

UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Low-Valent Iron(I) Amido Olefin Complexes as Promoters for Dehydrogenation Reactions

Lichtenberg, C.; Viciu, L.; Adelhardt, M.; Sutter, J.; Meyer, K.; de Bruin, B.; Grützmacher, H.

DOI

[10.1002/ange.201411365](https://doi.org/10.1002/ange.201411365)

[10.1002/anie.201411365](https://doi.org/10.1002/anie.201411365)

Publication date

2015

Document Version

Final published version

Published in

Angewandte Chemie

License

Article 25fa Dutch Copyright Act

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Lichtenberg, C., Viciu, L., Adelhardt, M., Sutter, J., Meyer, K., de Bruin, B., & Grützmacher, H. (2015). Low-Valent Iron(I) Amido Olefin Complexes as Promoters for Dehydrogenation Reactions. *Angewandte Chemie*, 127(19), 5858-5863.
<https://doi.org/10.1002/ange.201411365>, <https://doi.org/10.1002/anie.201411365>

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

UvA-DARE is a service provided by the library of the University of Amsterdam (<https://dare.uva.nl>)

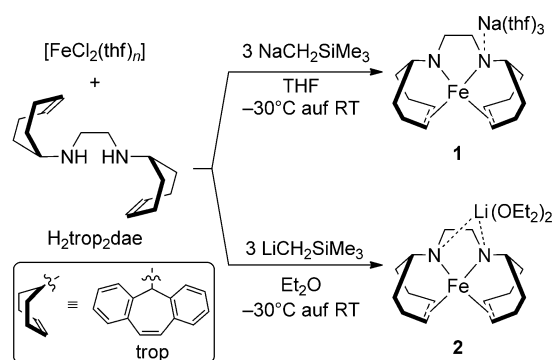
Niedervalente Eisen(I)-Amido-Olefinkomplexe als Promotoren von Dehydrierungsreaktionen**

Crispin Lichtenberg,* Liliana Viciu, Mario Adelhardt, Jörg Sutter, Karsten Meyer, Bas de Bruin* und Hansjörg Grützmacher*

Abstract: Fe^I -Verbindungen einschließlich Hydrogenasen^[1a] zeigen bemerkenswerte Stoffeigenschaften und Reaktivitäten.^[2–6] Das Anion $[Fe(C(SiMe_3)_3)_2]^-$ ist ein Einzelmolekülmagnet mit hoher Anisotropiebarriere.^[2a] In stöchiometrischen Reaktionen wurden Eisen(I)-Diketiminat, Eisen(I)-Tris(phosphino)borate und verwandte Spezies als Modellverbindungen für die N_2 -Aktivierung^[4a–c, l, 5a, f] sowie die Spaltung und Kupplung von CO_2 etabliert.^[4d, e] Die Entwicklung wohldefinierter Eisen(I)-Komplexe für katalytische Umsetzungen bleibt jedoch eine Herausforderung. Die wenigen Beispiele umfassen Kreuzkupplungen,^[2b, 3] Hydrierungen terminaler Olefine^[4f] und Azidfunktionalisierungen.^[4h, 5i] Hier berichten wir über die Herstellung und Eigenschaften bimetallicher Komplexe $[MFe^I(trop_2dae)(solv)]$ mit einer d^7 -Fe-low-spin-Valenzelektronenkonfiguration ($M = Na$, $solv = 3\ thf$ (**1**); $M = Li$, $solv = 2\ Et_2O$ (**2**); $trop = 5H$ -Dibenzo[*a,d*]cyclo-hepten-5-yl, $dae = (N-CH_2-CH_2-N)$). Verbindungen **1** und **2** induzieren die Dehydrierung von *N,N*-Dimethylaminboran, und **1** ist ein Präkatalysator für die dehydrierende Alkohololyse von Silanen. Es wurden keine Hinweise auf heterogene Katalyse gefunden. Vor allem mit $[NaFe^I(trop_2dae)(thf)_3]$ (**1**) wurden hohe Aktivitäten und vollständige Umsätze erzielt.

Die Olefinfunktionalitäten von Trop-basierten Liganden stabilisieren ungewöhnliche, niedrige Oxidationsstufen von Übergangsmetallen ($trop = 5H$ -Dibenzo[*a,d*]cyclo-hepten-5-yl).^[7] Kürzlich berichteten wir über eine niedervalente Rutheniumverbindung mit einem Bis(trop)diamino-Ligan-

den, $[Ru(H_2trop_2dae)]$, die ein Homogenkatalysator für die Umsetzung von Methanol mit Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid ist ($dae = N-CH_2-CH_2-N$).^[8] Dies veranlasste uns, das Potential des H_2trop_2dae -Liganden (Schema 1) zur Herstellung neuer, niedervalenter Eisenkomplexe zu untersuchen.



Schema 1. Synthese der Komplexe **1** und **2** ausgehend von $[FeCl_2(thf)_n]$; **1**: $n = 1.5$; **2**: $n = 0$.

Die Reaktion des Amins H_2trop_2dae mit 1 Äquiv. $[FeCl_2(thf)_{1.5}]$ und 3 Äquiv. $[Na(CH_2SiMe_3)]$ als Base und Reduktionsmittel in THF bei $-30^\circ C$ führte zu dem Bis(amido)-Di-olefinkomplex $[NaFe(trop_2dae)(thf)_3]$ (**1**) (Schema 1). Verbindung **1** wurde in Form tiefroter Einkristalle isoliert. **1** ist löslich in polaren Lösungsmitteln wie THF und in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Um den Einfluss des Gegenions zu untersuchen,^[9] wurde $[LiFe(trop_2dae)(Et_2O)_2]$ (**2**) in einem vergleichbaren Protokoll synthetisiert, wobei ein leichter Überschuss $[Li(CH_2SiMe_3)]$ eingesetzt wurde.

Verbindung **2** wurde in Form tiefroter Einkristalle isoliert und zeigt ein Löslichkeitsverhalten ähnlich wie **1**. Die Reaktionen, die zu Verbindungen **1** und **2** führen, sind komplex und enthalten als Einzelschritte Ligandkoordination, Deprotonierungen, Salzmetathese und Redoxreaktionen. In dieser Hinsicht ist es bemerkenswert, dass in der Anwesenheit von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als Chelatligand ein mögliches Intermediat auf dem Weg zur Bildung von Spezies analog zu **1** und **2** isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte (Hintergrundinformationen, Verbindung **3**).

Die Molekülstrukturen von **1** und **2** im Festkörper wurden mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1). Das Eisenatom in **1** wird durch die zwei Amido- und die zwei Olefingruppen des $(trop_2dae)^{2-}$ -Liganden koordiniert.

[*] Dr. C. Lichtenberg, Dr. L. Viciu, Prof. Dr. H. Grützmacher
Department Chemie und Angewandte Biowissenschaften
ETH Zürich
Vladimir-Prelog-Weg 1, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: lichtenberg@inorg.chem.ethz.ch
hgruetzmacher@ethz.ch

Prof. Dr. B. de Bruin
Universiteit van Amsterdam, Faculty of Science, van 't Hoff Institute
for Molecular Sciences, Department of Homogeneous Catalysis
Postbus 94720, 1090 GS Amsterdam (Niederlande)
E-Mail: B.deBruin@uva.nl

M. Adelhardt, Dr. J. Sutter, Prof. Dr. K. Meyer
Department Chemie und Pharmazie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] Wir danken Dr. Frank Krumeich für wissenschaftliche Unterstützung bei den REM-Analysen und Dr. Eckard Bill für hilfreiche Diskussionen. C.L. dankt für ein Feodor Lynen-Stipendium, das Prof. François Diederich dankenswerterweise als Zweitgastgeber betreut.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411365> zu finden.

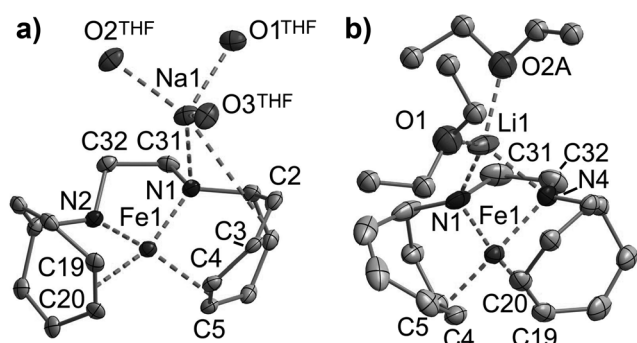


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{NaFe}(\text{trop}_2\text{dae})(\text{thf})_3]$ (**1**) (a, links) und $[\text{LiFe}(\text{trop}_2\text{dae})(\text{OEt}_2)_2]$ (**2**) (b, rechts) im Festkörper.^[35] Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Anellierte Benzogruppen, C-Atome der THF-Liganden und H-Atome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1**: Fe1–N1 1.900(4), Fe1–N2 1.860(3), Fe1–(C4–C5) 1.931(4), Fe1–(C19–C20) 1.924(4), C4–C5 1.435(6), C19–C20 1.438(5), Na1–N1 2.469(4); (N)/(C=C)–Fe1–N/(C=C) 84.77(14)–97.88(15); Winkelsumme um Fe1 369. **2**: Fe1–N1 1.899(3), Fe1–N2 1.950(4), Fe1–(C4–C5) 1.928(6), Fe1–(C19–C20) 1.939(6), Li1–N1 2.160(11), Li1–N2 2.095(11), C4–C5 1.416(8), C19–C20 1.415(10), Fe1–Li1 2.756(8); (N)/(C=C)–Fe1–N/(C=C) 79.37(18)–97.08(10); Winkelsumme um Fe1 362.

Werden die Zentroide der $\text{C}=\text{C}_{\text{trop}}$ -Einheiten als Koordinationspunkte betrachtet, resultiert eine verzerrt quadratisch planare Koordinationsgeometrie für Fe1 ($\Sigma^\circ = 369^\circ$). Planare Koordinationsphären wurden in einigen Fällen für vierfach koordinierte Eisen(II)-Verbindungen berichtet, sind jedoch für Eisen(I)-Verbindungen rar.^[11] Der Fünfring (Fe1–N1–C31–C32–N2) nimmt eine verdrehte Konformation ein, wobei die C-Atome sich über und unter der N1–Fe1–N2-Ebene befinden. Aufgrund der zusätzlichen Wechselwirkung von N1 mit dem Natriumkation Na1 ist der Fe1–N1-Abstand (1.900(4) Å) etwas länger als der Fe1–N2-Abstand (1.860(3) Å), und die Winkelsummen um N1/2 zeigen eine stärkere Pyramidalisierung als um N1 an ($\Sigma(\text{C}/\text{Fe}1-\text{N}1-\text{C}) = 343^\circ$; $\Sigma(\text{C}/\text{Fe}1-\text{N}2-\text{C}) = 350^\circ$).^[12] Die Fe1–N1/2-Bindungen sind 0.02–0.05 Å kürzer als jene in den pseudotetraedrischen Nitrosylamidkomplexen $[\text{Fe}(\text{N}r\text{BuAr}_F)_2(\text{NO})(\text{L})]$ ($\text{Ar}_F = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{FMe}$, $\text{L} = \text{NC}_5\text{D}_5$, PET_3) und ca. 0.09 Å kürzer als jene in planaren Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\beta\text{-Diketiminat})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{CN}r\text{Bu}$).^[5a,h,6a] Die $\text{C}=\text{C}_{\text{trop}}$ -Abstände, C4=C5 und C19=C20, sind relativ lang (1.415–1.438 Å) und indizieren eine signifikante $d(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$ -Rückbindung (für kürzere $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen in der Koordinationsphäre von Fe siehe Lit. [2b,5e]). Auch Verbindung **2** zeigt eine verzerrt quadratisch planare Koordinationsgeometrie um Fe1, aber beide Stickstoffatome des $(\text{trop}_2\text{dae})^{2-}$ -Liganden sind in Kontakt mit dem Li-Gegenion (Abbildung 1 b).^[13] Verglichen mit **1** führt dies zu leicht verlängerten Fe1–N1/2-Bindungen (im Durchschnitt 0.04 Å), verkürzten $\text{C}=\text{C}_{\text{olefin}}$ -Bindungen (im Durchschnitt 0.02 Å), einer kleineren Winkelsumme C/Fe–N2–C um N2 ($\Delta = -15.1(3)^\circ$) und zu einem verkleinerten N1–Fe1–N2-Winkel ($\Delta = -5.40(2)^\circ$). Der Fünfring (Fe1–N1–C31–C32–N2) in **2** nimmt eine Briefumschlagkonformation ein, wobei Fe1 1.09 Å von der N1–C31–C32–N2-Ebene entfernt ist.

Die subtilen Strukturunterschiede zwischen **1** und **2** und die resultierenden Elektronenstrukturen im Festkörper

wurden mittels ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie bei 77 K weiter untersucht (Hintergrundinformationen). Die Isomeriever-schiebung von Verbindung **1** ($\delta = 0.20(1) \text{ mm s}^{-1}$) ist signifikant kleiner als jene von **2** ($\delta = 0.28(1) \text{ mm s}^{-1}$), was eine höhere Elektronendichte in den Fe-s-Orbitalen anzeigt und in Übereinstimmung mit den durchschnittlich kürzeren Fe–L-Bindungen in **1** ist.^[14] Die niedrigere Symmetrie der Ligandensphäre um **1** führt zu einer höheren Quadrupolaufspaltung ($|\Delta E_Q| = 2.87(1) \text{ mm s}^{-1}$) verglichen mit **2** ($|\Delta E_Q| = 2.01(1) \text{ mm s}^{-1}$). Diese Quadrupolaufspaltungen fallen in den für literaturbekannte Fe^I-Komplexe üblichen Bereich ($|\Delta E_Q| = 0.89\text{--}3.48 \text{ mm s}^{-1}$).^[4c,6c] Dagegen sind die Isomeriever-schiebungen anderer Fe^I-Komplexe generell höher (von $\delta = 0.28 \text{ mm s}^{-1}$ bis 1.09 mm s^{-1} , was einer geringeren Elektronendichte in Fe-s-Orbitalen entspricht).^[1b,2a,15] Bemerkenswerterweise sind die Isomeriever-schiebungen von Fe^{II}- und Fe^{III}-Verbindungen mit quadratisch planarer Koordinationsgeometrie jenen von **1** und **2** ähnlich (Fe^{II}: 0.14–0.59; Fe^{III}: 0.23–0.37 mm s^{-1} , aber einhergehend mit deutlich größeren $|\Delta E_Q|$: Fe^{II}: 1.16–4.63; Fe^{III}: 3.02–5.16 mm s^{-1}).^[10,16,17] Die niedrigen, Fe^{II}/Fe^{III}-ähnlichen Isomeriever-schiebungen von **1** und **2** sind möglicherweise eine Konsequenz der Metall-Ligand-Rückbindung. DFT-Rechnungen zu **1** und **2** ergaben optimierte Strukturen in guter Übereinstimmung mit den Einkristallstrukturanalysen (Hintergrundinformationen). Zudem wurden die Derivate $[\text{MFe}(\text{trop}_2\text{dae})(\text{L})_n]$ ($\text{M} = \text{Li}$, Na ; $\text{L} = \text{Neutralligand gebunden an M}$; $n = 0\text{--}3$) und das freie $[\text{Fe}(\text{trop}_2\text{dae})]^-$ -Anion untersucht. Alle Spezies sind überwiegend metallzentrierte Radikale mit signifikanter Spinpolarisation zu den Stickstoffatomen und den olefinischen Kohlenstoffatomen des $(\text{trop}_2\text{dae})^{2-}$ -Liganden (Abbildung 2 a). Sie werden also am besten als low-spin- d^7 -Fe^I-

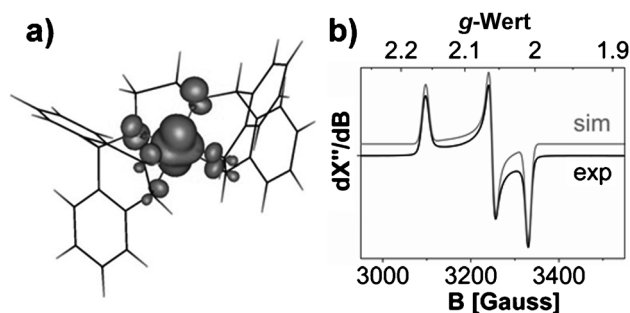


Abbildung 2. a) Darstellung der Spindichte für $[\text{Fe}(\text{trop}_2\text{dae})]^-$ (Farbabbildung in den Hintergrundinformationen). b) Experimentelles und simuliertes X-Band-EPR-Spektrum von **2** in THF mit 0.1 M $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+[\text{PF}_6]^-$.

Spezies umgeben von einem dianionischen $(\text{trop}_2\text{dae})^{2-}$ -Liganden beschrieben. Signifikante Unterschiede zwischen den Elektronenstrukturen von **1** und **2** ergeben sich aus einer größeren g -Anisotropie, einer höheren Fe-Spindichte und einer höheren NBO-Ladung an Fe für **2** (Tabelle S2; Hintergrundinformationen). Diese Unterschiede sind hauptsächlich auf den Koordinationsmodus des Alkalimetallkations zurückzuführen (terminal wie in **1** vs. verbrückend wie in **2**), der durch die Wahl der Neutralliganden L gesteuert

werden kann (siehe Derivate **2b–d**, Hintergrundinformationen). Die Art des Alkalimetalls selbst hat einen geringeren Einfluss.

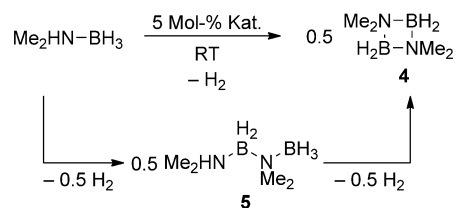
Die Elektronenstrukturen von **1** und **2** wurden mittels EPR-Spektroskopie bei 20 K weiter untersucht. Unverdünnte Feststoffproben von **1** und **2** ergaben X-Band-EPR-Spektren von akzeptabler Qualität, die sich klar voneinander unterscheiden (Abbildung S10). X-Band-EPR-Spektren von **1** und **2** in gefrorenem THF mit 0.1 M $[\text{N}(\text{nBu})_4][\text{PF}_6]$ unterscheiden sich nicht nennenswert, was die Bildung des freien Anions $[\text{Fe}(\text{trop}_2\text{dae})]^-$ in beiden Fällen anzeigt. Die Spektren zeigen rhombische Signale ohne (aufgelöste) Hyperfeinkopplungen, die charakteristisch für low-spin- d^7 - Fe^I -Spezies sind (Abbildung 2b).

Die experimentell ermittelten g -Werte ($g_x = 2.009$; $g_y = 2.060$; $g_z = 2.160$) stimmen weitestgehend mit den über DFT-Rechnungen bestimmten Werten überein (Tabelle S2). Überraschenderweise zeigten EPR spektroskopische Untersuchungen von **1** und **2** in Toluolglas bei 20 K breite und komplexe Signale, was auf Aggregationsverhalten zurückgeführt wurde (Abbildung S13). Zudem werden schwache „Halbfeldsignale“ beobachtet, die auftreten können, wenn $S = 1/2$ -Systeme schwach miteinander in der Matrix wechselwirken (Abbildung S14).^[18] Die Spektren von **1** und **2** in Toluol unterscheiden sich eindeutig voneinander, was vermutlich auf unterschiedliche Aggregate zurückzuführen ist.

Die low-spin- d^7 -Elektronenkonfiguration von **1** wurde durch SQUID-Magnetisierungsexperimente bestätigt. In einem Magnetfeld von 1 T bei 300 K beträgt das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 1.96 \mu_B$ und ist in einer Temperaturspanne von 10–300 K nahezu konstant (Hintergrundinformationen).^[19] Dieser Wert ist nah an dem spin-only-Wert von $1.80 \mu_B$ für ein ungepaartes Elektron (für $g = 2.076$). In guter Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen wurden für **1** und **2** mit der Evans-Methode effektive magnetische Momente von $\mu_{\text{eff}} = 2.0(1) \mu_B$ in benzolischer Lösung bestimmt. Ein Cyclovoltammogramm von **1** in THF bei 23 °C mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.2 V s^{-1} zeigt ein quasi-reversibles Redoxereignis mit $E_{1/2} = -2.24 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ (Hintergrundinformationen), was wahrscheinlich einer Transformation von Fe^I zu Fe^0 zuzuschreiben ist. Irreversible Oxidationen treten bei -0.56 V und $0.05 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ auf. Die große Separierung der Oxidations- und Reduktionswellen von ca. 1.7 V belegt die hohe Stabilität der Fe^I -Komplexe **1** und **2** bezüglich Disproportionierung.

Verbindung **1** reagiert in unpolaren Medien nicht mit H_2 (1.5 bar, $T = 25^\circ\text{C}$).^[20] Dagegen werden Substrate mit „krypto“-Wasserstoff, also Wasserstoff in Form von $\text{H}^{\delta+}$, $\text{H}^{\delta-}$,^[21] wie z. B. *N,N*-Dimethylaminboran (DMAB; $\text{Me}_2\text{HN}-\text{BH}_3$), effizient dehydriert.^[22] Es sind erst wenige eisenbasierte Katalysatoren für die Dehydrierung von DMAB bekannt.^[23] Kürzliche Studien von Manners et al. zeigen, dass oftmals in situ generierte Fe-Nanopartikel katalytisch aktiv sind und lediglich $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{I}(\text{CO})_2]$ als homogener Katalysator wirkt.^[23a,b,24] **1** und **2** wurden in einem offenen System bei Raumtemperatur als Katalysatoren (5 Mol-%) für die Dehydrierung von DMAB in Toluol getestet (Tabelle 1 und Hintergrundinformationen). Unter diesen Bedingungen zeigte die LiFe^I -Spezies **2** nur eine moderate Aktivität (4 h, 35 %, Ein-

Tabelle 1: Dehydrierung von DMAB mit Fe-Katalysatoren **1**, **2** und **2d**.^[a]



Eintrag	Kat.	Additiv/Gift (Äquiv.)	t [h]	Umsatz [%]
1	2	–	4.0	35
2	2d	–	4.0	< 5
3	1	–	4.0	> 99 ^[b]
4 ^[c]	1	–	1.3	> 99
5	1	15-Krone-5 (1)	10	59
6	1	$[(\text{nBu})_4\text{N}]\text{Br}$ (1)	5.1	> 99
7 ^[c,d]	1	–	10	> 99
8 ^[e]	1	–	3×4	$3 \times > 99$
9	1	THF als Lösungsmittel	2.5	6
10	1	PPh_3 (0.2)	5.4	> 99
11	1	$\text{P}(\text{OMe})_3$ (0.1)	5.9	> 99

[a] Bedingungen: 0.048 M DMAB in Toluol, 5 Mol-% Katalysator. [b] **4** wurde mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie nach Beendigung der Reaktion identifiziert. [c] Gesamtkonzentration um Faktor 2 erhöht. [d] $\text{Me}_2\text{DN}-\text{BH}_3$ als Substrat eingesetzt. [e] 3×20 Äquiv. DMAB in aufeinanderfolgenden Zugaben.

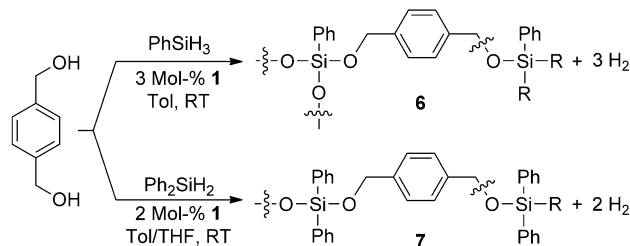
trag **1**), und $[\text{LiFe}(\text{trop}_2\text{dae})(\text{thf})_2]$ (**2d**) war nahezu inaktiv (Eintrag 2). Im Gegensatz dazu führte die NaFe^I -Verbindung **1** zu vollständigem Umsatz nach 4 h (Eintrag 3) mit dem 1,3-Diaza-2,4-diboretan **4** als einzigem Produkt (siehe Tabelle 1). Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} in einem frühen Stadium der Reaktion steigt um einen Faktor von 2.1(2), wenn die Gesamtkonzentration um einen Faktor von 2.0 erhöht wird, und vollständiger Umsatz wird nach 1.3 h erreicht (Eintrag 4 und Hintergrundinformationen). Dagegen führen Additive wie 15-Krone-5 oder $[(\text{nBu})_4\text{N}]\text{Br}$ zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten, was nahelegt, dass ein solvenssepariertes Ionenpaar mit dem $[\text{Fe}(\text{trop}_2\text{dae})]^-$ -Anion nicht die aktivste Spezies ist (Einträge 5 und 6). Die Verwendung von deuteriertem Me_2NDBH_3 als Substrat mit **1** als Katalysator zeigte einen kinetischen Isotopeneffekt von 2.0(2), was die Deprotonierung der Aminogruppe als einen der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte anzeigt (Eintrag 7 und Hintergrundinformationen). In Reaktionen von **1** mit stöchiometrischen Mengen Me_3NBH_3 wurde keine H-Abstraktion beobachtet. Eine Änderung der B-H-Streckschwingungsfrequenz im Festkörper-IR-Spektrum des nach Aufarbeitung erhaltenen Feststoffs deutet aber auf schwache Wechselwirkungen von **1** mit der BH_3 -Gruppe hin. Nach ^{11}B -NMR-Studien sind solche Wechselwirkungen in toluolischer Lösung für **1** möglicherweise präsent, nicht aber für **2** (Hintergrundinformationen). Katalysator **1** bleibt nach der Dehydrierung von 20 Äquiv. DMAB aktiv, was durch die nachfolgende Zugabe von neuem Substrat nachgewiesen wurde. Insgesamt werden mindestens 3×20 Äquiv. DMAB ohne Verringerung der Katalysatoraktivität dehydriert (Eintrag 8). Im geschlossenen System wurde die lineare Spezies **5** (siehe Tabelle 1) mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie als hauptsächliches Zwischenpro-

dukt identifiziert.^[25–27] Nur Spuren des monomeren Intermediats $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ wurden detektiert.

Wird die Reaktion in THF durchgeführt, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab (Eintrag 9). In selektiven Vergiftungsexperimenten (mit 0,2 Äquiv. PPh_3 oder 0,1 Äquiv. $\text{P}(\text{OMe})_3$ pro Fe)^[23a] mit **1** als Katalysator verlaufen die Reaktionen zu vollständigem Umsatz, jedoch bei geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten (Einträge 10 und 11). Zeit-Umsatz-Kurven der DMAB-Dehydrierung mit **1** als Katalysator zeigen keine Induktionsphase. Kleine Aliquote der Reaktionslösungen wurden per Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht und gaben keine Hinweise auf die Bildung von Fe-Nanopartikeln. Obwohl der Reaktionsmechanismus unklar bleibt, deuten diese Resultate an, dass **1** ein Homogenkatalysator für die Dehydrierung von DMAB ist. Katalysator **1** hat eine deutlich höhere Aktivität als $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{I}(\text{CO})_2]$, mit dem 9 h Reaktionszeit und kontinuierliche UV-Bestrahlung nötig sind, um vollständigen Umsatz zu erreichen.^[23a] Der Gegenioneneffekt, $\text{Na}^+ > \text{Li}^+$, gibt Hinweise auf katalytisch aktivere aggregierte Spezies, die mit Verbindung **1** gebildet werden,^[28,29] und/oder auf effektivere Koordination des Substrats durch die $[\text{Na}(\text{thf})_3]^+$ enthaltende Spezies.

Komplex **1** katalysiert auch die Reaktion von Silanen mit Alkoholen als intermolekulare Variante der Freisetzung von „krypto“-Wasserstoff.^[30] Wir sind vor allem interessiert an der dehydrierenden Alkoholyse von Silanen mit Diolen. Dieser mögliche Zugang zu Oligo- oder Poly(alkylsilylethern) wurde bislang kaum genutzt.^[31–33] Die Verwendung von eisenbasierten Katalysatoren für diese Reaktion ist beispiellos. Die einfache Methanolyse von PhSiH_3 ^[34] wird mit 3 Mol-% **1** effektiv katalysiert (1 Mol-% pro Si-H-Bindung), und nach 5 min in Toluol ($T=25^\circ\text{C}$) wird vollständiger Umsatz erreicht. Die Reaktion verläuft homogen, und wenigstens drei aufeinanderfolgende Katalyseläufe können ohne merklichen Aktivitätsverlust durchgeführt werden (Hintergrundinformationen). In Reaktionen von 1,4-Benzoldimethanol als Diol mit Phenylsilan bzw. Diphenylsilan wurden 3 bzw. 2 Äquivalente H_2 freigesetzt, und vollständiger Umsatz wird nach 15 min bzw. 54 min erreicht (Schema 2). Die Produkte **6** und **7** wurden als beige Feststoffe isoliert und zeigen mindestens neun (im Fall von **6**) oder neunzehn (im Fall von **7**) Wiederholungseinheiten bezogen auf Si, wie massenspektrometrische Analysen ergaben.

Der trop-Amin-Ligand $(\text{trop}_2\text{dae})^{2-}$ stabilisiert niedervalente Eisenspezies und erlaubt die Synthese seltener Beispiele



Schema 2. Dehydrierende Kupplung von Alkoholen mit Silanen katalysiert durch **1**.

heterobimetallischer d^7 -Eisen(I)-Amido-Komplexe sowie deren Anwendung als Homogenkatalysatoren. Die Strukturen, elektronischen Eigenschaften, das Aggregationsverhalten in Lösung und besonders die Reaktivitäten dieser Verbindungen hängen stark vom Gegenion ab ($[\text{Na}(\text{thf})_3]^+$ vs. $(\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2)^+$). Obwohl die Aktivitäten von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{NHtrop}_2)]^{[7a]}$ – einem weiteren 3d-metalloradikalischen Komplex mit einem niedervalenten d^9 -Nickel(I)-Zentrum – nicht erreicht werden, ist $[\text{NaFe}(\text{trop}_2\text{dae})(\text{thf})_3]$ (**1**) ein bemerkenswerter Homogenkatalysator für Dehydrierungsreaktionen, besonders für die Synthese von Oligo- und Polysilylethern aus Polyolen und Silanen. Diese Reaktion hat das Potential, sich als Synthesemethode für oligomere und polymere Alkylsilylether unter milden Bedingungen zu etablieren, wobei keine unerwünschten Beiprodukte, sondern synthetisch wertvolles H_2 generiert wird.

Stichwörter: Aminborane · Dehydrierungen · Heterometallische Komplexe · Kondensationsreaktionen · Niedervalentes Eisen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5766–5771
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5858–5863

- [1] a) C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274; b) R. M. Davydov, M. P. McLaughlin, E. Bill, B. M. Hoffman, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7323–7325.
- [2] a) J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577–581; b) A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773–8787; c) K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 394–404; d) C. G. Werncke, P. C. Bunting, C. Duhayon, J. R. Long, S. Bontemps, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 245–248; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 247–250; .
- [3] a) C. J. Adams, R. B. Bedford, E. Carter, N. J. Gower, M. F. Haddow, J. N. Harvey, M. Huwe, M. A. Cartes, S. M. Mansell, C. Mendoza, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10333–10336; b) R. B. Bedford, E. Carter, P. M. Cogswell, N. J. Wower, M. F. Haddow, J. N. Harvey, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1285–1288; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1323–1326; c) R. B. Bedford, P. B. Brenner, E. Carter, T. Gallagher, D. M. Murphy, D. R. Pye, *Organometallics* **2014**, *33*, 5940–5943; d) R. B. Bedford, P. B. Brenner, E. Carter, J. Clifton, P. M. Cogswell, N. J. Gower, M. F. Haddow, J. N. Harvey, J. A. Kehl, D. M. Murphy, E. C. Neeve, M. L. Neidig, J. Nunn, B. E. R. Snyder, J. Taylor, *Organometallics* **2014**, *33*, 5767–5780.
- [4] a) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782–10783; b) S. D. Brown, T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 322–323; c) M. P. Hendrich, W. Gunderson, R. K. Behan, M. T. Green, M. P. Mehn, T. A. Betley, C. C. Lu, J. C. Peters, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 17107–17112; d) C. C. Lu, C. T. Saouma, M. W. Day, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4–5; e) C. T. Saouma, C. C. Lu, M. W. Day, J. C. Peters, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4042–4051; f) H. Fong, M.-E. Moret, Y. Lee, J. C. Peters, *Organometallics* **2013**, *32*, 3053–3062; g) J. L. Kisko, T. Hascall, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10561–10562; h) N. P. Mankad, P. Müller, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4083–4085; i) M. T. Mock, C. V. Popescu, G. P. A. Yap, W. G. Dougherty, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1889–1891; j) Y. Lee, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4438–4446; k) M.-E. Moret, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2063–2067; *Angew. Chem.* **2011**, *123*,

- 2111–2115; l) S. E. Creutz, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105–1115; m) Y. Lee, R. A. Kinney, B. M. Hoffman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16366–16369; n) J. S. Anderson, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5978–5981; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6088–6091.
- [5] a) J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756–769; b) K. P. Chiang, C. C. Scarborough, M. Horitani, N. S. Lees, K. Ding, T. R. Dugan, W. W. Brennessel, E. Bill, B. M. Hoffman, P. L. Holland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3658–3662; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3718–3722; c) M. M. Rodriguez, B. D. Stubbart, C. C. Scarborough, W. W. Brennessel, E. Bill, P. L. Holland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8247–8250; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8372–8375; d) S. A. Stoian, Y. Yu, J. M. Smith, P. L. Holland, E. L. Bominaar, E. Münck, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4915–4922; e) G. Bai, P. Wie, A. K. Das, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2006**, 1141–1146; f) K. P. Chiang, S. M. Bellows, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 267–274; g) Y. Yu, M. Smith, C. J. Flaschenriem, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5742–5751; h) Y. Yu, A. R. Sadique, J. M. Smith, T. R. Dugan, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, C. J. Flaschenriem, E. Bill, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6624–6638; i) R. E. Cowley, M. R. Golder, N. A. Eckert, M. H. Al-Afyouni, P. L. Holland, *Organometallics* **2013**, *32*, 5289–5298; j) J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9222–9223.
- [6] a) S. L. Stokes, W. M. Davis, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Organometallics* **1996**, *15*, 4521–4530; b) Y. Nakajima, Y. Nakao, S. Sakaki, Y. Tamada, T. Ono, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9934–9936; c) Y.-F. Lin, Y. Nakajima, F. Ozawa, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9032–9037; d) C. Vogel, F. W. Heinemann, J. Sutter, C. Anthon, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2681–2684; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2721–2724; e) G. Ung, J. Rittle, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8427–8431; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8567–8571; f) C.-Y. Lin, J. C. Fettinger, F. Grandjean, G. Long, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9400–9406.
- [7] a) M. Vogt, B. de Bruin, H. Berke, M. Trincado, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 723–727; b) H. Schönberg, S. Boulmaáz, M. Wörle, L. Liesum, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1423–1426; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1492–1494.
- [8] R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmacher, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 342–347.
- [9] Z.B.: a) B. Conway, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, J. G. Álvarez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3182–3184; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3250–3252; b) C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2254–2262; c) D. R. Armstrong, E. Brammer, T. Cadenbach, E. Hevia, A. R. Kennedy, *Organometallics* **2013**, *32*, 480–489.
- [10] Quadratisch planare Koordinationsgeometrien wurden für einige Fe^{II}-Spezies berichtet, z.B.: a) E. J. Hawrelak, W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, G. T. Yee, E. Bill, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3103–3111; b) S. C. Bart, K. Chlopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901–13912; c) G. Muller, J. Sales, J. Vinaixa, J. Tejada, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 227–230.
- [11] Zwei Fe^I-β-Diketiminatkomplexe mit quadratisch planarer Koordinationsgeometrie sind bekannt, wurden aber mit einer pentakoordinierten Fe-Spezies kokristallisiert oder waren so instabil in Lösung, dass detailliertere experimentelle Untersuchungen nicht vorgenommen wurden.^[5a,b] Es sind quadratisch planare niedervalente Fe-Verbindungen bekannt, für die eine eindeutige Zuweisung einer Oxidationsstufe für das Metallzentrum wegen der Redoxaktivität des Liganden nicht möglich war: J. Scott, I. Vidyaratne, I. Korobkov, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 896–911.
- [12] NaI liegt in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationsgeometrie vor, wobei zwei thf-Moleküle und N1 in den äquatorialen und ein thf-Molekül sowie die aromatische C2–C3-Bindung der trop-Einheit in den apikalen Positionen sind.
- [13] Die Art der Neutralliganden L ist entscheidend für die Koordinationschemie von Verbindungen der Art [LiFe(trop₂dae)(L)₂]. [LiFe(trop₂dae)(Et₂O)(thf)] (**2b**) zeigt Bindungsparameter ähnlich zu **2**, wohingegen [LiFe(trop₂dae)(2-Me-THF)₂] (**2c**) und [LiFe(trop₂dae)(thf)₂] (**2d**) Bindungsparameter ähnlich zu **1** zeigen (Hintergrundinformationen).
- [14] Die experimentell bestimmten Isomeriewerschiebungen wurden durch DFT-Rechnungen gut reproduziert. Die experimentell bestimmten Quadrupolaufspaltungen weichen von den berechneten Werten ab (Hintergrundinformationen).
- [15] Diese Verbindungen liegen in high-spin-Elektronenkonfigurationen vor, was auch zu deren höheren Isomeriewerschiebungen beiträgt.
- [16] P. Güttlich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Heidelberg, **2011**.
- [17] N. Roy, S. Sproules, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10911–10920.
- [18] Zum Beispiel: D. Bravo-Zhivotovskii, I. Ruderfer, S. Melamed, M. Boroshansky, B. Tumanskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 739–743; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 749–753.
- [19] In einem niedrigeren Feld von 0.01 T wurde ein höheres effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3.25 \mu_{\text{B}}$ bei 300 K bestimmt, was auf nicht kompensierte, interfaciale, ferromagnetisch ausgerichtete, durch niedrige Felder orientierte Spins zurückzuführen sein könnte (für Details und Diskussion siehe Hintergrundinformationen).
- [20] In polaren Medien wie THF und unter ansonsten ähnlichen Bedingungen wurde die Zersetzung von **1** beobachtet. Olefine wie 1-Octen (10 Äquiv.) wurden nicht hydriert (Hintergrundinformationen).
- [21] H. Berke, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1837–1849.
- [22] a) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078; b) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124; c) G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7326–7335.
- [23] a) J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048–3064; b) J. F. Sonnenberg, R. H. Morris, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1092–1102; c) R. T. Baker, J. C. Gordon, C. W. Hamilton, N. J. Henson, P.-H. Lin, S. Maguire, M. Murugesu, B. L. Scott, N. C. Smythe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5598–5609; d) J. R. Vance, A. P. M. Robertson, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4099–4103; e) T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2011**, *30*, 2394–2404.
- [24] Dasselbe Verhalten wurde für [Fe(C₅H₅)Cl(CO)₂], [Fe(C₅H₅)(OSO₂CF₃)(CO)₂] und [Fe(C₅H₅)(CO)₂(THF)]X (X = BF₄, SbF₆) angenommen, aber nicht detailliert untersucht.^[23a]
- [25] Nach 52 min: 18% DMAB, 21% **4**, 56% **5**, 2% Me₂NBH₂, 3% BH enthaltende Spezies (möglicherweise Me₂NBH); Bedingungen: C₆D₆, RT, 9 Mol-% **1**. Ähnliches Resultat mit 5 Mol-% **1**.
- [26] Dasselbe wurde unter Verwendung von **2** oder **3** als Katalysator beobachtet.
- [27] Die Bildung von H₂ wurde in diesen Reaktionen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie detektiert.
- [28] Verbindungen **1** oder **2c** konnten aus toluolischer Lösung re-isoliert werden; d.h. vollständige Zersetzung kann ausgeschlossen werden.

- [29] $\text{Na}_2(\text{trop}_2\text{dae})$], in situ generiert aus $\text{H}_2\text{trop}_2\text{dae}$ und 2 Äquiv. $[\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2]$, war inaktiv als Katalysator für die Dehydrierung von DMAB unter identischen Bedingungen.
- [30] a) W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17462–17465; b) A. Rit, T. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4664–4667; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4762–4765; c) D. Mukherjee, R. R. Thompson, A. Ellern, A. D. Sadow, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 698–702.
- [31] Y. Kawakami, Y. Li, *Des. Monomers Polym.* **2000**, *3*, 399–419.
- [32] a) Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8768–8773; b) Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6871–6873; c) Y. Li, M. Seino, Y. Kawakami, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5311–5314; d) J. Cella, S. Rubinsztajn, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6965–6971.
- [33] Katalysatoren für diesen Reaktionstypus sind Edelmetallkatalysatoren (Pd, Rh), die mehrheitlich lange Reaktionszeiten oder leicht erhöhte Temperaturen benötigen (Lit. [32a–c]); eine nennenswerte Ausnahme für die Synthese von Poly(arylsilyl-ethern) ist $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (Lit. [32d]).
- [34] Einfache Alkoholysereaktionen $\text{R}_{(4-n)}\text{SiH}_n + x\text{ROH}$ ($x \geq n$) wurden beschrieben: a) S. Chang, E. Scharrer, M. Brookhart, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *130*, 107–119; b) S. Rommel, L. Hetmanczyk, J. E. M. N. Klein, B. Plietker, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2140–2147.
- [35] CCDC 999856 (**1**), 999857 (**2**), 999858 (**3**), 1033680 (**2b**), 1033681 (**2c**) und 1033682 (**2d**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 24. November 2014
Online veröffentlicht am 12. März 2015