom Mn-Atom weggebogen sind und dass kein signifikanter Unterschied zwischen ihnen und  $\alpha^*(B(1)) = -6.2^\circ$  in **4** besteht, ist auf folgende Ursachen zurückzuführen: (i) Die B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe ist sterisch anspruchsvoller als die BBr<sub>2</sub>-Gruppe. (ii) Aufgrund der elektronenschiebenden Wirkung der Aminosubstituenten besteht kein Bedarf an einer Mn-B-Wechselwirkung.

Die chemische Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des ditopen Skorpionats **23** belegt eindeutig die Tetrakoordination der Boratome ( $\delta = 0.5$ ). Die Integralverhältnisse im Protonen-NMR-Spektrum weisen auf sechs eingeführte Pyrazolyllringe hin ( $\text{C}_5\text{H}_3$  : pz; 3:18). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **23** unterscheidet sich nur im Bereich der Cyclopentadienylresonanzen wesentlich von dem des monotopen Skorpionats  $\text{K}[\text{CymBpz}_3]$  (**1c**). Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen lassen sich eindeutig zuordnen.

Die CO-Frequenzen von **23** liegen bei  $\tilde{\nu} = 2010\text{ cm}^{-1}$ ,  $1919\text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte sind vergleichbar mit denen von **1c** ( $\tilde{\nu} = 2006\text{ cm}^{-1}$ ,  $1921\text{ cm}^{-1}$ ).

Weiterhin wurde analog zu **1c** ein UV-Spektrum von **23** gemessen. Das Absorptionsmaximum ist ähnlich zu dem der monotopen Verbindung **1c** (**23**:  $\lambda_{\text{max}} = 326\text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 760\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , **1c**:  $\lambda_{\text{max}} = 330\text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 1110\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Abb. 2.11.).

Kristalle des Diborats **23** erhält man durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine THF-Lösung von **23**. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 2.12. dargestellt.

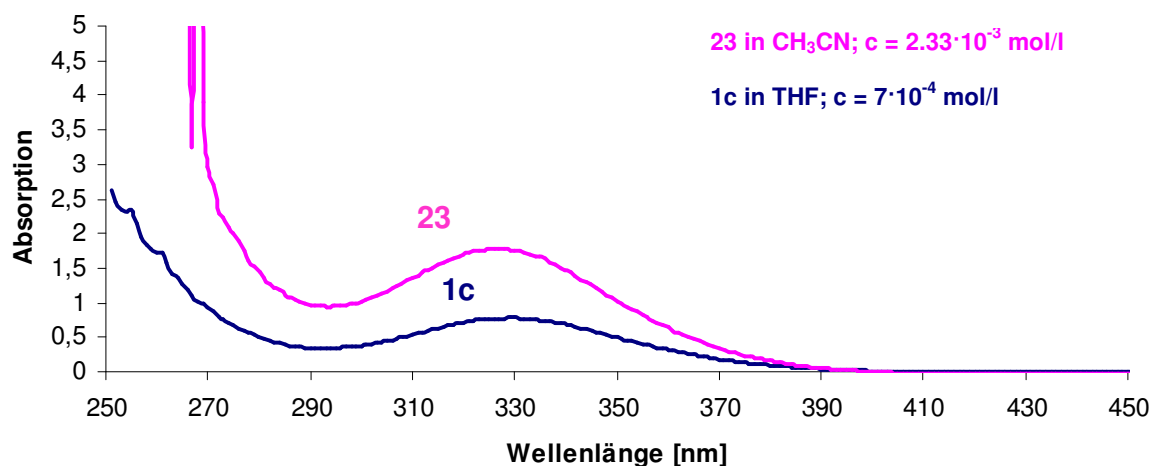


Abb. 2.11.: UV-Spektren von  $\text{K}[\text{CymBpz}_3]$  (**1c**) in THF und **23** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

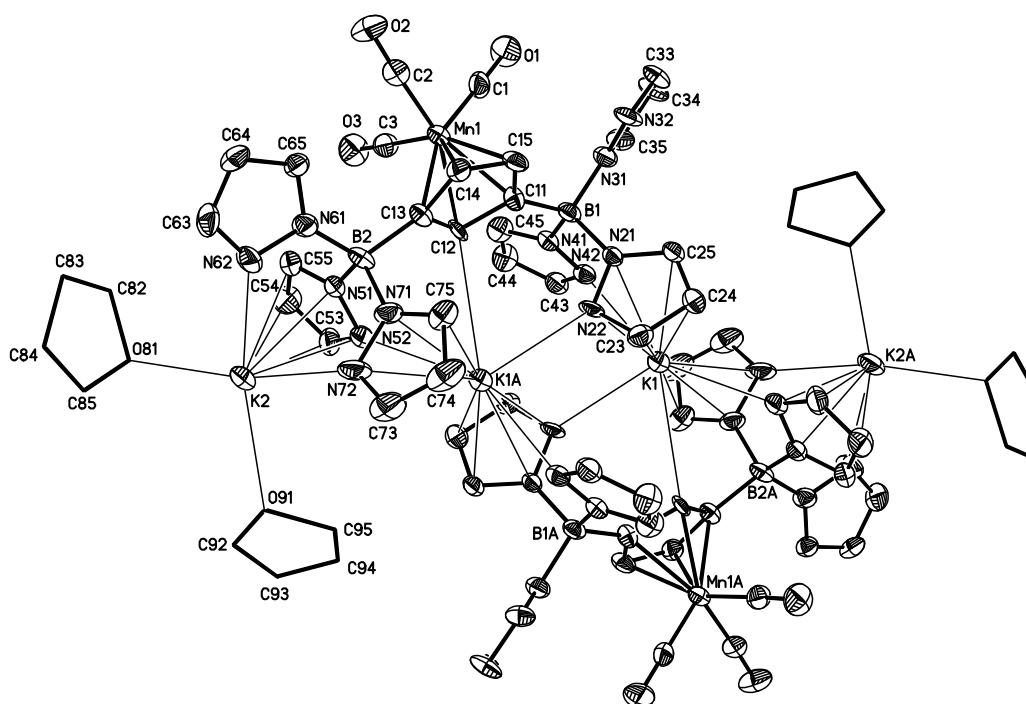


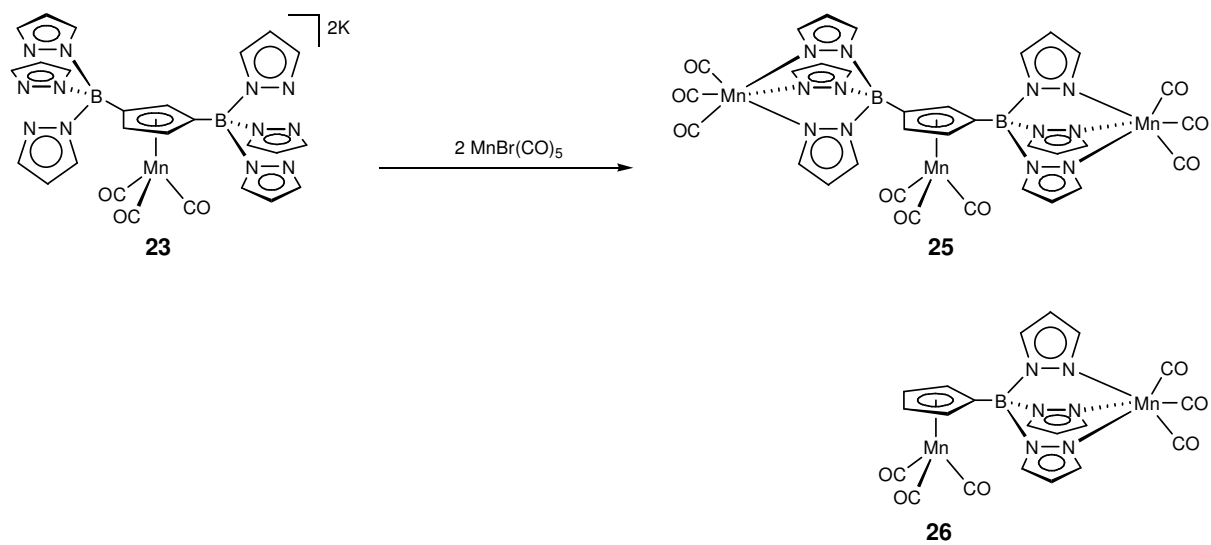
Abb. 2.12.: Molekülstruktur des ditopen Cymantrenylskorpionats ( $\mathbf{23}(\text{THF})_2$ )<sub>2</sub> im ORTEP-Plot, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet und die THF-Moleküle wurden im ORTEP-Plot als Strich-Modell dargestellt.

$\mathbf{23}$  bildet im Kristall zentrosymmetrische Dimere, die über Kalium-Pyrazolyl-Kontakte miteinander verknüpft sind. Im Gegensatz zur Dimerstruktur des monotopen Skorpionats ( $\mathbf{1cTHF}$ )<sub>2</sub>, existieren bei ( $\mathbf{23}(\text{THF})_2$ )<sub>2</sub> keine K-CO-Kontakte, da die Mn(CO)<sub>3</sub>-Einheiten nach außen gedreht sind und daher nicht an die innen liegenden Kaliumionen koordinieren können. Das Kaliumion K(1) bindet in einer  $\eta^5$ -Koordinationsweise an das  $\pi$ -System des Pyrazolylsubstituenten pz(N(21)) und über eine  $\sigma$ -Bindung an das N-Atom des Pyrazolylrestes pz(N(41)), die zur gleichen Tp-Einheit gehören. Die Koordinationssphäre wird zusätzlich durch die drei Pyrazolylringe pz(N(21A)) ( $\sigma$ -Modus), pz(N(51A)) ( $\sigma$ -Modus) und pz(N(71A)) ( $\pi$ -Modus) abgesättigt. Kaliumion K(2) koordiniert an insgesamt drei Pyrazolylringe (pz(N(51)), pz(N(61)) und pz(N(71))) desselben Tp-Fragments und ist darüber hinaus von zwei THF-Molekülen umgeben. Der Pyrazolylring pz(N(51)) koordiniert über eine  $\pi$ -Bindung und die beiden Anderen über eine  $\sigma$ -Bindung.

Der Skorpionatligand  $\mathbf{23}$  ist aufgrund seiner beiden Tris(pyrazol-1-yl)borat-Einheiten gut dafür geeignet dreikernige Übergangsmetallkomplexe oder Koordinationspolymere aufzubauen.

## 2.5. Mangankomplex des ditopen Cymantrenylskorpionats (25)

Um die Koordinationseigenschaften von **23** zu untersuchen wurde der Mangan(I)komplex **25** synthetisiert, da dessen monotope Analogon **26** bereits publiziert worden ist (Schema 2.11.).<sup>[70]</sup>



Schema 2.11.: Synthese des Mangan(I)komplexes **25**.<sup>[69]</sup>

In Anlehnung an die Synthese von **26** wurde **25** durch Umsetzung des ditopen Liganden **23** mit zwei Äquivalenten Brommanganpentacarbonyl dargestellt.

Trotz der Tatsache, dass die NMR-Spektren von **25** und **26** in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden mussten, kann man zusammenfassen, dass die entsprechenden Verschiebungen im gleichen Bereich liegen. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erhält man für **25** ein Signal bei  $\delta = -1.9$ , was auf tetrakoordinierte Boratome hinweist. Das Protonen-NMR-Spektrum zeigt im  $\text{C}_5\text{H}_3$ -Bereich zwei Signale ( $\delta = 5.34$ ;  $5.43$ ) mit einem Integralverhältnis von 2:1. Für die Pyrazolylgruppen erkennt man drei Resonanzen, wobei jedes der drei Signale für sechs Protonen steht. Auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen, da sie sich im Einklang mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten befinden. Jedoch gelang es hier im Gegensatz zum monotope Derivat **26**, die beiden Carbonyl-Signale zu lokalisieren ( $\delta = 222.3$ ;  $225.7$ ).

Das IR-Spektrum zeigt für **25** zwei CO-Banden bei  $\tilde{\nu} = 2032\text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 1924\text{ cm}^{-1}$ , wobei letztere sehr breit ( $1980\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ ) und unsymmetrisch ist. Vergleichbare CO-Banden mit einer Verbreiterung des Signals bei niedrigeren Wellenzahlen weist auch der Komplex **26**

auf.<sup>[70]</sup> Aus dem beschriebenen IR-Spektrum lässt sich der Schluss ziehen, dass alle drei Mangan-Atome eine ähnliche Ladungsdichte aufweisen unabhängig davon ob sie von einer Tp- oder der Cp-Einheit koordiniert werden.

Kristalle von **25** konnten zwar mittels Röntgenbeugung vermessen werden, jedoch war die Kristallqualität so schlecht, dass die erhaltenen Daten nur eine qualitative Beschreibung der Molekülstruktur zulassen. Diese ist in Abb. 2.13. dargestellt.

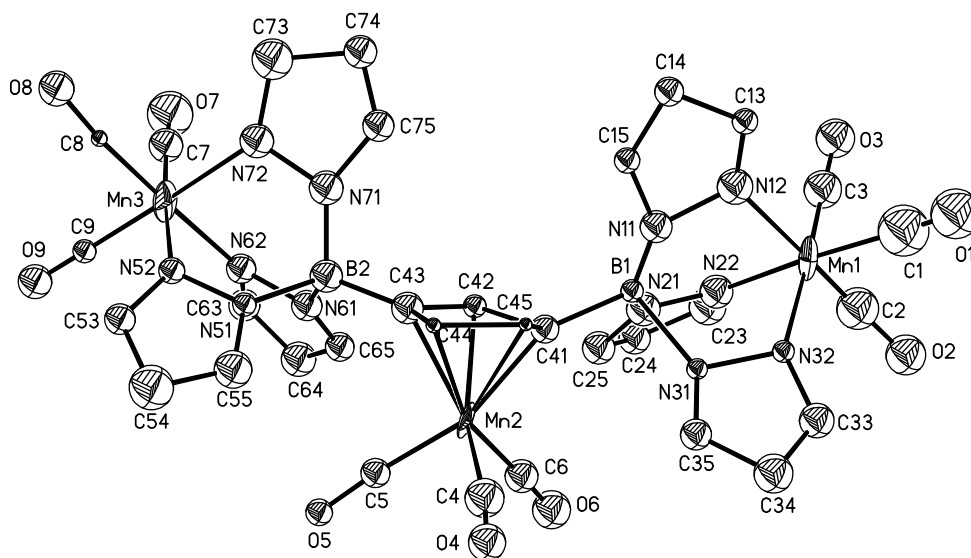
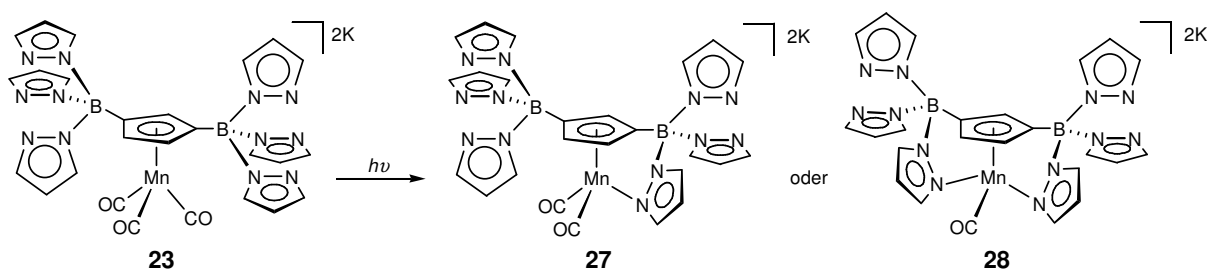


Abb. 2.13.: Molekülstruktur des Mangankomplexes **25** im ORTEP-Plot, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt in vollem Umfang die aus den NMR-Spektren abgeleitete Molekülstruktur. Zwei Manganatome (Mn(1), Mn(3)) werden jeweils von drei Pyrazolylresten und drei Carbonylsubstituenten oktaedrisch koordiniert, während das dritte Mn(CO)<sub>3</sub>-Fragment an den Cyclopentadienylring gebunden ist. Jeweils einer der drei Pyrazolylringe jeder Tp-Einheit steht nahezu orthogonal zum Cp-Ring.

## 2.6. Photochemische Reaktivität des ditopen Cymantrenylskorpionats

Entsprechend zu den in Kapitel 2.2. diskutierten monotopen Cymantrenylskorpionaten sollte auch das ditope Cymantrenylskorpionat **23** mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt werden. Bei dieser Untersuchung galt es herauszufinden, ob der Ligand in der Lage ist neben einer *ansa*-Brücke (**27**) noch eine Zweite auszubilden (**28**) (Schema 2.12.).



Schema 2.12.: Fragestellung zur photochemischen Reaktivität von **23**.

Die Bestrahlung wurde zunächst in gleicher Weise wie bei den monotopen Skorpionaten durchgeführt. Dazu wurde **23** in THF gelöst und für ca. 8 h Stunden bestrahlt ( $\lambda_{\max} = 510$  nm). Genau wie bei den monotopen Skorpionaten beobachtete man bereits nach wenigen Minuten eine Farbänderung von farblos nach orange farben. Doch im Gegensatz zu den einfachsubstituierten Verbindungen lieferte eine NMR-spektroskopische Untersuchung in diesem Fall keine eindeutigen Ergebnisse. Alle Signale waren stark verbreitert was auf die Bildung paramagnetischer Substanzen zurückzuführen sein dürfte. Um den Zutritt von Sauerstoff während der Reaktion auszuschließen, wurde eine Bestrahlung von **23** im abgeschmolzenen NMR-Rohr in  $d_8$ -THF durchgeführt. Dieses Experiment lieferte erneut Spektren paramagnetischer Spezies. Ein Austausch von  $d_8$ -THF gegen  $CD_3CN$  führte jedoch zu einem gänzlich anderen Reaktionsverlauf. Die Reaktion wurde im Minutenabstand NMR-spektroskopisch untersucht, um mögliche Zwischenstufen erkennen zu können. Anhand des  $^1H$ -NMR-Spektrums sah man eindeutig, dass sich bereits nach einer Minute die Mono-*ansa*-Verbindung **27** bildet (Abb. 2.14.). Die Hauptsignale entsprechen zwar noch dem Edukt **23** (schwarzen Punkte), die kleinen Signale sind jedoch zweifelsfrei der *ansa*-Verbindung **27** zuzuordnen (orange farbene Punkte) (eine ausführliche Diskussion der NMR-Daten erfolgt später).



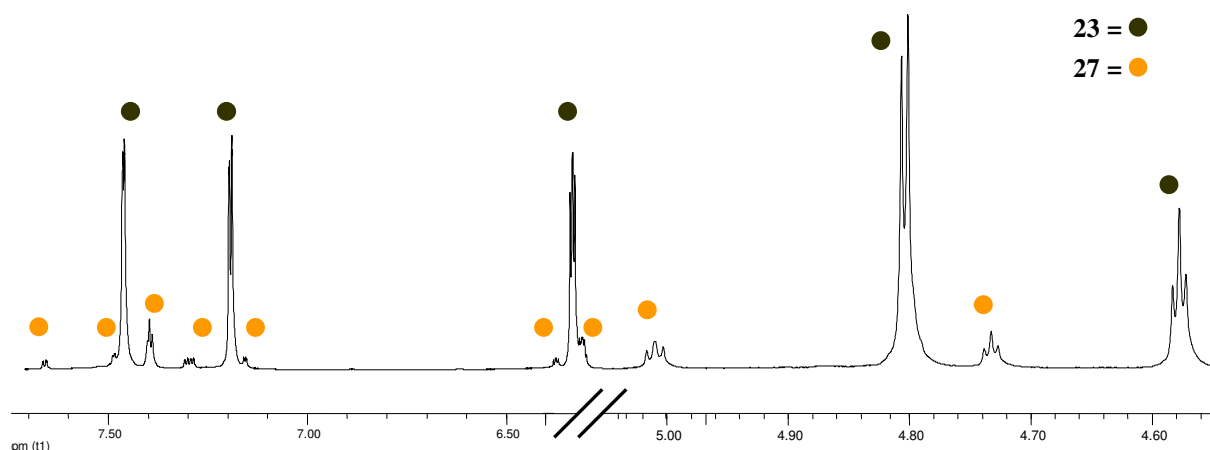


Abb. 2.14.: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** nach einminütiger Bestrahlung im NMR-Rohr.

Nach ca. 85 Minuten Bestrahlungsdauer war die Maximalausbeute an **27** erreicht (94 %), wobei allerdings immer noch Edukt vorhanden war.<sup>[69]</sup> Bestrahlt man noch länger, so werden die Signale kontinuierlich breiter (Abb. 2.15.: Pfeil im Diagramm) und die Konzentration an **27** nimmt ab. Die Verbreiterung der Signale dürfte wiederum durch paramagnetische Photolyseprodukte hervorgerufen worden sein. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass ab dem gleichen Zeitpunkt ein beige farbener unlöslicher Niederschlag ausfällt. Aufgrund des zunehmenden Paramagnetismus' der Probe war eine Fortführung der Messreihe über eine Dauer von 505 Minuten hinaus nicht möglich. Eine mögliche Interpretation der geschilderten Beobachtungen könnte darin bestehen, dass **27** bei längerer Bestrahlung zur doppelt verbrückten *ansa*-Verbindung **28** reagiert. Der Komplex **28** könnte paramagnetisch sein, da er aufgrund der veränderten Ligandensphäre vom low-spin- ( $\text{Mn(I)}$ ,  $d^6$ :  $d_{xy}^2$ ,  $d_{xz}^2$ ,  $d_{yz}^2$ ,  $d_{x^2-y^2}^0$ ,  $d_z^2$ ) in den high-spin-Zustand ( $\text{Mn(I)}$ ,  $d^6$ :  $d_{xy}^2$ ,  $d_{xz}^1$ ,  $d_{yz}^1$ ,  $d_{x^2-y^2}^1$ ,  $d_z^1$ ) übergeht. Um diese Annahme zu überprüfen waren weitere Untersuchungen notwendig.

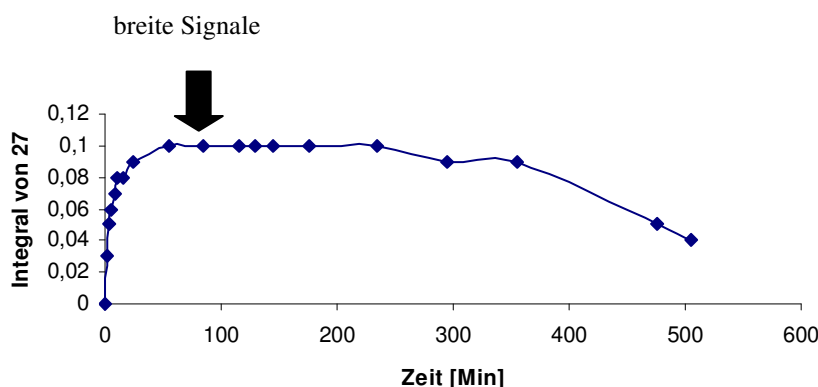
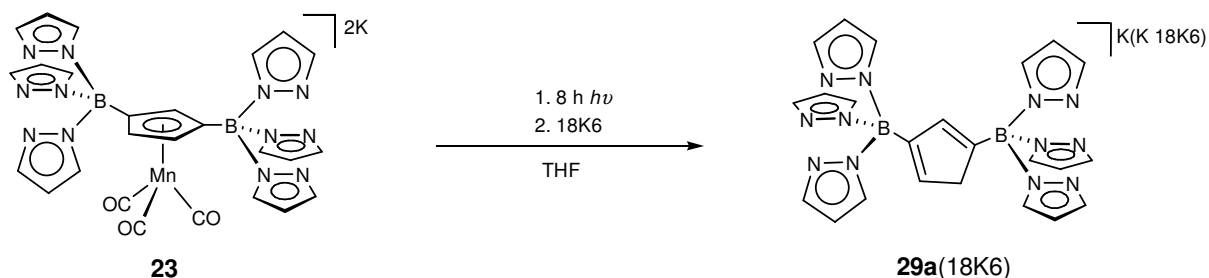


Abb.: 2.15.: Reaktionskinetik der Bestrahlung von **23** mit einer Quecksilberdampflampe im NMR-Rohr. Die Integralwerte von **27** wurden zum Integralwert einer Verbindung unveränderlicher Konzentration (THF) ins Verhältnis gesetzt.

Zunächst wurde versucht, die paramagnetischen Produkte der photolytischen Umwandlung von **27** durch die Zugabe von Kronenether zur Kristallisation zu bringen, um eine Röntgenstrukturanalyse durchführen zu können. Dazu wurde eine Lösung von **23** in THF für 8 h bestrahlt und anschließend Kronenether zugegeben (18K6). Nach mehrwöchiger Lagerung des Ansatzes erhielt man farblose Kristalle, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Als Ergebnis stellte sich heraus, dass der freie CpH-/Tp<sub>2</sub>-Hybrid-Ligand\* (**29a**) (K<sub>2</sub>[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(Bpz<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) entstanden war (Schema 2.13.).



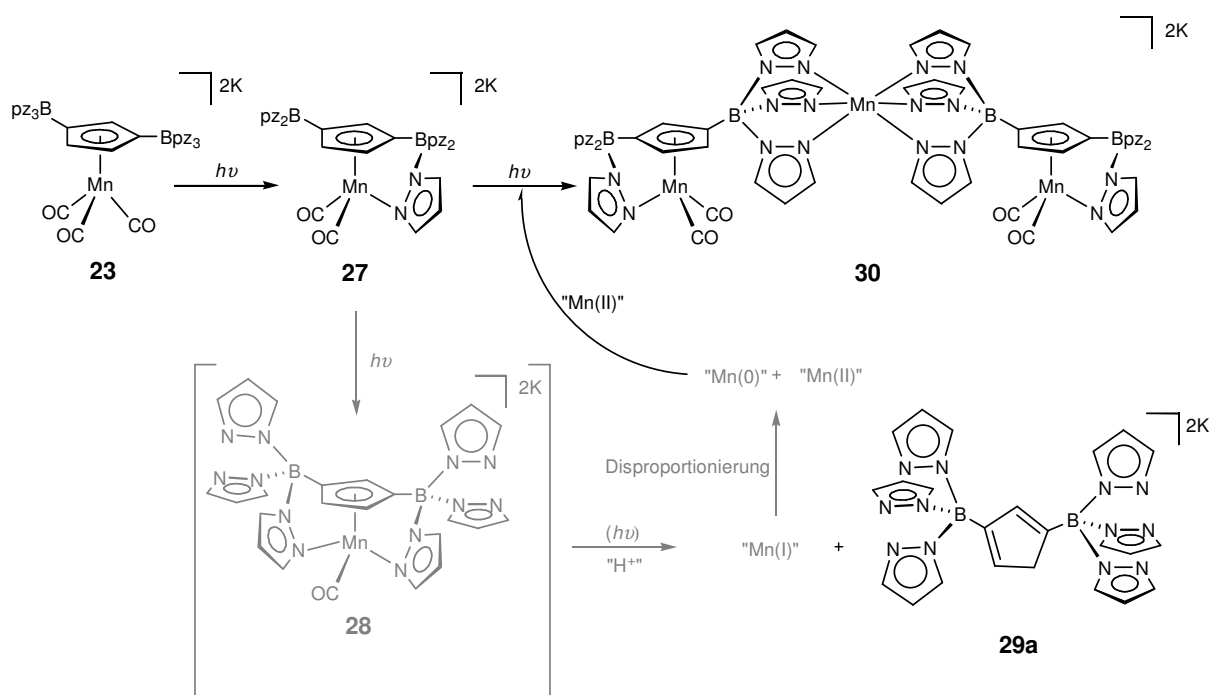
Schema 2.13.: Synthese des CpH-/Tp<sub>2</sub>-Hybrid-Liganden (**29a(18K6)**).<sup>[69]</sup>

Der Cyclopentadienylring in **29a(18K6)** liegt protoniert vor. Das Proton stammt vermutlich aus dem Lösungsmittel. Weiterhin wird nun deutlich, dass die paramagnetischen Reaktionsprodukte auf das abgespaltene Mn(CO)<sub>3</sub>-Fragment zurückzuführen sein dürften, welches in Mn(0) und Mn(II) disproportionieren kann.

\* Der Ligand K<sub>2</sub>[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(Bpz<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**29a**) wird im Folgenden als „CpH-/Tp<sub>2</sub>-Hybrid-Ligand“ abgekürzt.

Für Anwendungen von **29a** wäre es von Vorteil, den Kronenether zu vermeiden, da dieser bei weiteren Umsetzungen zu Übergangsmetallkomplexen stören könnte. Die Kristallisation von  $K_2[C_5H_4(Bpz_3)_2]$  in Abwesenheit von 18K6 gelang nur unter strikten Inertbedingungen (Glovebox, Argon).

Eine interessante Zwischenstufe der Photolysereaktion konnte aus der Mutterlauge des oben erwähnten Kristallisationsansatzes isoliert werden. Es handelt sich um den trinuklearen Komplex **30**, der orange farbene Kristalle bildet (Schema 2.14.). Anhand dieses Komplexes lässt sich folgender Verlauf der Photolysereaktion postulieren (Schema 2.14.).



Schema 2.14.: Postulierter Verlauf der Bestrahlung von **23**. (Anm.: 18K6 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Im ersten Schritt der Bestrahlung von **23** wird die Mono-ansa-Verbindung **27** gebildet, die NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Ein Teil dieses Komplexes zerfällt vermutlich über die instabile Zwischenstufe **28** zu einer Mn(I)-Verbindung und dem Hybrid-Liganden **29a**. Das diamagnetische Mn(I)-Zersetzungsprodukt disproportioniert zu Mn(0)- und paramagnetischen Mn(II)-Spezies, wobei ein Teil der Mn(II)-Ionen mit noch vorhandenem **27** den trinuklearen Komplex **30** bilden. Ob dieser einer weiteren CO-Abspaltung durch UV-Licht unterliegt, und ebenfalls den ditopen Hybrid-Liganden **29a** freisetzt, ist unbekannt.

Im Folgenden sollen nun die analytischen Daten der Verbindungen **27**, **29a** und **30** diskutiert werden. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **27** zeigt eine breite Resonanz bei  $\delta = 0.3$  und belegt somit, dass tetrakoordinierte Boratome vorliegen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stimmen die Integralverhältnisse der  $\text{C}_5\text{H}_3$ -Signale zu den Pyrazol-Signalen und der Pyrazol-Signale untereinander mit der vorgeschlagenen Struktur für Verbindung **27** überein. Im Cyclopentadienyl-Bereich erhält man drei Signale mit einem Integralverhältnis von 1:1:1. Eines der Signale ist unter dem  $d_8$ -THF-Restsignal verborgen, was über ein HH-COSY-NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Man findet drei Signalsätze für die Pyrazol-Ringe im Integral-Verhältnis von 3:2:1. Betrachtet man zunächst den Pyrazol-H-4-Bereich würde man insgesamt vier Resonanzen erwarten: ein Signal mit einem Integral von 3H für die Pyrazolylgruppen (pz) der unverbrückten Tp-Einheit (Tp), zwei Signale mit jeweils einem Integral von 1H für die beiden freien Pyrazolylreste (pz\*) der verbrückten Tp-Einheit (Tp\*) und ein Signal mit einem Integral von 1H für die verbrückende Pyrazol-Gruppe (pz\*\*). Die gleichen Integral-Verhältnisse erwartet man auch für die pzH-3 bzw. pzH-5-Protonen. In Abb. 2.16. erkennt man im Bereich von 6.00 – 6.20 ppm in der Tat vier pzH-4-Signale, wobei das Signal eines freien Pyrazolylrings der Tp\*-Einheit unter der Resonanz der Tp-Pyrazolringe liegt. Die restlichen Signale sind in Abb. 2.16. ebenfalls zugeordnet, wobei die Protonen, die jeweils zum gleichen Pyrazolylrest gehören über ein HH-COSY-NMR-Spektrum identifiziert wurden.

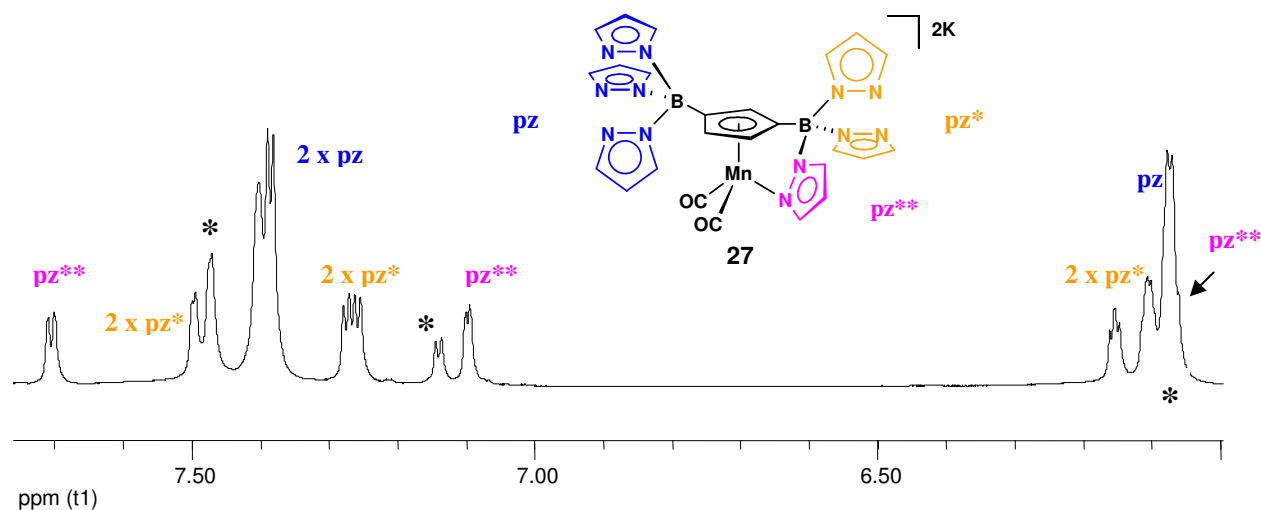


Abb. 2.16.: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **27**. Dargestellt ist der pz-Bereich (Anm: das Edukt **23** (\*) ist zu einem geringen Anteil noch vorhanden).

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **27** stehen mit den bisher diskutierten Daten in Einklang und werden daher nicht weiter besprochen. In den IR-Spektren erkennt man für die Mono-*ansa*-Verbindung **27** zwei Signale für die CO-Gruppen, die im selben Bereich wie die des monotopen *ansa*-Komplexes **11c** (**27**:  $\tilde{\nu} = 1906, 1817\text{ cm}^{-1}$ ; **11c**:  $\tilde{\nu} = 1902, 1824\text{ cm}^{-1}$ ) liegen. Ein IR-Spektrum der Kristalle des Komplexes **30** lieferte erwartungsgemäß ähnliche Frequenzen ( $\tilde{\nu} = 1905, 1830\text{ cm}^{-1}$ ).

Der trinukleare Komplex **30**(18K6) $_2$ (THF) $_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und zeigt vier Moleküle in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2.17.). Die Röntgenstrukturanalyse weist die typischen Bindungslängen und -winkel eines Mn(II)-Skorpionat-Komplexes auf. Die Kaliumionen werden von jeweils einem Kronenether- und zwei THF-Molekülen koordiniert.

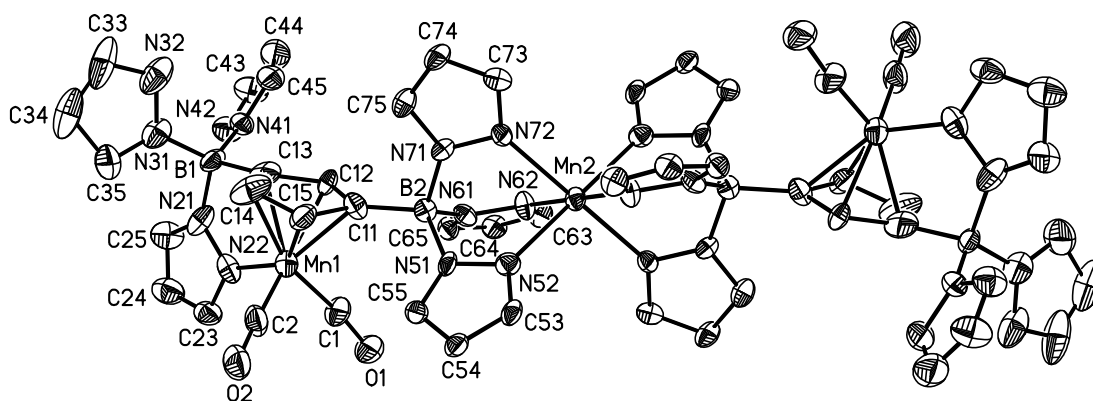


Abb. 2.17.: Molekülstruktur des Mangankomplexes **30**(18K6) $_2$ (THF) $_4$  im ORTEP-Plot, 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Kaliumionen und die dazugehörigen Kronenether- und THF-Moleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

An dieser Stelle werden nun die NMR-Daten des freien Liganden (**29**(18K6)(THF) $_2$ ) $_2$  diskutiert. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz im tetrakoordinierten Bereich ( $\delta = 0.6$ ), die verbreitert ist und zwei kleine Schultern aufweist (Abb. 2.18., schwarze Pfeile).

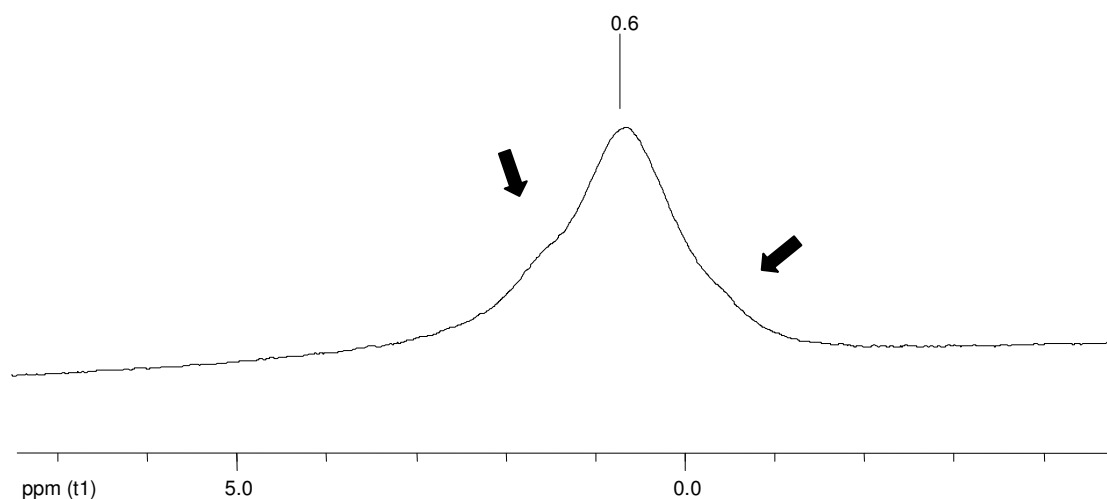


Abb. 2.18.:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **29a**.

Das Protonen-Spektrum von **29a** ist sehr komplex, da der Hybrid-Ligand in Form dreier verschiedener Isomere (**29a-c**) vorliegen kann (Abb. 2.19.).

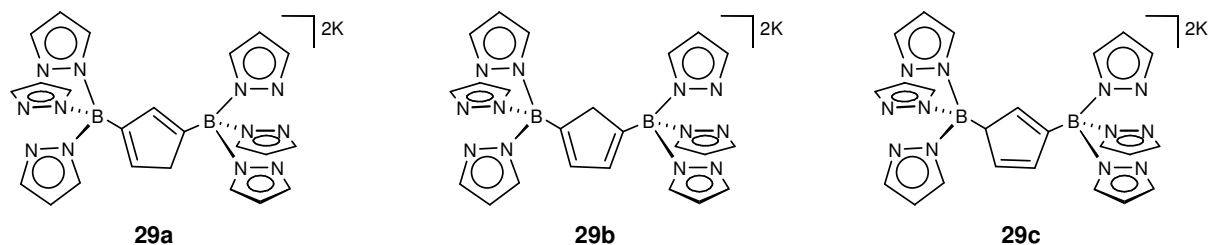


Abb. 2.19.: Drei mögliche Isomere des CpH-/Tp<sub>2</sub>-Hybrid-Liganden (**29a-c**).

Gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist **29a** das Hauptisomer und liegt zu ca. 80 % vor. Die verbleibenden 20 % entfallen im Wesentlichen auf das zweite Isomer **29b**. Das letzte Isomer **29c** bildet sich, wenn überhaupt, nur zu einem so geringen Prozentsatz, dass man seine Signale nicht sicher identifizieren kann.

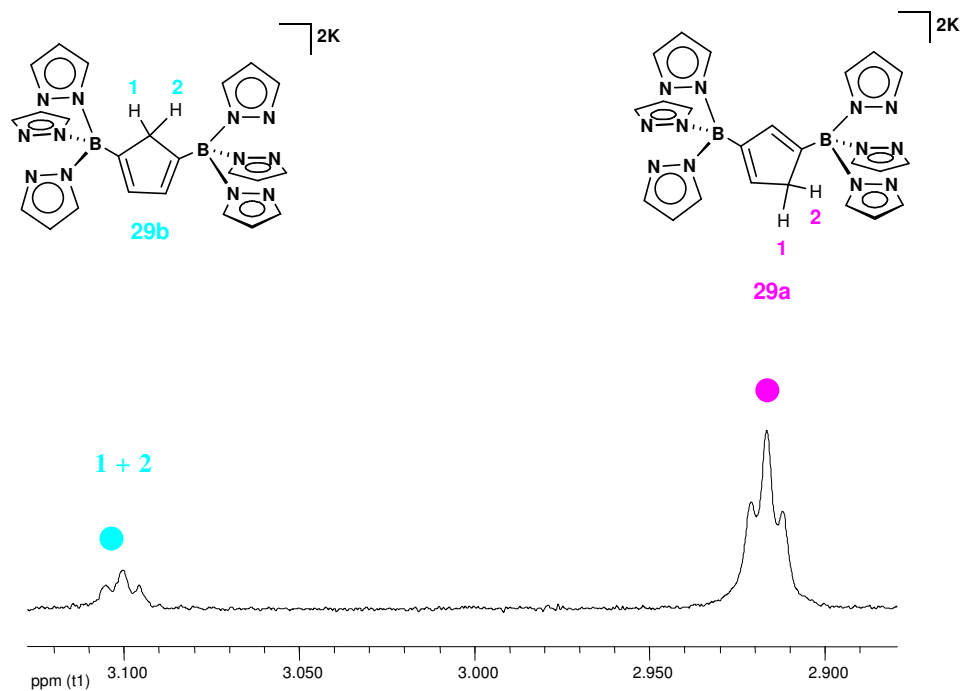


Abb. 2.20.: Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **29a-c** (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Bereich).

In Abb. 2.20. ist der Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **29a-c** abgebildet, in dem die CH<sub>2</sub>-Gruppen zur Resonanz kommen. Man erkennt zwei Signale bei  $\delta = 2.92$  und  $3.10$ . Die erste Verschiebung kann dem unsymmetrischen Isomer **29a** zugewiesen werden und die Zweite **29b**. Anhand eines HH-COSY-NMR-Spektrums wurden auch die olefinischen H-Atome des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Fragments identifiziert (Abb. 2.21.).

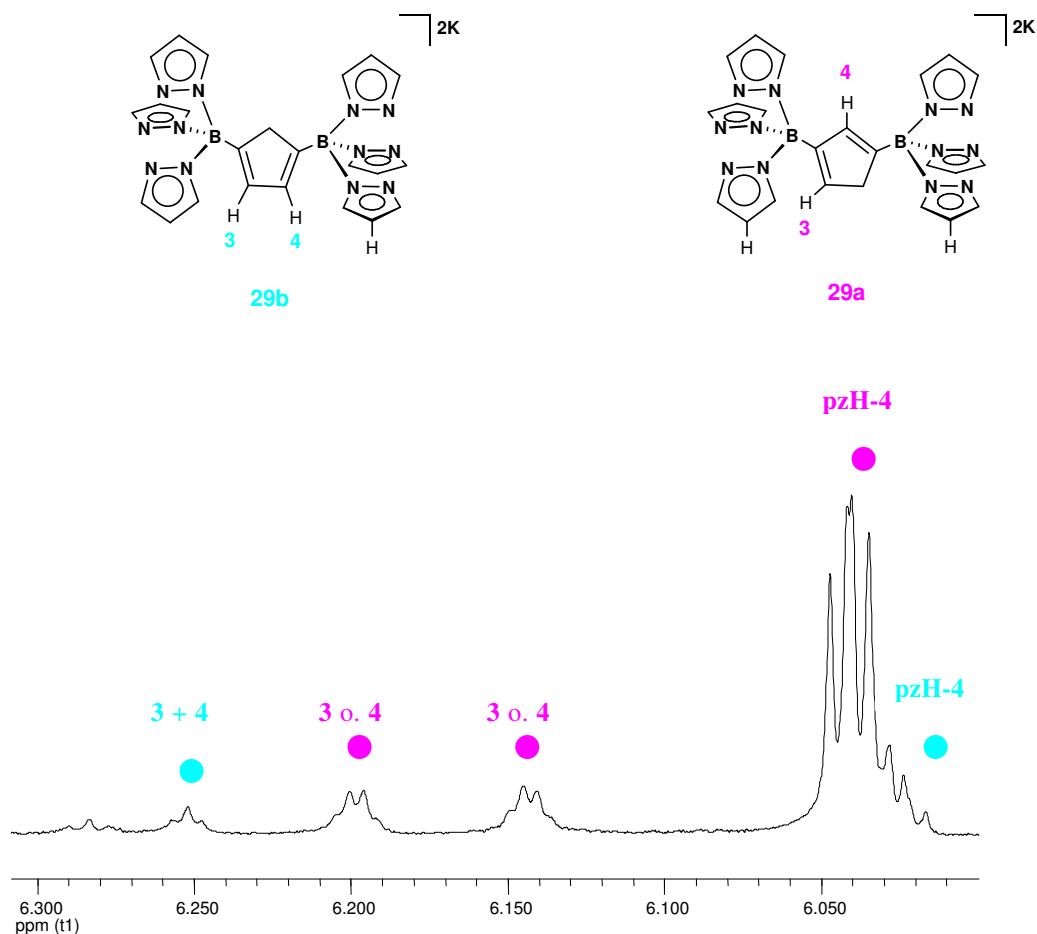


Abb. 2.21.: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **29a-c** (Bereich der olefinischen  $\text{C}_5\text{H}_4$ - und der pzH-4-Protonen).

Im Fall von **29a** sieht man eine Kopplung zwischen den Protonen H-3 und H-4, wobei beide noch mit den aliphatischen Protonen H-1 und H-2 koppeln. H-3 und H-4 sind chemisch nicht äquivalent und erzeugen jeweils eine Resonanz mit einem Integral von 1H. Im Gegensatz dazu erhält man für H-3 und H-4 im Isomer **29b** nur ein Signal, da diese Protonen über Symmetrieelemente ineinander überführbar sind. Auch im Falle von **29b** koppeln H-3 und H-4 mit H-1 und H-2.

Weiterhin erkennt man in diesem Bereich des Protonen-NMR-Spektrums die Signale der Pyrazol-H-4-Atome. Im Fall von **29a** erwartet man zwei Signale mit jeweils einem Integral von 3H. In Abb. 2.21. beobachtet man jedoch nur ein verbreitertes Signal mit einem Integral von 6H. Daraus lässt sich folgern, dass die Pyrazol-H-4 Signale vermutlich so nahe beieinander liegen, dass sie sich überlagern. Die entsprechende Resonanz des Isomers **29b** wird von denen des Isomers **29a** teilweise verdeckt. Mit Hilfe des HH-COSY-NMR-Spektrums ließen sich schließlich auch die pzH-3/5-Resonanzen zuordnen (vgl. Abb. 2.22.).



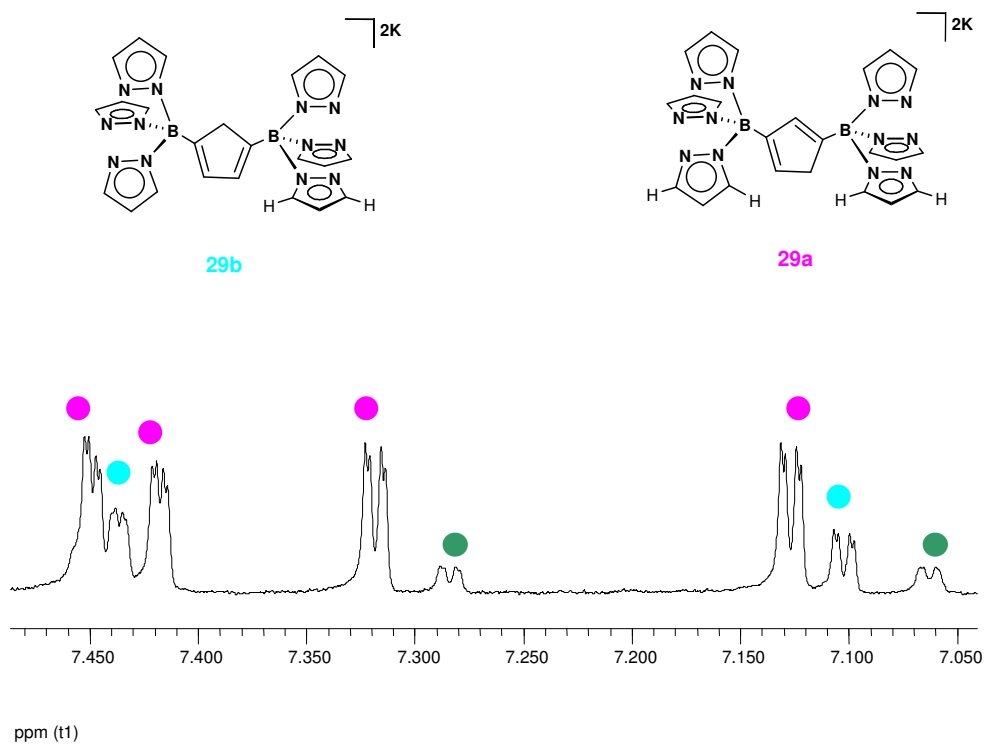


Abb. 2.22.: Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **29a-c** (pzH-3/5-Bereich) (Grüner Punkt: möglicherweise drittes Isomer).

**29a** kristallisiert nach Zugabe von 18K6 aus einer THF-Lösung (trikline Raumgruppe *P*-1). Die Verbindung bildet zentrosymmetrische Dimere mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Dimer (**29a**(18K6)(THF)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wird aus zwei C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-/Tp<sub>2</sub>-Hybrid-Fragmenten und zwei Kaliumionen gebildet. Dabei nehmen letztere eine verbrückende Position zwischen den beiden Liganden ein. Die beiden anderen Kaliumionen werden jeweils von einem Kronenether und zwei THF-Molekülen koordiniert (Abb. 2.23.).

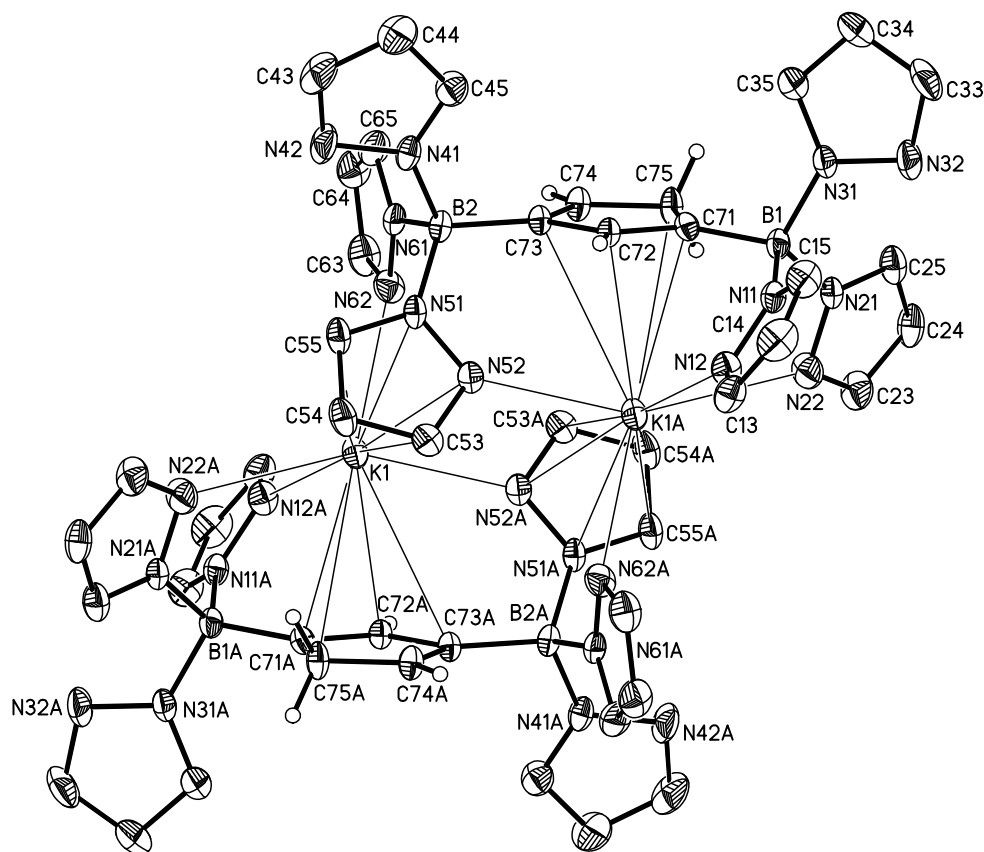


Abb. 2.23.: Molekülstruktur des CpH/Tp<sub>2</sub>-Hybridliganden (**29a**(18K6)(THF)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> im ORTEP-Plot, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome, die Kaliumionen und die dazugehörigen Kronenether- und THF-Moleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

In Tab. 2.10. sind einige wichtige Bindungslängen und -winkel von  $(\mathbf{29a}(18\mathbf{K6})(\text{THF})_2)_2$  zusammengefasst.

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $(\mathbf{29a}(18\mathbf{K6})(\text{THF})_2)_2$	
C(71) – C(72)	1.377(5)
C(72) – C(73)	1.490(6)
C(73) – C(74)	1.354(6)
C(74) – C(75)	1.495(6)
C(75) – C(71)	1.495(6)
K(1) – COG(Cp#)	3.152
K(1) – COG(pz(5))	3.070
COG(Cp) – C(71) – B(1)	6.07
COG(Cp) – C(73) – B(2)	2.03

Tab. 2.10.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $(\mathbf{29a}(18\mathbf{K6})(\text{THF})_2)_2$  (-x+2,-y+1,-z+1 (#1)).

Die Bindungslängen  $C(71) - C(72) = 1.377(5) \text{ \AA}$  und  $C(73) - C(74) = 1.354(6) \text{ \AA}$  sind die kürzesten Abstände im Cyclopentadienylring und belegen somit eindeutig an welchen Stellen sich Doppelbindungen befinden. Auch die beiden H-Atome am C-Atom C(75) konnten eindeutig lokalisiert werden. Das Kaliumion K(1) bindet an die vier  $\pi$ -Elektronen eines Cyclopentadienylrings und eines pz(N(51))-Ringes im  $\pi$ -Modus (3.152 Å und 3.070 Å). Darüberhinaus wird es von den Pyrazolylingen pz(N(11A)), pz(N(21A)), pz(N(51A)) und pz(N(61)) im  $\sigma$ -Modus koordiniert.

Im Gegensatz zu  $(\mathbf{29a}(18\mathbf{K6})(\text{THF})_2)_2$  bildet der Kronenether-freie Hybrid-Ligand im festen Zustand Polymere  $(\mathbf{29a}(\text{THF})_2)_\infty$  aus (Abb. 2.24.).

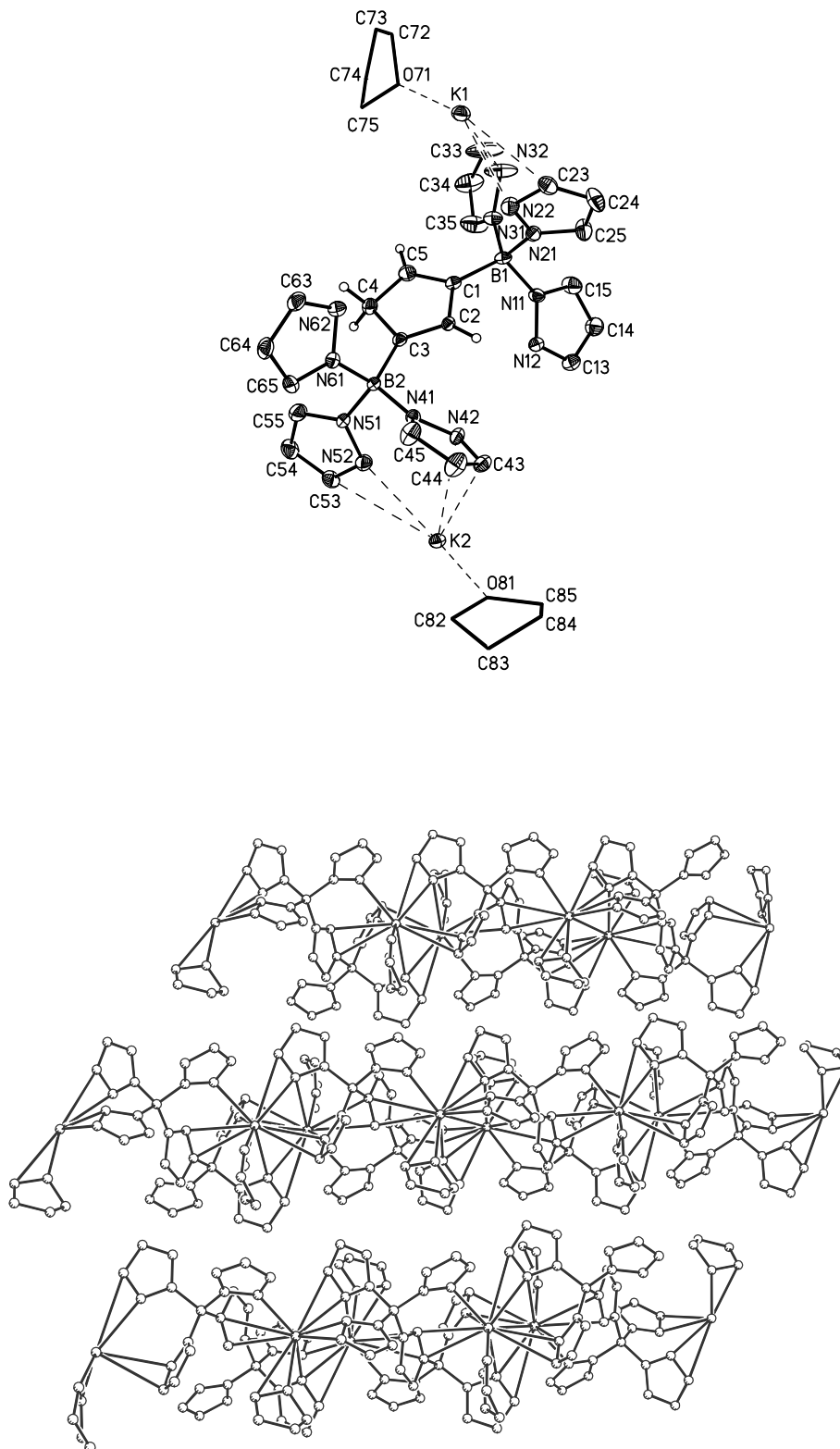


Abb. 2.24.: Molekülstruktur im ORTEP-Plot, 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Ausschnitt aus der Struktur des CpH/Tp<sub>2</sub>-Hybridliganden (**29a**(THF)<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. Die meisten Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet und die THF-Moleküle wurden im ORTEP-Plot als Strich-Modell dargestellt.

$(\mathbf{29a}(\text{THF})_2)_\infty$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Es liegen immer zwei Kaliumionen zwischen zwei Hybridliganden, wobei jedes von ihnen durch Pyrazolylgruppen dreier verschiedener Tp-Einheiten koordiniert ist. Darüber hinaus wird die Ligandensphäre jedes Kaliumions von einem THF-Molekül vervollständigt. Jedes Kaliumion bindet an das  $\pi$ -System eines Cyclopentadienylrings. Dadurch entstehen parallele Schichten an Hybrid-Liganden und Kaliumionen, wobei die Cyclopentadienylringe versetzt zueinander angeordnet sind. Die Bindungslängen und -winkel von  $(\mathbf{29a}(\text{THF})_2)_\infty$  sind in Tab. 2.11. zusammengefasst.

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $(\mathbf{29a}(\text{THF})_2)_\infty$	
C(1) – C(2)	1.482(6)
C(2) – C(3)	1.360(5)
C(3) – C(4)	1.524(6)
C(4) – C(5)	1.491(6)
C(5) – C(1)	1.351(6)
K(1) – COG(Cp)	3.163
COG(Cp) – C(1) – B(1)	3.76
COG(Cp) – C(3) – B(2)	5.47

Tab. 2.11.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $(\mathbf{29a}(\text{THF})_2)_\infty$ .

Anhand der Tab. 2.10. und 2.11. kann man deutlich erkennen, dass die Bindungslängen und -winkel von  $(\mathbf{29a}(\text{THF})_2)_\infty$  sehr ähnlich zu denen von  $(\mathbf{29a}(18\text{K}6)(\text{THF})_2)_2$  sind. Auch im Falle von  $(\mathbf{29a}(\text{THF})_2)_\infty$  konnten alle H-Atome am Cyclopentadienylring in der Elektronendichtekarte lokalisiert werden. Auf eine weitere Diskussion der Daten wird wegen der Analogie zu  $(\mathbf{29a}(18\text{K}6)(\text{THF})_2)_2$  verzichtet.

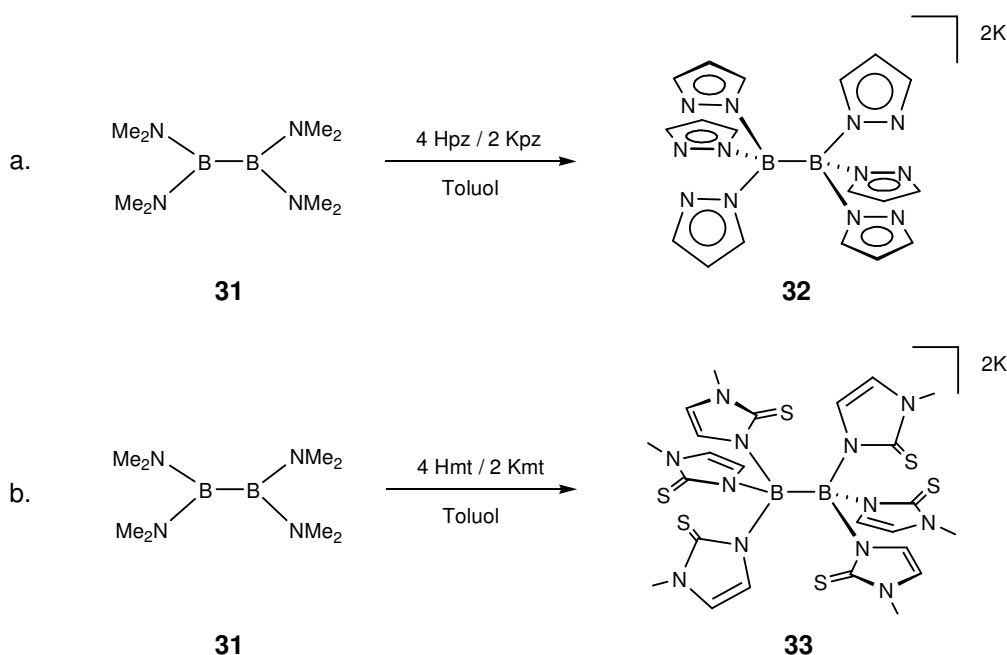
Sämtliche Versuche, den CpH-/Tp<sub>2</sub>-Hybrid-Liganden (**29a**) mit Hilfe von Kaliumhydrid, Lithiumamid, LDA, <sup>t</sup>BuLi oder Titan(IV)amid zu deprotonieren führten zu Zersetzungsprodukten und schlugen daher fehl.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das ursprüngliche Ziel ausgehend von einem Cymantrenylskorpionat den freien Hybrid-Liganden unter photolytischen Bedingungen freizusetzen, erreicht wurde. Ligand **29a** beinhaltet drei funktionelle Gruppen, die an Übergangsmetallionen zu koordinieren vermögen und besitzt daher großes Potential sowohl für die Materialwissenschaften als auch in der homogenen Katalyse.

## 2.7. Darstellung von ditopen Poly(mercaptomethylimidazolyl)boraten

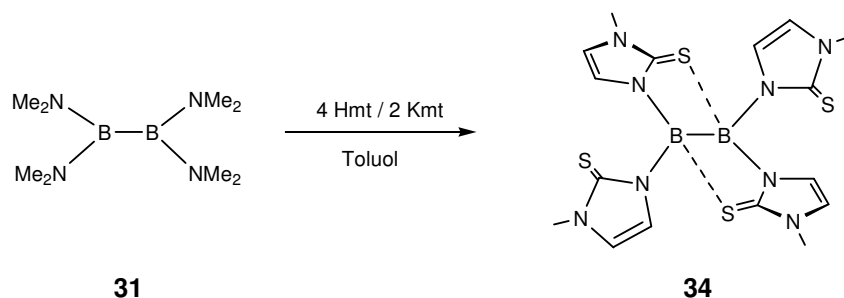
### 2.7.1. Bor-Bor-verknüpfte ditope Poly(mercaptomethylimidazolyl)borate

In Anlehnung an die Synthese des ersten ditopen Tris(pyrazol-1-yl)borats  $K_2[B_2pz_6]$  (**32**) im Jahre 1988 durch Niedenzu et al. (Schema 2.15., a.)<sup>[16]</sup>, sollte nun das erste ditope Tris(mercaptomethylimidazolyl)borat  $K_2[B_2mt_6]$  (**33**) dargestellt werden (Schema 2.15., b.).



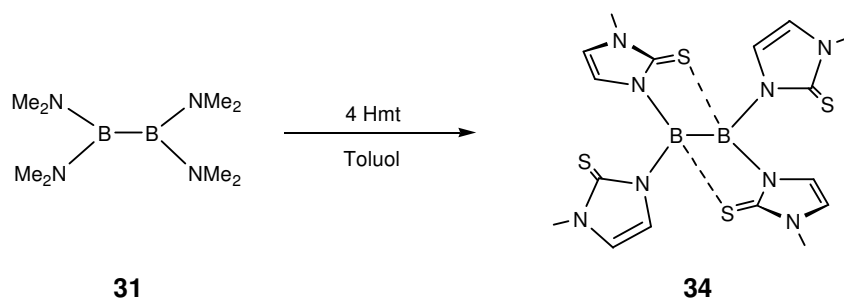
Schema 2.15.: Synthese von  $K_2[B_2pz_6]$  (**32**) nach Niedenzu (a.) und geplante Syntheseroute von  $K_2[B_2mt_6]$  (**33**) (b.).

Doch im Gegensatz zu Reaktion a. entstand im Falle der Umsetzung b. nicht das gewünschte Diborat **33**, sondern ein vierfach-substituiertes Diboran(4) **34** (Schema 2.16.).



Schema 2.16.: Umwandlung von **31** in das Diboran(4) **34**.

Auch unter Verwendung anderer Lösungsmittel gelang es nicht, das Diborat **33** herzustellen, sondern die Reaktion blieb stets auf der Stufe des Tetrakis(mercaptomethylimidazolyl)-diborans **34** stehen. Offenbar ist die Reaktivität von **34** aufgrund der intramolekularen B-S-Bindung stark herabgesetzt. Eine vergleichbare doppelt verbrückte Struktur würde im Falle der Pyrazolderivate zu ungünstigen viergliedrigen Ringen führen und findet daher nicht statt. Wiederholt man die Umsetzung von **31** unter Einsatz von vier Äquivalenten Hmt erhält man **34** in hohen Ausbeuten und großer Reinheit (Schema 2.17.).



Schema 2.17.: Optimierte Darstellung von **34**.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von **34** liegt mit einer Verschiebung von  $\delta = 5.4$  im tetrakoordinierenden Bereich, was mit dem Vorschlag einer doppelt verbrückten Struktur in Einklang ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **34** erhält man jeweils einen Satz an Signalen für die freien und die verbrückenden Mercaptomethylimidazolylsubstituenten ( $\delta = 6.47, 6.57, 6.82, 7.86$ ). Die Daten des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums sind ebenfalls mit Struktur **34** vereinbar.

Um herauszufinden ob die B-S-Koordination von **34** bei höheren Temperaturen reversibel ist, wurden Hochtemperatur-NMR-Spektren von **34** aufgenommen. In Abb. 2.25. sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **34** bei unterschiedlichen Temperaturen einander gegenübergestellt.

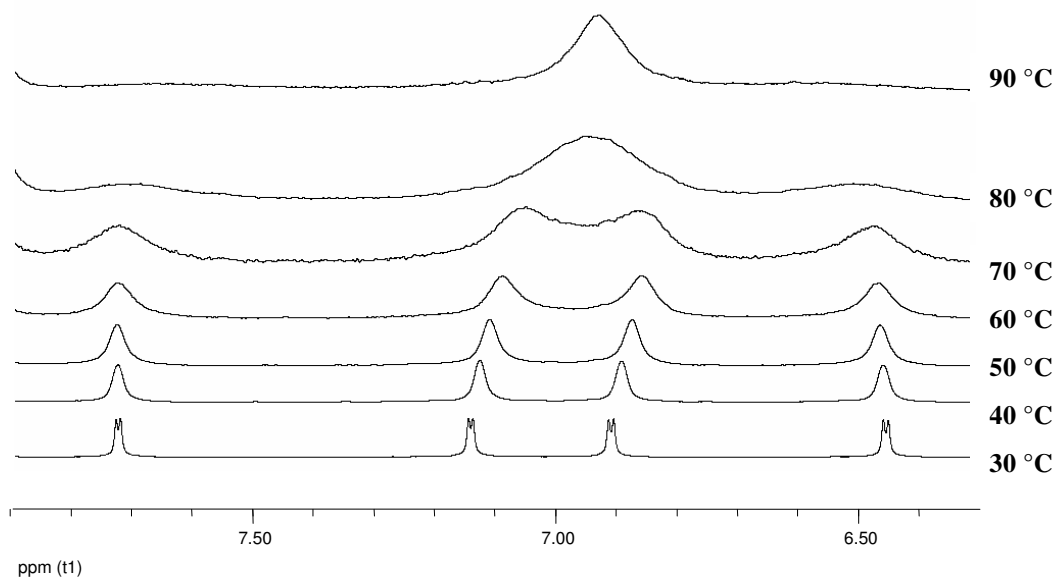


Abb. 2.25.: Ausschnitt aus den Hochtemperatur-NMR-Spektren von **34** (CH-Bereich) (30 °C–90 °C).

Wie man deutlich in Abb. 2.25. erkennen kann, werden die Signale bei höheren Temperaturen immer breiter und wandern aufeinander zu, bis schließlich bei 90 °C alle vier Signale zusammenfallen. Im NMe-Bereich beobachtet man den gleichen Effekt. Diese Ergebnisse belegen eindeutig, dass die B-S-Koordination bei höheren Temperaturen aufgebrochen wird und somit die Einführung eines weiteren Substituenten an den beiden Boratomen prinzipiell möglich sein könnte.

**34** kristallisiert zusammen mit 1.5 Äquivalenten THF in Form farbloser Kristalle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (**34**(THF)<sub>1.5</sub>). Die Festkörperstruktur ist in Abb. 2.26. dargestellt und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2.12. zusammengefasst.



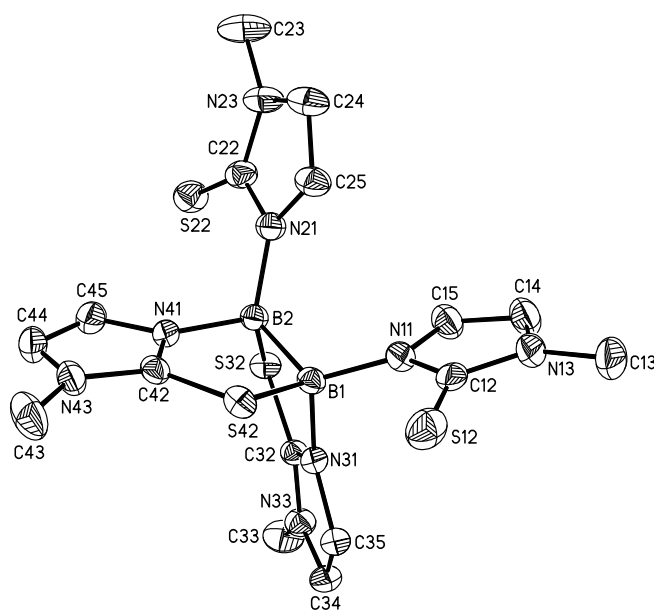


Abb. 2.26.: Molekülstruktur des Diborans  $34(\text{THF})_{1.5}$  im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die THF-Moleküle und die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $34(\text{THF})_{1.5}$	
B(1) – B(2)	1.769(4)
B(1) – N(11)	1.553(3)
B(1) – N(31)	1.568(3)
B(2) – N(21)	1.548(3)
B(2) – N(41)	1.583(3)
B(1) – S(42)	1.975(3)
B(2) – S(32)	1.987(3)
B(1) – S(42) – C(42)	89.28(11)
B(2) – S(32) – C(32)	89.39(11)
$\text{mt}^{*1} // \text{mt}^{*2}$	95.2

Tab. 2.12.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $34(\text{THF})_{1.5}$ ;  $\text{mt}^{*1}$  und  $\text{mt}^{*2}$  sind die verbrückenden Mercaptomethylimidazolylsubstituenten.

Wie bereits aus den NMR-Spektren von **34** abgeleitet, enthält die Verbindung vier Mercaptomethylimidazolyrings, von denen zwei B-S-Adduktbindungen ausbilden. Beide Boratome sind demnach tetrakoordiniert und über zwei Mercaptomethylimidazolyl-substituenten verbrückt. Die B-B-Bindungslänge in **34**(THF)<sub>1.5</sub> (1.769(4) Å) ist ähnlich zu dem Diboran(4)-Pyrazol-Addukt B<sub>2</sub>pz<sub>4</sub>·2Hpz (1.765(6) Å)<sup>[16]</sup>. Die B-N-Bindungslängen zu verbrückenden mt-Substituenten sind geringfügig, aber dennoch signifikant länger als diejenigen zu den terminalen mt-Substituenten. Die beiden verbrückenden mt-Substituenten stehen mit einem Winkel von 95.2° nahezu orthogonal aufeinander. In Verbindung **34** sind die Boratome sterisch gut abgeschirmt, was die geringe Reaktivität dieser Verbindung erklären könnte.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde versucht die B-S-Koordination von **34** bei erhöhten Temperaturen aufzubrechen und einen weiteren Substituenten an jedem Boratom einzuführen. Doch jeglicher Versuch dieser Art scheiterte und es kristallisierte stets **34**(THF)<sub>1.5</sub> aus. Es kamen verschiedene N-Nucleophile, wie z.B. Kmt, Kpz oder Pyridin, zum Einsatz. Bei Verwendung stärkerer Nucleophile, wie Phenyllithium erhielt man Gemische mehrerer Produkte, wobei vermutlich auch die B-B-Bindung gespalten wurde.

Zu Vergleichszwecken wurde im Rahmen der von mir betreuten Bachelorarbeit von Herrn Steffen Pospiech das Tetrakis(mercaptoethylimidazolyl)diboran **35** (Abb. 2.27.) analog zur Synthese von **34** dargestellt und vollständig charakterisiert.<sup>[71]</sup> Alle analytischen Daten sind sehr ähnlich zu **34** und werden an dieser Stelle nicht diskutiert.

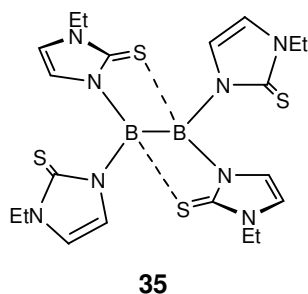
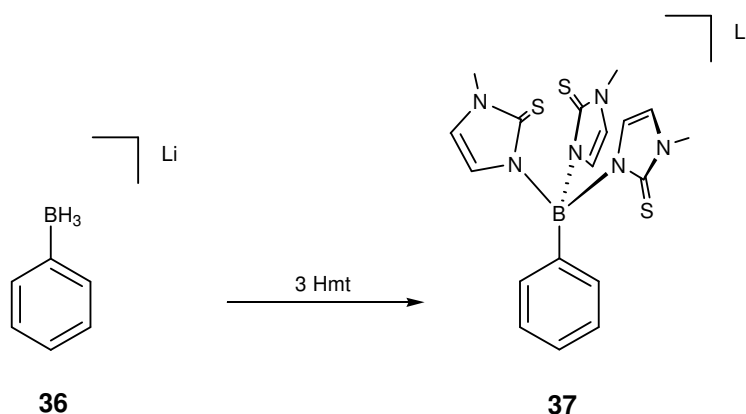


Abb. 2.27: Schematische Darstellung von Tetrakis(mercaptoethylimidazolyl)diboran (**35**).

### 2.7.2. Phenylen-verbrückte ditope Poly(mercaptomethylimidazolyl)borate

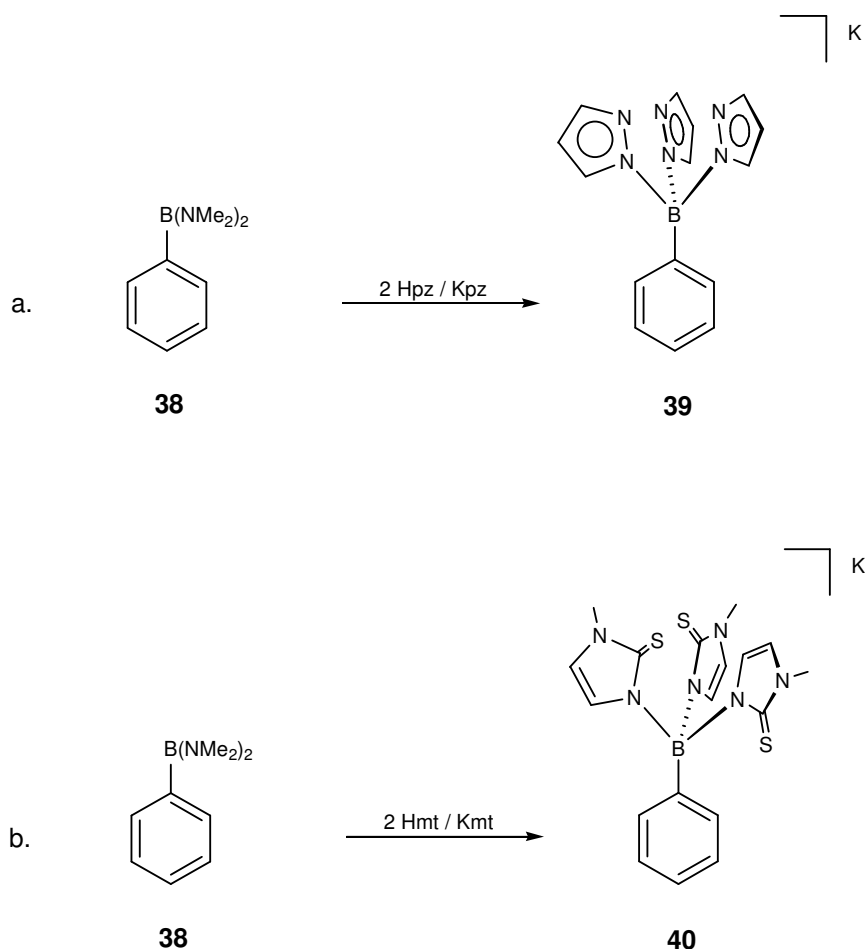
Aufgrund der beschriebenen Probleme bei der Darstellung Bor-Bor-verknüpfter ditoper (Mercaptomethylimidazolyl)borate konzentrierten wir uns im Folgenden auf die Synthese ditoper 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückter Tris(mercaptomethylimidazolyl)borate. Der größere B-B-Abstand in den neuen Zielverbindungen sollte die Ausbildung intramolekularer B-S-Addukte unterbinden und dadurch die Reaktivität der kritischen Zwischenstufe  $mt_2B-R-Bmt_2$  erhöhen.

Bisher existieren kaum Tm-Derivate, die anstatt des H-Atoms als vierten Substituenten am Boratom einen Rest R (R = Alkyl, Aryl) tragen. Eines der wenigen literaturbekannten Beispiele ist der Ligand  $Li[(C_6H_5)Tm]$  **37**. Synthetisiert wurde **37** ausgehend von  $Li[(C_6H_5)BH_3]$  **36** und Mercaptomethylimidazol unter Entwicklung von  $H_2$  (Schema 2.18.).<sup>[72]</sup>



Schema 2.18.: Literaturbekannte Synthese zur Darstellung von  $Li[(C_6H_5)Tm]$  (**37**).

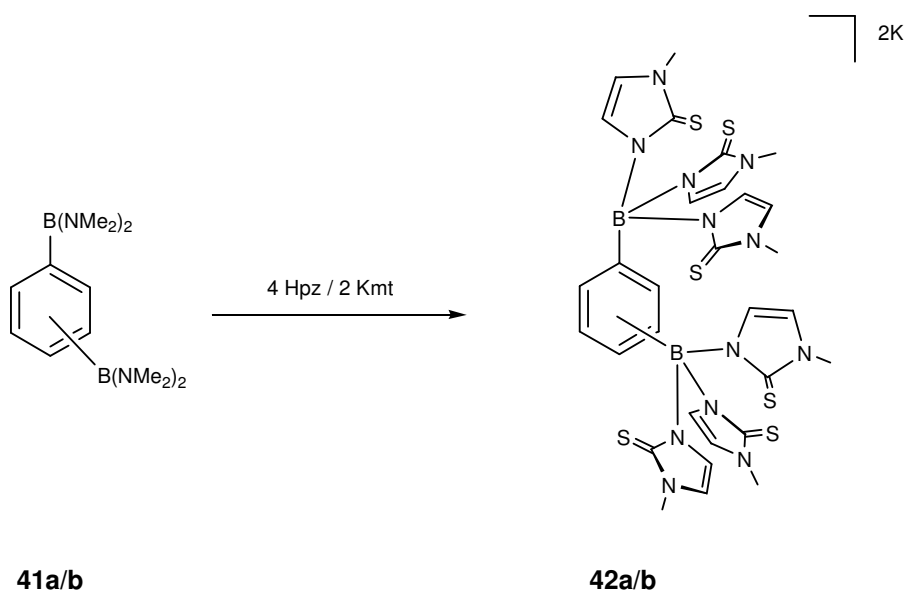
Bei B-substituierten Tris(pyrazol-1-yl)boraten werden die Pyrazolylreste häufig über den Austausch von Dimethylaminogruppen eingeführt. Beispielsweise lässt sich  $PhB(NMe_2)_2$  (**38**) mit einem Äquivalent Kaliumpyrazolid und zwei Äquivalenten Pyrazol in hohen Ausbeuten zu  $K[(C_6H_5)Bpz_3]$  (**39**) umsetzen (Schema 2.19. a.).<sup>[73]</sup> Um zu überprüfen, ob dieser Syntheseweg auch auf die Tris(mercaptomethylimidazolyl)borate anwendbar ist, sollte zunächst  $K[(C_6H_5)Bmt_3]$  (**40**) präpariert werden (Schema 2.19. b.).



Schema 2.19.: a. Syntheseroute zu  $\text{K}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bpz}_3]$  (**39**) und b. möglicher Darstellungsweg zu  $\text{K}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bmt}_3]$  (**40**).

In der Tat lässt sich **40** in guter Ausbeute und Reinheit erhalten. Alle spektroskopischen Daten von **40** sind sehr ähnlich zu denen des Lithiumsalzes **37**.<sup>[72]</sup> Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erhält man ein Singulett bei  $\delta = 3.00$ . Im Protonen-NMR-Spektrum beobachtet man eine Verbreiterung der Signale einer CH-Gruppe im Mercaptomethylimidazolylring und der *ortho*-H-Atome des Phenylrings. Für das Li-Salz wurde das gleiche Phänomen beschrieben. Die Autoren führen die Signalverbreiterung auf das hohe Quadrupolmoment des Boratoms zurück.<sup>[72]</sup> Gegen diese Interpretation spricht, dass Phenyltris(pyrazol-1-yl)borat (**39**) gut aufgelöste Resonanzen zeigt. Plausibler ist daher, dass die sterisch anspruchsvolleren Mercaptomethylimidazolylreste im Gegensatz zu den Pyrazolylringen um die B-N-Bindung rotationsgehindert sind.

Da der Darstellungsweg des Phenyltris(mercaptopomethylimidazolyl)borats (**40**) über das Boramin erfolgreich war, sollte diese Methode nun auch für die Synthese der 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückten Tm-Liganden angewendet werden (Schema 2.20.).



Schema 2.20.: Synthese von 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückten Tris(mercaptomethylimidazolyl)boraten (**42a/b**; a = 1,3; b = 1,4).

In beiden Fällen wurde genauso verfahren wie bei dem zuvor beschriebenen monotopen Tm-Liganden **40**. Man erhielt jeweils farblose Feststoffe, die in den meisten Lösungsmitteln nur schlecht löslich waren. Die NMR-Spektren wurden deshalb in  $d_6$ -DMSO aufgenommen. Seltsamerweise konnte man in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **42a/b** keine Resonanzen erkennen, was vermutlich auf eine extreme Signalverbreiterung zurückzuführen ist. Um sicher zu gehen, dass eine Bor-Spezies vorliegt, wurden zu der gemessenen Probe einige Tropfen wässrige HCl gegeben und erneut ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Durch diese Maßnahme sollten vorhandene Bor-Verbindungen hydrolysiert werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum konnte anschließend in der Tat eine Resonanz bei einer Verschiebung von  $\delta = 20.0$  beobachtet werden, welche auf die Bildung von Borsäure zurückzuführen ist.<sup>[74, 75]</sup> Im Protonen-NMR-Spektrum von **42a** und **42b** hingegen beobachtet man zwei Dubletts für die CH-Gruppen und ein Singulett für die N-Methylgruppe der Mercaptomethylimidazolylreste im Verhältnis von 1:1:3. Weiterhin findet sich in beiden Fällen eine Resonanz bei ca.  $\delta = 2.20$ , welche im Bereich von NMe-Signalen liegt. Da bei der Reaktion zu **42a** bzw. **42b** Dimethylamin frei wird, könnte dieses Signal auf die Anwesenheit von  $\text{HNMe}_2$  hinweisen, welches koordiniert vorliegen müsste. Im Bereich der Phenylenringe sah man keine Signale, was angesichts der oben beschriebenen Signalverbreiterungen für die *ortho*-H-Protonen von **37** und **40** nicht verwunderlich ist, da die sterische Belastung der Moleküle durch die zweite Tm-Gruppe nochmals erhöht wurde.

Die ESI/MS-Spektroskopie konnte zur Strukturaufklärung der Borate nicht eingesetzt werden, da **42a/b** in den dort verwendeten Lösungsmitteln nicht löslich sind.

Im Rahmen der von mir betreuten Bachelorarbeit von Herrn Steffen Pospiech gelang es, die 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückten Tris(mercaptoethylimidazolyl)borate **43a** und **43b** zu synthetisieren (Abb. 2.28.).<sup>[71]</sup> Beide Verbindungen sind besser löslich als **42a** und **42b** und konnten daher auch über ESI/MS-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden.

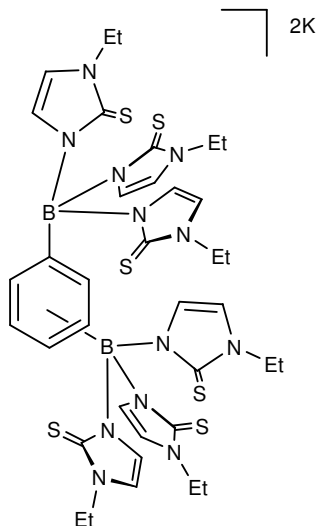
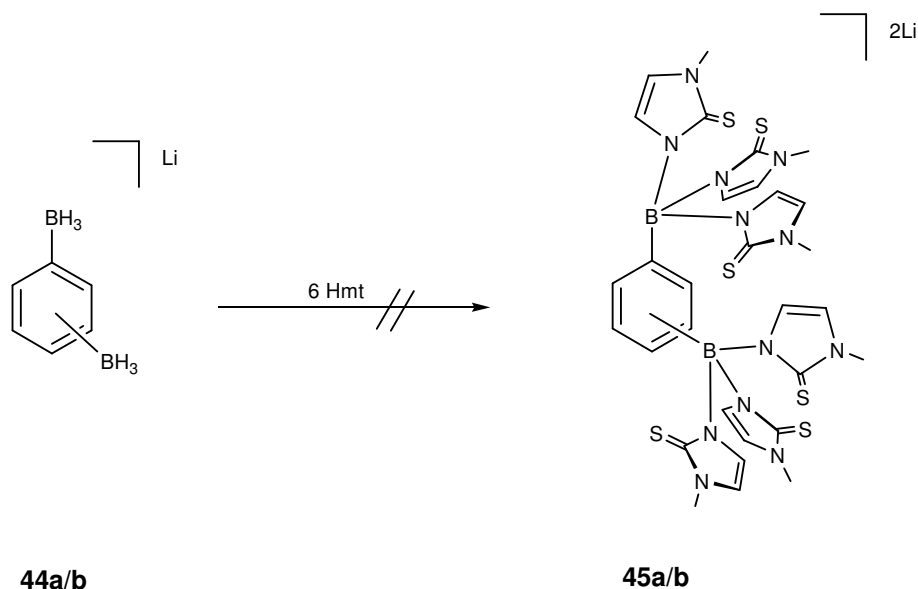


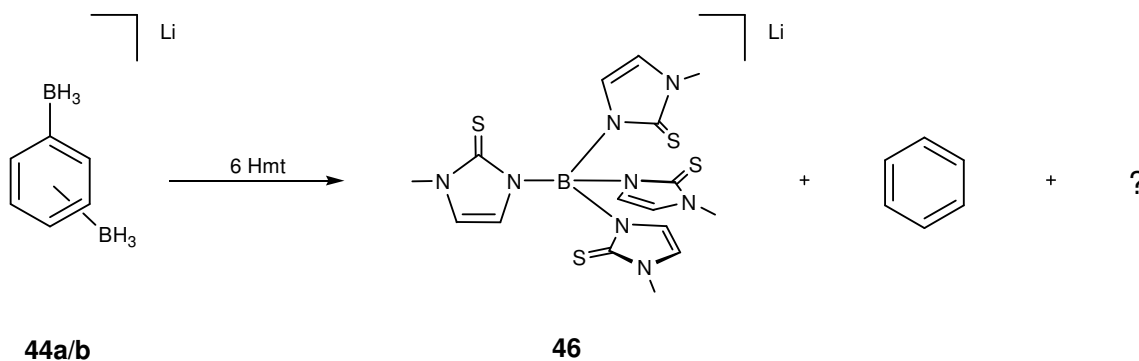
Abb. 2.28.: Die im Rahmen der Bachelorarbeit von Herr Steffen Pospiech synthetisierten 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückten Tris(mercaptoethylimidazolyl)borate (**43a/b**; a = 1,3; b = 1,4).

Da die Syntheseroute über einen Dimethylaminoboran-Austausch neben den Boraten **42a** und **42b** ein sehr schwer abtrennbares Nebenprodukt lieferte, versuchten wir als nächstes, analog zur Literaturvorschrift für die Synthese von  $\text{Li}[(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Tm}$  (**37**)<sup>[72]</sup>, über  $\text{Li}_2[(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{BH}_3)_2]$  (**44a/b**)<sup>[76]</sup> die Lithiumsalze **45a/b** der 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückten Tris(mercaptopmethyylimidazolyl)borate darzustellen (Schema 2.21.).



Schema 2.21.: Versuch einer Synthese von 1,3- und 1,4- Phenylen-verbrückten Tris(mercaptopmethyylimidazolyl)boraten (**45a/b**) ausgehend von ditopen Borhydriden **44a/b** (a = 1,3; b = 1,4).

In beiden Fällen isolierten wir als Produkt  $\text{Li}[\text{Bmt}_4]$  (**46**), was belegt, dass es im Verlauf dieser Reaktionen zu einer B-C-Bindungsspaltung kam (Schema 2.22.). Ein weiteres Indiz dafür ist die Abwesenheit jeglicher Aromatensignale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsprodukte. Gebildetes Benzol wurde wahrscheinlich während der Aufarbeitung entfernt. Neben **46** konnte man noch eine zweite Spezies, die Mercaptopmethyylimidazolylreste enthält nachweisen. Es gelang jedoch nicht, diese eindeutig zu identifizieren.



Schema 2.22.: Eingetretene Reaktion bei dem Versuch 1,3- und 1,4- Phenylen-verbrückte Tris(mercaptopmethyylimidazolyl)borate zu synthetisieren.

Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Bisher gelang es nicht, einen Darstellungsweg zu analysenreinen 1,3- und 1,4- Phenylen-verbrückten Tris(mercaptomethylimidazolyl)boraten zu finden. Die bislang einzige Möglichkeit, die Verbindungen **42a** und **42b** aufzureinigen, besteht in deren Umsalzung zu einem Übergangsmetall-Komplex (siehe Kap. 2.8.). Durch den Austausch von Mercaptomethylimidazolyl- gegen Mercaptoethylimidazolylreste wird die Löslichkeit der 1,3- und 1,4- Phenylen-verbrückten Borate wesentlich besser.



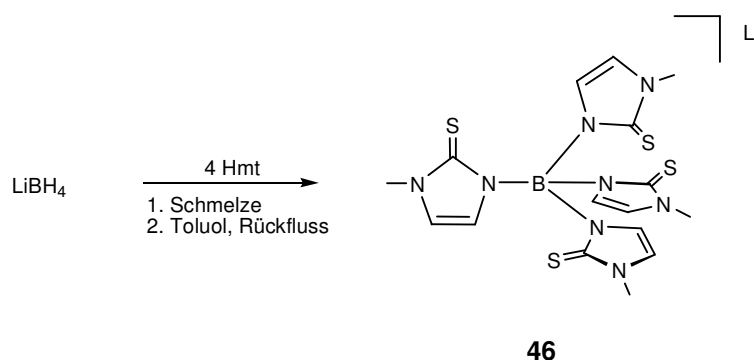
### 2.7.3. Gezielte Synthese von Tetrakis(mercaptomethylimidazolyl)borat

Verbindung **46** ist bisher nicht literaturbekannt, allerdings existieren ähnliche Borate mit anderen heterozyklischen Substituenten, wie z.B. Pyrazol oder 2-Mercaptothiazol.<sup>[77-79]</sup>

Liganden des Typs **46** können zum einen über drei der vier Substituenten an das gleiche Übergangsmetallion koordinieren und somit mononukleare Komplexe bilden.<sup>[77-80]</sup> Zum anderen vermögen sie über jeweils zwei ihrer Donor-Gruppen an Übergangsmetallionen zu binden, so dass oligonukleare Komplexe bzw. Koordinationspolymere entstehen.<sup>[79-85]</sup>

Da **46** dementsprechend von großem Interesse ist, sollte zunächst ein gezielter Syntheseweg entwickelt werden, um schließlich die Koordinationseigenschaften dieses Liganden untersuchen zu können.

Das zu **46** analoge Tetrakis(pyrazol-1-yl)borat lässt sich aus einer Schmelze von  $\text{LiBH}_4$  und Pyrazol gewinnen.<sup>[77]</sup> Daher versuchten wir, **46** in Anlehnung an diese Vorschrift darzustellen (Schema 2.23.).



Schema 2.23.: Gezielte Darstellung von Tetrakis(mercaptomethylimidazolyl)borat (**46**).<sup>[86]</sup>

Als erstes wurde eine Mischung von Lithiumborhydrid und vier Äquivalenten Mercaptomethylimidazol so lange auf 200 °C erhitzt bis die Schmelze begann sich gelb zu färben. Dann wurde die Mischung in Toluol aufgenommen und für 11 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Über diesen Weg erhält man **46** in guten Ausbeuten.<sup>[86]</sup>

Bemerkenswert ist, dass **46** luftstabil und unempfindlich gegenüber Wasser und HCl ist.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erhält man für **46** ein scharfes Singulett mit einer Verschiebung von  $\delta = 0.5$ . Die Resonanzen im Protonen-NMR-Spektrum liegen bei  $\delta = 3.33$  für die NMe-Gruppe und bei  $\delta = 6.66$  und  $6.81$  für die CH-Gruppen (Integralverhältnis 12:4:4). Die Daten des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums sind Kap.7.4. zu entnehmen.

Kristalle in Form von farblosen Würfeln erhält man aus einer MeOH/H<sub>2</sub>O-Lösung (1:1). Das Wasseraddukt **46**(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I4<sub>1</sub>/a* mit vier Formeleinheiten in der Zelle (Abb. 2.29.). Das Lithiumion wird von vier H<sub>2</sub>O-Molekülen koordiniert. Das Boratom ist hochsymmetrisch; alle Mercaptomethylimidazolylreste lassen sich durch Symmetrieelemente ineinander überführen. Die B-N- und C-S-Bindungslängen der Mercaptomethylimidazolylreste liegen alle im erwarteten Bereich. Die Winkel um das Boratom entsprechen mit einem Wert von 109.5(1)° dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°.

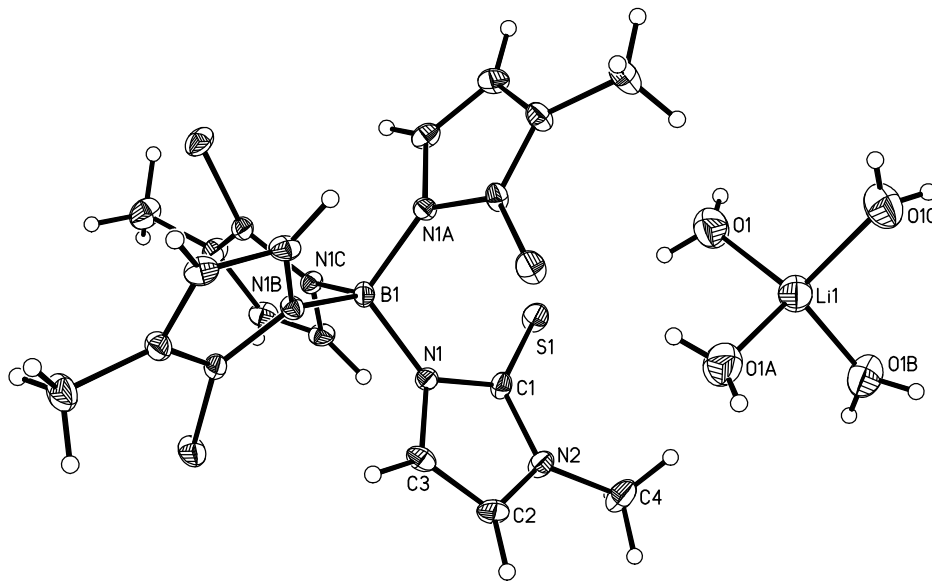
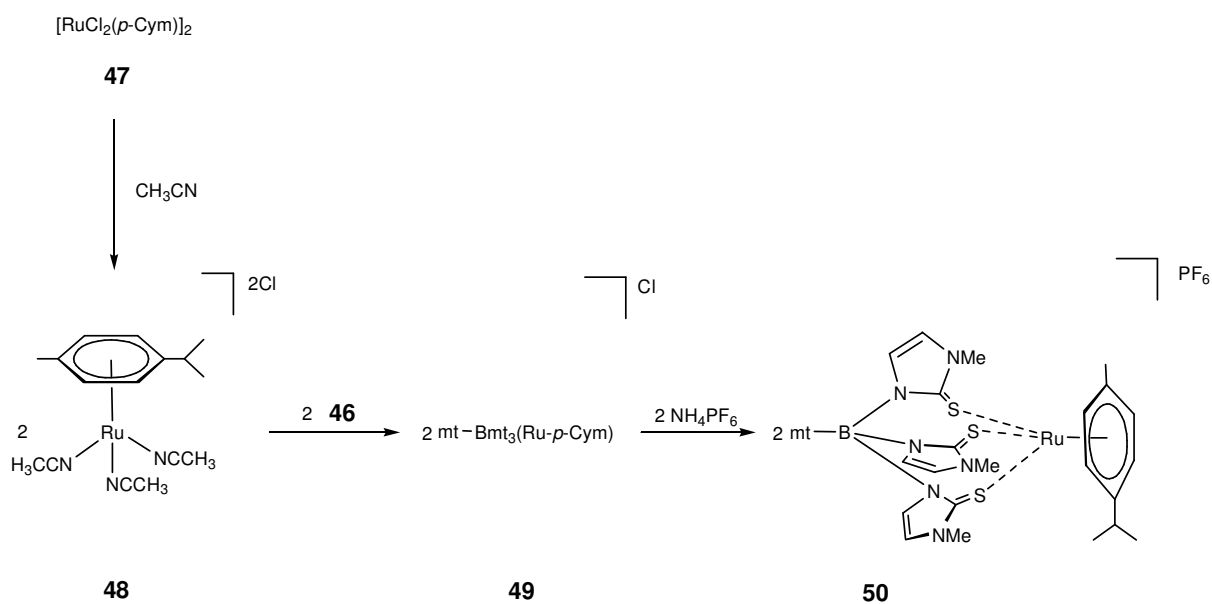


Abb. 2.29.: Molekülstruktur von **46**(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## 2.8. Rutheniumkomplexe der Poly(mercaptomethylimidazolyl)borate

Zunächst wurden die Koordinationseigenschaften des Liganden Tetrakis(mercaptomethylimidazolyl)borat (**46**) untersucht. Um die Bildung von schwerlöslichen Polymeren zu vermeiden, entschieden wir uns für ein Übergangsmetallreagenz, bei dem ein Koordinationshalbraum durch einen inerten Liganden blockiert ist. Diese Voraussetzung erfüllt das Dimer von Dichloro(*p*-Cymol)ruthenium(II)dimer ( $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-Cym})]_2$ , **47**). Diese Verbindung wurde schon öfter in literaturbekannten Synthesen von Rutheniumkomplexen der Tris(mercaptomethylimidazolyl)borate eingesetzt.<sup>[87-90]</sup> In Schema 2.24. ist die Syntheseroute des Ru-Komplexes **50** dargestellt.<sup>[86]</sup>



Schema 2.24.: Ru-*p*-Cymol-Komplex von Tetrakis(mercaptomethylimidazolyl)borat (**50**).<sup>[86]</sup>

Das Dimer **47** wurde zunächst durch Rühren in Acetonitril unter Bildung von **48** aufgebrochen.<sup>[91]</sup> Anschließend gab man den Liganden **46** hinzu und rührte die Reaktionsmischung für eine Stunde bei 60 °C. Um das Gegenion auszutauschen gab man anschließend  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  hinzu und rührte für zwei Tage bei Raumtemperatur. Der gebildete rotbraune Niederschlag wurde abfiltriert, gereinigt und analysiert.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **50** erhält man zwei Signalsätze für die Mercaptomethylimidazolylreste im Verhältnis von 1:3 was belegt, dass der Ligand in **50** mit drei der vier Mercaptomethylimidazolylreste an das Zentralion bindet. Des Weiteren beobachtet man für die beiden diastereotopen *iso*-Propyl-Substituenten am koordinierenden *para*-Cymol-Ring zwei Dubletts bei einer Verschiebung von  $\delta = 1.21$  und  $1.23$  mit einem Gesamtintegral von 6H. Für die Methylgruppe erhält man ein Singulett mit einem Integral von 3H ( $\delta = 2.21$ ) und für das H-Atom am *iso*-Propylrest ein Septett mit einem Integral von 1H ( $\delta = 2.95$ ). Die Aromatensignale erscheinen in einer Multipllettstruktur bei  $\delta = 5.35$  mit einem Integral von 4H.

Rote Kristalle des Ruthenium-Komplexes **50** konnten durch langsame Diffusion einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in Pentan gezüchtet werden. Die Verbindung kristallisiert zusammen mit einem Äquivalent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit ( $\mathbf{50}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ , Abb. 2.30.).

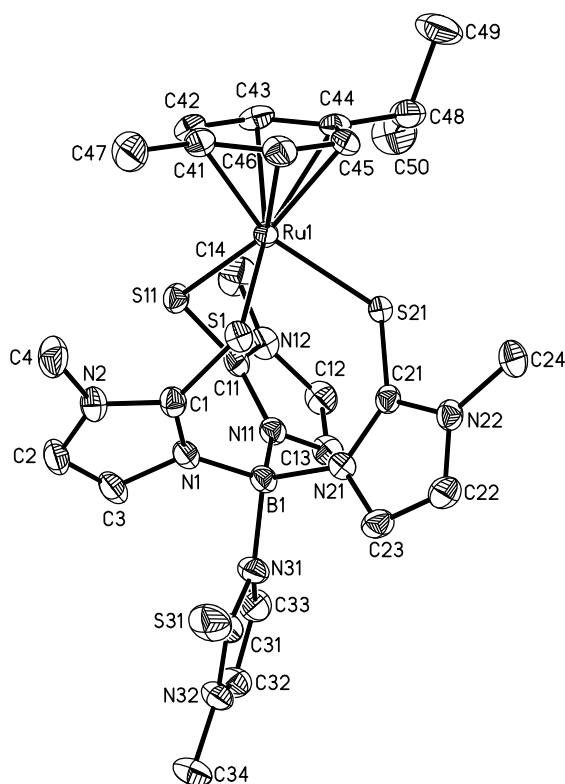


Abb. 2.30.: Molekülstruktur des Ru-Komplexes  $\mathbf{50}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  (abgebildet ist nur ein Enantiomer) im ORTEP-Plot 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome, das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül und das Gegenion  $\text{PF}_6$  wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

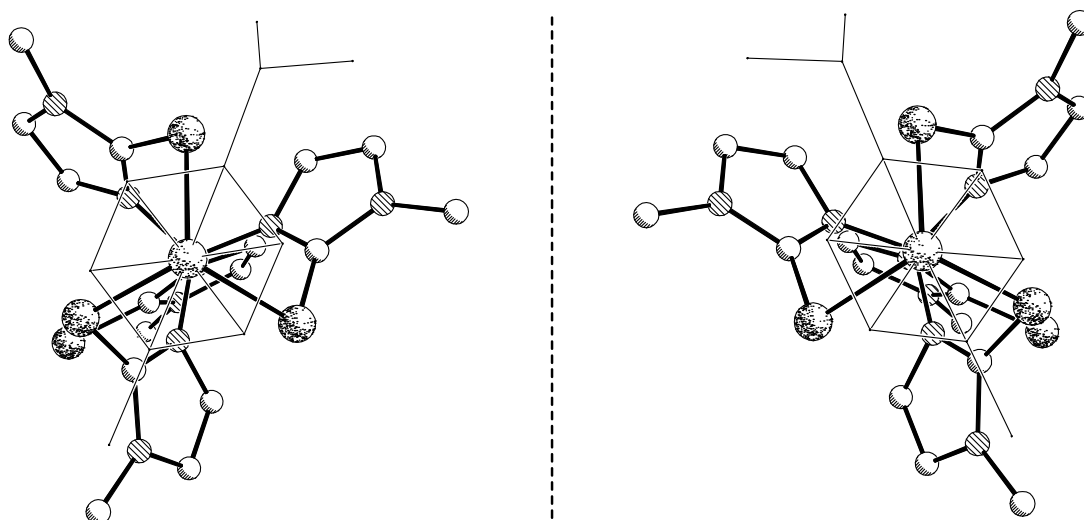


Abb. 2.31.: Gegenüberstellung der beiden Enantiomere von **50**(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) im Kugel-Stab-Modell. Die H-Atome, das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Molekül und das Gegenion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet und der *p*-Cymol Substituent wurde als Strich-Modell dargestellt.

Verbindung **50** gehört zu den Komplexen des Typs E(L<sub>2</sub>D)<sub>3</sub> (E = zentrales Atom, L = verbrückendes Atom, D = Donor Atom).<sup>[89]</sup> Diese Liganden können einen bizyklischen [3.3.3]-Käfig ausbilden, der eine chiral verdrehte C<sub>3</sub>-Symmetrie besitzt.<sup>[90]</sup> Die Mercaptomethylimidazolylreste vermögen somit auf zwei unterschiedliche Arten an das Metall zu koordinieren, so dass zwei Enantiomere entstehen (Abb. 2.31.). Die Festkörperstruktur von **50**(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zeigt jeweils eines der beiden Enantiomere in der Zelle. In Tab. 2.13. sind die relevanten Bindungslängen und -winkel von **50**(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zusammengefasst.

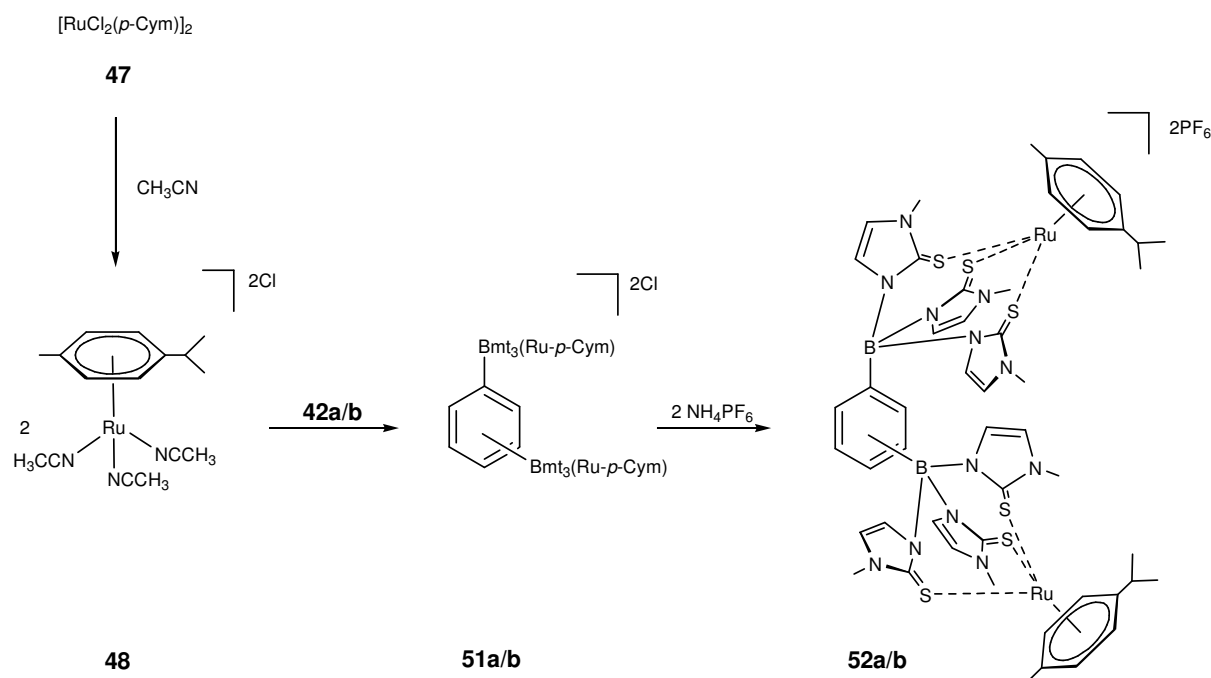
Bindungslängen, Atomabstände [Å] und Winkel [°] von <b>50</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	
B(1) - N(1)	1.547(5)
B(1) - N(11)	1.556(6)
B(1) - N(21)	1.576(5)
B(1) - N(31)	1.573(5)
Ru(1) - S(1)	2.425(1)
Ru(1) - S(11)	2.460(1)
Ru(1) - S(21)	2.426(1)
Ru(1) - COG(Cymol)	1.709
S(1) - Ru(1) - S(11)	91.21(3)
S(1) - Ru(1) - S(21)	89.68(3)
S(11) - Ru(1) - S(21)	92.92(3)

Tab. 2.13.: Ausgewählte Bindungslängen, Atomabstände und Bindungswinkel von **50**(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Das Rutheniumion wird von den Schwefelatomen dreier Mercaptomethylimidazolreste mit einer mittleren Bindungslänge von 2.437(1) Å koordiniert. Dieser Wert ist ähnlich zu der literaturbekannten Verbindung [Ru(*p*-Cymol)(N-Methylimidazol)Bmt<sub>3</sub>][Cl]<sub>2</sub> (Ru - S = 2.426(2) Å).<sup>[89]</sup> Die S - Ru - S - Winkel (S(1) - Ru(1) - S(11) = 91.21(3)°, S(1) - Ru(1) - S(21) = 89.68(3)°, S(11) - Ru(1) - S(21) = 92.92(3)°) kommen dem Wert für ideale Oktaederwinkel (90°) sehr nahe. Der Ru(1) - COG(Cymol) Atomabstand liegt mit einem Wert von 1.709 Å sehr nah zur vergleichbaren Verbindung [Ru(*p*-Cymol)(N-Methylimidazol)Bmt<sub>3</sub>][Cl]<sub>2</sub> (Ru - COG(Cymol) = 1.690 Å).<sup>[89]</sup> Der gemittelte  $\theta^m$ -Wert ( $\theta$  = N - B - Ru - S - Torsionswinkel) ist für **50**(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) mit einem Wert von 49.9° bzw. -49.9° etwas über dem Bereich für oktaedrisch koordinierte Metalle ( $\theta^m$ : 46.5 - 49.4°) und der gemittelte Wert für  $\omega^m$  ( $\omega$  = Winkel zwischen der Normalen der Imidazolylringe und dem B-Ru-Vektor) liegt mit 55.8° im Bereich für diese Komplexe ( $\omega^m$  = 55.0 - 61.7°).<sup>[92]</sup>

Da es bisher nicht gelungen ist, die 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückten Tris(mercaptomethylimidazolyl)borate **42a** und **42b** analysenrein zu erhalten, galt es nun, sie in Übergangsmetallkomplexe zu überführen in der Hoffnung, diese vollständig charakterisieren zu können. Da die Synthese des Rutheniumkomplexes **50** erfolgreich verlief, entschieden wir uns, die Liganden **42a** und **42b** ebenfalls mit dem Übergangsmetallsalz Dichloro(*p*-Cymol)ruthenium(II)dimer ([RuCl-(*p*-Cymol)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>, **47**) umzusetzen. In

Schema 2.25. ist die beschrittene Syntheseroute zu den Zielverbindungen **52a/b** zusammengefasst.



Schema 2.25.: Geplanter Syntheseweg zu den Ru-Komplexen (**52a/b**) der Liganden **42a/b** (a = 1,3; b = 1,4).

Analog zur Synthesevorschrift von **50** wurde zunächst das Dimer **47** durch Rühren in Acetonitril unter der Bildung von **48** aufgebrochen. Anschließend gab man jeweils die Liganden **42a** bzw. **42b** hinzu und erhitzte die Reaktionsmischung für eine Stunde auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Um das Gegenion auszutauschen wurde der Ansatz anschließend mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildeten rot-braunen Niederschläge wurden abfiltriert, gereinigt und analysiert.

Die NMR-Spektren des festen Produkts zeigten für die 1,3-substituierte Verbindung **52a** zu viele Signale, was vermuten lässt, dass diese Verbindung verunreinigt war. Auch konnte ihr Molekülpeak im ESI/Massen-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu waren die NMR-Spektren von **52b** in Einklang mit der postulierten Struktur und auch im ESI/Massen-Spektrum beobachteten wir den Molekülpeak bei  $m/z = 623.8$  ( $[(\text{C}_6\text{H}_4)(1,4\text{-Bmt}_3(\text{Ru-p-Cymol}))_2]^{2+}/2$ ).

Wiederum in Kooperation mit Herrn Steffen Pospiech gelang unter Verwendung der Ethylsubstituierten Liganden **43a** und **43b** nicht nur die Synthese des 1,4-verbrückten dinuklearen Ru-Komplexes **53b**, sondern auch die des 1,3-verbrückten Derivats **53a** (Abb. 2.32.).<sup>[71]</sup>

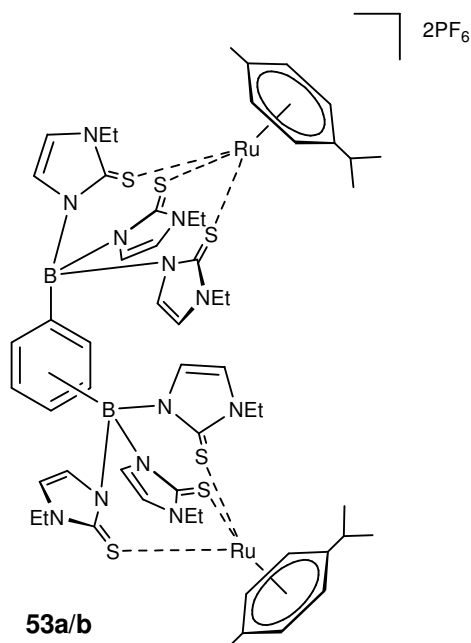


Abb. 2.32.: Ru-Komplexe der 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückten Tris(mercaptoethylimidazolyl)borate (**53a/b**).

Zur Synthese von ditopen Tris(mercaptomethylimidazolyl)boraten lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Darstellung des Bor-Bor-verknüpften Hexakis(mercaptomethylimidazolyl)diborats (**33**) bisher nicht gelang, da bei der Reaktion anstatt dessen das stabile Tetrakis(mercaptomethylimidazolyl)diboran **34** entstanden ist. Ditope Phenylen-verbrückte Tm-Liganden sind prinzipiell über eine Umaminierungsreaktion zugänglich. Probleme bei der Aufreinigung ließen sich für das 1,4-substituierte Derivat durch Umwandlung in den Ru-Komplex **52b** lösen.



### 3. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Entwicklung neuartiger Skorpionatliganden. Das erste Ziel bestand darin Skorpionatliganden aufzubauen, die aus zwei funktionellen Gruppen bestehen (Cp-/Tp-Hybrid-Liganden (**K**)): einer Tris(pyrazol-1-yl)borat-Einheit (Tp) und einem Cyclopentadienyling (Cp). Dieses Design ermöglicht sowohl die Ausbildung dinuklearer Verbindungen (**L**) als auch die Darstellung von „constrained-geometry“ Komplexen (**M**) (Abb. 3.1.).<sup>[24]</sup>

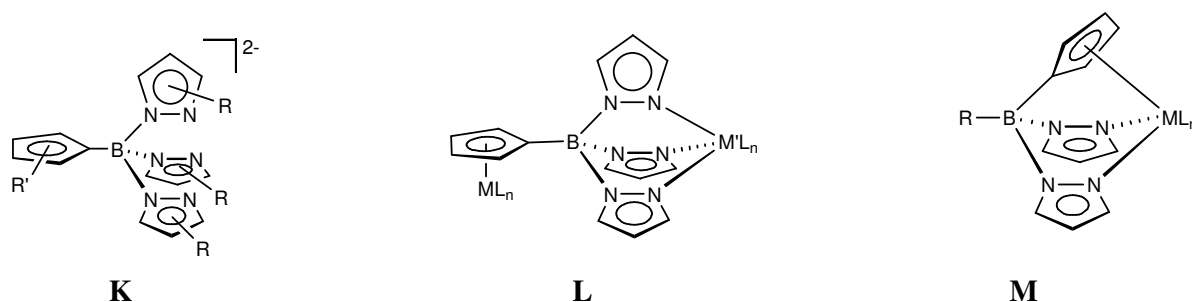


Abb. 3.1.: Cp-/Tp-Hybrid-Liganden (**K**) und ihre Koordinationsmöglichkeiten: verbrückend (**L**) und als „constrained- geometry“ Komplex (**M**).

Da freie Cp-/Tp-Hybrid-Liganden (**K**) bisher nur sehr eingeschränkt zugänglich sind,<sup>[25-27]</sup> wurde eine neue Synthesestrategie entwickelt. Diese geht von Cymantrenylskorpionaten wie **1a-c** (Abb. 3.2.) aus und verläuft über die anschließende Abspaltung des Mn(CO)<sub>3</sub>-Fragments hin zur Freisetzung des gewünschten Liganden. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation mussten zunächst die Synthesen der bereits in der Diplomarbeit synthetisierten Cymantrenylskorpionate **1a-c** optimiert und die Verbindungen vollständig charakterisiert werden.<sup>[41]</sup> Dabei fielen die Derivate **1b** und **1c** erstmals in so hoher Reinheit an, dass man die Festkörperstrukturen (**1b**THF)<sub>2</sub> und (**1c**THF)<sub>2</sub> bestimmen konnte.<sup>[43]</sup> Beide Verbindungen bilden im Kristall Dimere, die zum einen über Kalium-Pyrazolyl-Kontakte und zum anderen über Kalium-CO-Kontakte überbrückt werden (Abb. 3.3.).

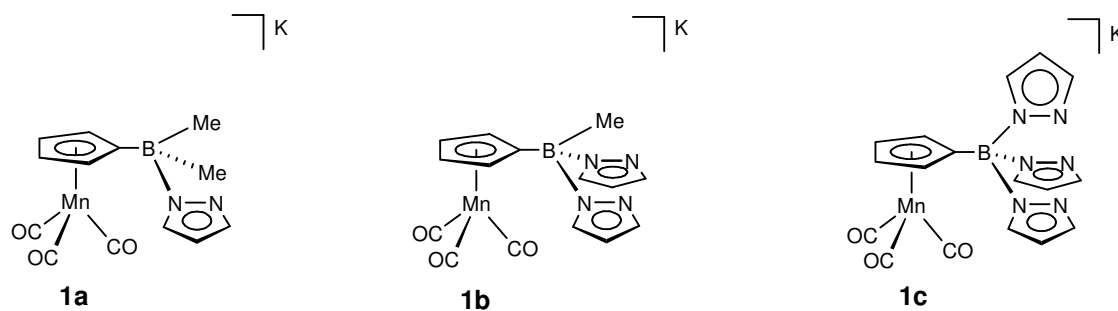


Abb. 3.2.: Dargestellte Cymantrenylskorpionate **1a-c**.

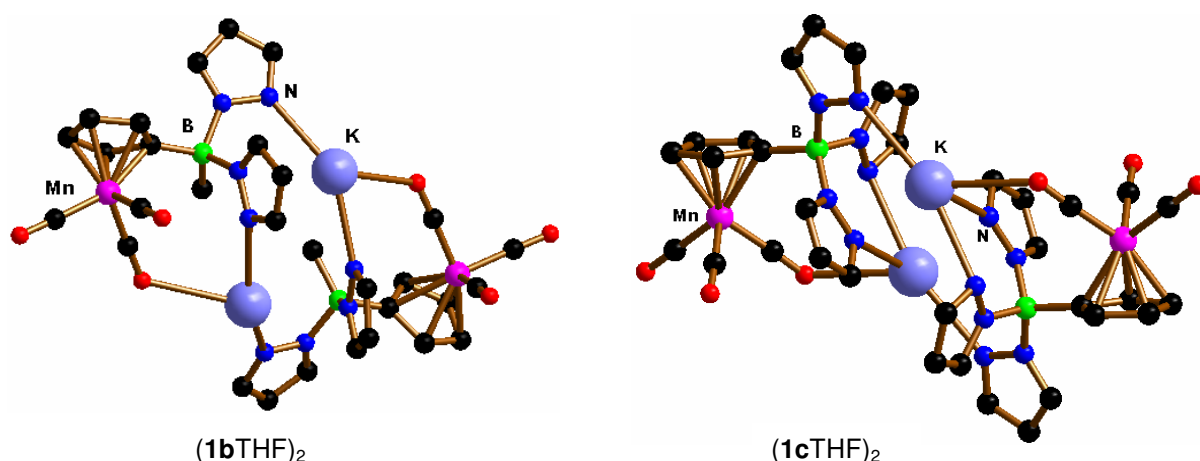


Abb. 3.3.: Festkörperstrukturen von  $(\mathbf{1bTHF})_2$  und  $(\mathbf{1cTHF})_2$ . Die Wasserstoffatome und die THF-Moleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die dargestellten Cymantrenylskorpionate wurden im Folgenden auf ihre photochemische Reaktivität untersucht. Das Ziel bestand in der sukzessiven Eliminierung von CO-Liganden. Bei der Bestrahlung von **1a-c** mit einer Quecksilberdampfampe entstanden die *ansa*-Komplexe **11a-c** (Abb. 3.4.), die strukturell charakterisiert werden konnten, wobei sich herausstellte, dass die gebildete *ansa*-Brücke weitgehend spannungsfrei ist.<sup>[43]</sup>

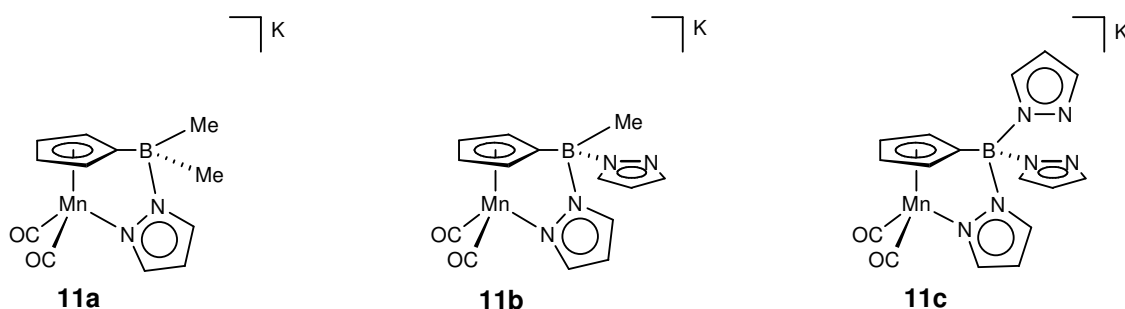


Abb. 3.4.: Dargestellte *ansa*-Komplexe **11a-c**.

Ein Vergleich der CO-Banden in den IR-Spektren der *ansa*-Komplexe **11a-c** bzw. der offenkettigen Vorstufen **1a-c** zeigt deutlich, dass die *ansa*-Komplexe aufgrund erhöhter Ladungsdichte am Mn(I)-Zentrum eine stärkere Metall-CO  $\pi$ -Rückbindung aufweisen. Cyclovoltammetrische Messungen an **11a-c** belegten einen Einfluss der Natur des Borylsubstituenten auf das Redoxpotential der Komplexe. Das Derivat **11a**, dessen Boratom die elektropositivsten Seitengruppen trägt, ist am leichtesten zu oxidieren.

Der *ansa*-Komplex **11c** kann seinerseits noch als chelatisierender Skorpionatligand wirken und sollte sich daher zum Aufbau dinuklearer Komplexe eignen.

Versuche, durch fortgesetzte Bestrahlung von **11b** bzw. **11c** noch einen weiteren CO-Liganden zu eliminieren und eine zweite *ansa*-Brücke aufzubauen blieben erfolglos. Auch

ließ sich trotz vielfältiger Versuche das  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragment von **1a-c** weder auf oxidativem noch auf reduktivem Wege abspalten.

Vor diesem Hintergrund konzentrierten wir uns im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit auf die Synthese von Phenylskorpionaten, da Arylringe ähnlich wie Cyclopentadienylliganden zur Ausbildung von Halbsandwichkomplexen fähig sind. Besonderes Interesse galt hierbei den entsprechenden Mono(pyrazol-1-yl)boraten, die Metallionen in Form von *ansa*-Komplexen des Typs **11a** koordinieren können sollten. Da die Synthese des zu **11a** analogen Dimethyl(pyrazol-1-yl)phenylborats Probleme bereitete, wurden die Methylgruppen schließlich durch einen chelatisierenden Pentan-1,5-diyrest ersetzt. Das resultierende Phenylboracyclohexan<sup>[64]</sup> lässt sich durch Adduktbildung mit Kaliumpyrazolid in den Komplex **19** überführen (Abb. 3.5.).<sup>[65]</sup> Durch Umsetzung von **19** mit  $\text{TlNO}_3$  konnte das Thalliumderivat **20** dargestellt werden (Abb. 3.5.).<sup>[65]</sup> Beide Verbindungen weisen das angestrebte Strukturmotiv eines *ansa*-Komplexes auf; gemäß Röntgenstrukturanalyse liegt **19** im Festkörper als Dimer vor, während **20** monomer bleibt (Abb. 3.5.).<sup>[65]</sup>

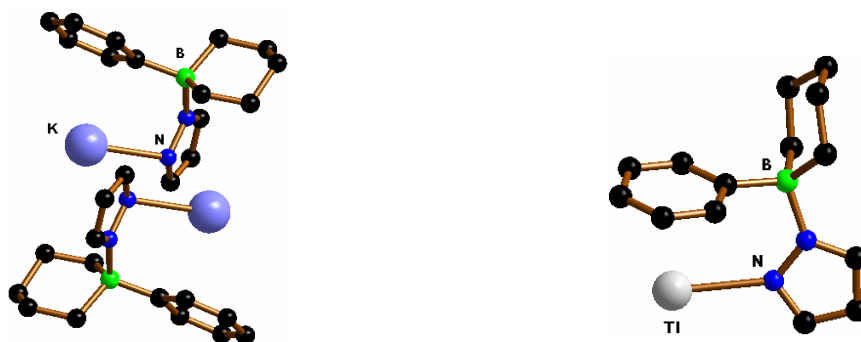


Abb. 3.5.: Strukturen der Phenylskorpionat-*ansa*-Komplexe **19** und **20**. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die beiden Phenyl-/Skorpionat-Hybrid-Verbindungen **19** und **20** könnten als Vorstufen u.a. für Ruthenium-Komplexe dienen, die Anwendungspotential in der homogenen Katalyse bzw. der Krebs-Therapie besitzen.<sup>[56, 57, 93]</sup>

Das dritte Ziel dieser Dissertation bestand in der Synthese eines ditopen Skorpionats mit Cymantrenylrückgrat. Dazu wurde zunächst die Synthese von  $\text{Cym}(\text{BBr}_2)_2$  (**21**) optimiert, was durch Erhitzen von Cymantren in einem Überschuss an  $\text{BBr}_3$  erreichbar ist. Die Festkörperstruktur von **21** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 3.6.).<sup>[67]</sup>

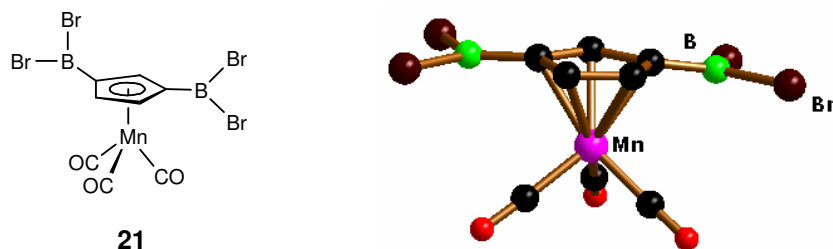


Abb. 3.6.: Schematische Darstellung und Festkörperstruktur von **21**. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ausgehend von **21** gelang es, das ditope Skorpionat **23** zu isolieren. Die Verbindung wurde vollständig charakterisiert (Abb. 3.7.).<sup>[69]</sup>

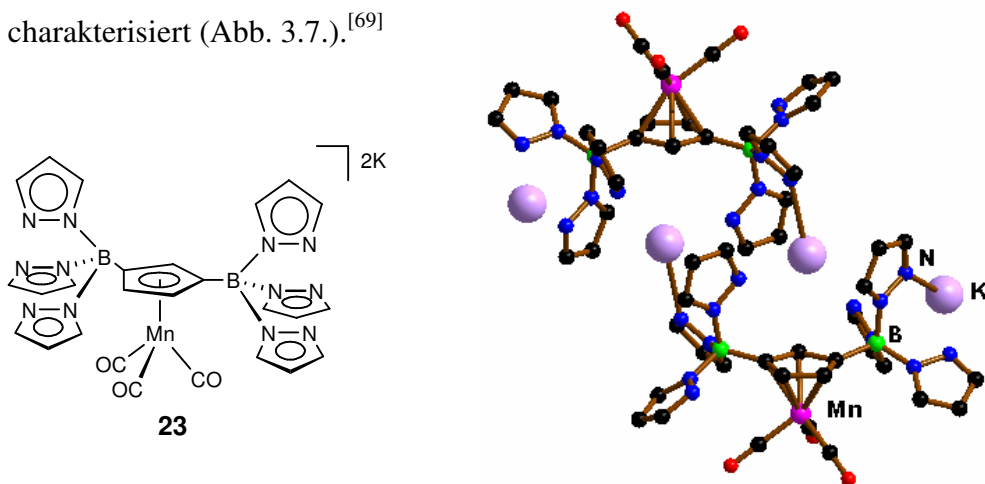


Abb. 3.7.: Struktur des ditopen Skorpionats **23**. Die THF-Moleküle und die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**23** kristallisiert wie sein monotopes Analogon **1c** in Form von Dimeren. Allerdings sind die Dimere im Fall von **23** allein über Pyrazolyl-Kalium-Kontakte überbrückt und Kalium-CO-Kontakte spielen keine Rolle.

**23** reagiert mit zwei Äquivalenten  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  zum trinuklearen Komplex **25** (Abb. 3.8.).<sup>[69]</sup> Somit ist die Verwendbarkeit von **23** zum Aufbau mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe belegt.

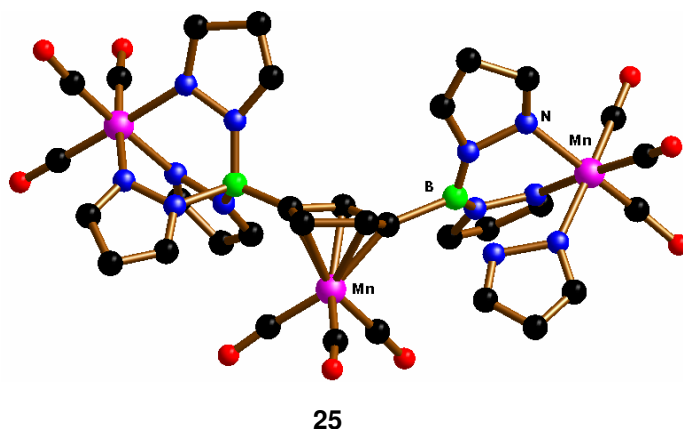
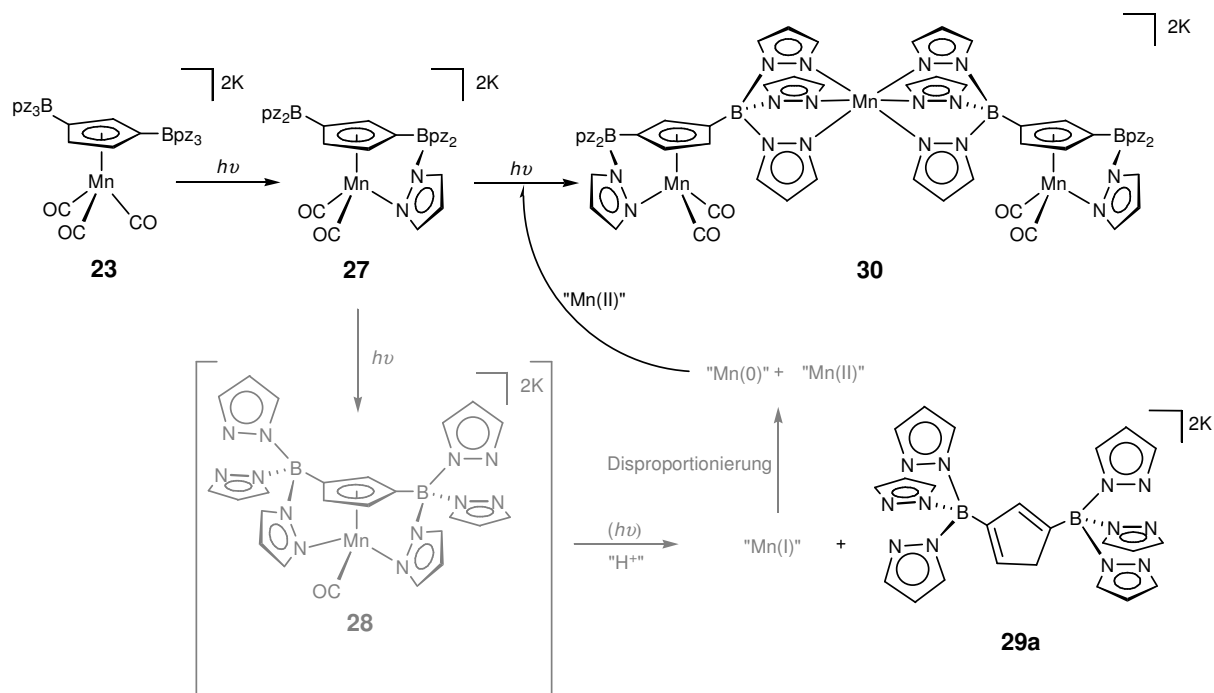


Abb. 3.8.: Festkörperstruktur des trinuklearen Cp-/Skorpionatkomplexes **25**. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im Rahmen der Untersuchung der photochemischen Reaktivität von **23** gelang es erstmals einen freien ditopen Cyclopentadienyl-/Tp<sub>2</sub>-Hybrid-Liganden (**29a**) zu generieren (Abb. 3.9.). Wichtige Zwischenstufen der Photolysereaktion wurden identifiziert (**27**, **30**), so dass sich ein recht klares Bild des Reaktionsverlaufs ergibt (Schema 3.1.).<sup>[69]</sup>



Schema 3.1.: Postulierter Verlauf der Bestrahlung von **23**.

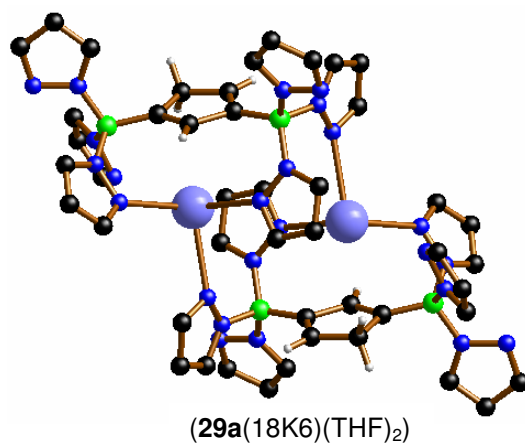


Abb. 3.9.: Struktur des freien Liganden (**29a**(18K6)(THF)<sub>2</sub>). Die Pyrazolyl-H-Atome, Kronenether- und THF-Moleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Gegenstand zukünftiger Arbeiten wird es sein, den Liganden **29a** am Cyclopentadienylring zu deprotonieren und zur Darstellung von (hetero)trinuklearen Komplexen zu nutzen.

Die letzte Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, ditope Tris(mercaptomethylimidazolyl)borate darzustellen, die weiche Analoga ditoper Tris(pyrazol-1-yl)borate wie z.B. **23** repräsentieren. Als erste Zielverbindung wählten wir das B-B-verbrückte Diskorpionat  $[(mt)_3B-B(mt)_3]^{2-}$ , da wir eine möglichst enge Nachbarschaft der koordinierten Übergangsmetallionen anstreben. Obwohl jedoch das entsprechende Pyrazolylderivat  $[pz_3B-Bpz_3]^{2-}$  literaturbekannt ist,<sup>[16]</sup> bleibt die Einführung von Mercaptomethylimidazolyringen auf der Stufe der tetrasubstituierten Verbindung **34** stehen. Grund dafür ist die Ausbildung intramolekularer B-S-Addukte, die die Neigung von **34** zwei weitere externe Lewis-Basen zu addieren, herabsetzen (Abb. 3.10.).

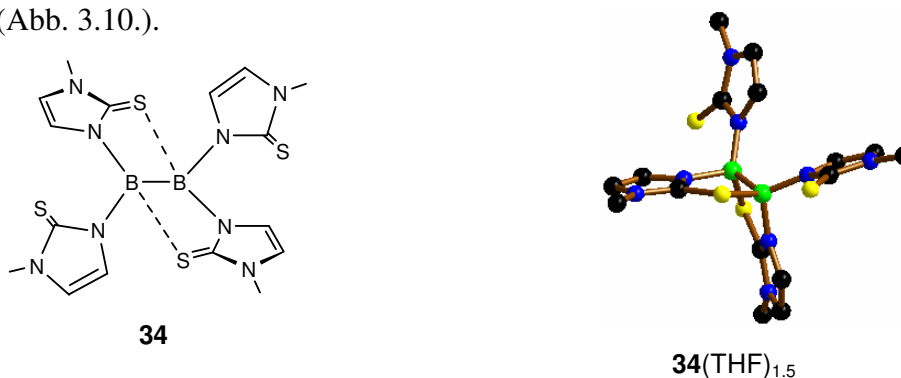


Abb. 3.10: Intramolekulare B-S-Adduktbildung von  $34(THF)_{1.5}$ . Die THF-Moleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Um die Ausbildung von mt-Brücken zu vermeiden, wurden die B-Atome daher durch 1,3- bzw. 1,4-Phenylenringe voneinander getrennt. Die entsprechenden Skorpionatliganden **42a** und **42b** (Abb. 3.11.) sind nun darstellbar, allerdings bereitet die Aufreinigung aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Dianionen Schwierigkeiten.

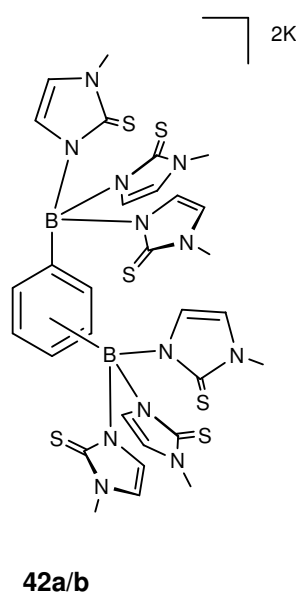


Abb. 3.11. Dargestellte 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückte Tris(mercaptomethylimidazolyl)borate (**42a/b**; a = 1,3; b = 1,4).

**42b** ließ sich durch Umwandlung zum Ru-Komplex **52b** aufreinigen (Abb. 3.12.), was für das 1,3-Phenylen-verbrückte Derivat **42a** nicht gelang.

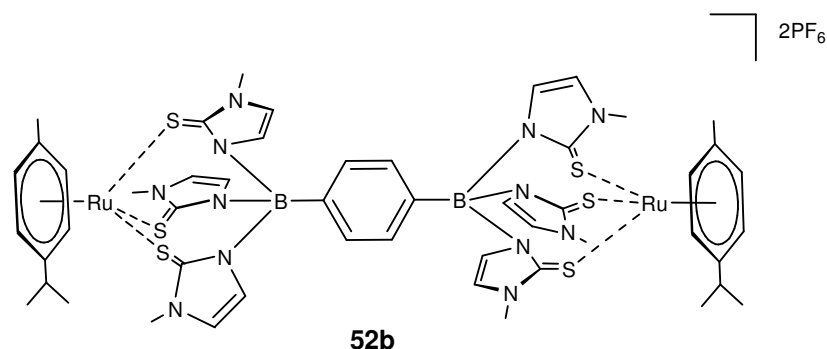


Abb. 3.12.: Dargestellter Ru-Komplex **52b**.

Eine Möglichkeit das Problem der schlechten Löslichkeit zu umgehen, ließ sich im Rahmen der von mir betreuten Bachelorarbeit von Herr S. Pospiech umsetzen, indem die Methylsubstituenten der mt-Reste durch Ethylsubstituenten ersetzt wurden.<sup>[71]</sup> Die deutlich verbesserten Löslichkeitseigenschaften der resultierenden Skorpionate **43a** und **43b** (Abb. 3.13.) vereinfacht nicht nur die Aufarbeitung, sondern erweist sich auch im Hinblick auf Komplexierungsreaktionen von Vorteil. So ließ sich ausgehend von **43b** analog zur Darstellungsrouten von **52b** nicht nur der Ru-Komplex **53b** darstellen, sondern ausgehend von **43a** auch das 1,3-Phenylen-verbrückte Derivat **53b** (Abb. 3.13.).

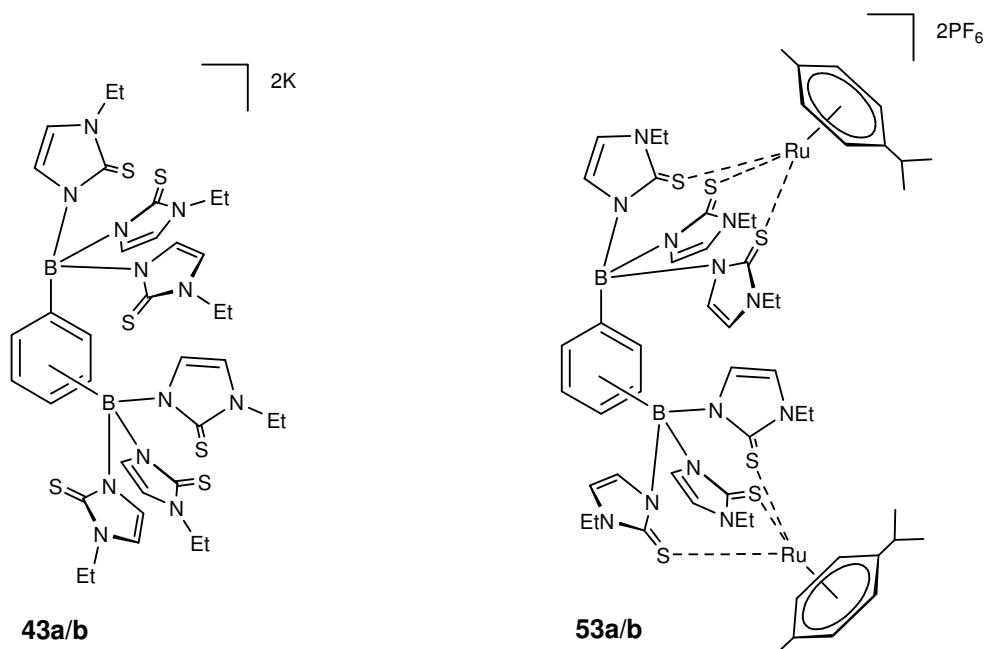


Abb. 3.13.: Kaliumsalze (**43a/b**) und Ru-Komplexe (**53a/b**) der 1,3- und 1,4-Phenylen-verbrückten Tris(mercaptoethylimidazolyl)borate (a = 1,3; b = 1,4).





## 4. Experimentelle Daten der nicht publizierten Verbindungen

### 4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden mit der üblichen Schlenktechnik unter Schutzgas (Stickstoff, Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden frisch unter Argon destilliert und waren sauerstofffrei. Im Folgenden werden die Trocknungsmittel aufgezählt: Na/Benzophenon (Toluol, THF,  $d_8$ -THF), Natrium (Pentan, Hexan),  $\text{CaH}_2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $d_7$ -DMF), 4 Å Molekularsieb ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

#### *NMR-Spektroskopie*

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden an folgenden Spektrometern aufgenommen: DPX 250, AMX 250, AMX 300 und AMX 400 von der Firma Bruker. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) wurden die Werte der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet:  $\text{C}_6\text{D}_6$   $^1\text{H}$ : 7.16,  $^{13}\text{C}$ : 128.06;  $\text{CD}_3\text{CN}$   $^1\text{H}$ : 1.94,  $^{13}\text{C}$ : 1.32;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $^1\text{H}$ : 5.32,  $^{13}\text{C}$ : 53.80;  $d_6$ -DMSO  $^1\text{H}$ : 2.50,  $^{13}\text{C}$  39.52;  $d_8$ -THF  $^1\text{H}$  3.58,  $^{13}\text{C}$  25.50;  $d_7$ -DMF  $^1\text{H}$ : 2.74,  $^{13}\text{C}$ : 30.10. Die Verschiebungen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden relativ zu externem  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  angegeben. Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden protonenbreitband entkoppelt. Soweit nicht anders angegeben wurden alle Spektren bei einer Temperatur von ungefähr 300 K gemessen. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, pt = pseudo Triplet, sept = Septett, m = Multiplet, n.a. = nicht aufgelöstes Signal, n.b. = Signal im Spektrum erwartet, aber nicht beobachtet,  $J$  = skalare Kopplungskonstante in der Kernresonanzspektroskopie,  $h_{1/2}$  = Halbhöhenbreite.

#### *Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)*

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde das Gerät FT/IR-4200 der Firma JASCO verwendet. Die Signale wurden auf ganze Zahlen gerundet und in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Bandenintensitäten wurden wie folgt abgekürzt: s = stark, m = mittel, w = schwach. Die jeweiligen Substanzen wurden entweder in Form eines KBr-Presslings oder als Toluol-Lösung zwischen zwei NaCl-Fenstern vermessen.

### *Elementaranalyse*

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *Heraeus* CHN Rapid erstellt.

### *Massenspektroskopie*

Die ESI-Spektren wurden auf einem Elektrospray-Gerät der Firma *Fisons* (VG Plattform II) aufgenommen.

### *UV-Spektroskopie*

Alle UV-Spektren wurden an dem Gerät *Carry Varian 50 Scan* der Firma *Varian* durchgeführt. Das Absorptionsmaximum wurde auf ganze Zahlen gerundet und in Wellenlängen (nm) angegeben.

### *Cyclovoltammetrische Messungen*

Die Messung der CV-Spektren wurde an dem Gerät Potentiostat, Galvanostat Model 263 A der Firma *EG&G Princeton Applied Research* durchgeführt. Alle aufgeführten Potentiale sind gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  referenziert.

### *Röntgenstrukturanalysen*

Die Röntgenstrukturdaten wurden auf einem *STOE-IPDS-II* Zweikreis-Diffraktometer mit monochromatischer  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Einkristalle wurden in einem Öltropfen auf  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und vermessen. Empirische Absorptionskorrekturen wurden über die *MULABS*<sup>[94]</sup> Funktion im Programm *PLATON*<sup>[95]</sup> durchgeführt. Die Strukturen wurden mit „Direkten Methoden“<sup>[96]</sup> gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für Nicht-Wasserstoffatome gegen  $F^2$  unter Verwendung des *SHELXL97*-Programms<sup>[96]</sup> verfeinert. Alle H-Atome wurden an die idealen Positionen gesetzt und mit definierten isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert.

*UV-Bestrahlung*

Bestrahlungen mit UV-Licht wurden mit einer Quecksilberdampfampe (TQ 150 Z2) der Firma *UV-Consulting Peschl* durchgeführt.

**4.2. Darstellung von  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_3\text{B}(\text{NMe}_2)_2$  (**4**)**

Zu einer Lösung von  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_3\text{BBr}_2$  (**2**) (1.786 g, 4.78 mmol) in 25 ml Toluol tropft man langsam bei RT eine Lösung von  $\text{SiMe}_3\text{NMe}_2$  (1.121 g, 1.5 ml, 9.56 mmol) in 10 ml Toluol und lässt über Nacht bei RT rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält **4** in Form von gelben Kristallen.

Ausbeute: 1.440 g (100 %). IR (Toluol):  $\tilde{\nu}$  (CO) 2017 (s), 1923 (s).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  2.53 (s, 12 H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.21, 4.36 ( $2 \times \text{pt}$ ,  $2 \times 2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, CpH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz):  $\delta$  41.0 ( $\text{NMe}_2$ ), 84.5, 90.6 (Cp), n.b. (CO), n.b. (CB).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96.3 MHz):  $\delta$  30.8 ( $h_{1/2} = 158$  Hz).

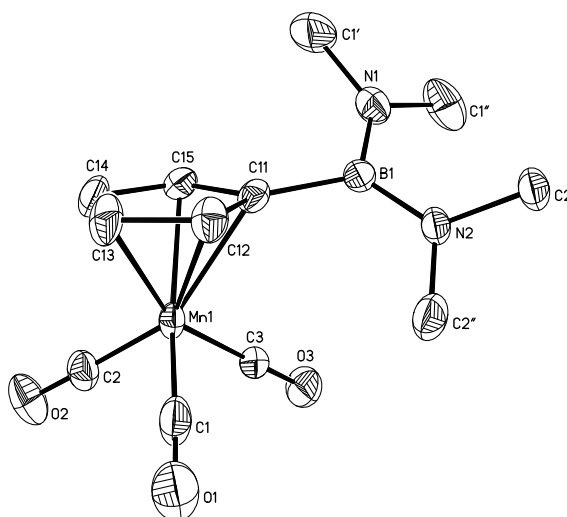


Abb. 4.1.: Molekülstruktur des Cymantrenylborans **4<sub>A</sub>** im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) aus **4<sub>A</sub>**: B(1) - C(11) = 1.605(3), B(1) - N(1) = 1.430(3), B(1) - N(2) = 1.428(3); C(11) - B(1) - N(1) = 116.2(2), C(11) - B(1) - N(2) = 121.4(2);  $\alpha^* = -6.2$ .

### 4.3. Darstellung von Mn(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>3</sub>B(NMe<sub>2</sub>)Br (**5**)

Zu einer Lösung von Mn(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>3</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**4**) (0.982 g, 3.25 mmol) in 15 ml Toluol tropft man langsam bei RT eine Lösung von Mn(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>3</sub>BBr<sub>2</sub> (**2**) (1.214 g, 3.25 mmol) in 15 ml Toluol und lässt über Nacht bei RT rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält **5** in Form von gelben Kristallen.

Ausbeute: 2.049 g (94 %). IR (Toluol):  $\tilde{\nu}$  (CO) 2022 (s), 1935 (s). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.31, 2.59 (2 × s, 2 × 3H, NMe<sub>2</sub>), 4.11, 4.69 (2 × pt, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, CpH). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.4 MHz):  $\delta$  40.3, 43.3 (NMe<sub>2</sub>), 84.7, 93.0 (Cp), 224.9 (CO), n.b. (CB). <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 96.3 MHz):  $\delta$  33.5 (*h*<sub>1/2</sub> = 160 Hz).

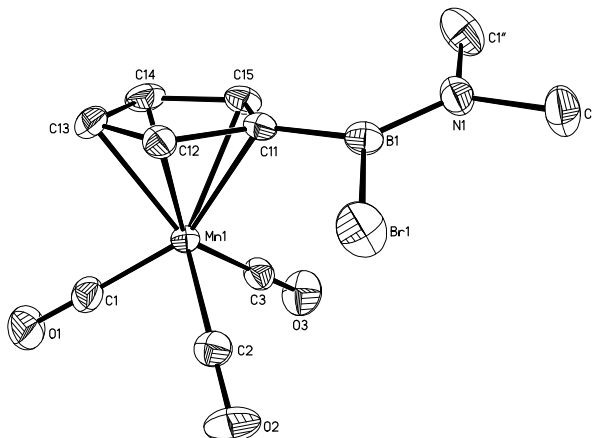


Abb. 4.2.: Molekülstruktur des Cymantrenylborans **5** im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) aus **5**: B(1) - C(11) = 1.561(4), B(1) - N(1) = 1.391(4), B(1) - Br(1) = 1.987(3); C(11) - B(1) - N(1) = 127.7(3), C(11) - B(1) - Br(1) = 117.5(2);  $\alpha^* = 3.4$ .

#### 4.4. Darstellung von $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_3(\text{Bpz}_3\text{H})_2$ (**22**)

Zu einer Lösung von Pyrazol (1.782 g, 26.17 mmol) in 35 ml Toluol tropft man langsam bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_3(\text{BBr}_2)_2$  (**21**) (2.369 g, 4.36 mmol) in 15 ml Toluol. Anschließend tropft man  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.766 g, 2.4 ml, 17.45 mmol) hinzu und lässt über Nacht bei RT rühren. Die Reaktionsmischung wird abfiltriert und der Niederschlag dreimal mit 15 ml Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vom Filtrat entfernt und man erhält ein gelbes Öl. Dazu gibt man 25 ml Hexan und lässt über Nacht rühren. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.750 g (64 %). IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (CO) 2013 (s), 1923 (s).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  4.30 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, CpH-4,5), 4.51 (n.a., 1H, CpH-2), 5.98 (n.a., 6 H, pzH-4), 7.28, 7.32 (2  $\times$  d, 2  $\times$  6H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, pzH-3,5), 15.41 (s, 2H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.4 MHz):  $\delta$  89.7 (CpC-4,5), 97.3 (CpC-2), 105.7 (pzC-4), 135.1, 137.7 (pzC-3,5), 226.2 (CO), n.b. (CB).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96.3 MHz):  $\delta$  0.4 ( $h_{1/2} = 247$  Hz).

#### 4.5. Darstellung von $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_3(\text{Bpz}_3\text{Mn}(\text{CO})_3)_2$ (**25**)

$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_3(\text{Bpz}_3)_2] \cdot \text{THF}$  (**23**·THF) (0.295 g, 0.38 mmol) und  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (0.209 g, 0.76 mmol) werden in 50 ml THF gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird abfiltriert und vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält **25** in Form eines gelben Öls. Kristalle erhält man aus einer konzentrierten THF-Lösung bei RT.

Ausbeute: 0.284 g (83 %). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (CO) 2032 (s), 1924 (s).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta$  5.34 (t, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, CpH-2), 5.43 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, CpH-4,5), 6.40 (pt, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, pzH-4), 8.01, 8.09 (n.a., d, 2  $\times$  6H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, pzH-3,5).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 100.6 MHz):  $\delta$  92.5 (CpC-4,5), 94.4 (CpC-2), 106.8 (pzC-4), 136.5, 146.1 (pzC-3,5), 222.3, 225.7 (CO), n.o. (CB).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 96.3 MHz):  $\delta$  -1.9 ( $h_{1/2} = 135$  Hz).

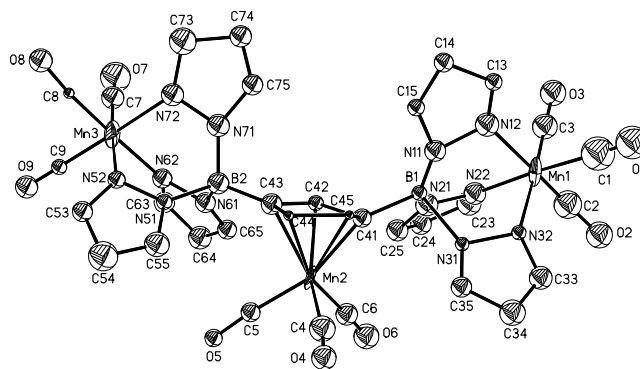


Abb. 4.3.: Molekülstruktur des Komplexes **25** im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) aus **25**: Mn(1) - N(12) = 2.07(4), Mn(1) - N(22) = 2.03(4), Mn(1) - N(32) = 2.05(3), Mn(3) - N(52) = 1.97(3), Mn(3) - N(62) = 1.99(4), Mn(3) - N(72) = 2.05(4); N(12) - Mn(1) - N(22) = 88.9(16), N(12) - Mn(1) - N(32) = 89.4(14), N(52) - Mn(3) - N(62) = 86.8(14), N(52) - Mn(3) - N(72) = 85.7(14), N(62) - Mn(3) - N(72) = 87.9(15).

#### 4.6. Darstellung von B<sub>2</sub>mt<sub>4</sub> (**34**)

B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (0.968 g, 4.89 mmol) wird in 70 ml THF vorgelegt. Dazu gibt man Mercaptomethylimidazol (2.289 g, 20.05 mmol) und erhitzt für 5 Stunden zum Rückfluss. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit 10 ml THF und dreimal mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff. Farblose Kristalle erhält man durch langsame Diffusion von Pentan in eine konzentrierte THF-Lösung von **34**.

Ausbeute: 1.684 g (73 %). <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 300 MHz): δ 3.44, 3.50 (2 × s, 2 × 6H, NMe/NMe\*), 6.47, 6.57 (2 × d, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, CH/CH\*), 6.82, 7.86 (2 × d, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, CH/CH\*). <sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 100.62 MHz): δ 34.3, 34.6 (NMe<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>\*), 117.3, 121.4 (CH/CH\*), 122.5, 122.8 (CH/CH\*), n.b. (CB), n.b. (CS). <sup>11</sup>B-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 96.3 MHz): δ 5.4 (*h*<sub>1/2</sub> = 197 Hz). Elementaranalyse berechnet: C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (474.27): C, 40.52; H, 4.25; N, 23.63. Gefunden: C, 39.99; H, 4.37; N, 23.45.

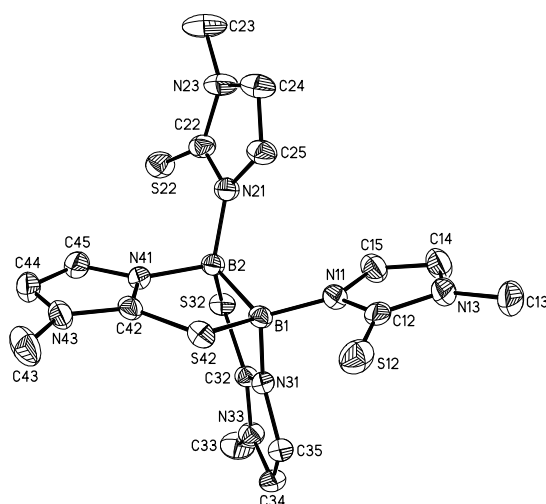


Abb. 4.4.: Molekülstruktur des Komplexes **34** im ORTEP-Plot, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) aus **34**(THF)<sub>1.5</sub>: B(1) – B(2) = 1.769(4), B(1) – N(11) = 1.553(3), B(1) – N(31) = 1.568(3), B(2) – N(21) = 1.548(3), B(2) – N(41) = 1.583(3), B(1) – S(42) = 1.975(3), B(2) – S(32) = 1.987(3); B(1) – S(42) – C(42) = 89.28(11), B(2) – S(32) – C(32) = 89.39(11);  $mt^{*1}/mt^{*2} = 95.2$ .  $mt^{*1}$  und  $mt^{*2}$  sind die verbrückenden Mercaptomethylimidazoly substituenten.

#### 4.7. Darstellung von $K[(C_6H_5)Bmt_3]$ (**40**)

PhB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**38**)<sup>[58]</sup> (0.813 g, 4.62 mmol) wird in 25 ml Toluol vorgelegt. Dazu tropft man langsam bei -78 °C eine Suspension aus Mercaptomethylimidazol (1.055 g, 9.24 mmol) und Kalium-mercaptomethylimidazolid (0.703 g, 4.62 mmol) in 25 ml Toluol hinzu. Man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT rühren. Anschließend erhitzt man für 5 Stunden zum Rückfluss. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit 25 ml Toluol und mit 25 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 1.467 g (68 %). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ 3.42 (s, 9H, NMe), 6.61, 6.83 (1 × d, 1 × n.a., 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, CH), 7.00 – 7.04 (m, 3H, Ar-H), 7.23 (n.a., 2H, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ 34.7 (NMe), 115.9, 125.0 (CH), 125.7, 126.2, 136.6 (Ar-C), n.b. (CB), 165.8 (CS). <sup>11</sup>B-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 96.3 MHz): δ 3.0 ( $h_{1/2} = 98$  Hz).

#### 4.8. Darstellung von $K_2[(C_6H_4)(1,3-Bmt_3)_2]$ (42a)

1,3-Bis(dimethylamino)borylbenzol (**41a**)<sup>[97, 98]</sup> (1.447 g, 5.28 mmol) wird in 25 ml Toluol vorgelegt. Dazu tropft man langsam bei -78 °C eine Suspension aus Mercaptomethylimidazol (2.411 g, 21.12 mmol) und Kalium-mercaptomethylimidazolid (1.608 g, 10.56 mmol) in 60 ml Toluol hinzu. Man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT rühren. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit 5 ml THF, 25 ml Toluol und mit 25 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 4.632 g (103 %) (verunreinigt). <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO, 250 MHz): δ 3.40 (s, 18H, NMe), 6.74, 6.93 (2 × d, 2 × 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, CH), n.b. (Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.4 MHz): δ 38.6 (NMe), 113.9, 119.6 (CH), n.b. (Ar-C), n.b. (CB), 162.5 (CS). <sup>11</sup>B-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 128.4 MHz): δ 3.2 (*h*<sub>1/2</sub> = 305 Hz).

#### 4.9. Darstellung von $K_2[(C_6H_4)(1,4-Bmt_3)_2]$ (42b)

1,4-Bis(dimethylamino)borylbenzol (**41b**)<sup>[58]</sup> (1.641 g, 5.99 mmol) wird in 25 ml Toluol vorgelegt. Dazu tropft man langsam bei -78 °C eine Suspension aus Mercaptomethylimidazol (2.733 g, 23.94 mmol) und Kalium-mercaptomethylimidazolid (1.823 g, 11.97 mmol) in 50 ml Toluol hinzu. Man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT rühren. Anschließend erhitzt man für 24 Stunden zum Rückfluss. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit 20 ml THF, 40 ml Toluol und mit 40 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 4.651 g (91 %) (verunreinigt). <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO, 250 MHz): δ 3.40 (s, 18H, NMe), 6.76, 6.95 (2 × n.a., 2 × 6H, CH), n.b. (Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.4 MHz): δ 34.6 (NMe), 114.0, 119.5 (CH), n.b. (Ar-C), n.b. (CB), n.b. (CS). <sup>11</sup>B-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 96.3 MHz): δ 3.4 (*h*<sub>1/2</sub> = 227 Hz).



**4.10. Darstellung von  $(\text{PF}_6)_2[(\text{C}_6\text{H}_4)(1,4\text{-Bmt}_3(\text{Ru-}p\text{-Cymol}))_2]$  (**52b**)**

$[(\text{RuCl-}(p\text{-Cymol})(\mu\text{-Cl}))_2]$  (**47**) (0.16 g, 0.26 mmol) lässt man für 1 h in 50 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  rühren. Zu dieser Lösung gibt man  $\text{K}_2[(\text{C}_6\text{H}_4)(1,4\text{-Bmt}_3)_2]$  (**42b**) (0.22 g, 0.26 mmol) und lässt für 1 h bei 60 °C rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der rot-braune Rückstand wird in 50 ml EtOH gelöst. Dazu gibt man  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (83 mg, 0.51 mmol) und lässt für zwei Tage bei RT rühren. Der rot-braune Niederschlag wird abfiltriert, einmal mit 2 ml EtOH gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält einen rot-braunen Feststoff. Ausbeute: 35 mg (9 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250 MHz):  $\delta$  1.22 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$   $^i\text{Pr}$ ), 2.22 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.97 (sept, 2H, CH  $^i\text{Pr}$ ), 3.68 (s, 18H, NMe), 5.24-5.38 (n.a., 4H,  $p$ -Cymol-Ar-H), 6.88 – 6.93 (2  $\times$  n.a., 2  $\times$  6H, CH), 7.52 (n.a., 4H, Ar-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 62.9 MHz):  $\delta$  19.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5, 22.9 ( $\text{CH}_3$   $^i\text{Pr}$ ), 30.9. (CH), 35.6 (NMe), 83.5, 84.7, 84.8, 85.2 ( $p$ -Cymol-Ar-C), 101.2, 107.3 ( $p$ -Cymol-Ar- $i\text{C}$ ), 120.5, 124.7 (CH), 134.5, 134.6 (Ar-C), 159.1 (CS), n.b. (CB).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 96.3 MHz):  $\delta$  1.8 ( $h_{1/2} = 475$  Hz). MS ( $\text{ESI}^+$ )  $m/z$  (%) berechnet  $[(\text{C}_6\text{H}_4)(1,4\text{-Bmt}_3(\text{Ru-}p\text{-Cymol}))_2]^{2+}/2$ : 623.6 (100). MS ( $\text{ESI}^+$ )  $m/z$  (%) gefunden: 623.8. (100).

Verbindung	<b>4</b>	<b>5</b>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> BMnN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BBrMnNO <sub>3</sub>
Molare Masse [g/mol]	302.02	337.85
Farbe, Morphologie	gelb, Block	gelb, Block
Temperatur (K)	173(2)	173(2)
Strahlungsquelle	MoK <sub>α</sub> 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> 0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10.3863(11)	7.8802(10)
<i>b</i> (Å)	12.0489(13)	8.4635(11)
<i>c</i> (Å)	12.097(14)	11.0987(14)
<i>α</i> (deg)	105.843(8)	104.015(10)
<i>β</i> (deg)	103.007(8)	95.097(10)
<i>γ</i> (deg)	92.465(9)	114.201(9)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1469.9(3)	640.09(14)
<i>Z</i>	4	2
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.365	1.753
<i>F</i> (000)	624	332
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.901	4.145
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.37 × 0.34 × 0.32	0.24 × 0.16 × 0.14
gemessene Reflexe	11325	6702
unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	5463 (0.0621)	2395 (0.0510)
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.005	1.045
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0417, 0.1104	0.0319, 0.0719
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0521, 0.1159	0.0419, 0.0750
Restelektronendichte (eÅ <sup>-3</sup> )	0.442, -0.571	0.379, -0.668

Tab. 4.1.: Kristallographische Daten von **4** und **5**.

EXPERIMENTELLE DATEN DER NICHT PUBLIZIERTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	<b>25</b>	<b>34</b> (THF) <sub>1.5</sub>
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> B <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>12</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>1.5</sub> S <sub>4</sub>
Molare Masse [g/mol]	904.05	582.42
Farbe, Morphologie	gelb, Block	colorless, block
Temperatur (K)	173(2)	173(2)
Strahlungsquelle	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	12.632(6)	12.6179(8)
<i>b</i> (Å)	13.395(7)	14.5644(8)
<i>c</i> (Å)	18.678(8)	16.5542(11)
<i>α</i> (deg)	102.33(4)	90
<i>β</i> (deg)	100.07(4)	106.470(5)
<i>γ</i> (deg)	110.86(4)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2774(2)	2917.4(3)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.082	1.326
<i>F</i> (000)	908	1224
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.720	0.359
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.18 × 0.16 × 0.07	0.27 × 0.21 × 0.15
gemessene Reflexe	22454	30247
unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	10360 (0.7350)	5472 (0.0862)
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.912	1.051
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.2756, 0.5138	0.0488, 0.1221
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.6074, 0.6874	0.0611, 0.1287
Restelektronendichte (eÅ <sup>-3</sup> )	1.495, -0.758	0.376, -0.339

Tab. 4.2.: Kristallographische Daten von **25** und **34**(THF)<sub>1.5</sub>.



## 5. Literaturverzeichnis

- [1] F. T. Edelman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 1656.
- [2] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1842.
- [3] S. Trofimenko, US 3261844, **1966**.
- [4] S. Trofimenko, *Scorpionates-The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands.*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [5] M. Garner, J. Reglinski, I. D. Cassidy, M. D. Spicer, A.R. Kennedy, *Chem. Commun.*, **1996**, 1975.
- [6] J. Reglinski, M. Garner, I. D. Cassidy, P. A. Slavin, M. D. Spicer, D. R. Armstrong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2119.
- [7] P. Ge, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8406.
- [8] C. Ohrenberg, P. Ge, P. Schebler, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 749.
- [9] C. Ohrenberg, C. G. Riordan, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *174*, 301.
- [10] P. J. Schebler, C. G. Riordan, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4754.
- [11] C. Ohrenberg, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4276.
- [12] A. A. Barney, A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Chem. Commun.*, **1999**, 2379.
- [13] J. C. Peters, J. D. Feldman, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9871.
- [14] T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 5074.
- [15] F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 431.
- [16] C. P. Brock, M. K. Das, R.P. Minton, K. Niedenzu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 817.
- [17] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2107.
- [18] F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 603.
- [19] F. F. d. Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2103.
- [20] S. L. Guo, F. Peters, F. F. d. Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4928.

- [21] J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.*, **1994**, *16*, 185.
- [22] P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 175.
- [23] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2587.
- [24] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2691.
- [25] W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2233.
- [26] G. E. Herberich, A. Fischer, *Organometallics*, **1996**, *15*, 58.
- [27] R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4995.
- [28] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 1935.
- [29] I. Lopes, G. Y. Lin, A. Domingos, R. McDonald, N. Marques, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8110.
- [30] D. Roitershtein, Â. Domingos, N. Marques, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3483.
- [31] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, L. Sánchez-Barba, A. M. Rodríguez, M. A. Maestro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1330.
- [32] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 1499.
- [33] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, L. F. Sánchez-Barba, M. Sánchez-Molina, S. Franco, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**, 4359.
- [34] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, L. F. Sánchez-Barba, M. Sánchez-Molina, A. M. Rodríguez, C. Bo, M. Urbano-Cuadrado, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4310.
- [35] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, L. F. Sánchez-Barba, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1760.
- [36] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, A. Lara-Sánchez, E. Martínez-Caballero, J. Tejeda, L. F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, I. López-Solera, *Organometallics*, **2008**, *27*, 976.
- [37] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Lara-Sánchez, A. Antiñolo, J. Tejeda, E. Martínez-Caballero, I. Márques-Segovia, I. López-Solera, L. F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4996.
- [38] M. Garner, J. Reglinski, I. Cassidy, D. Mark, A. R. Kennedy, *Chem. Commun.*, **1996**, *16*, 1975.

- [39] K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6754.
- [40] M. Ji, B. Benkmil, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3518.
- [41] K. Ruth, *Entwicklung und Darstellung von Monooxygenase-Modellsystemen auf der Basis neuartiger schwefelhaltiger Skorpionatliganden*, Dissertation, **2008**.
- [42] K. Kunz, *Reaktivität von Mono-, Bis- und Tris-Pyrazolyboraten auf Cymantrenbasis*, Diplomarbeit, **2005**.
- [43] K. Kunz, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4663.
- [44] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *120*, 1.
- [45] K. Ruth, *Entwicklung und Synthese neuartiger Heteroskorpionatliganden*, Diplomarbeit, **2004**.
- [46] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1188.
- [47] K. Venkatasubbaiah, I. Nowik, R. H. Herber, F. Jäkle, *Chem. Commun.*, **2007**, 2154.
- [48] H. Braunschweig, M. Kraft, S. Schwarz, F. Seeler, S. Stellwag, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5275.
- [49] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 584.
- [50] K. Venkatasubbaiah, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5428.
- [51] M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3556.
- [52] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius, M. Herberhold, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 1425.
- [53] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5545.
- [54] L. V. Dinh, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 493.
- [55] P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 160.
- [56] C. Scolaro, T. J. Geldbach, S. Rochat, A. Dorcier, C. Gossens, A. Bergamo, M. Cocchietto, I. Tavernelli, G. Sava, U. Rothlisberger, P. J. Dyson, *Organometallics*, **2006**, *25*, 756.

- [57] M. Melchart, A. Habtemariam, O. Novakova, S. A. Moggach, F. P. A. Fabbiani, S. Parsons, V. Brabec, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8950.
- [58] S. Bieller, *Übergangsmetallkomplexe neuartiger multifunktioneller Liganden auf Pyrazolylbasis*, Dissertation, **2005**.
- [59] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, *J. Am. Soc.*, **1996**, *118*, 4648.
- [60] A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1501.
- [61] C. Ester, A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1177.
- [62] G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal, V. Stepanenko, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4156.
- [63] R. Robiette, G. Y. Fang, J. N. Harvey, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.*, **2006**, 741.
- [64] N. N. Greenwood, J. C. Wright, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 448.
- [65] K. Kunz, F. Blasberg, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chim. Act.*, **2009**, ASAP, DOI: 10.1016/j.ica.2009.02.002..
- [66] W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Z. Naturforsch.*, **1976**, *316*, 1028.
- [67] U.D. Eckensberger, K. Kunz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics*, **2007**, *27*, 764.
- [68] H. Braunschweig, H. Bera, S. Stellwag, S. Schwarz, Y. Hemberger, K. Radacki, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **2007**, *633*, 2314.
- [69] K. Kunz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics*, **2009**, ASAP, DOI: 10.1021/om900190r.
- [70] A. Haghiri Ilkhechi, S. L. Guo, M. Bolte, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 2303.
- [71] S. Pospiech, *Reaktivität von Mercaptoimidazolylboraten*, Bachelorarbeit, **2008**.
- [72] R. Garcia, A. Paulo, Â. Domingos, I. Santos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 2757.
- [73] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Chem.*, **2006**, *632*, 319.
- [74] B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1988**, *20*, 61.
- [75] A. B. Morgan, J. L. Jurs, J. M. Tour, *J. Appl. Polymer Sciences*, **2000**, *76*, 1257.
- [76] D. Franz, *Darstellung neuartiger Arylborhydride*, Diplomarbeit, **2008**.
- [77] S. Trofimenko, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 197.
- [78] L. F. Soares, D. C. Menezes, R. M. Silva, A. C. Doriguetto, J. Ellena, Y. P. Mascarenhas, E. E. Castellano, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 205.



- [79] C. Pettinari, *Scorpionates II – Chelating Borate Ligands.*, Imperial College Press, London, **2008**.
- [80] M. Onishi, K. Kayano, K. Inada, H. Yamaguchi, J. Nagaoka, Y. Arikawa, T. Takatani, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 4091.
- [81] I. S. Gonçalves, C. A. Gamelas, C. C. L. Pereira, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1718.
- [82] J. Ruiz, F. Florenciano, V. Rodríguez, C. De Haro, G. López, J. Pérez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2736.
- [83] A. M. Thomas, A. Mukherjee, M. K. Saha, M. Nethaji, A. R. Chakravarty, *Ind. J. Chem. Inorg. Bio-Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.*, **2004**, 43A, 1626.
- [84] H. J. V. Effendy, C. Pettinari, R. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 571.
- [85] J. Vicente, M. T. Chicote, R. Guerriero, U. Herber, D. Bautista, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1870.
- [86] K. Kunz, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Chem.*, **2009**, ASAP, DOI: 10.1002/zaac.200900116.
- [87] P. J. Bailey, A. Dawson, C. McCormack, S. A. Moggach, I. D. H. Oswald, S. Parsons, D. W. H. Rankin, A. Turner, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8884.
- [88] S. L. Kuan, W. K. Leong, L. Y. Goh, R. D. Webster, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 907.
- [89] P. J. Bailey, D. Lorono-Gonzales, C. McCormack, F. Millican, S. Parsons, R. Pfeifer, P. P. Pinho, F. Rudolphi, A. Sanchez Perucha, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 5293.
- [90] P. J. Bailey, C. McCormack, S. Parsons, F. Rudolphi, A. Sanchez Perucha, P. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2007**, 476.
- [91] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 233.
- [92] M. R. St.-J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics*, **2003**, 22, 3831.
- [93] T. J. Geldbach, G. Laurency, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Organometallics*, **2006**, 25, 733.
- [94] R. H. Blessing, *Acta Cryst. Sect. A*, **1995**, 51, 33.
- [95] A. L. Spek, *Acta Cryst. Sect. A*, **1990**, 46, C34.
- [96] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A*, **2008**, 64, 112.

- [97] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Ilkhechi Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 904.
- [98] T. Morawitz, *Synthese neuartiger difunktioneller Skorpionatliganden*, Diplomarbeit, **2005**.

## 6. Wissenschaftliche Veröffentlichungen

### 6.1. Publikationsliste

1. „Mn(CO)<sub>2</sub> Complexes of Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligands“  
K. Kunz, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*Organometallics*, **2007**, *26*, 4663
2. „Synthesis and Structural Characterization of the Diborylated Organometallics 1, 3-Bis(dibromoboryl)-1', 2', 3', 4', 5'-(pentamethyl)-ferrocene and 1, 3-Bis(dibromoboryl)cymantrene“  
U.D. Eckensberger, K. Kunz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*Organometallics*, **2007**, *27*, 764
3. „Setting ambiguity in *C2/c* with dibromidotetrakis(1H-pyrazole- $\kappa$ N<sup>2</sup>)-manganese(II) as an example“  
K. Ruth, K. Kunz, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.*, **2007**, *C63*, m566
4. “Synthesis and Structural Characterization of the Tetrakis(methimazolyl)borates Li[Bmt<sub>4</sub>] and [Ru(*p*-cymene)(Bmt<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub>”  
K. Kunz, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, ASAP, DOI: 10.1002/zaac.200900116.
5. “Synthesis and Structural Characterisation of the Phenyl/Scorpionate Hybrid Ligand [Ph(pz)BC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup>”  
K. Kunz, F. Blasberg, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*Inorg. Chim. Act.*, **2009**, ASAP, DOI: 10.1016/j.ica.2009.02.002.
6. “(18-Crown-6- $\kappa^6$ O)(pyrazolato- $\kappa^2$ N,N')-potassium(I)”  
K. Kunz, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.*, **2009**, *E65*, m171.

7. "Photochemistry of Cymantrenyl Scorpionates: Formation of a Novel Tritopic Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligand"  
K. Kunz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*Organometallics*, **2009**, ASAP, DOI: 10.1021/om900190r.

## 6.2. Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen

1. 10 / 2006 Vortrag im Rahmen des 36. Borchemiker-Treffens in St. Andreasberg.
2. 08 / 2007 Vortrag im Rahmen des 234th ACS-Meetings in Boston.

## 6.3. Posterpräsentationen auf wissenschaftlichen Tagungen

1. 02 / 2007 Posterpräsentation im Rahmen der Koordinationschemikertagung in Berlin.
2. 03 / 2007 Posterpräsentation im Rahmen des JCF-Frühjahrssymposiums in Chemnitz.

## 7. Ausgewählte Veröffentlichungen

### 7.1. „Mn(CO)<sub>2</sub> Complexes of Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligands“

K.Kunz, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner

*Organometallics*, **2007**, 26, 4663

Zusammengefasst in den Kapiteln 2.1. und 2.2.

## Mn(CO)<sub>2</sub> Complexes of Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligands

Kerstin Kunz, Hannes Vitze, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner\*

Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany

Received May 7, 2007

Rare examples of complexes featuring a chelating cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligand are reported. The compounds are obtained by photolytic decarbonylation of  $K[(OC)_3Mn(C_5H_4-B(pz)(R)R')$ ] (**1**:  $R = R' = Me$ ; **2**:  $R = Me, R' = pz$ ; **3**:  $R = R' = pz$ ;  $pz = \text{pyrazol-1-yl}$ ), which leads to the constrained-geometry complexes  $K[(OC)_2Mn(C_5H_4-B(\mu-pz)(R)R')$ ] (**4–6**) in quantitative yields. In **4–6**, the Mn-coordinating pyrazolyl ring is tethered to the cyclopentadienyl ligand via a borate bridge. According to X-ray crystallography, the molecular frameworks of **4–6** are largely unstrained. The ligand scaffold is thus well adapted to the coordination requirements of the Mn(I) ion. The crystal lattices of **2, 3**, and  $Li[(OC)_3Mn(C_5H_4-BPh_3)]$  (**7**) contain dimeric aggregates held together by  $K^+OC$   $\sigma$  adducts,  $K^+pz$   $\sigma$  adducts, and  $K^+pz$   $\pi$  interactions (**2, 3**) as well as  $Li^+OC$   $\sigma$  adducts and  $Li^+$ -phenyl  $\pi$  interactions (**7**). In none of these cases does the  $\pi$ -electron cloud of the cymantrenyl substituent take part in alkali metal ion complexation.

### Introduction

Cyclopentadienyl derivatives<sup>1,2</sup> and poly(pyrazol-1-yl)borates (“scorpionates”)<sup>3,4</sup> are among the most important ligands in transition metal chemistry. In the field of metallocene complexes, particularly interesting perspectives were opened by the introduction of bridged cyclopentadienyl systems, which give access either to oligonuclear complexes<sup>5,6</sup> and polymeric materials (e.g.,  $[-(C_5H_4)Fe(C_5H_4)SiMe_2-]_n$ )<sup>7</sup> or to mononuclear *ansa*-compounds (e.g.,  $Me_2Si(C_5H_4)_2ZrCl_2$ ).<sup>8,9</sup> Bridged scorpionate ligands are known with a direct B–B bond<sup>10–12</sup> as well as with *meta*-phenylene, *para*-phenylene,<sup>13–15</sup> and 1,1'-ferrocenylene<sup>16–21</sup> linkers. Structural motifs accessible with these

compounds range from dinuclear metallamacrocycles<sup>15</sup> to metal-containing polymers and ferrocene-based multiple-decker sandwich complexes.<sup>21</sup>

Given this rich chemistry of oligo(cyclopentadienyl) and oligo(scorpionate) systems, it is an interesting challenge to combine both functionalities within the same ligand molecule and thereby to create novel cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligands. Two different coordination modes can be envisaged for these kinds of donor molecules: They may either adopt a bridging position between two different metal centers  $M^1$  and  $M^2$  (**A**, Figure 1) or, alternatively, bind to the same metal atom  $M$  via the Cp ring and one or two of their pyrazolyl substituents (**B**, Figure 1). Type **A** compounds **A1**, **A2**, and **A3** (Figure 1) are well established in the literature.<sup>16–18,22–24</sup> In contrast, only few examples (**B1**, **B2**; Figure 1) of type **B** metal complexes have been described and structurally characterized up to now. These are the multiple-decker sandwich complexes **B1** ( $M = Li^+ - Cs^+$ )<sup>21</sup> and the samarium complex **B2**, which forms in a unique rearrangement reaction upon thermolysis of the precursor compound  $Sm[HB(pz^{3,5-Me})_2(Cp)]$  at 165 °C in the solid state.<sup>25</sup> Recently, the free cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligands  $[(C_5Me_4H)B(pz^{2-Me})_3]^-$  and  $[(9\text{-fluorenyl})Bpz_3]^-$  have been

\* Corresponding author. Fax: +49 69 798 29260. E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de.

- (1) Long, N. J. *Metallocenes*; Blackwell Science: London, 1998.
- (2) Togni, A.; Halterman, R. L. *Metallocenes: Synthesis–Reactivity–Applications*; Wiley-VCH: New York, 2006.
- (3) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980.
- (4) Trofimenko, S., *Scorpionates—The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*; Imperial College Press: London, 1999.
- (5) Yu, Y.; Bond, A. D.; Leonard, P. W.; Vollhardt, K. P. C.; Whitener, G. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1794–1799.
- (6) Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5916–5918.
- (7) Manners, I. *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131–168.
- (8) Bajgur, C. S.; Tikkanen, W. R.; Petersen, J. L. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2539–2546.
- (9) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- (10) Brock, C. P.; Das, M. K.; Minton, R. P.; Niedenzu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 817–822.
- (11) Harden, N. C.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Rees, L. H.; Ward, M. D. *New J. Chem.* **1998**, 661–663.
- (12) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Barigelletti, F.; Couchman, S. M.; Fleming, J. S.; Harden, N. C.; Jeffery, J. C.; Mann, K. L. V.; McCleverty, J. A.; Rees, L. H.; Starling, S. R.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5769–5776.
- (13) Bieller, S.; Zhang, F.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 2107–2113.
- (14) Zhang, F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 5075–5080.
- (15) Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489–9496.
- (16) Jäkle, F.; Polborn, K.; Wagner, M. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603–606.

(17) Fabrizi de Biani, F.; Jäkle, F.; Spiegler, M.; Wagner, M.; Zanello, P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103–2111.

(18) Guo, S. L.; Peters, F.; Fabrizi de Biani, F.; Bats, J. W.; Herdtweck, E.; Zanello, P.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928–4936.

(19) Ma, K.; Scheibitz, M.; Scholz, S.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 11–19.

(20) Haghiri Ilkhechi, A.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1971–1977.

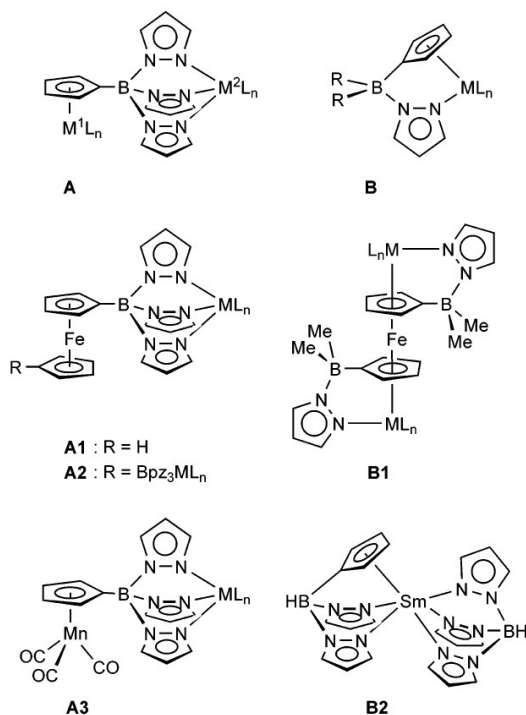
(21) Haghiri Ilkhechi, A.; Mercero, J. M.; Silanes, I.; Bolte, M.; Scheibitz, M.; Lerner, H.-W.; Ugalde, J. M.; Wagner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656–10666.

(22) Herdtweck, E.; Peters, F.; Scherer, W.; Wagner, M. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1149–1157.

(23) Guo, S. L.; Bats, J. W.; Bolte, M.; Wagner, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3572–3576.

(24) Haghiri Ilkhechi, A.; Guo, S. L.; Bolte, M.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2003**, 2303–2307.

(25) Lopes, I.; Lin, G. Y.; Domingos, A.; McDonald, R.; Marques, N.; Takats, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8110–8111.



**Figure 1.** Bridging (A) and chelating (B) coordination mode of cyclopentadienyl/poly(pyrazol-1-yl)borate hybrid ligands; representative examples **A1–B2** for which these coordination modes have been realized. **B2**: CH<sub>3</sub> groups in the 3 and 5 positions of all pyrazolyl rings are omitted for clarity.

prepared, but their ligand properties are still largely unexplored.<sup>26,27</sup>

The purpose of this paper is to describe the synthesis and molecular structure of **B**-type Mn(CO)<sub>2</sub> complexes that are readily available from cymantrenylpoly(pyrazol-1-yl)borates (cf. **A3**, M = K<sup>+</sup>) by replacement of one CO ligand with a pyrazolyl nitrogen atom.

## Results and Discussion

**Synthesis.** The cymantrenylmono(pyrazol-1-yl)borate **1** was obtained from Kpz and CymBMe<sub>2</sub><sup>28</sup> via B–N adduct formation (Scheme 1; pz = pyrazolide; Cym = cymantrenyl).

The corresponding bis(pyrazol-1-yl)borate **2** (Scheme 1) readily formed upon treatment of CymB(NMe<sub>2</sub>)Me with an equimolar mixture of Kpz and Hpz. One equivalent of HNMe<sub>2</sub> is liberated in the course of the reaction.

Finally, deprotonation of the free acid H[CymBpz<sub>3</sub>]<sup>23</sup> with KOtBu gave the potassium tris(pyrazol-1-yl)borate **3** in almost quantitative yield (Scheme 1).

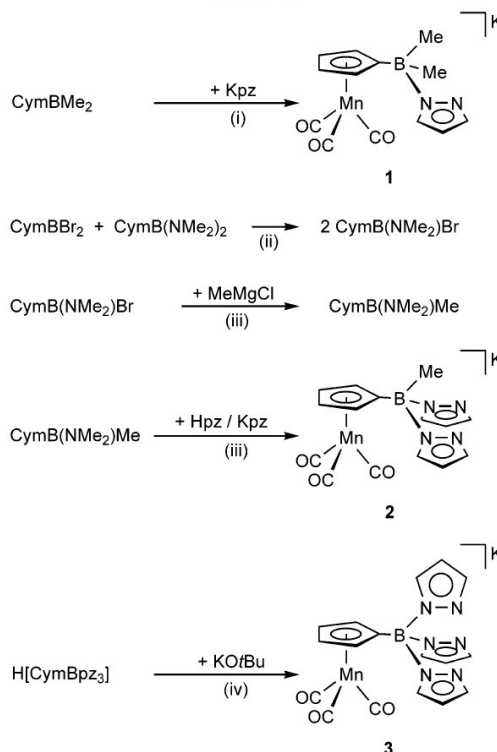
Irradiation of THF solutions of **1–3** in borosilicate glass vessels with a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ) led to the replacement of CO by a pyrazolyl ring and thus

(26) Roitershtein, D.; Domingos, A.; Marques, N. *Organometallics* **2004**, *23*, 3483–3487. For a related bis(pyrazol-1-yl)methane ligand see: Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Tejada, J.; Lara-Sánchez, A.; Sánchez-Barba, L.; Rodríguez, A. M.; Maestro, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1330–1331.

(27) Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1935–1946.

(28) Renk, T.; Ruf, W.; Siebert, W. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1–25.

## Scheme 1. Synthesis of the Cymantrenylmono-, Cymantrenylbis-, and Cymantrenyltris(pyrazol-1-yl)borate Salts **1–3**<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Cym = cymantrenyl, pz = pyrazol-1-yl; (i) toluene/THF, –78 °C to rt; (ii) toluene, rt; (iii) toluene/THF, –78 °C to rt; (iv) THF, 0 °C.

created the complexes **4–6** with chelating cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligands (Scheme 2). Complexes **4–6** also form when the precursor compounds **1–3** are exposed to daylight in THF over a period of several days. Under these conditions, the transformation is fastest for **1** and slowest for **3**. Single crystals of **4**(18-c-6)–**6**(18-c-6) were grown from toluene or toluene/THF solutions of **4–6** to which excess 18-crown-6 had been added.

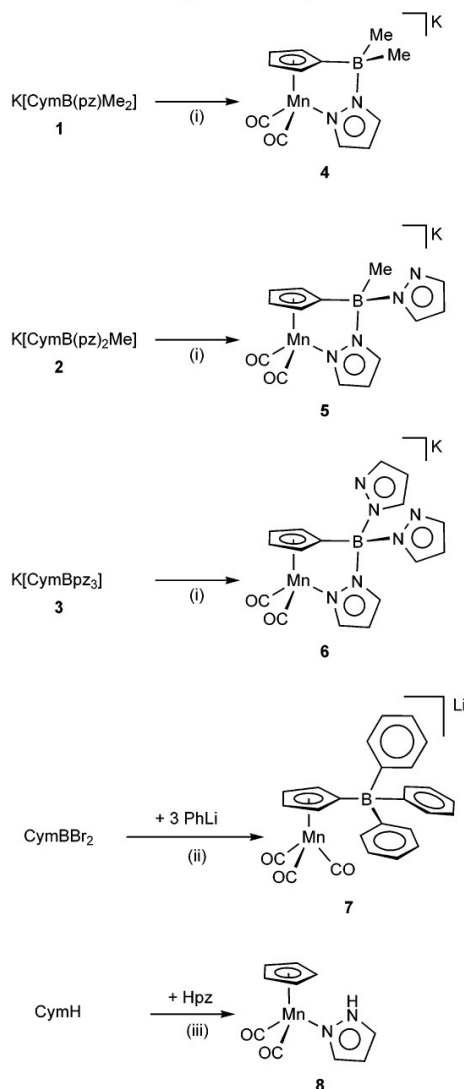
An X-ray crystal structure analysis of the THF adduct of **3** revealed that the K<sup>+</sup> ions are bound to some of the pyrazolyl substituents via their nitrogen lone pair and to others via their electron  $\pi$  system (see below). The  $\pi$  faces of the cyclopentadienyl rings, however, do not contribute to K<sup>+</sup> coordination. This is in contrast to the behavior of the alkali metal salts of analogous ferrocenyl scorpionate ligands, which tend to establish multiple-decker sandwich structures in the solid state.<sup>20,21,29,30</sup> We have synthesized the lithium cymantrenylborate **7** in order to investigate whether a M<sup>+</sup>- $\eta^5$ -(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Mn(CO)<sub>3</sub> arrangement can be brought about when (i) K<sup>+</sup> is replaced by the more strongly  $\pi$  coordinating Li<sup>+</sup> ion<sup>21</sup> and (ii) no Lewis basic nitrogen donor sites are present that could compete with the cyclopentadienyl ring for Li<sup>+</sup> binding. Compound **7** is accessible from CymBBr<sub>2</sub><sup>28</sup> and a solution of PhLi in dibutyl ether. Li[BPh<sub>4</sub>] was formed as a byproduct irrespective of the reaction conditions applied.

(29) Haghiri Ilkhechi, A.; Scheibitz, M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2597–2604.

(30) Kaufmann, L.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 1771–1776.



**Scheme 2. Synthesis of the Mn(CO)<sub>2</sub> Complexes 4–6 with Chelating Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligands; Synthesis of Lithium Cymantrenyltris(phenyl)borate 7 and of the Pyrazole Complex 8<sup>a</sup>**



<sup>a</sup> (i) THF, UV irradiation; (ii) toluene/Bu<sub>2</sub>O, -78 °C to rt; (iii) Et<sub>2</sub>O, UV irradiation.

The pyrazole complex **8** (Scheme 2) was structurally characterized in order to be able to compare the Mn–N(pz) bond lengths of the constrained-geometry complexes **4**(18-c-6)–**6**(18-c-6) with the corresponding bond length in a closely related unbridged species. Even though irradiation of a 1:1 mixture of cymantrene and pyrazole in diethyl ether with a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ; 50 h) did not lead to complete conversion, we were able to isolate a few single crystals of **8** that were suitable for X-ray crystallography.

**Spectroscopic Characterization.** *Note:* In the cases of the complexes **4–6** we are reporting the NMR data of their crown ether adducts **4**(18-c-6)–**6**(18-c-6) because here the signal resolution is least affected by cation/anion association–dissociation equilibria.

The <sup>11</sup>B NMR signals of the complexes **1–6**(18-c-6) appear in the interval between 0.1 and –8.7 ppm, which testifies to

the presence of tetracoordinated boron atoms.<sup>31,32</sup> In both series **1–3** and **4**(18-c-6)–**6**(18-c-6), a continuous downfield shift of the <sup>11</sup>B resonance is observed upon replacement of methyl substituents for more electronegative pyrazolyl rings; there are no significant differences between the <sup>11</sup>B resonances of an open-chain species and its corresponding chelate complex [cf.  $\delta(^{11}\text{B}) = -8.7$  (**1**), –1.1 (**2**), 0.1 (**3**); –8.1 (**4**(18-c-6)), –2.0 (**5**(18-c-6)), –0.1 (**6**(18-c-6))]. In line with these arguments, the tetraorganylborate **7** [ $\delta(^{11}\text{B}) = -9.5$ ] possesses the most shielded <sup>11</sup>B nucleus of all complexes **1–7**.

In the <sup>1</sup>H NMR spectrum of **1**, the cymantrenyl substituent gives rise to two resonances for the  $\alpha$  and  $\beta$  protons (4.45 ppm, 4.46 ppm). Moreover, three signals at 5.94, 7.24, and 7.46 ppm can be assigned to the three chemically nonequivalent protons of the pyrazolyl ring. The <sup>1</sup>H NMR spectra of **2** and **3** are characterized by similar signal patterns and chemical shift values. However, the integral ratio between the cymantrenyl and pyrazolyl resonances is no longer 4:3 as in **1**, but 4:6 (**2**) and 4:9 (**3**), in agreement with the presence of bis- and tris-(pyrazol-1-yl)borate moieties. As to be expected, complex **7** shows two signals in the cyclopentadienyl range and one set of three resonances for the three chemically equivalent phenyl rings (integral ratio C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>:Ph = 4:15).

Upon going from **1** to **4**(18-c-6), one of the cymantrenyl proton signals experiences an upfield shift of almost 1 ppm ( $\delta(^1\text{H}) = 3.53$ ), whereas the second signal appears at significantly lower field ( $\delta(^1\text{H}) = 4.93$ ). Similarly increased shift differences between the  $\alpha$  and  $\beta$  proton resonances are also evident for **5**(18-c-6) and **6**(18-c-6). Most importantly, the two  $\alpha$  protons as well as the two  $\beta$  protons of **5**(18-c-6) are not chemically equivalent but give rise to a total number of four resonances (integral ratio 1:1:1:1). This feature can easily be explained by the fact that the boron atom of **5**(18-c-6) becomes a chiral center once one of the two pyrazolyl substituents gets attached to the Mn(I) ion. In accordance with this interpretation, the <sup>1</sup>H NMR spectrum of **5**(18-c-6) gives clear evidence for the presence of two chemically inequivalent pyrazolyl rings (six resonances, each integrating 1H, in the chemical shift range between 5.84 and 7.31 ppm). As to be expected, the proton NMR spectrum of the more symmetrical tris(pyrazol-1-yl)borate **6**(18-c-6) is characterized by only two cymantrenyl proton resonances as well as by two sets of pyrazolyl signals with an integral ratio Cym:pz:pz\* = 4:6:3.

The <sup>13</sup>C NMR spectra of **1–7** fully support the interpretation outlined above; signals for the *ipso*-carbon atoms of the cyclopentadienyl rings are broadened beyond detection due to quadrupolar relaxation and <sup>1</sup>J<sub>CB</sub> coupling.

In the IR spectrum, parent cymantrene has CO vibrations at 2035 cm<sup>–1</sup> (A<sub>1</sub>) and 1949 cm<sup>–1</sup> (E) compared to values  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2004 \text{ cm}^{-1}/1910 \text{ cm}^{-1}$ , 2009 cm<sup>–1</sup>/1920 cm<sup>–1</sup>, and 2006 cm<sup>–1</sup>/1921 cm<sup>–1</sup> for **1**, **2**, and **3**, respectively (KBr pellets). This leads to the conclusion that a (pyrazol-1-yl)borate substituent increases the charge density on the Mn(I) ion, thereby leading to more extensive metal-to-carbonyl  $\pi$  back-bonding (cf. also **7**:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2000 \text{ cm}^{-1}/1911 \text{ cm}^{-1}$ ). A related effect has been observed in the case of numerous different ferrocenyl derivatives [Fc-BR<sub>3</sub>]<sup>0/–</sup>, which are easier to oxidize than ferrocene itself.<sup>20,21,33–36</sup> In the half-sandwich chelate complexes **4–6**, the CO bands exhibit a further red shift and appear

(31) Nöth, H.; Wrackmeyer, B. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds. In *NMR Basic Principles and Progress*; Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R., Eds.; Springer: Berlin, 1978.

(32) Mason, J. *Multinuclear NMR*; Plenum Press: New York, 1987.

(33) Fontani, M.; Peters, F.; Scherer, W.; Wachter, W.; Wagner, M.; Zanello, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1453–1465.



**Table 1. Selected Crystallographic Data for CymBBr<sub>2</sub>, (2THF)<sub>2</sub>, (3THF)<sub>2</sub>, 4(18-c-6), 5(18-c-6), and 6(18-c-6)**

	CymBBr <sub>2</sub>	(2THF) <sub>2</sub>	(3THF) <sub>2</sub>
formula	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> BBr <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> BKMnN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
fw	373.68	948.50	526.29
color, shape	light yellow, block	light yellow, plate	yellow, block
temp (K)	173(2)	173(2)	173(2)
radiation	Mo Kα, 0.71073 Å	Mo Kα, 0.71073 Å	Mo Kα, 0.71073 Å
cryst syst	orthorhombic	monoclinic	triclinic
space group	<i>Pbca</i>	<i>P2/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> (Å)	13.6364(13)	11.8591(11)	9.7794(11)
<i>b</i> (Å)	12.0796(11)	8.2372(5)	11.5583(14)
<i>c</i> (Å)	13.9393(11)	23.1905(19)	12.2180(16)
α (deg)	90	90	105.250(10)
β (deg)	90	100.310(7)	109.593(9)
γ (deg)	90	90	101.044(9)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2296.1(4)	2228.8(3)	1194.3(3)
<i>Z</i>	8	2	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.162	1.413	1.463
<i>F</i> (000)	1408	976	540
μ (mm <sup>-1</sup> )	8.090	0.811	0.767
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.17 × 0.15 × 0.09	0.31 × 0.27 × 0.13	0.51 × 0.48 × 0.35
no. of rflns collected	15 920	11 899	9394
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2159 (0.0915)	4147 (0.0394)	4382 (0.0493)
no. of data/restraints/params	2159/0/136	4147/20/292	4382/0/327
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.084	1.024	1.049
R1, wR2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0618, 0.1048	0.0373, 0.0951	0.0493, 0.1330
R1, wR2 (all data)	0.0979, 0.1148	0.0491, 0.0997	0.0550, 0.1370
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.609, -0.706	0.631, -0.290	0.743, -1.192

	4(18-c-6)	5(18-c-6)	6(18-c-6)
formula	C <sub>24</sub> H <sub>37</sub> BKMnN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>37</sub> BKMnN <sub>4</sub> O <sub>8</sub> × C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> BKMnN <sub>6</sub> O <sub>8</sub>
fw	586.41	730.58	690.49
color, shape	red, block	orange, needle	orange, plate
temp (K)	173(2)	173(2)	173(2)
radiation	Mo Kα, 0.71073 Å	Mo Kα, 0.71073 Å	Mo Kα, 0.71073 Å
cryst syst	triclinic	triclinic	monoclinic
space group	<i>P1</i>	<i>P1</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> (Å)	10.8194(7)	10.3349(7)	13.0269(7)
<i>b</i> (Å)	11.6661(7)	10.4943(7)	16.1183(9)
<i>c</i> (Å)	13.3634(9)	18.0340(12)	15.9486(10)
α (deg)	115.469(5)	82.379(6)	90
β (deg)	91.690(5)	76.520(5)	96.974(5)
γ (deg)	106.515(5)	76.384(5)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1437.38(16)	1842.3(2)	3324.0(3)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.355	1.317	1.380
<i>F</i> (000)	616	768	1440
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.650	0.524	0.578
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.50 × 0.40 × 0.20	0.54 × 0.10 × 0.09	0.27 × 0.24 × 0.12
no. of rflns collected	24 723	27 445	30 917
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	5369 (0.0460)	7482 (0.0537)	6242 (0.0809)
no. of data/restraints/params	5369/0/335	7482/31/433	6242/0/407
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.038	1.018	1.014
R1, wR2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0267, 0.0674	0.0470, 0.1202	0.0407, 0.0956
R1, wR2 (all data)	0.0296, 0.0689	0.0608, 0.1274	0.0620, 0.1021
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.257, -0.292	1.146, -0.543	0.780, -0.362

at  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1891 \text{ cm}^{-1}/1817 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1890 \text{ cm}^{-1}/1813 \text{ cm}^{-1}$ , and  $1902 \text{ cm}^{-1}/1824 \text{ cm}^{-1}$ , respectively (KBr pellets). These values are considerably lower than those measured for the neutral complex dicarbonyl[ $\eta^5$ -(8-quinolyl)cyclopentadienyl]-manganese(I) ( $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1928 \text{ cm}^{-1}/1864 \text{ cm}^{-1}$ , toluene solution)<sup>37</sup> but agree well with the CO stretching frequencies reported for several (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Mn(CO)<sub>2</sub> complexes featuring chelating (pyrazol-1-yl)methyl sidearms R.<sup>38–42</sup> The neutral

pyrazole complex **8** is characterized by  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  values of 1913 and  $1837 \text{ cm}^{-1}$ .

In the electronic spectrum, cymantrene has a well-defined ultraviolet transition maximizing near 330 nm ( $\epsilon = 1100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).<sup>43</sup> The corresponding absorption maximum of the tris(pyrazol-1-yl)borate **3** is also observed at  $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1110 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). The UV/vis spectrum of the complex **6** is characterized by two bands in the UV region ( $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 2990 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $312 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 2770 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )) and an additional extremely broad absorption with an onset at about 550 nm ( $\epsilon(400 \text{ nm}) = 390 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

(34) Scheibitz, M.; Winter, R. F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 924–927.

(35) Scheibitz, M.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H.-W.; Nowik, I.; Herber, R. H.; Krapp, A.; Lein, M.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Chem.–Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603.

(36) Scheibitz, M.; Heilmann, J. B.; Winter, R. F.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2005**, 159–170.

(37) Enders, M.; Kohl, G.; Pritzkow, H. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 66–73.

(38) Röder, J. C.; Meyer, F.; Kaifer, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2304–2306.

(39) Röder, J. C.; Meyer, F.; Winter, R. F.; Kaifer, E. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 113–120.

(40) Röder, J. C.; Meyer, F.; Hyla-Kryspin, I.; Winter, R. F.; Kaifer, E. *Chem.–Eur. J.* **2003**, *9*, 2636–2648.

(41) Sheng, T.; Dechert, S.; Hyla-Kryspin, I.; Winter, R. F.; Meyer, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3863–3874.

(42) Sheng, T.; Dechert, S.; Stückl, A. C.; Meyer, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1293–1302.

Table 2. Selected Crystallographic Data for (7OBu)<sub>2</sub> and 8

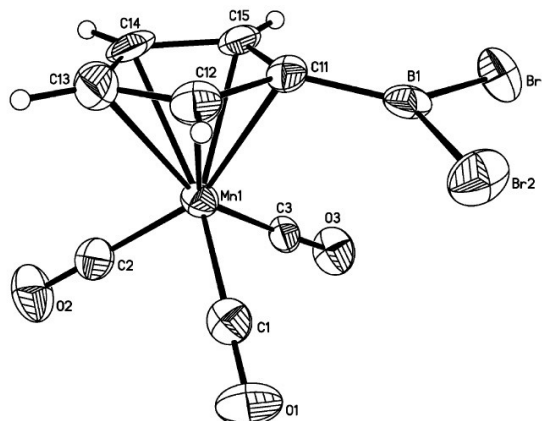
	(7OBu) <sub>2</sub>	8
formula	C <sub>34</sub> H <sub>37</sub> BLiMnO <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
fw	582.33	244.13
color, shape	light yellow, plate	orange, block
temp (K)	173(2)	173(2)
radiation	Mo Kα, 0.71073 Å	Mo Kα, 0.71073 Å
cryst syst	triclinic	monoclinic
space group	P1	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	10.8317(13)	7.8006(10)
b (Å)	13.0141(16)	9.3963(8)
c (Å)	13.2055(15)	14.4520(18)
α (deg)	109.377(9)	90
β (deg)	114.001(9)	90.860(10)
γ (deg)	96.173(8)	90
V (Å <sup>3</sup> )	1539.4(3)	1059.2(2)
Z	2	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.256	1.531
F(000)	612	496
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.464	1.225
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.28 × 0.14 × 0.04	0.23 × 0.22 × 0.18
no. of rflns collected	14 175	13 952
no. of indep rflns (R <sub>int</sub> )	5734 (0.0861)	1979 (0.0930)
no. of data/restraints/params	5734/0/370	1979/0/136
GOOF on F <sup>2</sup>	0.955	1.142
R1, wR2 (I > 2σ(I))	0.0662, 0.1489	0.0425, 0.0934
R1, wR2 (all data)	0.1179, 0.1700	0.0499, 0.0964
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.856, -0.524	0.377, -0.491

It is known that the low-energy region of the electronic absorption spectra of pyridine complexes (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>py is dominated by a Mn(I) → π\*-pyridine CT absorption.<sup>43</sup> We therefore tentatively assign the band at λ<sub>max</sub> ≈ 400 nm in the UV/vis spectrum of **6** to a Mn(I) → π\*-pyrazolyl CT transition.

**Electrochemical Investigation.** The formal electrode potentials E<sub>1/2</sub> (vs FcH/FcH<sup>+</sup>) for the Mn(I)/Mn(II) redox transitions of **4** (18-c-6), **5** (18-c-6), and **6** (18-c-6) are -0.82, -0.72, and -0.63 V, respectively (THF solutions, [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] (0.1 mol·L<sup>-1</sup>) as supporting electrolyte; for electrochemical data of related complexes see refs 38–42). These redox transitions are chemically reversible, as evidenced by the following criteria: the current ratios *i*<sub>p</sub>/*i*<sub>pa</sub> are constantly equal to 1, the current functions *i*<sub>pa</sub>/*v*<sup>1/2</sup> remain constant, and the peak-to-peak separations ΔE are very close to the value found for the internal ferrocene standard (ΔE = 109 mV for **4** (18-c-6), 104 mV for **5** (18-c-6), 99 mV for **6** (18-c-6); *v* = 0.1 V s<sup>-1</sup>). We note a pronounced influence of the substituents at boron on the redox potentials of our compounds. Replacement of one methyl group by an electronegative pyrazolyl ring leads to an anodic shift of about 0.1 V.

**X-ray Crystal Structure Determination.** Crystal data and structure refinement details for CymBBR<sub>2</sub> and (2THF)<sub>2</sub>-**8** are compiled in Tables 1 and 2.

Even though cymantrenyl(dihalo)boranes were first prepared more than 30 years ago,<sup>28</sup> their crystal structures remained unknown until very recently. This is mainly due to the fact that they are normally isolated as oily products. In 2006, Braunschweig et al. determined the solid-state structure of (methylcymantrenyl)(dibromo)borane (Cym<sup>M</sup>BBR<sub>2</sub>).<sup>44</sup> Our group now succeeded in growing single crystals of the parent compound CymBBR<sub>2</sub> from hexane (Figure 2; Cym = cymantrenyl). As to be expected, the molecules of Cym<sup>M</sup>BBR<sub>2</sub> and CymBBR<sub>2</sub> possess very similar structures in the solid state. The most important features are the following: (i) Each boron atom is



**Figure 2.** Structure of CymBBR<sub>2</sub> in the crystal. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): B(1)–Br(1) = 1.940(10), B(1)–Br(2) = 1.935(8), B(1)–C(11) = 1.510(12), C(11)–C(12) = 1.428(11), C(12)–C(13) = 1.422(12), C(13)–C(14) = 1.441(13), C(14)–C(15) = 1.410(13), C(11)–C(15) = 1.451(10); Br(1)–B(1)–Br(2) = 116.4(5), C(11)–B(1)–Br(1) = 122.1(5), C(11)–B(1)–Br(2) = 121.5(6), α\* = 11.4.

coordinated in a trigonal-planar fashion. (ii) Each BBr<sub>2</sub> group is bent out of the plane of its cyclopentadienyl ring toward the Mn(I) center by a dip angle α\* of 11.4° in CymBBR<sub>2</sub> and 12.3° in Cym<sup>M</sup>BBR<sub>2</sub> (α\* = 180° – α; α is the angle between the geometric center of the carbon atoms constituting the substituted cyclopentadienyl ring, the *ipso* carbon atom, and the boron atom). (iii) There is a characteristic C–C bond length alternation within the cyclopentadienyl rings, giving the Br<sub>2</sub>B–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> moieties some borafulvene character. This effect manifests itself in higher reliability in the case of Cym<sup>M</sup>BBR<sub>2</sub>, for which the bond lengths have been determined with lower error margins.<sup>44</sup> Similar structural peculiarities as in the cymantrenyl(dibromo)boranes are evident in the cation [(Ph<sub>2</sub>C–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, which bears an *exo* methylene group instead of the BBr<sub>2</sub> substituent and has been described as a η<sup>5</sup>-diphenylfulvene complex (dip angle: 6.6°).<sup>45</sup> In spite of these remarkable similarities of the molecular frameworks, there appear to be important differences in the electronic structures of [(Ph<sub>2</sub>C–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> and the cymantrenylboranes. For example, the tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate salt of [(Ph<sub>2</sub>C–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> is a deep blue compound, whereas CymBBR<sub>2</sub> and Cym<sup>M</sup>BBR<sub>2</sub> are yellow colored.

The potassium bis(pyrazol-1-yl)borate **2** crystallizes together with 1 equivalent of THF in the form of C<sub>2</sub>-symmetric dimers with bridging scorpionate ligands ((2THF)<sub>2</sub>; Figure 3). Each of these two ligands binds to one potassium cation via two pyrazolyl rings and to the other via one pyrazolyl ring: The N(31)-pyrazolyl substituent acts as a σ donor toward K(1) (K(1)–N(32) = 2.826(2) Å). The N(41)-pyrazolyl ring binds to K(1) in an η<sup>5</sup> manner (K(1)···COG(pz) = 3.121 Å) and to K(1<sup>#</sup>) via the nitrogen lone pair (K(1<sup>#</sup>)–N(42) = 2.805(2) Å). The coordination sphere of each K<sup>+</sup> ion is completed by one THF molecule and two carbonyl oxygen atoms (*intradimer* contact: K(1)–O(3<sup>#</sup>) = 3.133(3) Å; *interdimer* contact: K(1)–O(2<sup>#</sup>) = 2.925(2) Å).

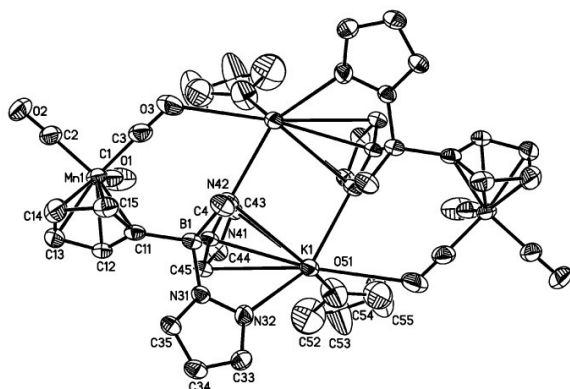
Single crystals of the potassium tris(pyrazol-1-yl)borate **3** were grown from THF/pentane (1:1). Similar to the potassium

(43) Giordano, P. J.; Wrighton, M. S. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 160–166.

(44) Braunschweig, H.; Kraft, M.; Schwarz, S.; Seeler, F.; Stellwag, S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5275–5277.

(45) Volland, M. A. O.; Kudis, S.; Helmchen, G.; Hyla-Kryspin, I.; Rominger, F.; Gleiter, R. *Organometallics* **2001**, *20*, 227–230.

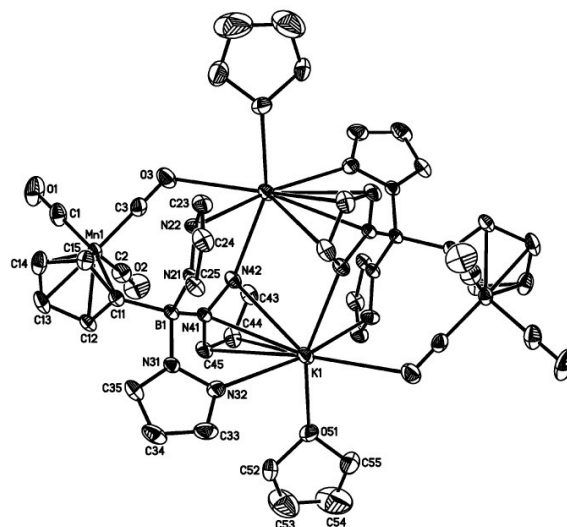




**Figure 3.** Structure of  $(2\text{THF})_2$  in the crystal. Hydrogen atoms are omitted for clarity; thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å), atom...atom distances (Å), angles (deg), and torsion angles (deg):  $B(1)-C(4) = 1.618(3)$ ,  $B(1)-C(11) = 1.625(4)$ ,  $B(1)-N(31) = 1.580(3)$ ,  $B(1)-N(41) = 1.577(3)$ ,  $K(1)-N(32) = 2.826(2)$ ,  $K(1)-N(42) = 3.166(2)$ ,  $K(1^\#)-N(42) = 2.805(2)$ ,  $K(1)-O(3^\#) = 3.133(3)$ ,  $K(1)-O(2^*) = 2.925(2)$ ,  $K(1)\cdots\text{COG}(\text{pz}) = 3.121$ ,  $K(1)\cdots K(1^\#) = 4.460(1)$ ,  $N(31)-B(1)-N(41) = 104.9(2)$ ;  $B(1)-N(31)-N(32)-K(1) = -8.8(3)$ ,  $B(1)-N(41)-N(42)-K(1^\#) = 21.6(4)$ .  $\text{COG}(\text{pz})$ : center of gravity of the  $N(41)$ -pyrazolyl ring. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  $-x+1, y, -z+3/2$  (#),  $x-1, y, z$  (\*).

bis(pyrazol-1-yl)borate **2**, the crystal lattice of **3** consists of dimeric units ( $(2\text{THF})_2$ ; Figure 4). However, in contrast to  $(2\text{THF})_2$ , the two halves of each dimer of  $(2\text{THF})_2$  are related by an inversion center rather than by a 2-fold rotation axis. Irrespective of that, the main structural motifs of both compounds are largely the same ( $(2\text{THF})_2$ :  $K(1)-N(32) = 2.924(2)$  Å,  $K(1)\cdots\text{COG}(\text{pz}) = 3.069$  Å,  $K(1^\#)-N(42) = 2.738(2)$  Å; *intradimer* contact  $K(1)-O(3^\#) = 3.009(2)$  Å; *interdimer* contact  $K(1)-O(1^*) = 2.969(2)$  Å). The additional  $N(21)$ -pyrazolyl ring of **3** coordinates  $K(1^\#)$  at a bond length  $K(1^\#)-N(22)$  of 2.912(2) Å with a torsion angle  $B(1)-N(21)-N(22)-K(1^\#)$  of 70.8(2)°. This indicates the  $K^+$  ion to interact not only with the lone pair of  $N(22)$  but also with its p orbital. Interestingly, the structure of  $(3\text{THF})_2$  closely resembles the structure of the dimeric ferrocenyl scorpionate  $\{[K(\text{THF})][\text{FcB}(\text{Me})\text{pz}_2]\}_2$ .<sup>20</sup> Here, a methyl group replaces the cymantrenyl substituent, while the  $C_5H_4$  ring of the ferrocenyl fragment takes the place of the  $N(21)$ -pyrazolyl ring and acts as a  $\pi$  donor toward  $K(1^\#)$ .  $\pi$ -Coordination of ferrocene to main-group metal ions is not an uncommon phenomenon.<sup>21,29,30,46-52</sup> We thus find it interesting to see that in  $(2\text{THF})_2$  and  $(3\text{THF})_2$  the cyclopentadienyl rings do not engage in this kind of behavior, which may be attributed to the facts that the  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  fragment is electron-withdrawing and provides three Lewis basic carbonyl oxygen atoms as alternative donor sites.

Single crystals of complex **4**(18-c-6) were grown from toluene after the addition of excess 18-crown-6 (Figure 5). The three relevant internal bond angles  $C(21)-B(1)-N(11) = 103.2(1)^\circ$ ,



**Figure 4.** Structure of  $(3\text{THF})_2$  in the crystal. Hydrogen atoms are omitted for clarity; thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å), atom...atom distances (Å), angles (deg), and torsion angles (deg):  $B(1)-C(11) = 1.623(3)$ ,  $B(1)-N(21) = 1.554(3)$ ,  $B(1)-N(31) = 1.553(3)$ ,  $B(1)-N(41) = 1.567(3)$ ,  $K(1)-N(22^\#) = 2.912(2)$ ,  $K(1)-N(32) = 2.924(2)$ ,  $K(1)-N(42) = 3.186(2)$ ,  $K(1)-N(42^\#) = 2.738(2)$ ,  $K(1)-O(3^\#) = 3.009(2)$ ,  $K(1)-O(1^*) = 2.969(2)$ ,  $K(1)\cdots\text{COG}(\text{pz}) = 3.069$ ,  $K(1)\cdots K(1^\#) = 4.749$ ;  $N(21)-B(1)-N(31) = 106.6(2)$ ,  $N(21)-B(1)-N(41) = 113.1(2)$ ,  $N(31)-B(1)-N(41) = 105.7(2)$ ;  $B(1)-N(21)-N(22)-K(1^\#) = 70.8(2)$ ,  $B(1)-N(31)-N(32)-K(1) = 12.6(3)$ ,  $B(1)-N(41)-N(42)-K(1) = -105.9(2)$ ,  $B(1)-N(41)-N(42)-K(1^\#) = -7.1(4)$ .  $\text{COG}(\text{pz})$ : center of gravity of the  $N(41)$ -pyrazolyl ring. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  $-x+1, -y+1, -z+2$  (#),  $x, y-1, z$  (\*).

$B(1)-N(11)-N(12) = 120.9(1)^\circ$ , and  $N(11)-N(12)-\text{Mn}(1) = 120.0(1)^\circ$  of the mono(pyrazol-1-yl)borate side arm are close to the ideal values of  $109^\circ$  for an  $sp^3$ -hybridized B atom and  $120^\circ$  for an  $sp^2$ -hybridized N atom (torsion angle  $C(21)-B(1)-N(11)-N(12) = 1.8(2)^\circ$ ). Moreover, the  $B-C_5H_4$  bond possesses the same length as in the open-chain species **4**(18-c-6): 1.626(2) Å,  $(3\text{THF})_2$ : 1.623(3) Å), and the  $\text{Mn}-\text{pz}$  bond length of 2.026(1) Å in **4**(18-c-6) is identical to the corresponding value in the pyrazole complex  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{pzH}$  (**8**):  $\text{Mn}(1)-\text{N}(11) = 2.024(2)$  Å; cf. also dicarbonyl[ $\eta^5$ -(8-quinolyl)cyclopentadienyl]-manganese(I):  $\text{Mn}-\text{N} = 2.014(1)$  Å.<sup>37</sup> The  $\text{Mn}-\text{N}$  bonds of several related complexes  $(C_5H_4R)\text{Mn}(\text{CO})_2$  with chelating (pyrazol-1-yl)methyl side arms R lie in the range of  $\text{Mn}-\text{N} = 2.006(2)-2.066(3)$  Å<sup>38-40,42</sup>. The  $B-\text{pz}$  bond is elongated by 0.048 Å in **4**(18-c-6) (1.606(2) Å) with respect to  $(3\text{THF})_2$  (mean value: 1.558(3) Å). It is revealing to compare the average  $\text{Mn}-\text{C}$  and  $\text{C}-\text{O}$  bond lengths of the  $\text{Mn}(\text{I})$  carbonyl fragments in  $\text{CymBBr}_2$ ,  $(3\text{THF})_2$ , and **4**(18-c-6) ( $\text{Mn}-\text{C}$ : 1.820(8), 1.796(3), and 1.769(2) Å;  $\text{C}-\text{O}$ : 1.142(9), 1.159(4), and 1.175(2) Å). Along this series, we find a continuous decrease of the  $\text{Mn}-\text{C}$  bond lengths accompanied by an increase of the  $\text{C}-\text{O}$  bond lengths. This trend is in accord with an increasing degree of  $\text{Mn}\rightarrow\text{CO}$   $\pi$  back-bonding upon going from a derivative bearing a  $\text{BBr}_2$   $\pi$ -acceptor substituent at the cyclopentadienyl

(46) Scholz, S.; Green, J. C.; Lerner, H.-W.; Bolte, M.; Wagner, M. *Chem. Commun.* **2002**, 36-37.

(47) Honeyman, G. W.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Sherrington, D. C. *Organometallics* **2004**, *23*, 1197-1199.

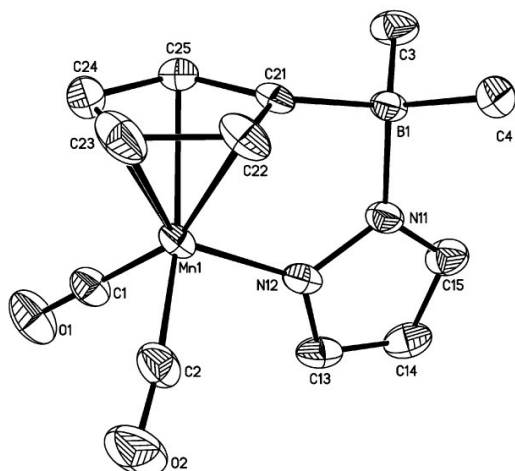
(48) Jones, J. N.; Moore, J. A.; Cowley, A. H.; Macdonald, C. L. B. *Dalton Trans.* **2005**, 3846-3851.

(49) Sanger, I.; Heilmann, J. B.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Chem. Commun.* **2006**, 2027-2029.

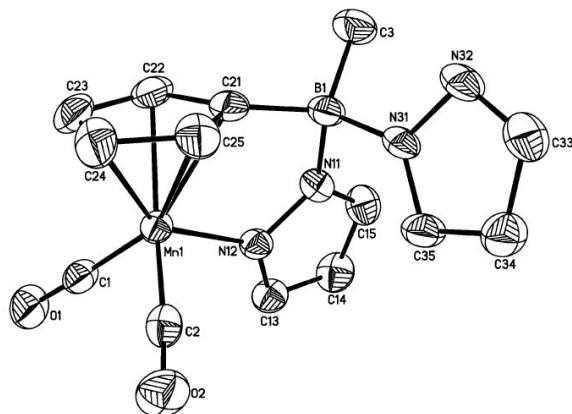
(50) Sarazin, Y.; Hughes, D. L.; Kaltsoyannis, N.; Wright, J. A.; Bochmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 881-894.

(51) Sarazin, Y.; Kaltsoyannis, N.; Wright, J. A.; Bochmann, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 1811-1815.

(52) Morris, J. J.; Noll, B. C.; Honeyman, G. W.; O'Hara, C. T.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Henderson, K. W. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 4418-4432.



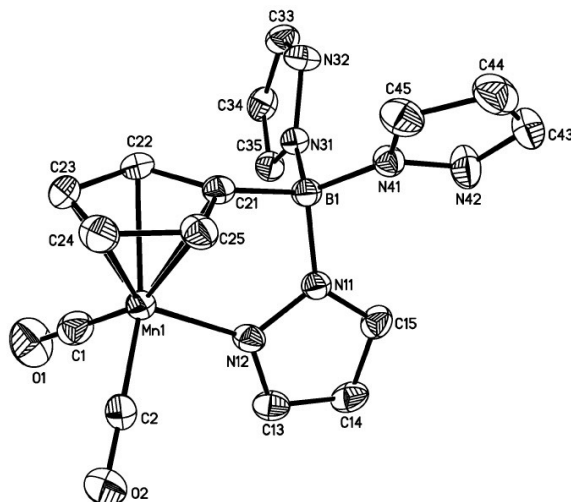
**Figure 5.** Structure of **4**(18-c-6) in the crystal. Hydrogen atoms and [K(18-crown-6)]<sup>+</sup> ion are omitted for clarity; thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å), angles (deg), torsion angles (deg), and dihedral angles (deg): B(1)–C(3) = 1.636(2), B(1)–C(4) = 1.630(2), B(1)–C(21) = 1.626(2), B(1)–N(11) = 1.606(2), Mn(1)–N(12) = 2.026(1), K(1)–O(1) = 2.684(1); C(21)–B(1)–N(11) = 103.2(1), B(1)–N(11)–N(12) = 120.9(1), N(11)–N(12)–Mn(1) = 120.0(1), COG(Cp)–C(21)–B(1) = 170.1; C(21)–B(1)–N(11)–N(12) = 1.8(2); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>//C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = 83.1. COG(Cp): center of gravity of the cyclopentadienyl ring.



**Figure 6.** Structure of **5**(18-c-6) in the crystal. Hydrogen atoms and [K(18-crown-6)]<sup>+</sup> ion are omitted for clarity; thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å), angles (deg), torsion angles, and dihedral angles (deg): B(1)–C(3) = 1.602(4), B(1)–C(21) = 1.616(4), B(1)–N(11) = 1.583(3), Mn(1)–N(12) = 2.030(2), K(1)–O(1) = 2.960(2), K(1<sup>#</sup>)–N(32) = 2.919(2); C(21)–B(1)–N(11) = 103.1(2), B(1)–N(11)–N(12) = 119.6(2), N(11)–N(12)–Mn(1) = 118.8(2), COG(Cp)–C(21)–B(1) = 168.4; C(21)–B(1)–N(11)–N(12) = –21.7(3); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>//C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = 74.0. COG(Cp): center of gravity of the cyclopentadienyl ring. Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: *x*+1, *y*–1, *z* (#).

ring to a species in which one of three electron-withdrawing CO ligands has been replaced by a strong  $\sigma$  donor.

The structural parameters of the core frameworks of **5**(18-c-6) and **6**(18-c-6) (Figures 6, 7) do not deviate significantly from those of **4**(18-c-6), except for the fact that the B(1)–N(11) bonds are somewhat shorter (**5**(18-c-6): 1.583(3) Å, **6**(18-c-6):



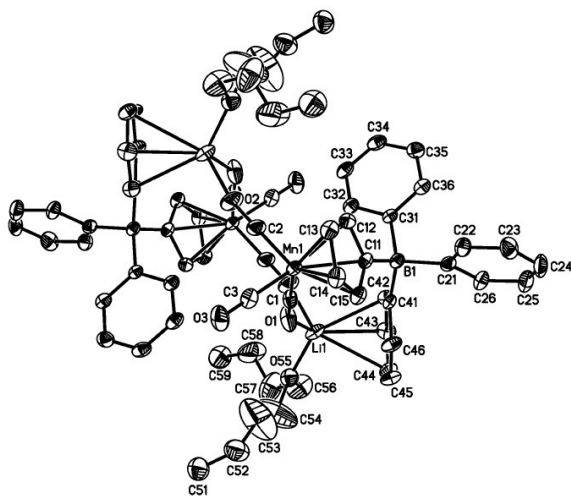
**Figure 7.** Structure of **6**(18-c-6) in the crystal. Hydrogen atoms and [K(18-crown-6)]<sup>+</sup> ion are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å), angles (deg), torsion angles, and dihedral angles (deg): B(1)–C(21) = 1.614(3), B(1)–N(11) = 1.569(3), B(1)–N(31) = 1.564(3), B(1)–N(41) = 1.532(3), Mn(1)–N(12) = 2.017(2), K(1)–N(32) = 2.872(2); C(21)–B(1)–N(11) = 106.0(2), B(1)–N(11)–N(12) = 118.2(2), N(11)–N(12)–Mn(1) = 120.1(1), COG(Cp)–C(21)–B(1) = 167.7; C(21)–B(1)–N(11)–N(12) = 15.1(3); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>//C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = 83.3. COG(Cp): center of gravity of the cyclopentadienyl ring.

1.569(3) Å) and that the torsion angles C(21)–B(1)–N(11)–N(12) are slightly larger (**5**(18-c-6): –21.7(3)°, **6**(18-c-6): 15.1(3)°) in the bis- and tris(pyrazol-1-yl)borate derivatives. A concluding glimpse at the crystal lattices reveals a bond between the [K(18-crown-6)]<sup>+</sup> cation and the carbonyl oxygen atom O(1) in the case of **4**(18-c-6) (2.684(1) Å), polymer chains with short K(1)–O(1) = 2.960(2) Å and K(1<sup>#</sup>)–N(32) = 2.919(2) Å contacts in **5**(18-c-6), and a K<sup>+</sup>–pyrazolyl bond in **6**(18-c-6) (K(1)–N(32) = 2.872(2) Å).

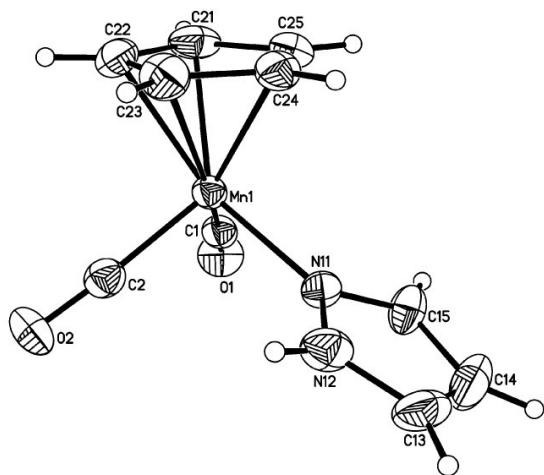
The lithium cymantrenyltris(phenyl)borate **7** crystallizes as a dibutyl ether adduct and forms centrosymmetric dimers in the solid state ((**7**OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; Figure 8). In contrast to (**2**THF)<sub>2</sub> and (**3**THF)<sub>2</sub>, the dimers of (**7**OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> are held together not by bridging (pyrazol-1-yl)borate ligands but by bridging cymantrenyl fragments. Thus, two of the three carbonyl ligands of each cymantrenyl substituent take part in Li<sup>+</sup> coordination (Li(1)–O(1) = 1.976(9) Å, Li(1<sup>#</sup>)–O(2) = 2.045(8) Å). In addition to two carbonyl oxygen atoms, each Li<sup>+</sup> ion binds one dibutyl ether ligand and coordinates to the  $\pi$  face of one phenyl substituent (the other two phenyl rings of each borate moiety remain uncomplexed). The Li<sup>+</sup> ion is significantly shifted away from a position above the center of gravity of the six-membered ring toward the carbon atom C(43) (Li(1)–C(43) = 2.482(10) Å).

The molecular structure of **8** (Figure 9) was determined in order to be able to compare the Mn–N bond lengths in the complexes **4**(18-c-6)–**6**(18-c-6) with the corresponding value in a related unstrained system. Our results show that the Mn(1)–N(11) distance of 2.024(2) Å in **8** is the same as in the other three molecules even though the dihedral angle between the planes of the cyclopentadienyl ring and the pyrazolyl ligand is 30.2° in **8**, but 83.1° in **4**(18-c-6), 74.0° in **5**(18-c-6), and 83.3° in **6**(18-c-6).





**Figure 8.** Structure of  $(7\text{OBU}_2)_2$  in the crystal. Hydrogen atoms are omitted for clarity; thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å), atom...atom distances (Å), and angles (deg):  $\text{B}(1)-\text{C}(11) = 1.659(6)$ ,  $\text{B}(1)-\text{C}(21) = 1.658(6)$ ,  $\text{B}(1)-\text{C}(31) = 1.648(6)$ ,  $\text{B}(1)-\text{C}(41) = 1.650(7)$ ,  $\text{Li}(1)-\text{C}(42) = 2.578(11)$ ,  $\text{Li}(1)-\text{C}(43) = 2.482(10)$ ,  $\text{Li}(1)-\text{C}(44) = 2.732(9)$ ,  $\text{Li}(1)-\text{COG}(\text{Ph}) = 2.450$ ,  $\text{Li}(1)-\text{O}(1) = 1.976(9)$ ,  $\text{Li}(1)-\text{O}(2^{\#}) = 2.045(8)$ ,  $\text{Li}(1)\cdots\text{Li}(1^{\#}) = 7.029$ ;  $\text{C}(21)-\text{B}(1)-\text{C}(31) = 109.9(4)$ ,  $\text{C}(21)-\text{B}(1)-\text{C}(41) = 107.0(3)$ ,  $\text{C}(31)-\text{B}(1)-\text{C}(41) = 110.9(3)$ . COG(Ph): center of gravity of the C(41)-phenyl ring. Symmetry transformation used to generate equivalent atoms:  $-x+1, -y+1, -z+1$  (#).



**Figure 9.** Structure of **8** in the crystal. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å), angles (deg), and dihedral angles (deg):  $\text{Mn}(1)-\text{N}(11) = 2.024(2)$ ,  $\text{Mn}(1)-\text{C}(1) = 1.763(3)$ ,  $\text{Mn}(1)-\text{C}(2) = 1.781(3)$ ,  $\text{C}(1)-\text{O}(1) = 1.169(4)$ ,  $\text{C}(2)-\text{O}(2) = 1.174(4)$ ;  $\text{C}(1)-\text{Mn}(1)-\text{C}(2) = 88.2(1)$ ,  $\text{C}(1)-\text{Mn}(1)-\text{N}(11) = 93.8(1)$ ,  $\text{C}(2)-\text{Mn}(1)-\text{N}(11) = 96.7(1)$ ;  $\text{C}_5\text{H}_5/\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 = 30.2$ .

### Conclusion

The constrained-geometry complexes  $\text{K}[(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{B}(\mu\text{-pz})(\text{R})\text{R}'))]$  (**4–6**) are readily accessible by photolytic decarbonylation of cymantrenyl-substituted mono-, bis-, and tris(pyrazol-1-yl)borates  $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{B}(\text{pz})(\text{R})\text{R}'))]$  (**1**:  $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ ; **2**:  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{pz}$ ; **3**:  $\text{R} = \text{R}' = \text{pz}$ ;  $\text{pz} = \text{pyrazol-1-yl}$ ). X-ray crystal structure analyses of **4**(18-c-6), **5**(18-c-6), and

**6**(18-c-6) clearly reveal the respective anionic moieties to be largely unstrained and, consequently, that the cyclopentadienyl/mono(pyrazol-1-yl)borate chelate ligand is well designed to meet the coordination requirements of a  $[\text{Mn}(\text{CO})_2]^+$  complex fragment. This interpretation is further supported by the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of **4–6** ( $d_8$ -THF), which do not give an indication either for dissociation of the chelating pyrazolyl tether or for the formation of a solvent-stabilized open form. In contrast to comparable constrained-geometry species like half-sandwich amido, imido, or alkoxy complexes, the pyrazolyl sidearm is merely a  $\sigma$  donor with less ability to provide additional  $\pi$ -electron density to the metal ion.

The cyclopentadienyl/scorpionate hybrid system opens up interesting perspectives for further development: (i) The steric and/or electronic properties of the ligand scaffold can be modified at will using well-established poly(pyrazol-1-yl)borate synthesis protocols. (ii) (Hetero)bimetallic complexes can be prepared by using the remaining two pyrazolyl substituents of  $\text{K}[(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{B}(\mu\text{-pz})\text{pz}_2)]$  (**6**) for the chelation of a second metal ion.

Moreover, we are currently trying to broaden the scope of our hybrid ligand system by preparing complexes of metal ions other than Mn(I).

### Experimental Section

**General Remarks.** All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk tube techniques. Solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone (toluene,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF,  $d_8$ -THF) and Na/Pb alloy (pentane, hexane) prior to use. NMR: Bruker AM 250, Avance 250, Avance 300, and Avance 400. Chemical shifts are referenced to residual solvent signals ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) or external  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, vtr = virtual triplet, mult = multiplet, n.r. = multiplet expected in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum but not resolved, n.o. = signal not observed, br = broad. Bridging pyrazolyl substituents are denoted with an asterisk (pz\*). The compounds  $\text{CymBBR}_2$ ,  $\text{CymBMe}_2$ ,  $\text{CymB}(\text{NMe}_2)_2$ ,<sup>28</sup> and  $\text{H}[\text{CymBpz}_3]$ <sup>23</sup> were synthesized according to published procedures.

**Synthesis of  $\text{CymB}(\text{NMe}_2)\text{Br}$ .** To a solution of  $\text{CymB}(\text{NMe}_2)_2$  (0.98 g, 3.25 mmol) in toluene (15 mL) was added dropwise with stirring at rt a solution of  $\text{CymBBR}_2$  (1.21 g, 3.25 mmol) in toluene (15 mL). The reaction mixture was stirred overnight at rt, and the solvent was removed *in vacuo*.  $\text{CymB}(\text{NMe}_2)\text{Br}$  was obtained in the form of yellow crystals. Yield: 2.05 g (93%). IR (toluene,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2022 (s), 1935 (s).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (96.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  33.5 ( $h_{1/2} = 160$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.31, 2.59 (2  $\times$  s, 2  $\times$  3H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.11, 4.69 (2  $\times$  vtr, 2  $\times$  2H,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  40.3, 43.3 ( $\text{NMe}_2$ ), 84.7, 93.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 224.9 (CO), n.o. (CB).

**Synthesis of  $\text{CymB}(\text{NMe}_2)\text{Me}$ .** To a solution of  $\text{CymB}(\text{NMe}_2)_2$ -Br (8.78 g, 26.00 mmol) in toluene (70 mL) was added dropwise with stirring at  $-78$  °C a solution of  $\text{MeMgCl}$  in THF (8.67 mL, 26.00 mmol, 3 mol/L). The reaction mixture was slowly warmed to rt and stirred overnight. After a colorless precipitate had been removed by filtration, the clear filtrate was evaporated *in vacuo*. The resulting yellow oil was stirred overnight with hexane (50 mL). Subsequently, insoluble material was removed by filtration. All volatiles were removed from the filtrate *in vacuo* to give  $\text{CymB}(\text{NMe}_2)\text{Me}$  as a yellow oil. Yield: 4.72 g (67%). IR (toluene,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2017 (s), 1921 (s).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (96.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  39.8 ( $h_{1/2} = 131$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.38, 2.44 (2  $\times$  s, 2  $\times$  3H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.17, 4.43 (2  $\times$  vtr, 2  $\times$  2H,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (62.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.4 (br,  $\text{CH}_3$ ), 40.4, 40.7 ( $\text{NMe}_2$ ), 84.2, 90.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 225.9 (CO), n.o. (CB).

**Synthesis of 1.** A suspension of Kpz (0.25 g, 2.36 mmol) in THF (15 mL) was added dropwise with stirring at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  to a solution of CymBMe<sub>2</sub> (0.58 g, 2.38 mmol) in toluene (40 mL). The reaction mixture was slowly warmed to rt and stirred overnight. After a small amount of colorless precipitate had been removed by filtration, the clear filtrate was evaporated to dryness *in vacuo*. The resulting brown oil was stirred with pentane (15 mL) overnight, whereupon it solidified. After filtration, the insoluble residue was dried *in vacuo* to give a solid foam. Yield of **1**: 0.80 g (97%). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2004 (s), 1910 (s). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96.3 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  -8.7 (*h*<sub>1/2</sub> = 100 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  0.00 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.45, 4.46 (2 × n.r., 2 × 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.94 (n.r., 1H, pzH-4), 7.24, 7.46 (2 × n.r., 2 × 1H, pzH-3,5). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.4 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  14.0 (CH<sub>3</sub>), 81.7, 89.4 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 102.6 (pzC-4), 132.5, 137.0 (pzC-3,5), 229.2 (CO), n.o. (CB). Anal. Calcd for C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>BKMnN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350.10): C, 44.60; H, 3.74; N, 8.00. Found: C, 43.79; H, 4.11; N, 7.29.

**Synthesis of 2.** A mixture of Hpz (1.18 g, 17.33 mmol) and Kpz (1.84 g, 17.33 mmol) in THF (25 mL) was added dropwise with stirring at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  to a solution of CymB(NMe<sub>2</sub>)Me (4.72 g, 17.29 mmol) in toluene (50 mL). The reaction mixture was slowly warmed to rt and stirred overnight. After a small amount of colorless precipitate had been removed by filtration, the clear filtrate was evaporated to dryness *in vacuo*. The resulting orange oil was stirred with pentane (25 mL) overnight, whereupon it solidified. The colorless microcrystalline solid was collected on a frit and dried *in vacuo*. Yield of **2**:THF: 6.96 g (85%). The solid material contained light yellow single crystals of (2THF)<sub>2</sub>, which were suitable for X-ray crystallography. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2009 (s), 1920 (s). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  -1.1 (*h*<sub>1/2</sub> = 92 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  0.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.55, 4.77 (2 × vtr, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.00 (vtr, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, pzH-4), 7.30, 7.54 (n.r., d, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, pzH-3,5). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  81.6, 92.3 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 103.2 (pzC-4), 133.1, 138.8 (pzC-3,5), n.o. (2 × CB, CO). Anal. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>BKMnN<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (402.14) × OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (72.11): C, 48.12; H, 4.46; N, 11.81. Found: C, 48.00; H, 4.57; N, 11.89.

**Synthesis of 3.** A suspension of KO<sup>t</sup>Bu (0.26 g, 2.32 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise with stirring at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  to a solution of H[CymBpz<sub>3</sub>]<sup>23</sup> (0.95 g, 2.28 mmol) in THF (10 mL). The reaction mixture was slowly warmed to rt and stirred overnight and the resulting yellow solution evaporated to dryness *in vacuo*. The remaining yellow oil was stirred with pentane (15 mL) overnight, whereupon it solidified. The colorless microcrystalline solid was collected on a frit and dried *in vacuo*. Yield of **3**:THF: 0.93 g (78%). Yellow single crystals of (3THF)<sub>2</sub> formed upon storing a solution of **3** in THF/pentane (1:1) at  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2006 (s), 1921 (s). UV/vis (THF, *c* =  $7 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  = 330 ( $\epsilon$  = 1110 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  0.1 (*h*<sub>1/2</sub> = 80 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  4.67, 4.82 (2 × vtr, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.08 (vtr, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, pzH-4), 7.32, 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, n.r., 2 × 3H, pzH-3,5). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  82.9, 91.6 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 104.0 (pzC-4), 135.1, 139.7 (pzC-3,5), 227.2 (CO), n.o. (CB). Anal. Calcd for C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>BKMnN<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (454.17) × OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (72.11): C, 47.93; H, 4.02; N, 15.97. Found: C, 48.09; H, 4.05; N, 16.25.

**Synthesis of 4.** A solution of **1** (0.06 g, 0.17 mmol) in THF (15 mL) was placed in a borosilicate glass vessel and irradiated with a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}}$  = 510 nm). After 6 h, the transformation of **1** to **4** was quantitative (NMR spectroscopical control). All volatiles were removed *in vacuo*, and the remaining red-brown residue was washed with pentane (20 mL), isolated by filtration, and dried *in vacuo*. Red X-ray quality crystals of **4**(18-c-6) formed at rt from a solution of **4** in toluene to which excess 18-crown-6 had been added. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  1891 (s), 1817 (s). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  -8.1 (*h*<sub>1/2</sub> = 75 Hz).

<sup>1</sup>H NMR (250.1 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  -0.17 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.53 (vtr, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.61 (s, 24H, 18-c-6), 4.93 (vtr, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.72 (vtr, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, pz\*H-4), 6.78, 6.94 (n.r., d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2 × 1H, pz\*H-3,5). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  71.2 (18-c-6), 78.1, 84.1 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 104.1 (pz\*C-4), 131.4, 142.6 (pz\*C-3,5), n.o. (CB, CO). Anal. Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>BKMnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (322.09) × C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (264.32): C, 49.16; H, 6.36; N, 4.78. Found: C, 48.99; H, 6.40; N, 4.70.

**Synthesis of 5.** A solution of **2**:THF (0.26 g, 0.55 mmol) in THF (15 mL) was placed in a borosilicate glass vessel and irradiated with a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}}$  = 510 nm). After 6 h, the transformation of **2** to **5** was quantitative (NMR spectroscopical control). All volatiles were removed *in vacuo*, and the remaining orange residue was washed with pentane (20 mL), isolated by filtration, and dried *in vacuo*. Orange X-ray quality crystals of **5**(18-c-6) formed at rt from a solution of **5** in toluene to which excess 18-crown-6 had been added. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  1890 (s), 1813 (s). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  -2.0 (*h*<sub>1/2</sub> = 100 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  0.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 24H, 18-c-6), 3.45, 3.65, 4.71, 4.97 (4 × n.r., 4 × 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.84, 5.89 (2 × n.r., 2 × 1H, pz\*H-4, pzH-4), 6.95, 6.98, 7.23, 7.31 (4 × n.r., 4 × 1H, pz\*H-3,5, pzH-3,5). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  70.9 (18-c-6), 77.4, 79.0, 83.9, 86.1 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 101.9, 105.1 (pz\*C-4, pzC-4), 131.5, 133.6, 137.9, 144.2 (pz\*C-3,5, pzC-3,5), n.o. (2 × CB, CO). Anal. Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>BKMnN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (374.13) × C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (264.32) × C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (92.14): C, 54.25; H, 6.21; N, 7.67. Found: C, 54.71; H, 6.24; N, 7.57.

**Synthesis of 6.** A solution of **3**:THF (0.11 g, 0.21 mmol) in THF (15 mL) was placed in a borosilicate glass vessel and irradiated with a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}}$  = 510 nm). After 6 h, the transformation of **3** to **6** was quantitative (NMR spectroscopical control). All volatiles were removed *in vacuo*, and the remaining orange residue was washed with pentane (20 mL), isolated by filtration, and dried *in vacuo*. Orange X-ray quality crystals of **6**(18-c-6) formed at rt from a solution of **6** in toluene/THF to which excess 18-crown-6 had been added. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  1902 (s), 1824 (s). UV/vis (THF, *c* =  $7 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  = 280 ( $\epsilon$  = 2990 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>), 312 ( $\epsilon$  = 2770 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>), ~400 (v br, onset at ~550,  $\epsilon$ (400 nm) = 390 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96.3 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  -0.1 (*h*<sub>1/2</sub> = 70 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  3.57 (s, 24H, 18-c-6), 3.57, 5.04, (1 × n.r., 1 × vtr, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.88 (mult, 1H, pz\*H-4), 5.96 (mult, 2H, pzH-4), 7.01 (n.r., 1H, pz\*H-3 or 5), 7.17, 7.36 (2 × mult, 2 × 2H, pzH-3,5), 7.64 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, pz\*H-5 or 3). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.4 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  71.4 (18-c-6), 79.0, 86.9 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 103.0 (pzC-4), 106.0 (pz\*C-4), 133.6 (pzC-3 or 5), 136.8 (pz\*C-3 or 5), 139.7 (pzC-5 or 3), 145.9 (pz\*C-5 or 3), n.o. (CB, CO). Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>BKMnN<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (426.16) × C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (264.32): C, 48.71; H, 5.40; N, 12.17. Found: C, 48.70; H, 5.47; N, 12.20.

**Synthesis of 7.** To a solution of CymBBBr<sub>2</sub> (2.60 g, 6.96 mmol) in toluene (25 mL) was added dropwise with stirring at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  PhLi in Bu<sub>2</sub>O (10.50 mL, 21.00 mmol, 2 mol/L). The reaction mixture was slowly warmed to rt and stirred overnight. The reaction mixture was filtered, and the filtrate was evaporated to dryness *in vacuo*. The resulting brown oil was contaminated with substantial amounts of Li[BPh<sub>4</sub>], which could not be removed completely. A few single crystals of (7OBU<sub>2</sub>)<sub>2</sub> formed upon storing a solution of Li[CymBPh<sub>3</sub>] in toluene/hexane (1:1) at  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2000 (s), 1911 (s). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  -9.5 (*h*<sub>1/2</sub> = 14 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  4.44, 4.60 (2 × n.r., 2 × 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.02 (vtr, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *p*-Ph), 7.22 (vtr, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, *m*-Ph), 7.61 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, *o*-Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (62.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  85.3, 90.3 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 123.9,



127.1, 136.0 (Ph), 230.5 (CO), n.o. ( $2 \times$  CB). A decent elemental analysis of **7** was not obtained due to contamination of the sample with Li[BPh<sub>4</sub>].

**Synthesis of 8.** To a solution of CymH (3.45 g, 16.9 mmol) in diethyl ether (200 mL) was added Hpz (1.15 g, 16.9 mmol). The reaction mixture was irradiated using a UV lamp (TQ 150,  $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm) for 50 h, whereupon the yellow solution turned orange. The solvent was removed *in vacuo* and the resulting orange oil stored at  $-35$  °C. After 3 weeks, a few orange single crystals of **8** had formed, which were suitable for X-ray crystallography. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  1913 (s), 1837 (s).  $^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.22 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.94 (br, 1H, pzH-4), 7.29 (br, 2H, pzH-3,5), 11.46 (br, 1H, NH).

**X-ray Crystal Structure Analysis of CymBBr<sub>2</sub>, (2THF)<sub>2</sub>, (3THF)<sub>2</sub>, 4(18-c-6), 5(18-c-6), 6(18-c-6), (7OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, and 8.** All single crystals were analyzed with a STOE IPDS II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation. Empirical absorption corrections were performed using the MULABS<sup>53</sup> option in PLATON.<sup>54</sup> The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>55</sup> and refined against  $F^2$  with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97.<sup>56</sup> The coordinated THF molecules of (3THF)<sub>2</sub> and

(2THF)<sub>2</sub> are disordered over two positions (occupancy factors 0.56(2) and 0.44(2) in both cases). **5**(18-c-6): The asymmetric unit contains one toluene molecule, which is not disordered. CCDC reference numbers: 644558 (CymBBr<sub>2</sub>), 644559 ((2THF)<sub>2</sub>), 644560 ((3THF)<sub>2</sub>), 644561 (**4**(18-c-6)), 644562 (**5**(18-c-6)), 644563 (**6**(18-c-6)), 644564 ((7OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), and 644565 (**8**).

**Acknowledgment.** M.W. is grateful to the “Deutsche Forschungsgemeinschaft” (DFG) and the “Fonds der Chemischen Industrie” (FCI) for financial support.

**Supporting Information Available:** Crystallographic data of CymBBr<sub>2</sub>, (2THF)<sub>2</sub>, (3THF)<sub>2</sub>, **4**(18-c-6), **5**(18-c-6), **6**(18-c-6), (7OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, and **8** in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM700450J

(53) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33–38.

(54) Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.

(55) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.

(56) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, A Program for the Refinement of Crystal Structures; Universität Göttingen, 1997.

**7.2. „Synthesis and Structural Characterization of the Diborylated Organometallics 1, 3-Bis(dibromoboryl)-1', 2', 3', 4', 5'-(pentamethyl)-ferrocene and 1, 3-Bis(dibromoboryl)cymantrene“**

U.D. Eckensberger, K. Kunz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner

*Organometallics*, **2007**, 27, 764

Zusammengefasst in Kapitel 2.4.



## Synthesis and Structural Characterization of the Diborylated Organometallics 1,3-Bis(dibromoboryl)-1',2',3',4',5'-(pentamethyl)-ferrocene and 1,3-Bis(dibromoboryl)cymantrene

U. David Eckensberger, Kerstin Kunz, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Max von Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany

Received October 5, 2007

Diborylated organometallic complexes can function as precursors for boron-bridged organometallic macromolecules. So far, mainly ferrocenylborane polymers featuring a 1,1'-connectivity pattern have been prepared from 1,1'-bis(dibromoboryl)ferrocene. In this paper we present the optimized synthesis protocols for 1,3-bis(dibromoboryl)-1',2',3',4',5'-(pentamethyl)ferrocene and 1,3-bis(dibromoboryl)cymantrene. Both compounds have been fully characterized by NMR spectroscopy as well as X-ray diffraction techniques and possess promising potential for the preparation of boron-bridged polymers with a 1,3-connectivity pattern.

Polymeric organoboranes are of versatile use as catalysts, sensor systems, or luminescent materials.<sup>1–9</sup> Another important class of compounds consists of metal-containing macromolecules that show useful properties such as electronic communication or cooperative magnetic behavior between the individual metal sites.<sup>10–23</sup> It is thus justified to expect that the

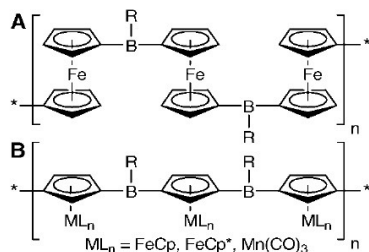
combination of both Lewis acidic boron atoms and organometallic moieties will result in particularly intriguing compounds.

So far, only a few examples of boron-bridged organometallic polymers are known in the literature, almost all of them featuring ferrocene as the key building block.<sup>24–33</sup> Two different types have to be distinguished: (1) The first type is poly(ferrocenylene)s containing cationic, neutral, or anionic tetra-coordinated boron linkers. In most cases, these macromolecules have been prepared via coordination polymerization of diborylated organometallics and ditopic Lewis bases (e.g., [–BMe<sub>2</sub>fcBMe<sub>2</sub>–bipy–]<sub>n</sub>,<sup>31</sup> fc = (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe, bipy = 2,2'-bipyridyl). Here, the boron atoms mainly serve the purpose of providing a Lewis acidic anchor group. (2) The second class of poly(ferrocenylene)s contains three-coordinated boron atoms that offer a

\* Corresponding author. Fax: +49 69 798 29260. E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de.

- Jäkle, F. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107–1121.
- Entwistle, C. D.; Marder, T. B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585.
- Entwistle, C. D.; Marder, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931.
- Parab, K.; Venkatasubbiah, K.; Jäkle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12879–12885.
- Qin, Y.; Sukul, V.; Pagakos, D.; Cui, C.; Jäkle, F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8987–8990.
- Qin, Y.; Pagba, C.; Piotrowski, P.; Jäkle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7015–7018.
- Qin, Y.; Cheng, G.; Sundaraman, A.; Jäkle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12672–12673.
- Matsumi, N.; Miyata, M.; Chujo, Y. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4467–4469.
- Matsumi, N.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112–5113.
- Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 622–629.
- Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892–2926.
- Archer, R. D. *Inorganic and Organometallic Polymers*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- Pittman, C. U.; Carraher, C. E.; Zeldin, M.; Sheats, J. E.; Culbertson, B. M. *Metal-Containing Polymeric Materials*; Plenum Press: New York, 1996.
- Nguyen, P.; Gómez-Elipe, P.; Manners, I. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548.
- Tsui, Y.; Brühl, A.; Remović-Langer, K.; Pashchenko, V.; Wolf, B.; Donath, G.; Pikul, A.; Kretz, T.; Lerner, H.-W.; Wagner, M.; Salguero, A.; Saha-Dasgupta, T.; Rahaman, B.; Valenti, R.; Lang, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *310*, 1319–1321.
- Kretz, T.; Bats, J. W.; Losi, S.; Wolf, B.; Lerner, H.-W.; Lang, M.; Zanello, P.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2006**, 4914–4921.
- Margraf, G.; Kretz, T.; Fabrizi de Biani, F.; Laschi, F.; Losi, S.; Zanello, P.; Bats, J. W.; Wolf, B.; Remović-Langer, K.; Lang, M.; Prokofiev, A.; Assmus, W.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1277–1288.

- Wolf, B.; Zherlitsyn, S.; Lüthi, B.; Harrison, N.; Löw, U.; Pashchenko, V.; Lang, M.; Margraf, G.; Lerner, H.-W.; Dahlmann, E.; Ritter, F.; Assmus, W.; Wagner, M. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 092403.
- Dinnebier, R.; Lerner, H.-W.; Ding, L.; Shankland, K.; David, W. I. F.; Stephens, P. W.; Wagner, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 310–314.
- Müller, T. J. J.; Blümel, J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 354–367.
- Bunz, U. H. F.; Enkelmann, V. *Organometallics* **1994**, *13*, 3823–3833.
- Bunz, U. H. F.; Enkelmann, V.; Beer, F. *Organometallics* **1995**, *14*, 2490–2495.
- Heilmann, J. B.; Scheibitz, M.; Qin, Y.; Sundaraman, A.; Jäkle, F.; Kretz, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 920–925.
- Heilmann, J. B.; Qin, Y.; Jäkle, F.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4802–4806.
- Scheibitz, M.; Heilmann, J. B.; Winter, R. F.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2005**, 159–170.
- Scheibitz, M.; Winter, R. F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 924–927.
- Ma, K.; Scheibitz, M.; Scholz, S.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 11–19.
- Berenbaum, A.; Braunschweig, H.; Dirk, R.; Englert, U.; Green, J. C.; Jäkle, F.; Lough, A. J.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774.
- Grosche, M.; Herdtweck, E.; Peters, F.; Wagner, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 4669–4672.
- Fontani, M.; Peters, F.; Scherer, W.; Wachter, W.; Wagner, M.; Zanello, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1453–1465.
- Jäkle, F.; Priermeier, T.; Wagner, M. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1163–1169.



**Figure 1.** Boron-bridged poly(ferrocenylene)s **A** containing 1,1'-disubstituted ferrocenylene moieties and target polymers **B** containing 1,3-disubstituted organometallic fragments.

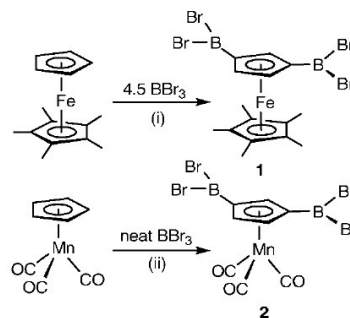
vacant p orbital for conjugative interaction between the bonded metal complexes (e.g.,  $[-B(\text{Mes})\text{fc}-]_n$ ,<sup>24</sup> Mes = mesityl). Common to both types of polymers is the 1,1'-connectivity pattern at the ferrocene fragment; i.e., the polymer chain comes in at one cyclopentadienyl ring and goes out at the other (cf. **A**; Figure 1).

Our group has recently prepared various **A**-type polymers ( $R = \text{Br}, \text{Mes}, \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ ) via a newly developed condensation reaction that employs 1,1'-bis(dibromoboryl)ferrocene as starting material and  $\text{Et}_3\text{SiH}$  as trigger compound.<sup>24,25,34</sup> According to cyclic voltammetry and UV/vis spectroscopy, these compounds show a significant degree of electronic interaction between the Fe(II) ions. Since it has been predicted that a 1,3-connectivity pattern should be superior to a 1,1'-pattern with regard to the electronic communication of the ferrocene units,<sup>35,36</sup> it is our aim to get access to **B**-type compounds (Figure 1) and to test this hypothesis.

Unfortunately, the synthesis of poly(ferrocenylene)s **B** is hampered by the poor availability of the required starting material 1,3-bis(dibromoboryl)ferrocene. The convenient electrophilic borylation of ferrocene with 2 equiv of  $\text{BBr}_3$  leads almost exclusively to 1,1'-bis(dibromoboryl)ferrocene and gives only trace amounts of the 1,3-isomer.<sup>37,38</sup> It has, however, been shown that 1,1',3,3'-tetrakis(dibromoboryl)ferrocene can be prepared in reasonable yield from ferrocene and a large excess of  $\text{BBr}_3$ .<sup>38,39</sup> This result clearly proves that the desired 1,3-substitution pattern is electronically and sterically feasible.

To circumvent 1,1'-diborylation and to force the reaction toward 1,3-diborylation, we decided to switch from ferrocene

**Scheme 1.** Synthesis of 1,3-Bis(dibromoboryl)-1',2',3',4',5'-(pentamethyl)ferrocene **1** and 1,3-Bis(dibromoboryl)cymantrene **2**<sup>a</sup>



<sup>a</sup> (i) hexane, reflux, 6 h; (ii) reflux, 44 h.

to 1,2,3,4,5-(pentamethyl)ferrocene, in which one cyclopentadienyl ring is protected by permethylation while the other is still accessible for borylation [Note: In the following we will abbreviate 1,2,3,4,5-(pentamethyl)ferrocene as (pentamethyl)ferrocene]. Another possibility is to replace ferrocene by cymantrene, for which direct borylation to 1,3-bis(dibromoboryl)cymantrene has already been described.<sup>37</sup>

The purpose of this paper is to report the optimized synthesis and complete characterization of 1,3-bis(dibromoboryl)-1',2',3',4',5'-(pentamethyl)ferrocene (**1**; Scheme 1) and 1,3-bis(dibromoboryl)cymantrene (**2**; Scheme 1), which have promising potential as building blocks for **B**-type polymers.

## Results and Discussion

**Synthesis and NMR Spectroscopic Characterization.** Compound **1** was synthesized in good yields from 4.5 equiv of  $\text{BBr}_3$  and (pentamethyl)ferrocene in refluxing hexane. Since a significant degree of diborylation already occurs at ambient temperature, (pentamethyl)ferrocene appears to be more reactive toward  $\text{BBr}_3$  than the parent ferrocene. This observation can be explained by the +I-effect of the five methyl groups.

By contrast, diborylation of cymantrene is much harder to achieve than diborylation of ferrocene due to the electron-withdrawing effect of the  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  group. We obtained the best yields of **2** by keeping a mixture of cymantrene and neat  $\text{BBr}_3$  at reflux temperature for about 40 h. This synthesis protocol is similar to the one employed for the preparation of 1,1',3,3'-tetrakis(dibromoboryl)ferrocene.<sup>39</sup>

Compounds **1** and **2** were characterized by  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy of  $\text{C}_6\text{D}_6$  solutions.

The  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of **1** shows one signal at 53.8 ppm, indicating the two boron atoms to be three-coordinated<sup>40</sup> and chemically equivalent. The chemical shift value of **1** is close to those of 1,3-bis(dibromoboryl)ferrocene ( $\delta(^{11}\text{B}) = 53.0$ ) and 1,1',3,3'-tetrakis(dibromoboryl)ferrocene ( $\delta(^{11}\text{B}) = 53.6$ ). The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **1** reveals three signals with singlet, doublet, and triplet multiplicity (integral ratio 15:2:1), which are assigned to the five chemically equivalent methyl groups, the protons H4,5, and the H2 proton, respectively. Only four of the expected five signals are observed in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **1**, because the resonances of the borylated carbon atoms are broadened beyond detection due to  $^1J_{\text{CB}}$  coupling and the fast quadrupolar relaxation of the boron nuclei.

(40) Nöth, H.; Wrackmeyer, B. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds. In *NMR Basic Principles and Progress*; Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R., Eds.; Springer: Berlin, 1978.

(33) For oligonuclear complexes and metal-containing polymers with ditopic poly(pyrazol-1-yl)borate ligands see: (a) Haghiri Ilkhechi, A.; Mercero, J. M.; Silanes, I.; Bolte, M.; Scheibitz, M.; Lerner, H.-W.; Ugalde, J. M.; Wagner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656–10666. (b) Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489–9496. (c) Bieller, S.; Zhang, F.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 2107–2113. (d) Zhang, F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 5075–5080. (e) Haghiri Ilkhechi, A.; Guo, S.; Bolte, M.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2003**, 2303–2307. (f) Guo, S. L.; Peters, F.; Fabrizi de Biani, F.; Bats, J. W.; Herdtweck, E.; Zanello, P.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928–4936. (g) Guo, S. L.; Bats, J. W.; Bolte, M.; Wagner, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3572–3576. (h) Fabrizi de Biani, F.; Jäkle, F.; Spiegler, M.; Wagner, M.; Zanello, P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103–2111. (i) Jäkle, F.; Polborn, K.; Wagner, M. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603–606.

(34) Scheibitz, M.; Bats, J. W.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 940–942.

(35) Plenio, H.; Hermann, J.; Sehring, A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1820–1829.

(36) Plenio, H.; Hermann, J.; Leukel, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2063–2069.

(37) Ruf, W.; Renk, T.; Siebert, W. *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1028–1034.

(38) Wrackmeyer, B.; Dörfler, U.; Herberhold, M. *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 121–123.

(39) Appel, A.; Nöth, H.; Schmidt, M. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 621–626.



Table 1. Selected Crystallographic Data for **1** and **2**

	1	2
formula	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> Fe	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> MnO <sub>3</sub>
fw	595.40	543.30
color, shape	dark violet, block	light yellow, plate
temp (K)	173(2)	173(2)
radiation	Mo K $\alpha$ , 0.71073 Å	Mo K $\alpha$ , 0.71073 Å
cryst syst	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	15.0877(10)	6.7882(11)
<i>b</i> (Å)	18.6584(11)	10.6733(19)
<i>c</i> (Å)	13.8304(11)	11.313(2)
$\alpha$ (deg)	90	100.226(14)
$\beta$ (deg)	93.375(6)	105.977(14)
$\gamma$ (deg)	90	105.209(13)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3886.7(5)	732.3(2)
<i>Z</i>	8	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.035	2.464
<i>F</i> (000)	2272	500
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	8.992	11.805
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.29 × 0.27 × 0.24	0.21 × 0.18 × 0.07
no. of rflns collected	64 011	6497
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	7368 (0.0999)	2722 (0.0852)
no. of data/restraints/params	7368/75/388	2722/0/164
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.096	1.076
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0709, 0.1557	0.0686, 0.1680
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0983, 0.1701	0.0823, 0.1779
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.718, -1.134	2.176, -1.532

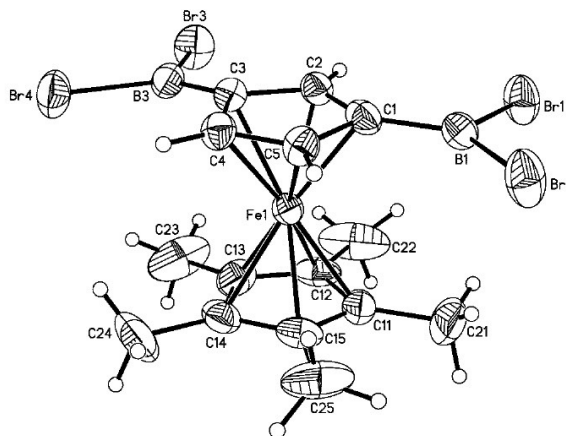
Some trends in the chemical shift values of borylated ferrocenes are revealing in the context of the question: Are **A**-type or **B**-type compounds better suited to bring about electronic communication along the polymer chain? Introduction of BBr<sub>2</sub> substituents into a cyclopentadienyl ligand leads to a continuous and pronounced downfield shift of its <sup>13</sup>C (and <sup>1</sup>H) NMR resonances along the sequence ferrocene ( $\delta(^{13}\text{C}) = 68.3$ ) → (dibromoboryl)ferrocene ( $\delta(^{13}\text{C}) = 77.4, 78.4$ ) → 1,3-bis(dibromoboryl)ferrocene ( $\delta(^{13}\text{C}) = 84.6, 86.1$ ). This deshielding of the corresponding carbon nuclei is diagnostic of a concomitant decrease of  $\pi$ -electron density in the ring. Contrary to that, if we compare the <sup>13</sup>C NMR data of the 1,3-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(BBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ligand in **1**, 1,3-bis(dibromoboryl)ferrocene, and 1,1',3,3'-tetrakis(dibromoboryl)ferrocene, the differences in chemical shift values are negligibly small (<4 ppm). This is true, even though **1** contains an electron-rich Cp\* ring whereas 1,1',3,3'-tetrakis(dibromoboryl)ferrocene possesses an electron-poor 1,3-bis(dibromoboryl)cyclopentadienyl moiety as second ligand. It is thus obvious that the Fe(II) ion buffers the influence of one cyclopentadienyl ligand on the other (cf. **A**) to a greater extent than the electronic interaction of a cyclopentadienyl ring with its substituents (cf. **B**).

The <sup>11</sup>B NMR signal of **2** appears at 51.0 ppm. In the <sup>1</sup>H NMR spectrum, the organometallic backbone gives rise to two resonances for the cyclopentadienyl protons with an integral ratio of 2:1 (d, H<sub>4,5</sub>; n.r., H<sub>2</sub>). Two <sup>13</sup>C NMR resonances are observed; the signals for the borylated carbon atoms and the CO ligands of **2** could not be detected.

In the IR spectrum, **2** has CO bands at 2038 cm<sup>-1</sup> and 1967 cm<sup>-1</sup>, compared to values  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2022 \text{ cm}^{-1}/1934 \text{ cm}^{-1}$  for (dibromoboryl)cymantrene and 2022 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>)/1931 cm<sup>-1</sup> (E) for parent cymantrene (toluene solutions).

**X-ray Crystal Structure Determination.** Crystal data and structure refinement details for **1** and **2** are compiled in Table 1.

The ferrocene derivative **1** crystallizes from hexane (monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*) with two crystallographically independent molecules (**1**<sub>A</sub>, **1**<sub>B</sub>) in the asymmetric unit. In the solid state, the



**Figure 2.** Molecular structure and numbering scheme of compound **1**<sub>A</sub>; thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): B(1)–Br(1) = 1.912(11), B(1)–Br(2) = 1.915(11), B(1)–C(1) = 1.527(13), B(3)–Br(3) = 1.920(11), B(3)–Br(4) = 1.937(10), B(3)–C(3) = 1.478(14), C(1)–C(2) = 1.445(12), C(2)–C(3) = 1.438(12), C(3)–C(4) = 1.464(12), C(4)–C(5) = 1.403(12), C(1)–C(5) = 1.438(11), Fe(1)–COG(Cp\*) = 1.679, Fe(1)–COG(Cp) = 1.667; Br(1)–B(1)–Br(2) = 117.6(5), C(1)–B(1)–Br(1) = 121.3(7), C(1)–B(1)–Br(2) = 120.9(8), Br(3)–B(3)–Br(4) = 116.1(5), C(3)–B(3)–Br(3) = 121.9(7), C(3)–B(3)–Br(4) = 121.9(7); B(1)Br(1)Br(2)//B(3)Br(3)Br(4) = 5.1, B(1)Br(1)Br(2)//Cp = 3.8, B(3)Br(3)Br(4)//Cp = 3.9, Cp//Cp\* = 3.3;  $\alpha^*(\text{B}(1)) = 7.1$ ,  $\alpha^*(\text{B}(3)) = 5.8$ . COG: centroid of the respective cyclopentadienyl ring.

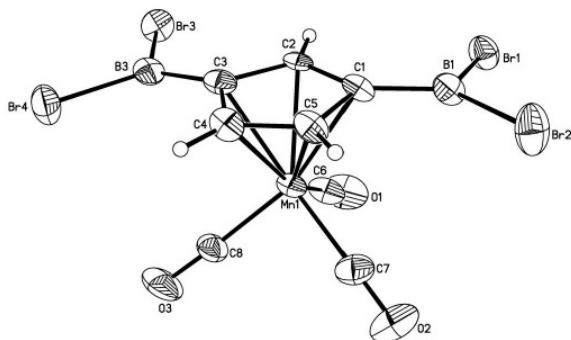
two cyclopentadienyl rings of **1**<sub>A</sub> adopt a staggered conformation; the Cp\* ligand of **1**<sub>B</sub> is disordered over two positions. The molecular structures of **1**<sub>A</sub> and **1**<sub>B</sub> are identical within the experimental error margins so that only the structural parameters of **1**<sub>A</sub> need to be discussed here.

The crystal structure analyses of **1** (Figure 2) and **2** (Figure 3) clearly prove them to be 1,3-diborylated species with three-coordinated boron atoms (sum of angles about B(1) and B(3) = 360°). In both cases, the dihedral angle between the two BBr<sub>2</sub> planes is smaller than 10°. The same is true for the angles between each cyclopentadienyl ring and its boryl substituents. This leads to the conclusion that there is no significant steric repulsion within the 1,3-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(BBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ligands of **1** and **2**. Moreover, the conformations of the molecules permit a high degree of orbital overlap between the cyclopentadienyl  $\pi$ -electron system and the empty p orbitals of the boron atoms.

Interestingly, the C–C bond lengths of the borylated cyclopentadienyl rings vary in the comparatively broad interval between C(4)–C(5) = 1.403(12) Å and C(3)–C(4) = 1.464(12) Å in the ferrocene derivative **1**<sub>A</sub> and C(4)–C(5) = 1.389(13) Å and C(1)–C(5) = 1.472(12) Å in the cymantrene species **2**. A similar bond alternance has been reported for the related compounds (dibromoboryl)ferrocene<sup>41</sup> and (dibromoboryl)cymantrene<sup>42</sup> and was attributed to some borafulvene character of the C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-BBr<sub>2</sub> moieties. If we superpose the two borafulvene resonance structures that can be drawn for each molecule of **1** and **2**, it becomes immediately apparent that C(4)–C(5) is the only bond that possesses double-bond character in *both* reso-

(41) Appel, A.; Jäkle, F.; Priemer, T.; Schmid, R.; Wagner, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 1188–1194.

(42) Kunz, K.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lemer, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 4663–4672.



**Figure 3.** Molecular structure and numbering scheme of compound **2**; thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. B(1)–Br(1) = 1.921(10), B(1)–Br(2) = 1.911(10), B(1)–C(1) = 1.524(14), B(3)–Br(3) = 1.921(10), B(3)–Br(4) = 1.914(10), B(3)–C(3) = 1.515(14), C(1)–C(2) = 1.452(11), C(2)–C(3) = 1.436(12), C(3)–C(4) = 1.460(12), C(4)–C(5) = 1.389(13), C(1)–C(5) = 1.472(12), Mn(1)–COG(Cp) = 1.774; Br(1)–B(1)–Br(2) = 118.4(6), C(1)–B(1)–Br(1) = 120.5(6), C(1)–B(1)–Br(2) = 121.1(7), Br(3)–B(3)–Br(4) = 117.6(5), C(3)–B(3)–Br(3) = 121.0(7), C(3)–B(3)–Br(4) = 121.4(7); B(1)Br(1)Br(2)//B(3)–Br(3)Br(4) = 9.7, B(1)Br(1)Br(2)//Cp = 8.8, B(3)Br(3)Br(4)//Cp = 2.5;  $\alpha^*(\text{B}(1)) = 7.6$ ,  $\alpha^*(\text{B}(3)) = 3.7$ . COG: centroid of the cyclopentadienyl ring.

nance structures. As a consequence, one would expect C(4)–C(5) to be the shortest of all cyclopentadienyl C–C bonds, which nicely agrees with our experimental findings.

Bending of the three-coordinated boryl substituent out of the plane of the cyclopentadienyl ring toward the respective transition metal center is a regularly observed structural feature in the solid state structures of borylated ferrocenes and cymantrenes.<sup>39,41–49</sup> The dip angle  $\alpha^* = 180^\circ - \alpha$  ( $\alpha = \text{B} - \text{C}_{\text{ipso}} - \text{COG}$ ; COG: centroid of the Cp ring) has been introduced as a measure for the degree of this distortion.<sup>45</sup> Large values of  $\alpha^*$  are usually observed with strongly Lewis acidic boryl substituents. Moreover,  $\alpha^*$  tends to become smaller when additional boryl substituents are introduced into the organometallic core. Bending of an exocyclic BR<sub>2</sub> substituent is likely due to electronic interactions between filled d-type orbitals at Fe(II) or Mn(I) and the empty p orbital at boron.<sup>45</sup>

We determined dip angles  $\alpha^*(\text{B}(1)) = 7.1^\circ$  and  $\alpha^*(\text{B}(3)) = 5.8^\circ$  for **1A**; the corresponding values in **1B** are  $5.2^\circ$  and  $4.5^\circ$ . These angles are significantly smaller than in (dibromoboryl)ferrocene (two crystallographically independent molecules in the asymmetric unit;  $\alpha^* = 17.7^\circ/18.9^\circ$ )<sup>41</sup> but compare well with the value of 1,1'-bis(dibromoboryl)ferrocene ( $\alpha^* = 9.1^\circ$ ).<sup>48</sup> In 1,1',3,3'-tetrakis(dibromoboryl)ferrocene, only two of the boryl

substituents show a significant bending toward the Fe(II) ion ( $\alpha^* = 6.8^\circ$ ), while the other two are not bent ( $\alpha^* = 0.1^\circ$ ).<sup>39</sup> It has, however, to be taken into account that the dip angles in compound **1** are not only influenced by the through-space Fe–B interaction but also by the steric repulsion between the BBr<sub>2</sub> fragments and the Cp\* ring.

The diborylated complex **2** features dip angles  $\alpha^*(\text{B}(1)) = 7.6^\circ$  and  $\alpha^*(\text{B}(3)) = 3.7^\circ$ , which are again significantly smaller than the  $\alpha^*$  values of  $11.4^\circ$ <sup>42</sup> and  $12.3^\circ$ <sup>44</sup> that have been found in monoborylated cymantrenes.

## Conclusion

As a result of our work, the two ditopic organometallic Lewis acids, 1,3-bis(dibromoboryl)-1',2',3',4',5'-(pentamethyl)ferrocene (**1**) and 1,3-bis(dibromoboryl)cymantrene (**2**), are now readily available. The solid state structures of **1** and **2** give no indication of steric repulsion between their two boryl substituents, and it is apparent that both molecules can adopt a conformation permitting  $\pi$ -electron delocalization from the cyclopentadienyl rings into both boryl substituents. Thus, complexes **1** and **2** have promising potential as building blocks for the preparation of boron-bridged organometallic polymers with a 1,3-connectivity pattern, which favors a high degree of charge delocalization along the polymer chain.

## Experimental Section

**General Remarks.** All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk tube techniques. Reaction solvents were freshly distilled under argon from Na/Pb alloy (hexane) and Na/benzophenone (toluene) prior to use; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> was distilled under nitrogen from Na/benzophenone and stored in a Schlenk flask. NMR: Bruker AM 250, Avance 300, and Avance 400. Chemical shifts are referenced to residual solvent signals (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) or external BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, tr = triplet, n.r. = multiplet expected in the <sup>1</sup>H NMR spectrum but not resolved, n.o. = signal not observed. BBr<sub>3</sub> was stored over mercury under a nitrogen atmosphere. Cymantrene and BBr<sub>3</sub> are commercially available; (pentamethyl)ferrocene can be synthesized according to a literature procedure.<sup>50</sup>

**Synthesis of 1.** BBr<sub>3</sub> (4.89 g, 1.85 mL, 19.5 mmol) was added via syringe to a suspension of (pentamethyl)ferrocene (1.11 g, 4.3 mmol) in hexane (30 mL) at room temperature. The resulting mixture was heated to reflux for 6 h and the released HBr condensed into a cold trap cooled with liquid nitrogen. The reaction mixture was filtered through a frit while still hot. The filtrate was evaporated to dryness *in vacuo* to give **1** as a red to purple microcrystalline solid; further purification was not required. Yield: 2.17 g (84%). Dark violet single crystals for X-ray diffraction analysis were grown from hexane at  $-30^\circ\text{C}$  over a period of 2 weeks. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  53.8 (*h*<sub>1/2</sub> = 340 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  1.56 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 4.47 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, H4,5), 4.97 (tr, 1H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, H2). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  10.4 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 83.5 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 87.1 (C4,5), 88.3 (C2), n.o. (CB). The identity of the single crystal used for the structure determination and the bulk material was confirmed by X-ray powder diffractometry.

**Synthesis of 2.** Cymantrene (4.92 g, 24.00 mmol) was dissolved in neat BBr<sub>3</sub> (20 mL) and the mixture refluxed for 44 h. The released HBr was condensed into a cold trap cooled with liquid nitrogen. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature, a brown precipitate was removed by filtration, and the filtrate was slowly evaporated *in vacuo* to give **2** in the form of yellow crystals.

(50) Bunel, E. E.; Valle, L.; Manriquez, J. M. *Organometallics* **1985**, *4*, 1680–1682.

(43) Venkatasubbaiah, K.; Nowik, I.; Herber, R. H.; Jäkle, F. *Chem. Commun.* **2007**, 2154–2156.

(44) Braunschweig, H.; Kraft, M.; Schwarz, S.; Seeler, F.; Stellwag, S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5275–5277.

(45) Scheibitz, M.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H.-W.; Nowik, I.; Herber, R. H.; Krapp, A.; Lein, M.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603. For recent reviews on borylated metallocenes see: (a) Shapiro, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 321–326. (b) Braunschweig, H.; Breitling, F. M.; Gullo, E.; Kraft, M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 31–42. (c) Aldridge, S.; Bresner, C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 71–92.

(46) Venkatasubbaiah, K.; Zakharov, L. N.; Kassel, W. S.; Rheingold, A. L.; Jäkle, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5428–5433.

(47) Scheibitz, M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 3556–3559.

(48) Wrackmeyer, B.; Dörtfler, U.; Milius, W.; Herberhold, M. *Polyhedron* **1995**, *14*, 1425–1431.

(49) Braunschweig, H.; Radacki, K.; Rais, D.; Seeler, F. *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.



Yield: 12.06 g (93%). IR (toluene,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  (CO) 2038 (s), 1967 (s).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  51.0 ( $h_{1/2} = 250$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.66 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, H4,5), 5.67 (n.r., 1H, H2).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  96.5 (C4,5), 106.2 (C2), n.o. (CO, CB). The identity of the single crystal used for the structure determination and the bulk material from which the crystal was selected was confirmed by X-ray powder diffractometry.

**X-ray Crystal Structure Analysis of 1 and 2.** Data were collected on a STOE IPDS II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  radiation. Empirical absorption corrections were performed using the MULABS<sup>51</sup> option in PLATON.<sup>52</sup> The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>53</sup> and refined against  $F^2$  with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97.<sup>54</sup> Compound **1** crystallizes with two crystallographically independent

molecules in the asymmetric unit (**1**<sub>A</sub>, **1**<sub>B</sub>). The Cp\* ring of **1**<sub>B</sub> is disordered over two sites with site occupation factors of 0.45(1) and 0.55(1). Bond lengths of the two disordered moieties were restrained to be equal to those of the ordered molecule **1**<sub>A</sub>.

CCDC reference numbers: 662925 (**1**) and 662924 (**2**).

**Acknowledgment.** M.W. is grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the Fonds der Chemischen Industrie (FCI) for financial support. We wish to thank Prof. Dr. A. Terfort for a generous donation of (pentamethyl)ferrocene.

**Supporting Information Available:** Crystallographic data of **1** and **2** in the Crystallographic Information File (CIF) format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM700995Q

(51) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33–38.

(52) Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.

(53) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.

(54) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*; Universität Göttingen, 1997.

**7.3. „Synthesis and Structural Characterization of the Tetrakis-(methimazolyl)borates Li[Bmt<sub>4</sub>] and [Ru(*p*-cymene)(Bmt<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub>]”**

K. Kunz, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner

*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, ASAP, DOI: 10.1002/zaac.200900116.

Zusammengefasst in den Kapiteln 2.7. und 2.8.

## Synthesis and Structural Characterization of the Tetrakis(methimazolyl)borates Li[Bmt<sub>4</sub>] and [Ru(*p*-cymene)(Bmt<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub>

Kerstin Kunz,<sup>[a]</sup> Michael Bolte,<sup>[a]</sup> Matthias Wagner,<sup>[a]</sup> and Hans-Wolfram Lerner<sup>\*[a]</sup>

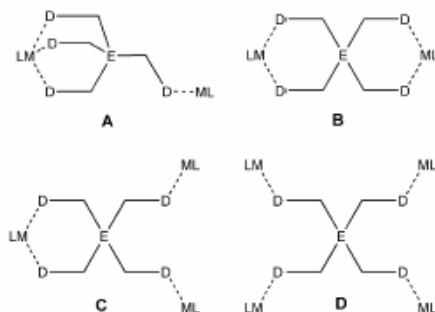
**Keywords:** Scorpionate; Methimazolylborate; Ruthenium; X-ray structure analysis

**Abstract.** The lithium tetrakis(methimazolyl)borate, Li[Bmt<sub>4</sub>], is accessible from the reaction of Li[BH<sub>4</sub>] with four equivalents of methimazole. The crystal structure of Li[Bmt<sub>4</sub>] supported by four water molecules is described. Reaction of Li[Bmt<sub>4</sub>] with [Ru(*p*-

cymene)Cl<sub>2</sub> and subsequent treatment with NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in CH<sub>3</sub>CN results in the formation of the complex [Ru(*p*-cymene)(Bmt<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub>. In addition, we report the result of the X-ray structure analysis of the chiral Ru complex [Ru(*p*-cymene)(Bmt<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub>.

### Introduction

Multidentate ligand systems have attracted considerable interest in the last decades [1, 2]. As mentioned in Figure 1, the “classical” tetradentate ligand systems E(CH<sub>2</sub>D)<sub>4</sub> (E = C, Si, Sn; D = OR, SR, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>) can coordinate in different modes: (i) in a ditopic monodentate tripodate (A), (ii) in a ditopic bidentate-chelating (B), (iii) in a tritopic bis-monodentate bidentate-chelating (C), and (iv) in a tetra-



**Figure 1.** Tetradentate ligand systems for polymetallic coordination chemistry.

A modification of “classical” chelating ligand systems RE(CH<sub>2</sub>D)<sub>3</sub> and E(CH<sub>2</sub>D)<sub>4</sub> (E = C, Si, Sn; D = OR, SR, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>) with “podand topology” can be achieved by implementing group 13 elements as ligand centers E (e.g. E = B) and heterocycles (e.g. pyrazole = pz) as their chelating

donors. Because of the Coulomb attraction between ligand and cation, very stable complexes will be formed thereby. Prominent examples of this class of ligands are the pyrazolylborates (scorpionates) [R<sub>n</sub>Bpz<sub>4-n</sub>]<sup>-</sup> (R = H, alkyl, aryl; n = 2, 1, 0; pz = pyrazolyl), which have found applications in a wide range of chemistry, from modeling the active site of metalloenzymes, through analytical chemistry and organic synthesis to catalysis and materials science [3].

In 1967 *Trofimenko* reported the synthesis of a tetradentate scorpionate, the tetrakis(pyrazolyl)borate (1) (Figure 2) [4]. More than 30 years later, in 2004, a sulfur analogue of 1, the tetrakis(2-mercaptothiazolyl)borate (2), was synthesized for the first time by *Silva* and co-workers [5]. The synthesis was achieved from potassiumborohydride K[BH<sub>4</sub>] and 2-mercaptothiazole. However, the preparation of the first hydrotris(methimazolyl)borate M[HBmt<sub>3</sub>], a tridentate ligand with sulfur donor, was reported earlier in 1996 by *Reglinski* and co-workers [6]. In contrast to pyrazolyl based scorpionates, which usually form six-membered B(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>M-rings in solid state, the structural motif in soft analogues of the pyrazolylborates, the mercaptoimidazolylborates, is generally an eight-membered B(NCS)<sub>2</sub>M-heterocycle. Normally, S,N borate ligands such as tetrakis(2-mercaptothiazolyl)borate (2) [5] or hydrotris(methimazolyl)borate Na[HBmt<sub>3</sub>] [6] are softer than the pyrazolyl analogues and as such are more useful as supporting ligands with soft transition metals.

In previous studies we had described the synthesis and structural characterization of several di- and tritopic ligands with a phenylene linker 4, 5, 6, and 7, as shown in Figure 2 [7, 8, 9, 10]. Now we are interested in mononuclear soft ligand systems with binding modes A and B, as depicted in Figure 1. Recently, we have synthesized and characterized the soft ligands Sn(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>4</sub> and Sn(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [2]. However, the solid-state structure of the coordination polymer {Zn[Sn(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>4</sub>]<sub>0.5</sub>Cl<sub>2</sub>}<sub>n</sub> features zinc centers which are coordinated by the tetradentate li-

\* Dr. H.-W. Lerner  
Fax: +49-69-79829260  
E-Mail: lerner@chemie.uni-frankfurt.de  
[a] Institut für Anorganische Chemie  
Goethe-Universität  
Max-von-Laue-Str. 7  
60438 Frankfurt am Main, Germany

## ARTICLE

K. Kunz, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner

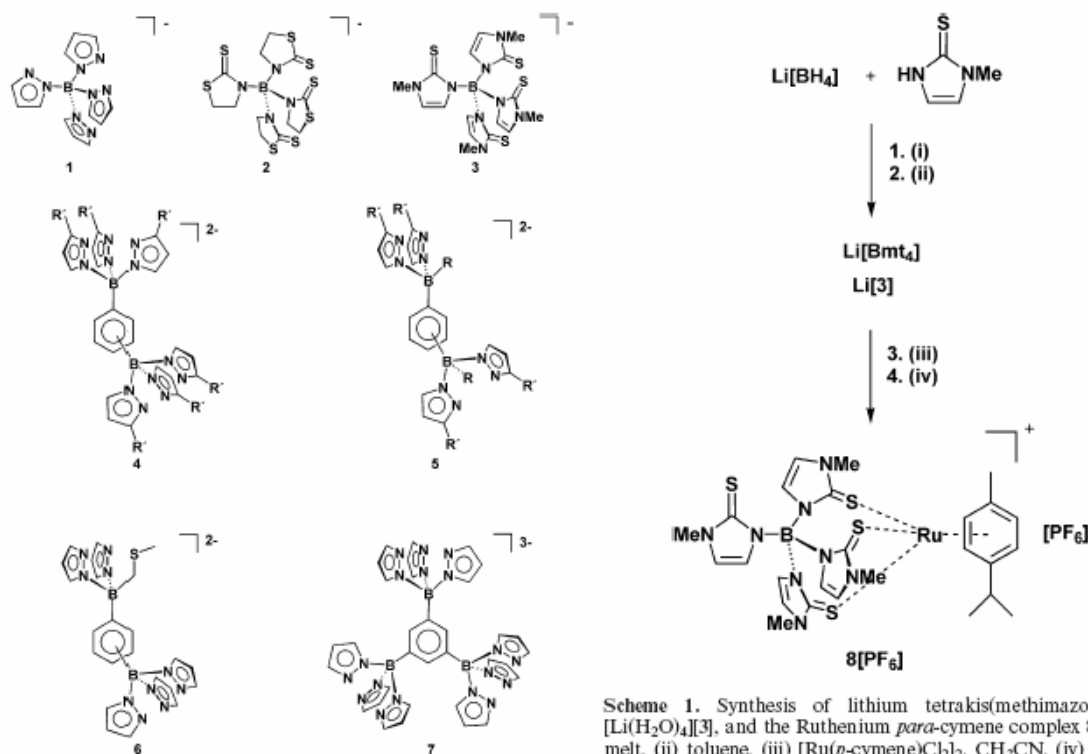


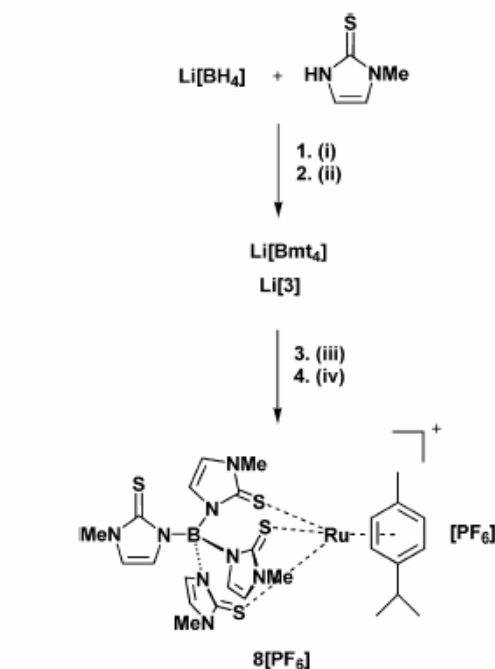
Figure 2. Di- and tritopic boron-based ligands.

gand  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_4$  in the tritopic bis-monodentate bidentate-chelating mode C [2].

Herein we report the synthesis of the tetradentate tetrakis(methimazolyl)borate ligand  $[\text{Bmt}_4]^-$  (3) and its coordination behavior. In addition, we describe the result of the X-ray structure analysis of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Bmt}_4]$   $\{[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]\}$  and the synthesis of the complex  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})(\text{Bmt}_4)][\text{PF}_6]$   $\{8[\text{PF}_6]\}$  which can be obtained by reaction of  $\text{Li}[3]$  with  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$  in the presence of  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

## Results and Discussion

Recently Bailey and co-workers reported the synthesis of the ligands  $[\text{B}(\text{N-methylimidazolyl})(\text{mt})_3]^-$  [11, 12]. Now we were able to prepare the lithium tetrakis(methimazolyl)borate  $\text{Li}[3]$  in the melt by reaction of one equivalent of  $\text{Li}[\text{BH}_4]$  with four equivalents of methimazole, as shown in Scheme 1. In contrast to the preparation of  $\text{Li}[3]$  the syntheses of hydrotris(methimazolyl)borates  $\text{M}[\text{HBmt}_3]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) and dihydrobis(methimazolyl)borate  $\text{M}[\text{H}_2\text{Bmt}_2]$  were achieved at lower temperatures by the reaction of  $\text{M}[\text{BH}_4]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) with three or two equivalents of methimazole [6, 13, 14, 15]. Single crystals of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$  suitable for X-ray diffraction were obtained from a solution of methanol and water at room temperature. The colorless



Scheme 1. Synthesis of lithium tetrakis(methimazolyl)borate  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$ , and the Ruthenium *para*-cymene complex  $8[\text{PF}_6]$ . (i) melt, (ii) toluene, (iii)  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , (iv)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{EtOH}$ .

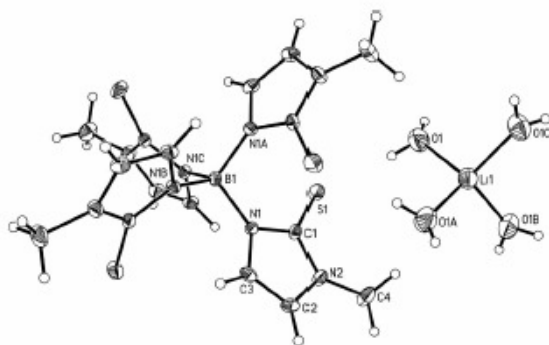
methimazolyl borate  $\text{Li}[3]$  is stable against air and moisture. However,  $\text{Li}[3]$  can easily be transformed to the corresponding transition metal complexes by salt metathesis.

First of all the  $\text{Ru}^{\text{II}}$  complex  $8[\text{Cl}]$  was generated by the reaction of  $\text{Li}[3]$  with  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Scheme 1). Subsequent treatment with  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  led to the formation of the corresponding complex  $8[\text{PF}_6]$ . Recrystallization from dichloromethane yielded large red single crystals of  $8[\text{PF}_6]$  suitable for X-ray diffraction.

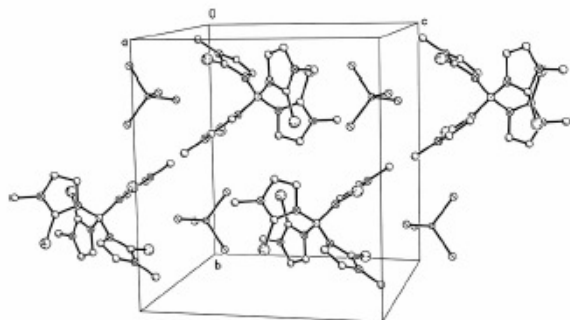
The tetrakis(methimazolyl)borate  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$  crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with four molecules in the asymmetric unit (Figure 3 and Figure 4). The lithium cation in  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$  is coordinated by four molecules of water. The angles around the boron atom are with  $109.5(1)^\circ$  very close to the ideal tetrahedral angle ( $109.5^\circ$ ). As is to be expected for the donor-supported lithium atoms in  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$ , no short Li–S contacts are found in this structure. In consequence the Li–S-distance of  $4.506\text{--}9.171 \text{ \AA}$  in the solvent-separated ion pair  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$  is significantly longer than the sum of the atomic radii.

The ruthenium complex  $8[\text{PF}_6]$  crystallizes together with one molecule of dichloromethane (Figure 5). Due to the chiral nature tetrakis(methimazolyl)borates exist as a pair of two mirror-image forms. As expected the unit cell of  $8[\text{PF}_6]$  contains two molecules, one of each enantiomer (Figure 6). The structural parameters of the tetrakis-





**Figure 3.** Structure of [Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][3] in the crystal; displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. Selected bond lengths /Å and angles °: B(1)–N(1) 1.5699(19); N(1)–B(1)–N(1)#2 108.52(14), N(1)#1–B(1)–N(1) 109.95(7). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  $-y+3/4, x-1/4, -z+3/4$  (#1),  $-x+1, -y+1/2, z+0$  (#2).

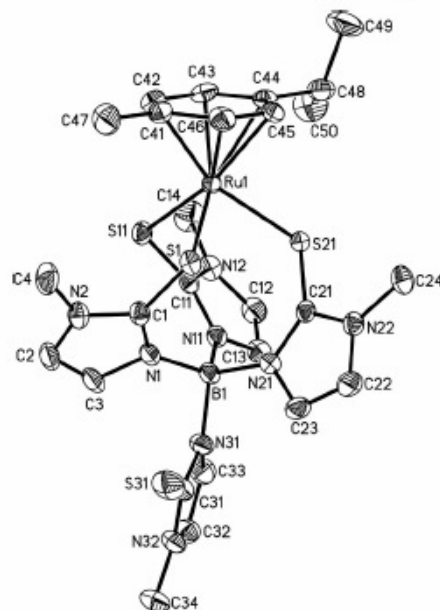


**Figure 4.** Crystal packing diagram of [Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][3].

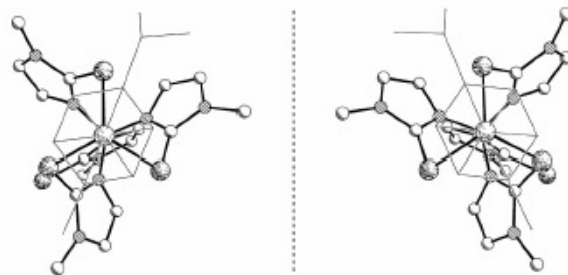
(methimazolyl)borate ligand in 8[PF<sub>6</sub>] are similar to those of the anion in [Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][3]. The ruthenium atom, which is coordinated by three sulfur atoms of the tetrakis(methimazolyl)borate ligand [Ru–S distances: 2.4253(10) – 2.4601(10) Å], forms relatively short contacts to the carbon atoms of the cymene ligand. The ruthenium atom displays Ru–C distances of 2.201(4) – 2.246(4) Å to the carbon atoms of the cymene rings. This is, in essence, the same situation as in [Ru(*p*-cymene)(B(*N*-methylimidazolyl)(mt)<sub>3</sub>)]Cl [11], where the anion has been exchanged.

## Conclusions

The lithium tetrakis(methimazolyl)borate Li[3] is accessible from the reaction of Li[BH<sub>4</sub>] with four equivalents of methimazole in the melt. X-ray quality crystals of Li[3] supported by four water molecules were obtained from a solution of methanol and water at ambient temperature. Reaction of Li[3] with [Ru(*p*-cymene)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and subsequent treatment with NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>CN results in the formation of the complex 8[PF<sub>6</sub>]. In addition, we report the result of the



**Figure 5.** Structure of 8[PF<sub>6</sub>] in the crystal; displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. Selected bond lengths /Å, atom–atom distances /Å and angles °: B(1)–N(1) 1.547(5), B(1)–N(11) 1.556(6), B(1)–N(21) 1.576(5), B(1)–N(31) 1.573(5), C(1)–S(1) 1.730(4), C(11)–S(11) 1.734(4), C(21)–S(21) 1.731(4), Ru(1)–S(1) 2.4253(10), Ru(1)–S(11) 2.4601(10), Ru(1)–S(21) 2.4260(9), Ru(1)–COG(Cym) 1.709; N(1)–B(1)–N(11) 110.1(3), N(1)–B(1)–N(21) 114.8(3), N(1)–B(1)–N(31) 105.2(3), N(11)–B(1)–N(21) 106.9(3), N(11)–B(1)–N(31) 110.4(3), N(21)–B(1)–N(31) 109.4(3), C(1)–S(1)–Ru(1) 106.14(14), C(11)–S(11)–Ru(1) 104.75(12), C(21)–S(21)–Ru(1) 111.09(13).



**Figure 6.** Mirror image pair of the complex cation 8.

X-ray structure analysis of the chiral ruthenium complex 8[PF<sub>6</sub>]. As expected the unit cell of 8[PF<sub>6</sub>] contains two molecules one of each enantiomer.

## Experimental Section

**General Remarks:** All experiments were carried out under dry argon or nitrogen using standard Schlenk and glove box techniques. Solvents were distilled from Na/benzophenone (toluene), Na/Pb alloy (pentane), CaH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) and molecular sieves (CH<sub>3</sub>CN) in a dry argon atmosphere prior to use. Starting

## ARTICLE

K. Kunz, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner

materials were purchased from commercial sources and used without further purification. NMR: Bruker Avance 300. Chemical shifts are referenced to residual solvent signals ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) or external  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}$ ). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, sept = septet, n.r. = multiplet expected in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum but not resolved, n.o. = signal not observed, br = broad. The free methimazolyl substituent is denoted with an asterisk (mt\*).

**Synthesis of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$ :**  $\text{LiBH}_4$  in THF (2.33 mL, 4.66 mmol, 2 mol/L) and methimazole (2.18 g, 19.09 mmol) were put together and the solvent was evaporated in vacuo. The two colorless solids were heated up (1 h) to 200 °C until they began to turn light yellow. 25 mL of toluene were added and the suspension was refluxed for 11 hours. The colorless precipitate was filtered off and washed one time with  $\text{CHCl}_3$  (10 mL). The solid was suspended in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  and centrifuged. The supernatant was discarded and the solid was washed with pentane (5 mL) and dried in vacuo. Colorless crystals of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$  were formed at room temperature by evaporation of a MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) solution. Yield: 0.76 g (30%).  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BLiN}_8\text{S}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (18.02): C, 35.43; H, 5.20; N, 20.66. Found: C, 35.77; H, 5.31; N, 20.18%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 297.3 K):  $\delta$  = 3.33 (s, 12 H, NMe), 6.66, 6.81 (1 × d, 1 × n.r., 2 × 4 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, CH). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 298.7 K):  $\delta$  = 34.0 (NMe), 115.3, 124.3 (CH), 164.0 (CS), n.o. (CB). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (96.3 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 297.1 K):  $\delta$  = 0.5 ( $h_{1/2}$  = 9 Hz). MS (ESI<sup>−</sup>):  $m/z$  (%) = 463.2 (100.00) 464.2 (26.49) 462.1 (22.31) 465.2 (20.04) 466.1 (4.48) 467.1 (1.69)  $[\text{Bmt}_4]^-$ , calcd. for  $[\text{Bmt}_4]^-$  463.08 (100.0) 464.08 (29.1) 462.08 (25.6) 465.08 (22.4) 466.08 (4.9) 467.07 (1.4).

**Synthesis of  $8[\text{PF}_6]$ :**  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$  (0.23 g, 0.38 mmol) was stirred in 35 mL of  $\text{CH}_3\text{CN}$  for 1 h.  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$  (0.40 g, 0.74 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 1 h at 60 °C. The solvent was evaporated in vacuo and the residue was resolved in 50 mL of EtOH. To the solution was added  $\text{NH}_4\text{PF}_6$

(0.12 g, 0.74 mmol) and it was stirred for 2 d at room temperature. The red-brown precipitate was filtered off, washed five times with EtOH (5 mL) and dried in vacuo. Yield: 0.18 g (29%).  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{BF}_6\text{N}_8\text{PRuS}_4$  (843.71): C, 37.01; H, 4.06; N, 13.28. Found: C, 36.80; H, 4.10; N, 13.01%. Single crystals of  $8[\text{PF}_6]$  were formed upon slow diffusion of  $8[\text{PF}_6]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in pentane.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 299.6 K):  $\delta$  = 1.21, 1.23 (2 × d, 2 × 3 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.8 Hz,  $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$ ), 2.21 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.95 (sept, 1 H,  $\text{CH-}i\text{Pr}$ ), 3.52 (s, 3 H, NMe\*), 3.69 (s, 9 H, NMe), 5.29–5.41 (n.r., 4 H, Ar-H), 6.86 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, CH\*), 6.92 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, CH), 6.99 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, CH\*), 7.08 (br., 3 H, CH). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298.0 K):  $\delta$  = 18.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5, 22.7 ( $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$ ), 30.8 (CH), 35.5 (NMe\*), 35.8 (NMe), 83.7, 84.9, 85.5, 85.6 (Ar-C), 101.6, 106.8 (Ar- $i\text{C}$ ), 119.6, 119.9 (CH\*), 120.9, 124.3 (CH), n.o. (CS), n.o. (CB). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (96.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 299.5 K):  $\delta$  = 0.7 ( $h_{1/2}$  = 10 Hz). MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 698.6 (100.00) 699.4 (90.52) 697.6 (77.94) 700.5 (68.55) 701.3 (55.68) 702.4 (20.79)  $[\text{Bmt}_4]^+$ , calcd. for  $[\text{Bmt}_4]^+$  699.09 (100.0) 698.09 (76.9) 701.09 (65.5) 697.09 (52.2) 700.09 (50.7) 696.09 (39.9) 702.09 (22.9) 695.09 (14.6) 693.09 (13.3) 703.09 (12.4) 694.10 (5.5) 692.1 (3.0) 704.09 (3.0).

## X-ray Structure Determination

Data collection: Stoe-IPDS-II diffractometer, graphite monochromated Mo- $K_\alpha$  radiation;  $T$  = 173 K. Empirical absorption correction using MULABS [16], structure solution by direct methods [17], structure refinement by full-matrix least-squares on  $F^2$  with SHELXL-97 [18]. Hydrogen atoms were placed on ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication nos. CCDC-711110  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$  and CCDC 711111

 Table 1. Crystal data and refinement details for  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$  and  $8[\text{PF}_6]$ .

	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][3]$	$8[\text{PF}_6]$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BLiN}_8\text{O}_4\text{S}_4$	$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{BCl}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{PRuS}_4$
formula weight	542.45	928.63
$T/\text{K}$	173(2)	173(2)
wavelength	Mo- $K_\alpha$ , 0.71073 Å	Mo- $K_\alpha$ , 0.71073 Å
crystal system	tetragonal	triclinic
space group	$I4_1/a$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	13.9830(14)	11.4919(8)
$b/\text{Å}$	13.9830(14)	13.1799(11)
$c/\text{Å}$	12.7265(12)	13.8989(11)
$\alpha/^\circ$		78.370(6)
$\beta/^\circ$		71.105(6)
$\gamma/^\circ$		69.822(6)
$V/\text{Å}^3$	2488.3(4)	1859.9(3)
$Z$	4	2
density calculated $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.448	1.658
$F(000)$	1136	940
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.422	0.897
index ranges	$-16 \leq h \leq 16$ , $-14 \leq k \leq 16$ , $-15 \leq l \leq 15$	$-13 \leq h \leq 13$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-16 \leq l \leq 16$
crystal size /mm	$0.17 \times 0.17 \times 0.17$	$0.29 \times 0.13 \times 0.09$
no. of reflections collected	8253	18616
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0400, 0.0787	0.0395, 0.0930
data / restraints / parameter	1097 / 0 / 86	6900 / 423 / 514
GOOF on $F^2$	0.982	1.003
$R1$ , $wR2$ (all data)	0.0665, 0.0861	0.0542, 0.0984
largest diff peak and hole $/e\cdot\text{Å}^{-3}$	0.224, −0.240	0.971, −0.705

Tetrakis(methimazolyl)borates Li[Bmt<sub>4</sub>] and [Ru(*p*-cymene)(Bmt<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub>

Zeitschrift für  
anorganische  
und allgemeine  
Chemie **ZAAC** Journal of  
Inorganic and  
General  
Chemistry

{8[PF<sub>6</sub>]}). Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## References

- [1] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds* (Ed.: I. Bernal), Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 146.
- [2] K. Ruth, M. Müller, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1485–1489.
- [3] S. Trofimenko, *Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*; Imperial College Press: London, 1999.
- [4] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170.
- [5] L. F. Soares, D. C. Menezes, R. M. Silva, A. C. Doriguetto, J. Ellena, Y. P. Mascarenhas, E. E. Castellano, *Polyhedron* **2004**, *23*, 205–209.
- [6] M. Garner, J. Reglinski, I. Cassidy, M. D. Spicer, A. R. Kennedy, *Chem. Commun.* **1996**, 1975–1976.
- [7] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107–2113.
- [8] F. Zhang, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 5075–5080; S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489–9496; F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2007**, 4594–4598; T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1409–1414; T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1570–1574.
- [9] K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6754–6770.
- [10] T. Morawitz, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 5067–5074.
- [11] P. J. Bailey, D. Lorono-Gonzales, C. McCormack, F. Millican, S. Parsons, R. Pfeifer, P. P. Pinho, F. Rudolphi, A. Sanchez Perucha, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5293–5300.
- [12] P. J. Bailey, C. McCormack, S. Parsons, F. Rudolphi, A. Sanchez Perucha, P. Wood, *Dalton Trans.* **2007**, 476–480.
- [13] S. Senda, Y. Ohki, T. Hirayama, D. Toda, J.-L. Chen, T. Matsumoto, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9914–9925.
- [14] C. Kimblin, T. Hascall, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5680–5681; C. Kimblin, B. M. Bridgewater, T. Hascall, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 891–897.
- [15] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2920; A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759; M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127; M. R. St.-J. Foreman, A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2003**, *22*, 4446; M. R. St.-J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 913; I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656; I. R. Crossley, M. R. St.-J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 221; I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062; I. R. Crossley, A. F. Hill, E. R. Humphrey, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 4083; I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2006**, *25*, 289; I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2007**, *26*, 3891; I. R. Crossley, A. F. Hill, *Dalton Trans.* **2008**, 201; I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2008**, *27*, 312; I. R. Crossley, M. R. St.-J. Foreman, A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, A. C. Willis, *Organometallics* **2008**, *27*, 381; J. S. Figueroa, J. G. Melnick, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7056; K. Pang, S. M. Quan, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2006**, 5015; D. J. Mihalceik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626; R. J. Blagg, J. P. H. Charmant, N. G. Connelly, M. F. Haddow, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **2006**, 2350; K. Pang, J. M. Tanski, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2008**, 1008.
- [16] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, *51*, 33–38.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [18] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *84*, 112.

Received: December 23, 2008  
Published Online: ■

**7.4. „ Synthesis and Structural Characterisation of the Phenyl/Scorpionate Hybrid Ligand [Ph(pz)BC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup>”**

K. Kunz, F. Blasberg, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner

*Inorg. Chim. Act.*, **2009**, ASAP, DOI: 10.1016/j.ica.2009.02.002.

Zusammengefasst in Kapitel 2.3.



## ARTICLE IN PRESS

Inorganica Chimica Acta xxx (2009) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica



## Synthesis and structural characterisation of the phenyl/scorpionate hybrid ligand $[\text{Ph}(\text{pz})\text{BC}_5\text{H}_{10}]^-$

Kerstin Kunz, Florian Blasberg, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner\*

Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 28 November 2008

Accepted 2 February 2009

Available online xxx

Dedicated to the memory of Swiatoslaw Trofimenko, the pioneer of scorpionate chemistry.

## Keywords:

Boron

Ligand design

N-ligands

Arene ligands

## ABSTRACT

The new phenyl/scorpionate hybrid ligand  $[\text{Ph}(\text{pz})\text{BC}_5\text{H}_{10}]^-$  has been synthesised and structurally characterised as  $\text{K}^+$  and  $\text{Tl}^+$  salt. The ligand is specifically designed to create half-sandwich complexes in which the metal ion is chelated by the  $\pi$ -electron system of the phenyl ring and by the electron lone pair of the pyrazolyl nitrogen atom. This structural motif is established both by  $\text{K}[\text{Ph}(\text{pz})\text{BC}_5\text{H}_{10}]$  and by  $\text{Tl}[\text{Ph}(\text{pz})\text{BC}_5\text{H}_{10}]$ .

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Since the pioneering work of Ewen, Brintzinger, Kaminsky et al. on the stereoselective polymerisation of  $\alpha$ -olefins with *ansa*-metallocene catalysts [1,2], there is an increasing interest in the development of novel custom-tailored *ansa*-complexes. Nowadays, these compounds are still used mainly for catalytic purposes [3], but have also found medical applications [4,5].

Initially, the term “*ansa*-complex” was coined for metallocenes containing an interannular bridge between both cyclopentadienyl rings ( $\eta^5:\eta^5$ -coordination mode) [6]. Later on, this definition was expanded to include compounds in which a  $\pi$ -bonded moiety is linked to any one of the other ligands on the same metal centre (in many cases this results in an  $\eta^5:\eta^1$ -coordination mode). The function of the bridging handle is to restrict the free rotation of the  $\pi$ -bonded ligand and/or to reduce the angle between the centroid of the  $\pi$ -system, the metal ion, and the second donor group to a value smaller than in comparable unbridged molecules (“constrained geometry complexes”) [7,8].

A wealth of information has been gathered on numerous ligand classes that are able to create *ansa*-complexes. These ligands must be thoroughly compared in order to establish their relationship to one another. The goal is to create versatile toolboxes of donor environments with smoothly varying properties, so that the most suit-

able derivative can easily be selected for the rational de novo design of efficient catalysts. In another context we have already investigated the two ligand series  $\text{R}_3\text{P}/[\text{R}_2(\text{BH}_3)\text{P}]^-/[\text{R}_3\text{Si}]^-$  and  $\text{R}_3\text{PE}/[\text{R}_2(\text{BH}_3)\text{PE}]^-/[\text{R}_3\text{SiE}]^-$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) with the aim to evaluate the impact of subtle differences in the charge distribution of these isoelectronic species on their coordination behaviour [9–12]. We are now extending our research to the  $\pi$ -donor-containing *ansa*-ligands  $[\text{Ph}-\text{BR}_2\text{pz}]^-$  and  $[\text{Cp}-\text{CR}_2\text{pz}]^-$ . The rationale behind the design of these molecules is the following: (i) A cyclopentadienyl and a phenyl ring are both potential six-electron donors but differ in their charge state. (ii) By the same token, poly(pyrazol-1-yl)borates (“scorpionates” [13,14]) are the negatively charged analogues of poly(pyrazol-1-yl)methanes [15]. Thus, similar to the examples mentioned above, the linked systems  $[\text{Ph}-\text{BR}_2\text{pz}]^-$  and  $[\text{Cp}-\text{CR}_2\text{pz}]^-$  are ideally suited to study the effect of slight alterations in the electronic structure of otherwise closely related ligands on their binding properties.

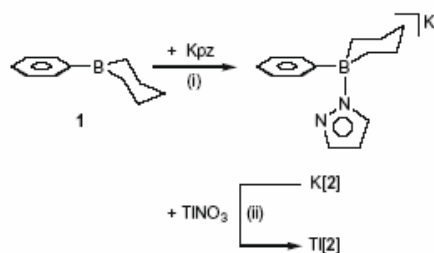
The purpose of this paper is to report on the phenyl/mono(pyrazol-1-yl)borate hybrid ligand **2**<sup>−</sup> and to describe its  $\text{K}^+$  and  $\text{Tl}^+$  complexes **K[2]** and **Tl[2]** (Scheme 1).

## 2. Results and discussion

Transition metal complexes bearing an *ansa*- $[\text{Cp}-\text{BMe}_2\text{pz}]^{2-}$  ligand are already known in the literature and have been shown to possess a largely unstrained molecular framework [16,17]. We therefore directed our initial synthesis efforts to the corresponding

\* Corresponding author. Fax: +49 69 798 29260.

E-mail address: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de (M. Wagner).



Scheme 1. Synthesis of K[2] and Tl[2]. (i) toluene, r.t., 2 d. (ii) H<sub>2</sub>O/THF, r.t., 15 min.

phenyl(mono(pyrazol-1-yl)borate hybrid ligand [Ph-BMe<sub>2</sub>pz]<sup>−</sup> bearing two methyl groups at the boron atom. However, the preparation of the required starting material PhBMe<sub>2</sub> turned out to be a challenge, as has already been noted by Nöth et al., who obtained mixtures of BMe<sub>3</sub>, PhBMe<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>BMe, and Ph<sub>3</sub>B when they tried to replace the two chloro substituents of PhBCl<sub>2</sub> by methyl groups using SnMe<sub>4</sub> [18]. In our hands, the reactions between PhBBr<sub>2</sub> and MeMgCl in toluene/THF, PhB(OMe)<sub>2</sub> or PhB(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) and (AlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in hexane/heptane, as well as BrBMe<sub>2</sub> and PhLi in toluene/*n*-Bu<sub>2</sub>O gave equally poor results. In view of this background, we decided to switch from PhBMe<sub>2</sub> to Ph-BC<sub>3</sub>H<sub>10</sub> [19,20] (1; Scheme 1), because a boracyclohexane fragment is less likely to take part in substituent scrambling than a BMe<sub>2</sub> moiety. The cations K<sup>+</sup> and Tl<sup>+</sup> were chosen as counterions, because potassium and thallium salts of poly(pyrazol-1-yl)borates are valuable reagents for further syntheses of transition metal scorpionate complexes.

### 2.1. Synthesis, NMR spectroscopic and mass spectrometric characterisation

The potassium salt K[2] was synthesised in good yields from 1 and 1 equiv. of Kpz in toluene (Scheme 1). Transmetalation to the thallium complex Tl[2] was achieved by treatment of K[2] with 1 equiv. of TlNO<sub>3</sub> in a mixture of carefully degassed H<sub>2</sub>O and THF (Scheme 1).

Both compounds were characterised by <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy in *d*<sub>6</sub>-THF solutions. The <sup>11</sup>B NMR spectra of K[2] and Tl[2] are characterised by signals at −4.4 ppm and −4.0 ppm, respectively, thereby testifying to the presence of four-coordinate boron nuclei [21]. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of K[2] reveals three multiplets for the phenyl protons ( $\delta$ (<sup>1</sup>H) = 6.82, 6.96, 7.06). Resonances at 5.99 ppm (pzH-4), 7.24 ppm and 7.66 ppm (pzH-3,5), each integrating to 1H, can be assigned to the protons of the pyrazolyl group. The borinane ring gives rise to two multiplets at  $\delta$ (<sup>1</sup>H) = 0.65–0.85 and 1.29–1.60. A similar picture is shown by the <sup>1</sup>H NMR spectrum of Tl[2]. The <sup>13</sup>C NMR spectra of K[2] and Tl[2] do not show any peculiarities and therefore do not merit further discussion.

The ESI mass spectrum of K[2] in THF shows three peaks at *m/z* = 225, 331 and 489 (negative measurement mode). While the first peak is clearly due to the free ligand [2]<sup>−</sup>, the peak at *m/z* = 489 can be assigned to a potassium ion wrapped by two ligand molecules. These findings indicate that monomers K[2] coexist with dimeric aggregates (K[2])<sub>2</sub> in THF solution. The peak at *m/z* = 331, which fits to ions of the composition [K[2]+pz]<sup>−</sup>, gives interesting insight into the reactivity of our scorpionate ligand, because it points towards a rather weak B–N adduct bond.

### 2.2. X-ray crystal structure determination

The potassium salt K[2] crystallises from toluene as centrosymmetric dimer (K[2])<sub>2</sub> with two crystallographically independent

Table 1  
Selected crystallographic data for (K[2])<sub>2</sub> and Tl[2].

Compound	(K[2]) <sub>2</sub>	Tl[2]
Formula	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> K <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BN <sub>2</sub> Tl
Formula weight	528.43	429.48
Colour, shape	colourless, block	colourless, block
<i>T</i> (K)	173(2)	173(2)
Radiation	Mo K $\alpha$ , 0.71073 Å	Mo K $\alpha$ , 0.71073 Å
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.8824(9)	8.8624(5)
<i>b</i> (Å)	11.5100(10)	10.0019(8)
<i>c</i> (Å)	13.0560(12)	16.0146(9)
$\alpha$ (°)	79.856(7)	90
$\beta$ (°)	77.938(7)	104.154(4)
$\gamma$ (°)	79.111(7)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1411.6(2)	1376.45(16)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> <sub>calc.</sub> (g cm <sup>−3</sup> )	1.243	2.073
<i>R</i> (00)	560	808
$\mu$ (mm <sup>−1</sup> )	0.359	11.717
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.19 × 0.16 × 0.15	0.18 × 0.12 × 0.10
No. of reflections collected	15456	18358
No. of independent reflections [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	5266 (0.0541)	2581 (0.0877)
Data/restraints/parameters	5266/0/325	2581/0/164
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.034	1.115
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0499, 0.1231	0.0314, 0.0757
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0703, 0.1317	0.0346, 0.0773
Largest difference peak and hole (e Å <sup>−3</sup> )	0.796, −0.307	1.557, −1.933

molecules, (K[2])<sub>2</sub><sup>2−</sup> and (K[2])<sub>2</sub><sup>0</sup>, in the asymmetric unit. Single crystals of Tl[2] were also grown from toluene. Crystal data and structure refinement details of (K[2])<sub>2</sub> and Tl[2] are compiled in Table 1.

The key structural parameters of the borate anions in (K[2])<sub>2</sub><sup>2−</sup> and (K[2])<sub>2</sub><sup>0</sup> are rather similar, however, subtle but noteworthy differences are observed regarding the coordination of the K<sup>+</sup> ion to the anionic moiety.

Each ligand molecule in (K[2])<sub>2</sub><sup>2−</sup> and (K[2])<sub>2</sub><sup>0</sup> chelates a K<sup>+</sup> ion by the phenyl ring and the pyrazolyl group and thus adopts an *ansa*-mode (the molecular structure of (K[2])<sub>2</sub><sup>2−</sup> is shown in Fig. 1).

K<sup>+</sup>-phenyl coordination occurs via the  $\pi$ -electron system of the organic moiety. In (K[2])<sub>2</sub><sup>2−</sup>, the K<sup>+</sup> ions are displaced from positions above the centroids (COG(Ph)) of the phenyl rings (K(1)–COG(Ph) = 3.281 Å) towards the *ipso*-carbon atoms. As a consequence, the corresponding K(1)–C distances are spread over the wide range from 3.096(3) Å to 3.995(4) Å; the shortest contact, K(1)–C(21) = 3.096(3) Å, is equal to the sum of the ionic radius of K<sup>+</sup> and the half-thickness of benzene (3.03 Å [22]). Contrary to (K[2])<sub>2</sub><sup>2−</sup>, the K<sup>+</sup> ions in (K[2])<sub>2</sub><sup>0</sup> adopt an  $\eta^6$ -coordination mode (K–COG(Ph) = 3.010 Å) as evidenced by the narrow spread of K–C distances (3.253(3)–3.399(3) Å).

In (K[2])<sub>2</sub><sup>2−</sup>, the torsion angle B(1)–N(11)–N(12)–K(1) possesses a value of 41.3(3)° which indicates that the pyrazolyl donor binds to the metal centre partly via the electron lone pair and partly via the *p*-orbital of N(12); the corresponding K(1)–N(12) bond length amounts to 2.857(2) Å. K(1) is not only attached to N(12), but also to N(12B), thereby creating a dimeric structure containing a central K<sub>2</sub>N<sub>2</sub> four-membered ring (K(1)–N(12B) = 2.909(2) Å; B(1B)–N(11B)–N(12B)–K(1) = −70.2(2)°). The general structural motif of K<sup>+</sup>-pyrazolyl binding is the same in (K[2])<sub>2</sub><sup>2−</sup> and (K[2])<sub>2</sub><sup>0</sup>. However, in the latter dimer, the pyrazolyl bridge is less symmetrically coordinating, because it acts as true  $\sigma$ -donor towards one potassium ion (B–N–N–K = −2.3(3)°; K–N = 2.751(2) Å) and as true  $\pi$ -donor towards the other (B–N–N–K = 97.9(2)°; K–N = 3.118(2) Å). For more information on the structural diversity of related potassium (pyrazol-1-yl)borates, the reader is referred to Refs. [16,22–24].

In Tl[2], the phenyl(pyrazol-1-yl)borate again acts as *ansa*-ligand towards the metal centre (Fig. 2). We observe Tl(1)–C bond

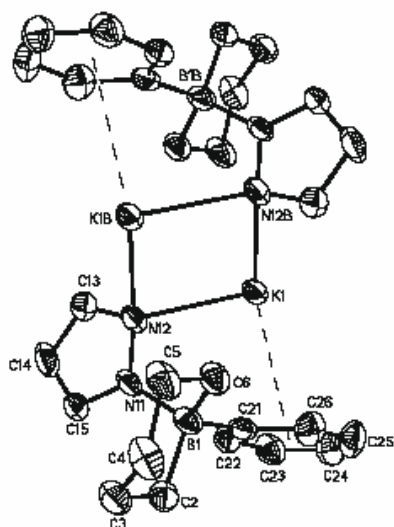


Fig. 1. Molecular structure and numbering scheme of compound  $[K(2)]_2$ ; displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), atom–atom distances (Å), bond angles ( $^\circ$ ), torsion angles ( $^\circ$ ), and dihedral angles ( $^\circ$ ): B(1)–N(11) = 1.613(4), B(1)–C(2) = 1.654(4), B(1)–C(6) = 1.633(4), B(1)–C(21) = 1.623(4), K(1)–N(12) = 2.857(2), K(1)–N(12B) = 2.909(2), K(1)–C(21) = 3.096(3), K(1)–C(22) = 3.293(3), K(1)–C(26) = 3.364(3), K(1)–COG(Ph) = 3.281, K(1)–K(1B) = 4.334(1); N(12)–K(1)–N(12B) = 82.6(1), K(1)–N(12)–K(1B) = 97.5(1), B(1)–C(21)–K(1) = 99.3(2); C(2)–B(1)–C(21)–C(22) = 82.5(3), B(1)–N(11)–N(12)–K(1) = 41.3(3), B(1B)–N(11B)–N(12B)–K(1) = –70.2(2); Ph//pz = 89.1, COG(Ph): centroid of the phenyl ring. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  $-x+1, -y+1, -z+1$  (B).

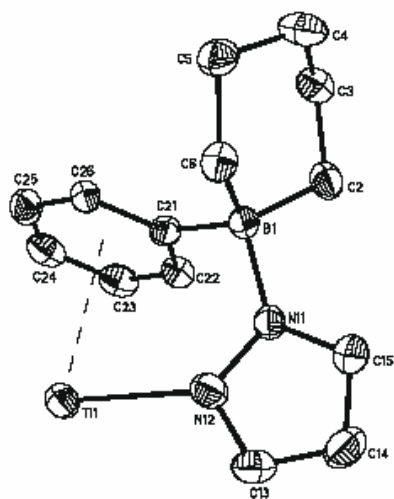


Fig. 2. Molecular structure and numbering scheme of compound  $Tl[2]$ ; displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles ( $^\circ$ ), torsion angles ( $^\circ$ ), and dihedral angles ( $^\circ$ ): B(1)–N(11) = 1.614(7), B(1)–C(2) = 1.629(7), B(1)–C(6) = 1.644(6), B(1)–C(21) = 1.645(6), Tl(1)–N(12) = 2.579(5), Tl(1)–COG(Ph) = 2.959, Tl(1)–COG(Ph\*) = 3.588; B(1)–C(21)–Tl(1) = 110.1(3); C(2)–B(1)–C(21)–C(22) = 55.8(6), B(1)–N(11)–N(12)–Tl(1) = 18.8(6); Ph//pz = 75.8. COG: centroid of the respective phenyl ring. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  $-x+1, -y+1, -z$  (#).

lengths in the interval from Tl(1)–C(21) = 3.160(5) Å to Tl(1)–C(24) = 3.381(5) Å and a distance Tl(1)–COG(Ph) of 2.959 Å. The Tl(1)–N(12) bond length of 2.579(5) Å and a torsion angle B(1)–N(11)–N(12)–Tl(1) of only 18.8(6) $^\circ$  are in accord with a  $\sigma$ -coordination mode of the pyrazolyl tether. In the crystal lattice, the individual molecules of  $Tl[2]$  are packed in a way that each  $Tl^+$  ion is closely approached by the phenyl ring of a neighbouring complex (Tl(1)–COG(Ph\*) = 3.588 Å). In turn, this means that “inverse sandwich” complexes of the form  $Tl^+ \cdots (C_6H_5R) \cdots Tl^+$  are present in the solid state. These are reminiscent of the solid state structure of the dicationic thallium scorpionate  $Tl_2[1,3-C_6H_4(rBuBpz_2)_2]$ , which shows antifacial binding of the two  $Tl^+$  ions to the bridging phenylene ring [25].

### 3. Conclusion

The new phenyl/scorpionate hybrid ligand  $[Ph(pz)BC_5H_{10}]^-$  ( $[2]^-$ ) has been designed with the aim to create half-sandwich complexes in which the metal ion is chelated by the  $\pi$ -electron system of the phenyl ring and by the electron lone pair of the pyrazolyl nitrogen atom. We have shown that the aimed-for structural motif is indeed established in the compounds  $K[Ph(pz)BC_5H_{10}]$  and  $Tl[Ph(pz)BC_5H_{10}]$ .

A systematic study on the coordination behaviour of  $[2]^-$  towards selected transition metal ions (especially  $Ru^0$ ) is currently conducted in our laboratories. However, a problem with  $[2]^-$  arises from the fact that its B–N bond is easily cleaved in the presence of strong Lewis acids. It is known that bis(pyrazol-1-yl)borates tend to be less stable than corresponding tris(pyrazol-1-yl)borate ligands [26,27], and this trend appears to continue if we proceed from bis- to mono(pyrazol-1-yl)borates. We have already shown that exchange of alkyl substituents R in bis(pyrazol-1-yl)borates  $[R(R')Bpz_2]^-$  for phenyl or pentafluorophenyl groups leads to a dramatic increase in ligand stability [28,29]. Replacement of the  $Ph-BC_5H_{10}$  moiety by  $Ph-B(C_6F_5)_2$  may therefore help to remediate the problem of ligand degradation.

### 4. Experimental

#### 4.1. General remarks

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk tube techniques. Solvents were freshly distilled under argon from Na/Pb alloy (pentane) and Na/benzophenone (toluene, THF,  $d_6$ -THF) prior to use. NMR: Bruker Avance 300 and Avance 400. Chemical shifts are referenced to residual solvent signals ( $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ) or external  $BF_3 \cdot Et_2O$  ( $^{11}B\{^1H\}$ ); all NMR spectra were run at 300 K. Abbreviations: d = doublet, vtr = virtual triplet, mult = multiplet, n.r. = multiplet expected in the  $^1H$  NMR spectrum but not resolved, n.o. = signal not observed. The compound  $PhBC_5H_{10}$  (**1**) is known in the literature [19,20]. However, since no detailed synthesis protocol has been published we are describing our optimised procedure below.

#### 4.2. Synthesis of **1**

Few drops of neat  $Br-(CH_2)_5-Br$  were added at r.t. to a stirring mixture of Mg turnings (1.75 g, 71.99 mmol) in  $Et_2O$  (100 mL) whereupon the solvent started refluxing. A solution of  $Br-(CH_2)_5-Br$  (4.86 mL, 8.27 g, 35.96 mmol) in  $Et_2O$  (15 mL) was then added dropwise. After the addition was complete, the mixture was first heated to reflux for 2 h and then cooled to 0  $^\circ C$ . Neat  $PhBCl_2$  (3.93 mL, 4.75 g, 29.92 mmol) was added dropwise and stirring was continued for 1 h at r.t. The liquid phase was transferred into another flask via cannula and the solid residue extracted with  $Et_2O$



(3 × 10 mL). The Et<sub>2</sub>O was distilled off from the combined liquids at atmospheric pressure and the crude product was purified by fractional distillation in vacuo. Yield: 2.20 g (47%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 1.52–1.60, 1.64–1.74 (2 × mult, 10H, CH<sub>2</sub>), 7.22–7.33, 7.77–7.80 (2 × mult, 5H, PhH). <sup>11</sup>B(<sup>1</sup>H) and <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H) NMR shift values of **1** have already been published elsewhere [20].

#### 4.3. Synthesis of *K*[2]

A suspension of Kpz (1.48 g, 13.92 mmol) in toluene (50 mL) was added dropwise at r.t. to a stirred solution of **1** (2.20 g, 13.92 mmol) in toluene (50 mL). The reaction mixture was stirred for 2 d, all volatiles were evaporated in vacuo, pentane (25 mL) was added to the colourless residue and the resulting suspension was stirred for 30 min. The supernatant was discarded, the solid material was washed again with pentane (3 × 10 mL) and subsequently dried in vacuo. Single crystals of the dimer (K[2])<sub>2</sub> were obtained upon recrystallisation of the crude product from hot toluene. Yield: 2.71 g (74%).

<sup>11</sup>B(<sup>1</sup>H) NMR (96.3 MHz, d<sub>8</sub>-THF): δ -4.4 (*h*<sub>1/2</sub> = 90 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, d<sub>8</sub>-THF): δ 0.65–0.85, 1.29–1.60 (2 × mult, 10H, CH<sub>2</sub>), 5.99 (vtr, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, pzH-4), 6.82 (mult, 1H, PhH-*p*), 6.96 (mult, 2H, PhH-*m*), 7.06 (mult, 2H, PhH-*o*), 7.24, 7.66 (2 × dd, 2 × 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, pzH-3,5). <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H) NMR (100.6 MHz, d<sub>8</sub>-THF): δ 25.9, 27.8, 32.5 (CH<sub>2</sub>), 101.9 (pzC-4), 123.7 (PhC-*p*), 127.4 (PhC-*m*), 133.0 (PhC-*o*), 133.1, 137.5 (pzC-3,5), n.o. (PhC-*i*). Anal. Calc. for C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>BKN<sub>2</sub> (264.21): C, 63.64; H, 6.87; N, 10.60. Found: C, 63.32; H, 6.87; N, 10.29%. MS(ESI<sup>-</sup>) *m/z* (%): 224.8 (100) [2]<sup>-</sup>, 331.2 (39) [K2]<sup>+</sup> + pz<sup>-</sup>, 489.4 (76) [K2]<sub>2</sub><sup>-</sup>.

#### 4.4. Synthesis of *Tl*[2]

A solution of TlNO<sub>3</sub> (0.128 g, 0.481 mmol) in degassed H<sub>2</sub>O (10 mL) was added dropwise at r.t. to a stirring solution of K[2] (0.127 g, 0.481 mmol) in THF (20 mL). The reaction mixture was stirred for 15 min and extracted with Et<sub>2</sub>O (2 × 25 mL). The combined extracts were evaporated in vacuo, and the remaining colourless solid recrystallised from hot toluene. Yield: 0.158 g (77%).

<sup>11</sup>B(<sup>1</sup>H) NMR (96.3 MHz, d<sub>8</sub>-THF): δ -4.0 (*h*<sub>1/2</sub> = 90 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, d<sub>8</sub>-THF): δ 0.81, 1.34–1.56 (2 × mult, 10H, CH<sub>2</sub>), 6.15 (vtr, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, pzH-4), 7.01 (mult, 1H, PhH-*p*), 7.15–7.24 (mult, 4H, PhH-*o,m*), 7.28, 7.85 (1 × n.r., 1 × d, 2 × 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, pzH-3,5). <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H) NMR (100.6 MHz, d<sub>8</sub>-THF): δ 26.9, 27.7, 32.3 (CH<sub>2</sub>), 102.7 (pzC-4), 125.8 (PhC-*p*), 129.2, 134.9 (PhC-*o,m*), 135.6, 137.3 (pzC-3,5), n.o. (PhC-*i*). Anal. Calc. for C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Bn<sub>2</sub>Tl (429.48): C, 39.15; H, 4.22; N, 6.52. Found: C, 39.06; H, 4.23; N, 6.33%.

#### 4.5. X-ray crystal structure analysis of (K[2])<sub>2</sub> and Tl[2]

Both single crystals were analysed with a STOE IPDS II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation. Empirical absorption corrections were performed using the MULABS [30] option in PLATON [31]. The structure was solved by direct methods using the program SHELXS [32] and refined against *F*<sup>2</sup> with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97 [33].

#### Acknowledgments

M.W. is grateful to the "Deutsche Forschungsgemeinschaft" (DFG) and the "Fonds der Chemischen Industrie" (FCI) for financial

funding. F.B. is grateful to the "Dr. Albert Hloch-Stiftung" for financial support.

#### Appendix A. Supplementary material

CCDC 710879 and 710880 contain the supplementary crystallographic data for (K[2])<sub>2</sub> and Tl[2]. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ica.2009.02.002.

#### References

- [1] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [2] W. Kaminsky, K. K lper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507.
- [3] P.W.N.M.v. Leeuwen, *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2004.
- [4] Z. Guo, P.J. Sadler, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 1512.
- [5] M. Melchart, A. Habtemariam, O. Novakova, S.A. Moggach, F.P.A. Fabbiani, S. Parsons, V. Brabec, P.J. Sadler, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8950.
- [6] J.A. Smith, J.v. Seyer, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 173 (1979) 175.
- [7] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 428.
- [8] H. Braunschweig, F.M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2691.
- [9] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1777.
- [10] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 5138.
- [11] T.I. K ckmann, F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M.C. Holthausen, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1989.
- [12] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 2949.
- [13] S. Trofimenko, *Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, 1999.
- [14] C. Pettinari, *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands*, Imperial College Press, London, 2008.
- [15] H.R. Bignmore, S.C. Lawrence, P. Mountford, C.S. Tredget, *Dalton Trans.* (2005) 635.
- [16] K. Kunz, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* 26 (2007) 4663.
- [17] For important examples of boron-bridged ansa-complexes see: (a) R. Littger, N. Metzler, H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* 127 (1994) 1901; (b) H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D.P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2338; (c) P.J. Shapiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 321; (d) H. Braunschweig, F.M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Organomet. Chem.* 680 (2003) 31; (e) H. Braunschweig, F.M. Breitling, C.v. Kobinski, A.J.P. White, D.J. Williams, *Dalton Trans.* (2004) 938; (f) H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* 23 (2004) 1988; (g) H. Braunschweig, M. Gross, M. Kraft, M.O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3282; (h) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* 25 (2006) 4433; (i) H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 1630; (j) H. Braunschweig, M. Gross, K. Hammond, M. Friedrich, M. Kraft, A. Oechsner, K. Radacki, S. Stellwag, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 8972.
- [18] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3089.
- [19] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1075.
- [20] J.D. Odom, T.F. Moore, R. Goetze, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 173 (1979) 15.
- [21] H. Nöth, B. Wrackmeyer, in: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Eds.), *NMR Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin, 1978.
- [22] A. Haghiri Ilkhechi, J.M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J.M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10656.
- [23] A. Haghiri Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 1971.
- [24] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 319.
- [25] F. Zhang, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* 23 (2004) 5075.
- [26] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J.W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* 23 (2004) 2107.
- [27] F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* (2007) 4594.
- [28] T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 1409.



ARTICLE IN PRESS

*K. Kunz et al./Inorganica Chimica Acta xxx (2009) xxx–xxx*

5

- [29] T. Morawitz, F. Zhang, M. Bolte, J.W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* 27 (2008) 5067.
- [30] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* 51 (1995) 33.
- [31] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7.
- [32] G.M. Sheldrick *Acta Crystallogr. A* 46 (1990) 467.
- [33] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*. A Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, 1997.

Please cite this article in press as: K. Kunz et al., *Inorg. Chim. Acta* (2009), doi:10.1016/j.ica.2009.02.002

**7.5. „ Photochemistry of Cymantrenyl Scorpionates: Formation of a Novel Tritopic Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligand “**

K.Kunz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner

*Organometallics*, **2009**, ASAP, DOI: 10.1021/om900190r.

Zusammengefasst in den Kapiteln 2.4., 2.5. und 2.6.

## Photochemistry of Cymantrenyl Scorpionates: Formation of a Novel Tritopic Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligand

Kerstin Kunz, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner\*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany*

Received March 12, 2009

The ditopic 1,3-cymantrenediyl-bridged scorpionate  $K_2[(OC)_3Mn(C_5H_3(Bpz)_2)]$  (**3**) is available in three steps and good yields starting from cymantrene. Its THF adduct  $[3(THF)_2]_2$  crystallizes in the form of macrocyclic dimers. Reaction of **3** with  $BrMn(CO)_5$  gives access to the trinuclear Mn<sup>I</sup> complex  $[(OC)_3Mn(C_5H_3(Bpz)_2Mn(CO)_3)_2]$  (**4**). Irradiation of **3** in  $CD_3CN$  for 30 min with a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{max} = 510$  nm) results in the liberation of one CO molecule and intramolecular Mn-pyrazolyl coordination (mono-ansa-complex  $K_2[(OC)_2Mn(C_5H_3(B(\mu-pz)pz_2)(Bpz_3))]_2$  (**5**). Upon further irradiation, **5** undergoes demetalation, and the free cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligand  $K_2[C_5H_4(Bpz_3)_2]$  (**7**) can be isolated from the reaction mixture. **7** has been structurally characterized both as a THF adduct (coordination polymer  $[7a(THF)_2]_n$ ) and as a THF/18-crown-6 adduct (dimer  $[7a(18-c-6)(THF)_2]_2$ ).

### Introduction

Cyclopentadienyl derivatives<sup>1,2</sup> on one hand and poly(pyrazol-1-yl)borates (scorpionates)<sup>3–5</sup> on the other are among the most important ligand classes in coordination chemistry. During the past two decades, it has been shown that the application range of these ligands can be expanded even further when two cyclopentadienyl rings or two scorpionate fragments are incorporated into the same molecule. In the former case, ligands of the general type  $[Cp^R-E-Cp^R]^{2-}$  have been used for the preparation of dinuclear complexes as well as for the synthesis of ansa-metalloenes ( $Cp^R$  = substituted cyclopentadienyl; E = bridging element).<sup>1,2</sup> Di- and tritopic scorpionate ligands (e.g.,  $[pz^R]_3B-E-Bpz^R_3]^{2-}$ ;  $pz^R$  = substituted pyrazolyl) are also available and possess promising potential in materials science,<sup>6–10</sup> homogeneous catalysis,<sup>11–16</sup> and bioinorganic chemistry.<sup>17</sup>

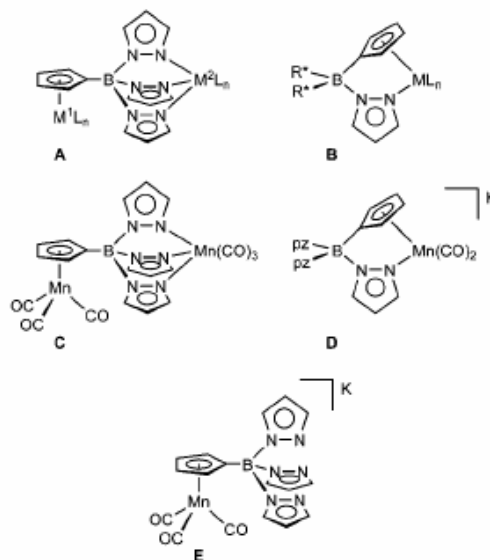


Figure 1. Two different coordination modes, A and B, of cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligands and the corresponding literature-known complexes C, D, and E.

Given this background, it is an attractive challenge to take the next step and to design oligotopic hybrid ligands containing both a cyclopentadienyl ring and a poly(pyrazol-1-yl)borate functionality (e.g.,  $[Cp^R-Bpz^R_3]^{2-}$ ). Two fundamentally different coordination modes can be envisaged for these kinds of donor molecules: They may either adopt a bridging position between two metal centers (A, Figure 1) or, alternatively, bind to the same metal atom in an ansa-mode (B, Figure 1).

\* Corresponding author. Fax: +496979829260, E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de.

- (1) Long, N. J. *Metalloenes*; Blackwell Science: London, 1998.
- (2) Togni, A.; Halterman, R. L. *Metalloenes: Synthesis - Reactivity - Applications*; Wiley-VCH: New York, 2006.
- (3) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980.
- (4) Trofimenko, S. *Scorpionates - The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*; Imperial College Press: London, 1999.
- (5) Pettinari, C. *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands*; Imperial College Press: London, 2008.
- (6) Fabrizi de Biani, F.; Jäkle, F.; Spiegler, M.; Wagner, M.; Zanello, P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103–2111.
- (7) Guo, S. L.; Peters, F.; Fabrizi de Biani, F.; Bats, J. W.; Herdtweck, E.; Zanello, P.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928–4936.
- (8) Haghiri Ilkhechi, A.; Mercero, J. M.; Silanes, I.; Bolte, M.; Scheibitz, M.; Lerner, H.-W.; Ugalde, J. M.; Wagner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656–10666.
- (9) Morawitz, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1409–1414.
- (10) Morawitz, T.; Zhang, F.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 5067–5074.
- (11) Bieller, S.; Zhang, F.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 2107–2113.
- (12) Zhang, F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 5075–5080.
- (13) Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489–9496.
- (14) Zhang, F.; Morawitz, T.; Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2007**, 4594–4598.

(15) Morawitz, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1570–1574.

(16) Morawitz, T.; Bao, S.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3878–3884.

(17) Ruth, K.; Tüllmann, S.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 6754–6770.

Interesting perspectives are obvious in both cases: (i) The targeted synthesis of heterooligonuclear metal complexes (like A) will be facilitated when cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligands are available, because different metal atoms  $M^1$  and  $M^2$  will differ in their ligand affinities.<sup>6</sup> (ii) B-type compounds are conceivable not only with a monodentate  $R^*Bpz$  bridge but also with a bidentate  $R^*Bpz_2$  bridge if at least one of the substituents  $R^*$  is also a pyrazolyl ring.<sup>18,19</sup>

Up to now, information on cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligands is scarce, mainly due to synthetic difficulties. The earliest examples have been prepared by attachment of one or two poly(pyrazol-1-yl)borate substituents to a ferrocene molecule.<sup>8,20–22</sup> Disadvantages of this approach lie in the fact that the chemistry of ferrocenyl scorpionates is restricted to A-type compounds and that the fragment  $M^1L_n$  invariably equals  $Fe(C_5H_5)$ . In order to overcome these limitations, facile routes to free cyclopentadienyl/scorpionate hybrids are required. Up to now, three examples are known in the literature: the tetramethylcyclopentadienyl derivative  $[C_5Me_4-Bpz^Me_3]^{2-}$  and the fluorenyl derivatives  $[C_{13}H_8-Bpz^R_3]^{2-}$  ( $pz^R =$  pyrazolyl, 3-*tert*-butylpyrazolyl).<sup>23,24</sup> Here, the use of methylated and benzannulated cyclopentadienyl rings helped to circumvent the notorious problems associated with the propensity of  $C_5H_5-BX_2$  intermediates to dimerize via Diels–Alder reactions.<sup>25</sup>

Our group is currently elaborating a third approach to cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligands. As in the case of the ferrocenyl scorpionates, the underlying idea is to protect the cyclopentadienyl fragment by complexation during the assembly of the tris(pyrazol-1-yl)borate moiety. However, this time, instead of employing  $Fe(C_5H_5)$ , the more reactive complex fragment  $Mn(CO)_3$  is used. This modification leads to the following advantages: (i) Not only A-type structures ( $M^1L_n = Mn(CO)_3$ ; e.g., C),<sup>26,27</sup> but also anionic B-type complexes ( $ML_n = Mn(CO)_2$ ; e.g., D)<sup>28</sup> are accessible. (ii) With regard to the role of  $M^1L_n$  as a protective group for the cyclopentadienyl ring, it should be easier to cleave cymantrene than ferrocene in order to obtain the free hybrid ligand. For example, Vollhardt et al. recently reported on the preparation of penta(ferrocenyl)cyclopentadiene,  $HC_5Fc_5$ , by photolysis of penta(ferrocenyl)cyman-

Scheme 1. Synthesis of the Ditopic Cymantrenediyl-Bridged Scorpionate Ligand 3<sup>a</sup>



<sup>a</sup> (i) toluene, rt; (ii) toluene, reflux temperature.

trene,  $(OC)_3Mn(C_5Fc_5)$ , in THF in the presence of excess hept-1-yne ( $Fc =$  ferrocenyl).<sup>29</sup>

The monotopic cymantrenyl scorpionate  $K[(OC)_3Mn(C_5H_4-Bpz_3)]$  (E; Figure 1) has already been described previously by our group.<sup>28</sup> In this paper, we report on the synthesis and structural characterization of the ditopic congener  $K_2[(OC)_3Mn(C_5H_3(Bpz_3)_2)]$  (3; Scheme 1). We will prove the suitability of 3 for the preparation of trinuclear A-type metal complexes, and we will investigate whether 3 can be transformed into B-type compounds featuring one or even two *ansa*-coordinating (pyrazol-1-yl)borate substituents. Moreover, we will explore the possibility to demetallate E and 3 and thereby to generate the corresponding free cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligands.

## Results and Discussion

**Synthesis and Spectroscopic Characterization.** The synthesis of the ditopic 1,3-cymantrenediyl-bridged scorpionate 3 (Scheme 1) started from readily available 1,3-bis(dibromoboryl)cymantrene 1.<sup>30,31</sup> Complex 1 was first transformed into the bis(dimethylamino)boryl-substituted derivative 2 by treatment with  $Me_3SiNMe_2$ . Reaction of 2 with 2 equiv of Kpz and 4 equiv of Hpz in refluxing toluene gave the target compound 3 in 63% yield ( $pz =$  pyrazolyl).

The <sup>11</sup>B NMR spectrum of 2 is characterized by one resonance at 31.0 ppm, typical of three-coordinate bis(amino)organoboranes.<sup>32</sup> We observe only one methyl signal both in the <sup>1</sup>H and in the <sup>13</sup>C NMR spectrum of 2, which points toward a largely unhindered rotation about the B–N bonds. This is a well-known feature of bis(dimethylamino)boranes, because resonance saturation in these compounds results in comparatively little B=N double-bond character.

(29) Yu, Y.; Bond, A. D.; Leonard, P. W.; Vollhardt, K. P. C.; Whitener, G. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 1794–1799.

(30) Ruf, W.; Renk, T.; Siebert, W. Z. *Naturforsch.* 1976, 31b, 1028–1034.

(31) Eckensberger, U. D.; Kunz, K.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* 2008, 27, 764–768.

(32) Nöth, H.; Wrackmeyer, B. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, in NMR Basic Principles and Progress*; Diehl, P., Fluck, R., Kosfeld, E., Eds.; Springer: Berlin, 1978.

(18) Lopes, I.; Lin, G. Y.; Domingos, A.; McDonald, R.; Marques, N.; Takats, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8110–8111.

(19) Kaufmann, L.; Haghiri Ilkhechi, A.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* 2009, 694, 466–472.

(20) Jäkle, F.; Polbom, K.; Wagner, M. *Chem. Ber.* 1996, 129, 603–606.

(21) Haghiri Ilkhechi, A.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 1971–1977.

(22) Haghiri Ilkhechi, A.; Scheibitz, M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Polyhedron* 2004, 23, 2597–2604.

(23) Roitershtein, D.; Domingos, A.; Marques, N. *Organometallics* 2004, 23, 3483–3487.

(24) Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 1935–1946.

(25) For related cyclopentadienyl/bis(pyrazol-1-yl)methane ligands see:

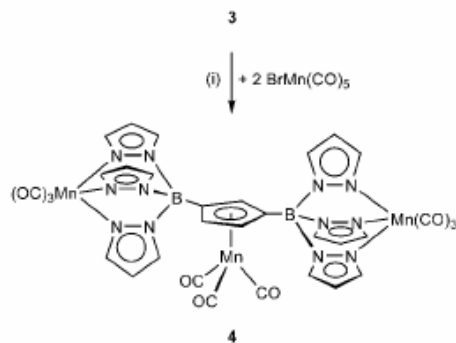
(a) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Tejada, J.; Lara-Sánchez, A.; Sánchez-Barba, L.; Rodríguez, A. M.; Maestro, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1330–1331. (b) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Tejada, J.; Lara-Sánchez, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Sánchez-Molina, M.; Rodríguez, A. M.; Bo, C.; Urbano-Cuadrado, M. *Organometallics* 2007, 26, 4310–4320. (c) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Lara-Sánchez, A.; Antiñolo, A.; Tejada, J.; Martínez-Caballero, E.; Márquez-Segovia, I.; López-Solera, I.; Sánchez-Barba, L. F.; Alonso-Moreno, C. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 4996–5005.

(26) Guo, S. L.; Bats, J. W.; Bolte, M.; Wagner, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 3572–3576.

(27) Haghiri Ilkhechi, A.; Guo, S.; Bolte, M.; Wagner, M. *Dalton Trans.* 2003, 2303–2307.

(28) Kunz, K.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* 2007, 26, 4663–4672.



Scheme 2. Synthesis of the Trinuclear Complex 4<sup>a</sup>


<sup>a</sup> (i) THF, rt.

In contrast to 2, the <sup>11</sup>B NMR spectrum of 3 shows one resonance at 0.5 ppm, testifying to the presence of four-coordinate boron nuclei.<sup>32</sup> The pyrazolyl rings give rise to three signals both in the <sup>1</sup>H and in the <sup>13</sup>C NMR spectrum. Two proton resonances at 4.81 ppm (2H) and 4.90 ppm (1H) can be assigned to the cyclopentadienyl ring ( $\delta^{13}\text{C}$  = 90.7, 98.4). All NMR data of 3 point toward a highly symmetric molecule and are in accord with the structure proposed in Scheme 1.

As a first example of a trinuclear complex of 3, the Mn(CO)<sub>3</sub> derivative 4 (Scheme 2) was chosen because at this stage of our investigation we wanted to exclude the formation of coordination polymers. 4 was obtained upon reaction of 3 with 2 equiv of BrMn(CO)<sub>5</sub> in THF. The complexation reaction is accompanied by characteristic changes in the proton chemical shift values of the scorpionate ligand: In 3, the proton at the 2-position of the cyclopentadienyl ring is less shielded (4.90 ppm) than the CpH-4,5 protons (4.81 ppm), while the opposite is true in 4 (CpH-2: 5.43 ppm, CpH-4,5: 5.48 ppm). Moreover, the pyrazolyl resonances are significantly shifted to lower field in 4 (6.36, 8.02, 8.07 ppm) as compared to 3 (6.03, 7.10, 7.38 ppm).

**Attempts at the Demetalation of K[(OC)<sub>3</sub>Mn(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Bpz<sub>3</sub>)] (E).** There are few reports in the literature on the preparation of cyclopentadienyl ligands from cymantrene precursors in synthetically useful yields. Jaouen et al. describe the UV irradiation of vinylicymantrenes in mixtures of diethyl ether and methanol, which led to decomplexation in up to 90% yield.<sup>33</sup> The authors suggest the methanol complex (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Mn(CO)<sub>2</sub>-(HOCH<sub>3</sub>) as a viable intermediate and postulate that intramolecular proton transfer to the five-membered ring generates the corresponding cyclopentadiene complex ( $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>R)Mn(CO)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>), which subsequently decomposes with liberation of the diene C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>R. Vollhardt et al. followed a similar approach for synthesizing penta(ferrocenyl)cyclopentadiene from penta(ferrocenyl)cymantrene.<sup>29</sup> Notably, they carried out the photolysis reaction in THF/hept-1-yne instead of Et<sub>2</sub>O/H<sub>3</sub>COH but nevertheless obtained excellent yields of the diene.

In light of these results, we decided to see whether decomplexation of our cyclopentadienyl/scorpionate hybrid compound K[(OC)<sub>3</sub>Mn(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Bpz<sub>3</sub>)] (E) is possible in a related way. Since tris(pyrazol-1-yl)borate substituents are potentially prone to hydrolysis/alcoholysis, the experiments were patterned after the Vollhardt rather than the Jaouen protocol. UV irradiation of a THF solution of E in the presence of 100 equiv of hept-1-yne

(2 h, rt) resulted in a color change from yellow to orange-red. The <sup>11</sup>B NMR spectroscopic control of the reaction mixture revealed no signal. After workup, the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of the crude product(s) in [D<sub>8</sub>]THF showed the typical signature of paramagnetic species (extremely broad resonances, wide shift range). Only the (broadened) resonances of hept-1-yne could be unambiguously assigned. Interestingly, we found no evidence for the *ansa*-complex D (Figure 1),<sup>28</sup> which, in the absence of hept-1-yne, forms in high yield under otherwise similar reaction conditions. Our current working hypothesis is that reaction with hept-1-yne might indeed lead to decomplexation of the cyclopentadienyl ligand but that the liberated manganese ion (most likely Mn<sup>II</sup>) is trapped by the scorpionate part of the ligand. As a result, the formation of numerous different and inseparable paramagnetic complexes can be envisaged.

The following modifications of the decomplexation strategy can be imagined in order to solve the problem: (i) Protection of the scorpionate fragment prior to the cleavage of the cymantrenyl substituent. This approach would, however, require several additional synthesis steps and a protective group that is stable during photolysis of the organometallic fragment but can nevertheless easily be removed at the deprotection stage. We dismissed this strategy as not very practical; (ii) precipitation of the manganese ions in the form of a poorly soluble solid; (iii) reductive cleavage of the cymantrenyl moiety so that Mn<sup>0</sup> or Mn<sup>n-</sup> rather than Mn<sup>n+</sup> is created.

With respect to strategy (ii), we hoped to take advantage of an observation we made when we tried to acquire NMR spectra of the pyrazole complex (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>(pzH)<sub>2</sub><sup>28</sup> in CDCl<sub>3</sub>. The compound turned out to decompose in this solvent and to give highly crystalline [MnCl<sub>2</sub>(pzH)<sub>4</sub>],<sup>34</sup> which is a literature-known compound. We repeated the reaction with CHCl<sub>3</sub> on a preparative scale, obtained good yields of [MnCl<sub>2</sub>(pzH)<sub>4</sub>], but were not able to isolate cyclopentadiene or its dimer. Similarly, treatment of D (Figure 1) with CDCl<sub>3</sub> undoubtedly led to a reaction (the formation of paramagnetic species was evident from the <sup>1</sup>H NMR spectrum of the solution); however, none of the products could be identified.

As a background to strategy (iii), it is important to note that the reaction of (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> with sodium metal in hexamethylphosphoramide (HMPA) provides [Mn(CO)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> and thus leads primarily to a product formed by [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> loss (Ellis et al.<sup>35</sup>). Moreover, Cooper et al. reported on the successful decomplexation of methylcyclopentadiene from methylcymantrene by treatment with the alkali [K(18-c-6)]K and subsequent protonation in the presence of excess naphthalene.<sup>36</sup> In an attempt to avoid HMPA and to replace the alkali by a more readily available reducing agent, we have refluxed a solution of (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> in THF in the presence of potassium metal and naphthalene, whereupon a brown solid precipitated. Tetraethylethylenediamine (TMEDA) was added, and the mixture was stirred at rt. The insolubles were extracted with dimethoxyethane (DME), and the orange extract was stored at 4 °C to give K[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] as mixed THF/DME adduct K(THF)<sub>2</sub>K(DME)[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, which was characterized by X-ray crystallography (the cif file is provided as Supporting Information). Despite this encouraging result, we did not succeed in applying this cleavage reaction also to the scorpionate salt E. One reason may lie in the fact that E already bears one negative charge, which should

(34) Lumme, P. O.; Lindell, E.; Mutikainen, I. *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 967–970.

(35) Ellis, J. E.; Faltynek, R. A.; Hentges, S. G. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 389–396.

(36) Lee, S.; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 716–717.

(33) Top, S.; Kaloun, E. B.; Toppi, S.; Herrbach, A.; McGlinchey, M. J.; Jaouen, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 4554–4561.

make an electron transfer less favorable than in the case of the parent cymantrene.

In summary, our results reveal that the bottom-up synthesis of ditopic cyclopentadienyl/scorpionate hybrid ligands  $[\text{Cp}^R\text{-Bpz}^R_3]^{2-}$  via (substituted) cyclopentadienyl boranes<sup>23,24</sup> currently remains unrivaled and that the protective group approach using  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  is not a superior option.

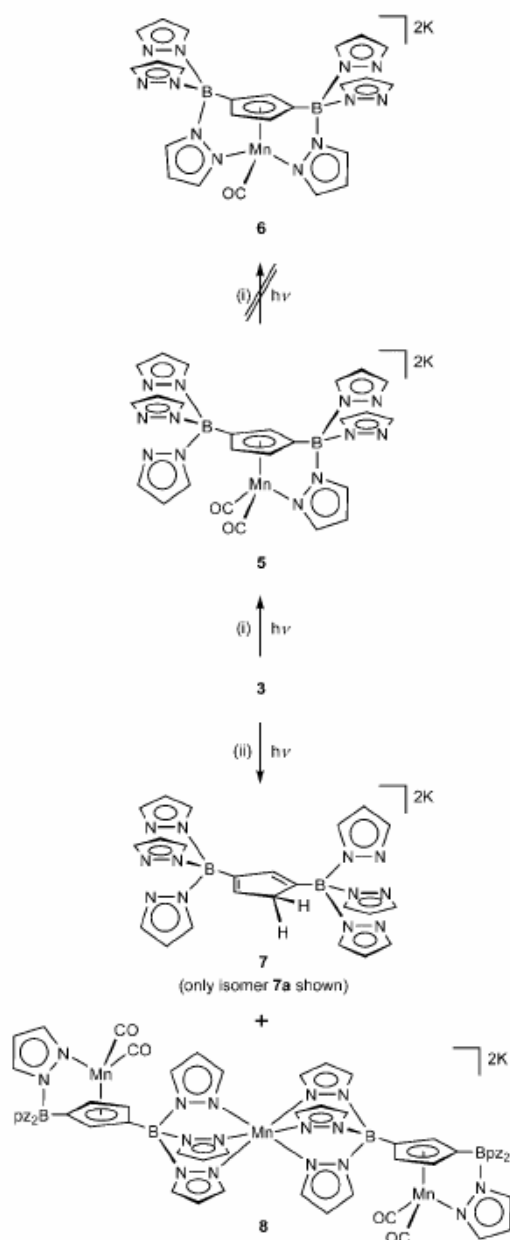
**Photochemical Demetalation of 3.** For photochemical studies, a  $\text{CD}_3\text{CN}$  solution of **3** was irradiated in a sealed NMR tube with a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ). The progress of the photolysis reaction was monitored by repeated  $^1\text{H}$  NMR measurements. During a time span of 30 min, the intensities of the resonances of **3** decreased to approximately 10% of the initial integral values. Parallel to that, 13 new proton signals developed and continuously gained in intensity. Most importantly, all the new signals appeared simultaneously and their mutual integral ratios did not change with time, which indicates a clean conversion of **3**. In the photolysis product, the three cyclopentadienyl protons possess different chemical shift values ( $\delta(^1\text{H}) = 3.63$  (1H), 4.78 (1H), 5.04 (1H)). Moreover, only three of the six pyrazolyl rings are magnetically equivalent; each of the three others is magnetically unique. These observations can be explained if we assume the internal rotation about the B–Cp bonds to be restricted for one of the two scorpionate fragments, most likely as a result of CO elimination and subsequent intramolecular pyrazolyl–Mn coordination (cf. complex **5**; Scheme 3).

A similar reaction sequence has been described for the related monotopic cymantrenyl scorpionate  $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bpz}_3)]$  (**E**), which, upon UV irradiation, gave the *ansa*-complex  $\text{K}[(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{B}(\mu\text{-pz})\text{pz}_2)]$  (**D**; Figure 1).<sup>28</sup> In the latter case, *ansa*-complex formation is accompanied by a red shift of the CO bands in the IR spectrum from 2006/1921  $\text{cm}^{-1}$  to 1902/1824  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>28</sup> An analogous effect is also evident if we compare **3** ( $\bar{\nu}(\text{CO}) = 2010/1919 \text{ cm}^{-1}$ ) with **5** ( $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1906/1817 \text{ cm}^{-1}$ ). In the UV/vis spectrum, **D** exhibits an extremely broad absorption with an onset at about 550 nm ( $\epsilon(400 \text{ nm}) = 390 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>28</sup> **5** shows a similar broad and featureless band that is absent in the electronic spectrum of **3**.

When the photolysis of **3** was continued for more than 30 min, the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the reaction mixture quickly became ill-defined and exhibited features characteristic of the presence of paramagnetic species (i.e., severe broadening of all signals and a wide spread of their chemical shift values). Similar observations were made when we repeated the above experiment in a Schlenk vessel on a preparative scale. Given this background, it was neither possible to obtain analytically pure **5** nor to liberate one more CO ligand and to form an isolable complex containing two *ansa*-bridges (**6**; Scheme 3).

NMR spectroscopic control of the photolysis of **3** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  instead of  $\text{CD}_3\text{CN}$  provided no evidence for the generation of **5** but rather indicated the presence of paramagnetic reaction products already at an early stage of the transformation. In order to gain insight into the course of the reaction, we irradiated THF solutions of **3** in borosilicate Schlenk vessels placed at the outside of a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ;  $t = 8\text{--}9.5 \text{ h}$ ). After the addition of hexane, the mixtures were stored at rt, whereupon colorless crystals of **7a**(THF)<sub>2</sub> slowly grew at the walls of the vessels (Scheme 3; yield 12%). Since an elemental analysis of **7a**(THF)<sub>2</sub> was hampered by easy loss of THF, we repeated the photolysis experiment, but this time added 18-crown-6 after the irradiation had been completed. From this solution, colorless crystals of **7a**(18-c-6)(THF)<sub>2</sub> formed over a period of 2 weeks at rt (yield 18%). Addition of

Scheme 3. Photolysis of **3** with Formation of the *ansa*-Complex **5**, the Free Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligand **7**, and the Byproduct **8**<sup>a</sup>



<sup>a</sup> (i)  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ , 30 min; (ii) THF,  $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ , 9.5 h.

hexane to the mother liquor and further storage at rt yielded more **7a**(18-c-6)(THF)<sub>2</sub> together with few crystals of the trinuclear  $\text{Mn}_2\text{Mn}^{\text{II}}$  complex **8**(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>.

The NMR spectra of **7**(THF)<sub>2</sub> and **7**(18-c-6)(THF)<sub>2</sub> in  $\text{CD}_3\text{CN}$  are identical (apart from the crown ether resonances visible in the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the latter sample). We observe two sets of  $^1\text{H}$  as well as  $^{13}\text{C}$  resonances indicating the presence of two isomers, **7a** and **7b**, in solution (**7a**:**7b** = 4:1). The major isomer **7a** exhibits three resonances at  $\delta(^1\text{H}) = 2.92$  (2H), 6.14



Table 1. Selected Crystallographic Data for 2 and [3(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

	2	[3(THF) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
formula	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> B <sub>2</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>37</sub> B <sub>2</sub> K <sub>2</sub> MnN <sub>12</sub> O <sub>5</sub>
fw	399.98	848.52
color, shape	yellow, block	colorless, needle
temp (K)	173(2)	173(2)
radiation	Mo K $\alpha$ , 0.71073 Å	Mo K $\alpha$ , 0.71073 Å
cryst syst	monoclinic	triclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /c	P1
a (Å)	16.1614(11)	10.3852(16)
b (Å)	11.1729(5)	11.819(2)
c (Å)	11.6984(9)	17.954(3)
$\alpha$ (deg)	90	103.277(13)
$\beta$ (deg)	102.201(6)	95.658(12)
$\gamma$ (deg)	90	108.072(12)
V (Å <sup>3</sup> )	2064.7(2)	2004.4(6)
Z	4	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.287	1.406
F(000)	840	876
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.661	0.593
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.51 × 0.49 × 0.48	0.04 × 0.03 × 0.01
no. of rflns collected	25 210	27 650
no. of indep rflns (R <sub>int</sub> )	3871 (0.0489)	7069 (0.2858)
data/restraints/params	3871/0/243	7069/0/493
GOOF on F <sup>2</sup>	1.055	0.951
R1, wR2 (I > 2 $\sigma$ (I))	0.0297, 0.0767	0.1048, 0.2256
R1, wR2 (all data)	0.0336, 0.0787	0.2168, 0.2846
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.243, -0.440	0.739, -0.670

Table 2. Selected Crystallographic Data for [7a(THF)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> and [7a(18-c-6)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

	[7a(THF) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	[7a(18-c-6)(THF) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
formula	C <sub>31</sub> H <sub>38</sub> B <sub>2</sub> K <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>62</sub> B <sub>2</sub> K <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub>
fw	710.55	974.87
color, shape	colorless, plate	colorless, block
temp (K)	173(2)	173(2)
radiation	Mo K $\alpha$ , 0.71073 Å	Mo K $\alpha$ , 0.71073 Å
cryst syst	triclinic	triclinic
space group	P1	P1
a (Å)	12.0820(18)	13.4501(11)
b (Å)	12.2134(17)	13.8661(10)
c (Å)	13.376(2)	16.1710(13)
$\alpha$ (deg)	80.155(12)	110.104(6)
$\beta$ (deg)	83.180(12)	107.520(6)
$\gamma$ (deg)	66.351(11)	92.996(6)
V (Å <sup>3</sup> )	1778.7(4)	2659.6(4)
Z	2	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.327	1.217
F(000)	744	1032
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.314	0.236
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.18 × 0.14 × 0.03	0.23 × 0.22 × 0.19
no. of rflns collected	13 879	28 579
no. of indep rflns (R <sub>int</sub> )	6218 (0.0973)	9346 (0.0680)
data/restraints/params	6218/30/438	9346/38/676
GOOF on F <sup>2</sup>	0.910	1.069
R1, wR2 (I > 2 $\sigma$ (I))	0.0619, 0.1292	0.0908, 0.2601
R1, wR2 (all data)	0.1250, 0.1509	0.1236, 0.2891
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.486, -0.380	1.595, -0.788

Table 3. Selected Crystallographic Data for 8(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>

	8(18-c-6) <sub>2</sub> (THF) <sub>4</sub>
formula	C <sub>90</sub> H <sub>122</sub> B <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>24</sub> O <sub>20</sub>
fw	2146.38
color, shape	orange, block
temp (K)	173(2)
radiation	Mo K $\alpha$ , 0.71073 Å
cryst syst	monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	12.115(2)
b (Å)	17.307(2)
c (Å)	27.462(5)
$\alpha$ (deg)	90
$\beta$ (deg)	95.284(14)
$\gamma$ (deg)	90
V (Å <sup>3</sup> )	5733.6(16)
Z	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.243
F(000)	2246
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.468
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.17 × 0.13 × 0.09
no. of rflns collected	37 164
no. of indep rflns (R <sub>int</sub> )	10 723 (0.3779)
data/restraints/params	10 723/25/642
GOOF on F <sup>2</sup>	0.892
R1, wR2 (I > 2 $\sigma$ (I))	0.1290, 0.2568
R1, wR2 (all data)	0.3623, 0.3754
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.723, -0.535

(1H), and 6.19 (1H) that are assignable to cyclopentadienyl protons. A comparison with the NMR spectra of parent cyclopentadiene ( $\delta(^1\text{H}) = 2.80, 6.28, 6.43$ )<sup>37</sup> on one hand and 3 on the other reveals a much better match with the data of the former compound. Moreover, the integral value of the resonance at 2.92 ppm corresponds to two protons, which also suggests that 7a is indeed a derivative of uncomplexed cyclopentadiene. The pattern of cyclopentadienyl resonances, together with the fact that two sets of pyrazolyl signals can be distinguished (each of them representing three pyrazolyl moieties), leads to the conclusion that 7a possesses no symmetry plane perpendicular to the cyclopentadienyl ring. In contrast to 7a, the minor isomer 7b gives rise to only two cyclopentadienyl proton resonances (3.10 ppm (2H), 6.25 (2H) ppm) and to three signals for the six pyrazolyl substituents. Thus, in 7b, the CH<sub>2</sub> group is attached to both boronated carbon atoms of the cyclopentadienyl backbone. This interpretation of the <sup>1</sup>H NMR spectra of 7a and 7b also is in full agreement with the <sup>13</sup>C NMR data of the compounds. The third possible isomer, in which one of the boron-substituted carbon atoms is protonated, was not detected in the NMR spectra of compound 7.

An NMR spectroscopic characterization of 8(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub> was prevented by the paramagnetic nature of the compound; the molecular structure of 8(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub> could, however, be elucidated by X-ray crystallography (see below).

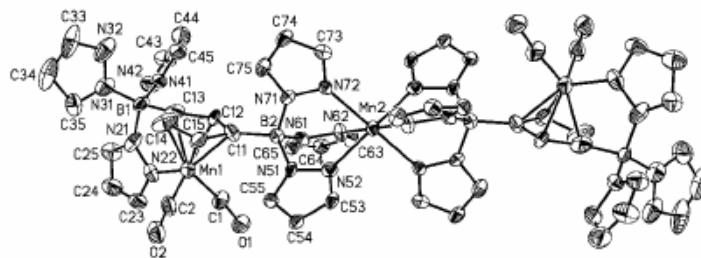
In view of the results gathered so far, we conclude that photolytic demetalation of 3 is a viable strategy for the preparation of the tritopic hybrid ligand 7. Despite the rather low yield of the deprotection step, we found this approach more convenient than the alternative synthesis from bis(dihaloboryl)-cyclopentadienes.<sup>38</sup>

**X-ray Crystal Structure Determinations.** Crystal data and structure refinement details for 2, [3(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [7a(THF)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [7a(18-c-6)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, and 8(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub> are compiled in Tables 1–3.

In the solid state, the symmetry of the molecular framework of 2 is C<sub>1</sub> but closely approaches C<sub>s</sub> (Figure 2). As has already been deduced from its <sup>11</sup>B NMR spectrum, complex 2 bears two three-coordinate boron atoms (sum of angles around boron 360°). All bond lengths and bond angles are unexceptional and therefore do not merit further discussion. Most likely on steric grounds, the BN<sub>2</sub> planes of both boryl substituents are twisted with respect to the central cyclopentadienyl ring (dihedral angles: C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>/N(1)B(1)N(2) = 34.6°, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>/N(3)B(2)N(4) = 36.2°), and the boron atoms are bent out of the plane of the cyclopentadienyl ring away from the Mn<sup>I</sup> center (COG–C<sub>ipso</sub>–B(1) = 169.2°, COG–C<sub>ipso</sub>–B(2) = 171.6°; COG = centroid of the cyclopentadienyl ring).

(37) Cooper, M. A.; Elleman, D. D.; Pearce, C. D.; Manatt, S. L. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2343–2352.

(38) Jutzi, P.; Seufert, A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 357–371.



**Figure 6.** Molecular structure and numbering scheme of compound  $8(18\text{-c-}6)_2(\text{THF})_4$ . The hydrogen atoms and the  $[\text{K}(18\text{-c-}6)(\text{THF})_2]^+$  ions are omitted for clarity; displacement ellipsoids are drawn at the 20% probability level.

4), 7.08 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 1H; pz<sup>\*</sup>H-3 or 5), 7.25, 7.27 (2 × dd,  $2 \times ^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz,  $2 \times ^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 2 × 1H; pz<sup>\*</sup>H-3 or 5), 7.38 (mult, 6H; pzH-3,5), 7.48 (mult, 2H; pz<sup>\*</sup>H-3 or 5), 7.70 (1 × dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 1H; pz<sup>\*</sup>H-3 or 5).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 27 °C):  $\delta$  86.2, 88.2, 94.2 (CpC-2,4,5), 103.5 (pzC-4), 104.0, 104.1 (pz<sup>\*</sup>C-4), 107.3 (pz<sup>\*</sup>C-4), 133.6, 133.7 (pz<sup>\*</sup>C-3 or 5), 135.3 (pzC-3 or 5), 136.8 (pz<sup>\*</sup>C-3 or 5), 139.4 (pzC-3 or 5), 140.2, 140.3 (pz<sup>\*</sup>C-3 or 5), 146.1 (pz<sup>\*</sup>C-3 or 5), n.o. (CO, CB). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  1906 (s), 1817 (s). UV/vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 2.33 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , nm):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) \approx 400$  (v br, onset at  $\sim 550$  nm; 170  $\text{dm}^3$  mol<sup>-1</sup>  $\text{cm}^{-1}$ ). MS(ESI<sup>-</sup>)  $m/z$  (%): 637.4 (80) [5-K]<sup>-</sup>.

**Synthesis of 7(THF)<sub>2</sub>.** A solution of 3 (154.9 mg, 0.22 mmol) in THF (25 mL) was placed in a borosilicate glass vessel at the outside of a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm) and irradiated for 8 h. The resulting orange solution was transferred into a glovebox and portioned into four aliquots. Each portion was carefully layered with hexane (3 mL). After three weeks, colorless crystals of [7a(THF)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> had grown in all four beakers. The combined crop of crystals was washed with THF (5 mL) and pentane (5 mL) and left to dry under an argon atmosphere. Yield: 19.3 mg (12%).

**Synthesis of 7(18-c-6)(THF)<sub>2</sub>.** A solution of 3 (147.9 mg, 0.21 mmol) in THF (50 mL) was placed in a borosilicate glass vessel at the outside of a high-pressure mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm) and irradiated for 9.5 h. To the resulting orange solution was added 18-crown-6 (119 mg, 0.45 mmol). Colorless crystals of [7a(18-c-6)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> grew over a period of 2 weeks at rt. The crystals were separated from the mother liquor, washed with THF (15 mL), and briefly dried in an argon stream (Note: The crystals tend to lose about 1.5 equiv of THF when dried *in vacuo*). Yield of 7a(18-c-6)(THF)<sub>2</sub>: 36.9 mg (18%). The mother liquor was carefully layered with hexane (10 mL) and stored further at rt. After 1 week, a second crop of 7a(18-c-6)(THF)<sub>2</sub> was obtained, together with few orange single crystals of the trinuclear Mn<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup> complex 8(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>.

**NMR Data of 7a (major isomer).**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 28 °C):  $\delta$  0.6 ( $h_{1/2} = 170$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 27 °C):  $\delta$  2.92 (vtr, 2H; CpH-5), 6.04 (mult, 6H; pzH-4), 6.14, 6.19 (2 × mult, 2 × 1H; CpH-2,4), 7.13, 7.32 (2 × dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 2 × 3H; pzH-3 or 5), 7.42, 7.45 (2 × dd,  $^3J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 2 × 3H; pzH-3 or 5).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 28 °C):  $\delta$  46.2 (CpC-5), 103.4, 103.6 (pzC-4), 134.5, 134.7 (pzC-3 or 5), 138.1 (CpC-2 or 4), 139.4, 139.6 (pzC-3 or 5), 145.5 (CpC-2 or 4), n.o. (CB). NMR data of 7b (minor isomer):  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 28 °C):  $\delta \sim 1.5$  (low-field shoulder of the main signal).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 27 °C):  $\delta$  3.10 (tr, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz; CpH-5), 6.03 (n.r., 6H; pzH-4), 6.25 (tr, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz; CpH-2,3), 7.13, 7.45 (1 × dd, 1 × n.r.,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 2 × 6H; pzH-3,5).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 28 °C):  $\delta$  52.4 (CpC-5), 103.4 (pzC-4),

134.4 (pzC-3,5), 137.6 (CpC-2,3), 139.5 (pzC-3,5), n.o. (CB). MS(ESI<sup>-</sup>)  $m/z$  (%): 527.4 (52) [7-K]<sup>-</sup>. Anal. Calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{K}_2\text{N}_{12}$  (566.32) ×  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (264.32) × 2  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (72.11): C, 52.98; H, 6.41; N, 17.23. Found: C, 52.94; H, 6.25; N, 17.11.

**X-ray Crystal Structure Analysis of 2, [3(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [7a(THF)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [7a(18-c-6)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, and 8(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>.** All single crystals were analyzed with a STOE IPDS II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation. Empirical absorption corrections were performed using the MULABS<sup>43</sup> option in PLATON.<sup>44</sup> The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>45</sup> and refined against  $F^2$  with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97.<sup>46</sup> One of the THF molecules in [3(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> is disordered over two positions with site occupation factors of 0.48(2) and 0.52(2); it was just isotropically refined. One of the THF molecules in [7a(THF)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> is disordered over two positions with site occupation factors of 0.447(9) and 0.553(9); it was just isotropically refined and similarity restraints were applied to its bond lengths and angles. One of the THF molecules in [7a(18-c-6)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> is disordered over two positions with site occupation factors of 0.43(1) and 0.57(1); it was just isotropically refined with a common  $U$  value for all non-H atoms. Furthermore, one crown ether molecule is disordered over two positions with site occupation factors of 0.449(9) and 0.551(9). The two THF molecules in 8(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub> are disordered over two positions each with site occupation factors of 0.50(6)/0.50(6) and 0.43(5)/0.57(5), respectively. They were just isotropically refined; in addition, the C–O and C–C bond lengths in the disordered THF molecules were restrained to 1.40(1) and 1.50(1) Å, respectively.

CCDC reference numbers: 716259 (2), 716258 (K(THF)<sub>2</sub>-K(DME)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 716260 ([3(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 716261 ([7a(THF)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>), 716262 ([7a(18-c-6)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), and 716263 (8(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>).

**Acknowledgment.** M.W. is grateful to the “Deutsche Forschungsgemeinschaft” (DFG) and the “Fonds der Chemischen Industrie” (FCI) for financial support.

**Supporting Information Available:** Crystallographic data of 2, K(THF)<sub>2</sub>K(DME)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, [3(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [7a(THF)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [7a(18-c-6)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, and 8(18-c-6)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub> in crystallographic information file (CIF) format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM900190R

(43) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33–38.

(44) Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.

(45) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.

(46) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*; Universität Göttingen, 1997.



## 8. Abkürzungsverzeichnis

°	Grad
%	Prozent
°C	Grad Celsius
18K6	18-Kronenether-6
Å	Angström ( $10^{-10}$ Meter)
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
$\alpha$	Winkel alpha: Winkel zwischen dem COG(Cp), dem ipso-C-Atom und dem B-Atom
$\alpha^*$	$180^\circ - \alpha$
Bsp.	Beispiel
c	Konzentration
cm	Zentimeter
COG	center of gravity, Schwerpunkt
Cp	Cyclopentadienyl ( $C_5H_5$ )
Cp-/Tp	Cyclopentadienyl-/Tris(pyrazol-1-yl)
Cp-/Tp <sub>2</sub>	Cyclopentadienyl-/Bis(Tris(pyrazol-1-yl))
CpH-/Tp <sub>2</sub>	Cyclopentadien-/Bis(Tris(pyrazol-1-yl))
CT	charge transfer
CV	Cyclovoltammogramm
Cym	Cymantren
d	Dublett ( $^1H$ -NMR); deuterio; Tag(e)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\delta$	chemische Verschiebung
ESI	Elektronen Spray Ionisierung
Et	Ethyl
et al.	et alteri
etc.	et cetera
eq	Äquivalente
exc.	excess, Überschuss
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
FcH	Ferrocen
FcH <sup>+</sup>	Ferrocenium
g	Gramm
h	Stunden
$h_{1/2}$	Halbhöhenbreite
Hpz	Pyrazol
$h\nu$	Bestrahlung mit UV-Licht
Hz	Hertz
IR	Infrarot Spektroskopie
J	Kopplungskonstante
Kmt	Kalium-mercaptomethylimidazolid
Kpz	Kaliumpyrazolid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
l	Liter
$\lambda$	Wellenlänge
m	medium (FT-IR); Multiplett ( <sup>1</sup> H-NMR); milli
M	Metallion
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minuten
mmol	millimolar
ml	milliliter
MS	Massenspektroskopie
mt	Mercaptomethylimidazolyl
mt*	verbrückender Mercaptomethylimidazolyl-Rest
mV	millivolt
n.a.	nicht aufgelöst
n.b.	nicht beobachtet
nm	Nanometer
NMR	Nuclear magnetic resonance
ORTEP	Oak Ridge Thermal ellipsoid Plot
$\omega$	Winkel zwischen der Normalen der Imidazolylringe und dem B-Ru-Vektor

<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
pt	Pseudotriplett
py	Pyridin
pz	Pyrazolyl
pz*	verbrückender Pyrazolyl-Rest
q	Quartett
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
<sup>t</sup> BuLi	Tertiär Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
Tm	Tris(mercaptomethylimidazolyl)borat
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
Tp	Tris(pyrazol-1-yl)borat
Tp*	verbrückende Tris(pyrazol-1-yl)borat Einheit
$\theta$	N-B-Ru-S-Torsionswinkel
$\Delta T$	zum Rückfluss erhitzen
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Ultraviolett/visible
vs.	versus
V	Volt
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
z. B.	zum Beispiel



## 9. Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Name: Kerstin Kunz  
Geburtsdatum: 26.05.1981  
Geburtsort: Mainz  
Familienstand: Ledig

### Ausbildung

12 / 2005 – 09 / 2008      Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Anorganische Chemie bei Prof. M. Wagner  
Titel: *Synthese und Reaktivität Cymantrenyl-substituierter Poly(pyrazol-1-yl)borate und ditoper Tris(mercaptomethylimidazolyl)borat-Liganden*

04 / 2005 – 11 / 2005      Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Diplomarbeit Anorganische Chemie bei Prof. M. Wagner  
Titel: *Reaktivität von Mono-, Bis- und Tris-Pyrazolylboraten auf Cymantrenbasis.*

10 / 2000 – 11 / 2005      Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Chemiestudium

06 / 2000                      Max-Planck-Gymnasium, Rüsselsheim  
Allgemeine Hochschulreife

21. – 25.6.1999              FH Darmstadt  
Probestudium Chemie/ Chemische Technologie/ Biotechnologie

### Berufserfahrung

12 / 2005 – 01 / 2009      Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Betreuung von Saalpraktika und Forschungspraktikanten und einer Bachelorarbeit, Abnahme von Kolloquien.

## LEBENS LAUF

---

- 01 / 2004 – 02 / 2004      Goethe-Universität Frankfurt am Main  
und      Betreuung des Nebenfachpraktikums *Chemie für Mediziner*.  
01 / 2003 – 02 / 2003
- 09 / 2003      Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Betreuung des Nebenfachpraktikums *Chemie für Biologen* mit  
dem Schwerpunkt Organische Chemie.

### Außercurriculares Engagement

- 10 / 2006 – 10 / 2008      Sprecherin des JungChemikerforums Frankfurt.
- seit 2005      Mitwirkung an Experimentalvorlesungen von Prof. M. Wagner (u.a.  
bei Clariant AG in Frankfurt).
- seit 05 / 2004      Aktives Mitglied des JungChemikerForums Frankfurt.
- 10 / 2002 – 10 / 2003      Betreuung des ersten Semesters (Fach: Chemie Diplom) im Rahmen  
des Mentorenprogramms.
- 05 / 2000 – 05 / 2005      Trainerin der Jugend-/ Hauptklasse der TSA des TSV Raunheim.
- seit 2000      aktives Mitglied der TSA des TSV Raunheim.

### Sprachkenntnisse und weitere Qualifikationen

- Sprachen      Deutsch  
                  Englisch  
                  Französisch (Schulkenntnisse)  
                  Spanisch (Grundkenntnisse)
- EDV-Kenntnisse      Kenntnisse in Word, Excel, Powerpoint (Microsoft Office),  
ChemDraw, Chem3D, IsisDraw, Scifinder scholar und Mestrec.

## 10. Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Wagner für die Überlassung dieses hervorragenden Themas, für sein aufgebrachtes Vertrauen, für sein Verständnis für mein außerfachliches Engagement im Rahmen des JungChemikerForums Frankfurt und für die ausgezeichnete Betreuung bedanken. Herrn Dr. Wolfram Lerner danke ich für die zahlreichen Diskussionen und die damit verbundenen Ratschläge. Darüber hinaus möchte ich mich für die Lösung aller organisatorischen Probleme bei ihm bedanken.

Ein spezieller Dank geht an Herrn Dr. Michael Bolte, dafür dass er mir beigebracht hat Kristalle röntgendiffraktometrisch zu untersuchen und deren Struktur zu lösen. Des Weiteren bedanke ich mich für die zahlreichen strukturellen Charakterisierungen und für die Beantwortung aller Fragen auf diesem Gebiet.

Dr. Zimmermann und Herrn Olbrich sei für die stets geduldige Einführung in die Kunst des NMR-Messens gedankt. Frau M. Christof möchte ich für die Anfertigung der Elementaranalysen, Frau I. Pries und Frau H. Brill für die Messung von Massenspektren und Herrn Röder und Frau Banditt für die schnelle Reparatur und Anfertigung von Glasgeräten danken. Daneben danke ich allen Mitarbeitern der chemischen Institute, die in irgendeiner Form an dieser Arbeit beteiligt waren.

Beim Arbeitskreis Holthausen, insbesondere bei Frau J. Rakow bedanke ich mich für zahlreiche Anregungen im Rahmen unseres gemeinsamen Arbeitskreiseminars und für die Berechnungen an einem Teil meiner Verbindungen.

Bei unseren Sekretärinnen Frau G. Otto, Frau B. Dissinger, Frau M. Nuhn, Frau M. Machner und Frau L. Jirges möchte ich mich für die ständige Hilfsbereitschaft bedanken.

Den ehemaligen AK Wagner Mitarbeitern Frau Dr. Monika Haberecht, Frau Dr. S. Bieller, Frau Dr. Theresa Kückmann und Herrn Dr. Franz Dornhaus danke ich für die nette Aufnahme in den Arbeitskreis und für die zahlreichen Ratschläge.

Dem gesamten Arbeitskreis Wagner möchte ich für das angenehme Arbeitsklima und für die gute Zusammenarbeit danken. Frau F. Schödel und Frau I. Sänger danke ich für die stetige

Hilfe und die netten Gespräche. Darüber hinaus möchte ich Herrn Andreas Lorbach, Herrn Daniel Franz und Frau Anna Schnurr für ihre Hilfe, Unterstützung und den gemeinsamen Spaß danken. Des Weiteren möchte ich Herrn Dr. Alejandro Sanchez Perucha für die hervorragende Fachkompetenz und die gute Zusammenarbeit zum Thema der mt-Skorpionate danken. Herrn Dr. Thorsten Morawitz und Herrn Dr. Kai Ruth danke ich sowohl für die zahlreichen fachlichen als auch die privaten Gespräche und für die sehr gute Zusammenarbeit. Herrn Hannes Vitze möchte ich für die Messungen meiner CVs, für seine Ratschläge und das Korrekturlesen dieser Arbeit danken. Herrn David Eckensberger und Herrn Sebastian Scheuermann danke ich für ihre Hilfe und Unterstützung aber vor allem für den Spaß außerhalb des Labors.

Bei Herrn Steffen Pospiech möchte ich mich bedanken, da er mir mit seiner fröhlichen und netten Art die letzten Monate im Labor verschönt hat. Darüber hinaus bedanke ich mich für seinen außerordentlichen Einsatz in der Bachelorarbeit auf dem Themengebiet der mt-Skorpionate.

Ein sehr großer Dank gilt meinen Laborkolleginnen Frau Linda Kaufmann und Frau Manuela Müller, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und auch privat stets eine große Hilfe für mich waren.

Weiterhin möchte ich dem gesamten JCF Frankfurt, vor allem Herrn Dominik Margraf und Herrn David Eckensberger für die hervorragende Zusammenarbeit danken.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung und das langjährige Verständnis.

Ein besonderer Dank gilt meinem Freund Herrn Deniz Akalay, dafür dass er immer für mich da ist und immer zu mir steht. Die letzten sechs Jahre hat er mich stets unterstützt und aufgemuntert und war sowohl fachlich als auch freundschaftlich eine sehr große Hilfe.

Bei meinen Eltern möchte ich mich sehr herzlich für die Unterstützung jeglicher Art bedanken. Ohne sie wäre es nicht möglich gewesen, dieses Studium und diese Doktorarbeit durchzuführen.



## 11. Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation über

**Synthese und Reaktivität  
Cymantrenyl-substituierter Poly(pyrazol-1-yl)borate  
und ditoper Tris(mercaptomethylimidazolyl)borat-Liganden**

Selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, 26.01.09

Kerstin Kunz

Kerstin Kunz