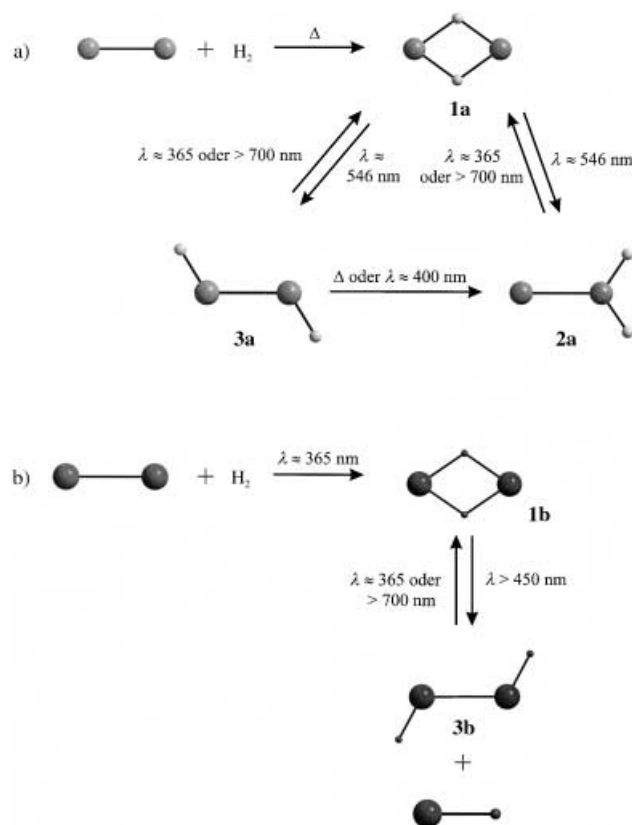


# Charakterisierung und Photochemie der Gallium- und Indiumsubhydride $\text{Ga}_2\text{H}_2$ und $\text{In}_2\text{H}_2$ \*\*

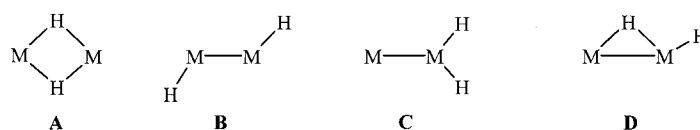
Hans-Jörg Himmel,\* Laurent Manceron,  
Anthony J. Downs und Pluton Pullumbi

In dieser Arbeit beschreiben wir die Kokondensation von Ga- oder In-Dampf mit  $\text{H}_2$  in Ar im Überschuss bei 10–12 K und die nachfolgende Bestrahlung der erzeugten Matrix mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen. Wir zeigen, dass sich durch Umsetzung von  $\text{Ga}_2$  oder  $\text{In}_2$  mit  $\text{H}_2$  direkt oder indirekt drei  $\text{Ga}_2\text{H}_2$ -Isomere und zwei  $\text{In}_2\text{H}_2$ -Isomere bilden: 1) die Bis( $\mu$ -hydrido)-Spezies  $\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{Ga}$  **1a** und  $\text{In}(\mu\text{-H})_2\text{In}$  **1b**, 2) die *trans*-gewinkelten Spezies  $\text{HGaGaH}$  **3a** und  $\text{HInInH}$  **3b** und 3)  $\text{GaGaH}_2$  **2a** mit zwei terminalen Ga-H-Bindungen (Schema 1). Sämtliche Verbindungen wurden IR-spektroskopisch und durch einen Vergleich von gemessenen mit quantenchemisch berechneten Spektren sowie mit Spektren bereits bekannter Gallium- und Indiumhydridverbindungen identifiziert und charakterisiert. Die Untersuchungen ergaben, dass sich die Isomere durch selektive Photolyse ineinander umwandeln lassen.

Die Subhydride der 13. Gruppe sind nicht nur wegen des möglichen Auftretens von Metall-Metall-Wechselwirkungen in  $\text{M}(\mu\text{-H})_2\text{M}$ -Spezies und von Mehrfachbindungen in  $\text{HMMH}$ -Spezies ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) von Interesse, sondern auch wegen ihrer Bedeutung als Vorstufen oder Intermediate bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) zur Herstellung neuer metallischer oder Halbleitermaterialien. Die Verbindungen wurden zwar bereits in mehreren theoretischen Arbeiten beschrieben,<sup>[1–4]</sup> experimentelle Befunde liegen aber nur für lineares  $\text{HBBH}$ <sup>[5]</sup> und für  $\text{Al}(\mu\text{-H})_2\text{Al}$ <sup>[6]</sup> vor, die in Matrix identifiziert werden konnten. Ähnliche Experimente mit thermisch verdampftem Gallium lassen vermuten,<sup>[7]</sup> dass  $\text{Ga}_2$  spontan mit  $\text{H}_2$  zu **1a** reagiert, das wie  $\text{Al}(\mu\text{-H})_2\text{Al}$  das planare Strukturmotiv **A** aufweisen sollte. Von den anderen  $\text{M}_2\text{H}_2$ -Isomeren (mögliche Struktur motive **B–D**) wurde lediglich  $\text{HAl}(\mu\text{-H})\text{Al}$  mit dem nicht gesicherten Strukturmotiv **D** identifiziert.<sup>[6]</sup>



Schema 1. Thermisch und photolytisch induzierte Matrixreaktionen von a)  $\text{Ga}_2$  und  $\text{H}_2$  und b)  $\text{In}_2$  und  $\text{H}_2$ .



Unmittelbar nach der Abscheidung von Gallium in einer  $\text{H}_2$ -dotierten Ar-Matrix tauchen im IR-Spektrum der Matrix fünf Banden bei 2200, 1176, 1002, 906.5 und  $880\text{ cm}^{-1}$  auf, wobei die Bande bei  $1002\text{ cm}^{-1}$  eine Größenordnung intensiver ist als die übrigen (Abbildung 1). Experimente mit unterschiedlichen Metall- und  $\text{H}_2$ -Konzentrationen ergaben, dass alle fünf Signale zu einer einzigen Verbindung, **1a**, gehören.

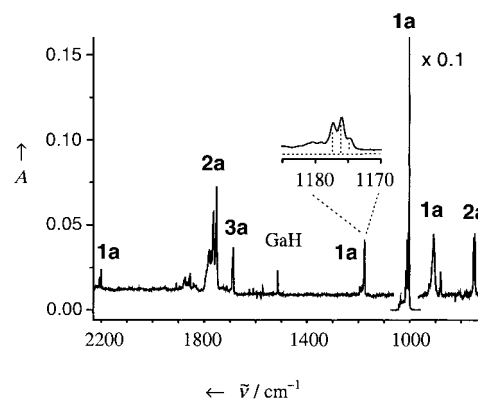


Abbildung 1. IR-Spektrum der Gallium- und  $\text{H}_2$ -haltigen Ar-Matrix ( $\text{Ga}/\text{H}_2/\text{Ar}$  0.6:1:100; Aufdampfzeit 90 min bei 14 K).

[\*] Dr. Dr. H.-J. Himmel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: himmel@chemie.uni-karlsruhe.de

Prof. A. J. Downs  
Inorganic Chemistry Laboratory  
University of Oxford  
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (Großbritannien)

Dr. L. Manceron  
LADIR/Spectrochimie Moléculaire, CNRS UMR 7075  
Université Pierre et Marie Curie  
4 Place Jussieu, 75252, Paris Cedex 05 (Frankreich)

Dr. P. Pullumbi  
Air Liquide, Centre de Recherche Claude-Delorme  
BP 126, Les Loges-en-Josas (Frankreich)

[\*\*] Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Habilitationstipendium für H.-J.H.), dem CNRS (L.M.) und dem EPSRC (A.J.D.).

Die relativen Intensitäten (2.3:3:1) des Triplets bei  $1176\text{ cm}^{-1}$  geben die natürlichen relativen Häufigkeiten der  $^{69}\text{Ga}$ - und  $^{71}\text{Ga}$ -Atome in chemisch gleicher Umgebung wieder. Anschließende Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlänge  $\lambda \approx 546\text{ nm}$  führt zur Löschung der Signale von **1a** und zur Entstehung neuer Banden, die sich **2a** und **3a** zuordnen lassen. Für **2a** werden drei IR-Banden bei 1765, 1752 und  $752\text{ cm}^{-1}$  detektiert und für **3a** eine Bande bei  $1686\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 2, oben). **2a** lässt sich in **3a** umwandeln, indem man die Matrix auf 30 K erwärmt oder bei  $\lambda \approx 400\text{ nm}$  bestrahlt. Durch Photolyse bei  $\lambda \approx 365$  oder  $> 700\text{ nm}$  werden **2a** und **3a** wieder in **1a** überführt.

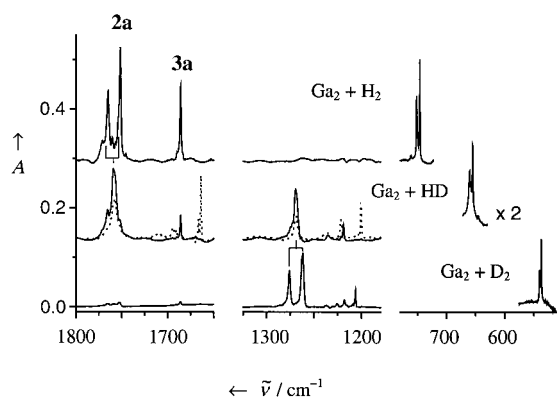


Abbildung 2. IR-Differenzspektren, erhalten durch Spektren nach Photolyse bei  $\lambda \approx 546\text{ nm}$  abzüglich Spektren nach Photolyse bei  $\lambda = 600\text{--}800\text{ nm}$  für eine Ar-Matrix, die Gallium und 1%  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  oder HD enthält. Die gestrichelte Linie markiert das Spektrum für das HD-Experiment nach 1 min Bestrahlung mit grünem Licht, die durchgezogene Linie das 120 min später aufgenommene Spektrum.

Die Experimente wurden mit  $\text{D}_2$ , HD und  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Mischungen (1:1) anstelle von  $\text{H}_2$  wiederholt. Bei Verwendung von  $\text{D}_2$  wurden unmittelbar nach der Abscheidung sehr schwache Signale des Deuteriumderivats von **1a** bei 1592, 906, 728, 653.6 und  $638.4\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Erst nach mehreren Stunden oder nach Photolyse mit IR-Licht erreichten die Banden die erwartete Intensität. Bei Photolyse beobachtet man analoge Umwandlungen zu den Versuchen mit  $\text{H}_2$ . Die Banden der Deuteriumderivate von **2a** und **3a** sind lediglich zu kleineren Wellenzahlen verschoben (**2a**: 1275.8, 1260.1,  $540.3\text{ cm}^{-1}$ ; **3a**:  $1206.4\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 2, unten)). Mit HD werden für das **1a**-Analogon Absorptionen bei 2040, 1128/1112, 953, 849 und  $676\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Das photolytisch erzeugte HD-Analogon zu **2a** absorbiert bei 1758, 1270 und  $655.4\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 2, Mitte). Das HD-Analogon zu **3a** wird vermutlich auch gebildet, allerdings in zu geringen Konzentrationen, um nachgewiesen werden zu können. Bei Experimenten mit  $\text{H}_2/\text{D}_2 = 1:1$  wurden Spektren erhalten, die einer Kombination der Spektren entsprechen, die in den Versuchen mit  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  allein beobachtet wurden.

Bei entsprechenden Experimenten mit In, anstelle von Ga, wurde die Bildung eines Reaktionsprodukts zunächst nicht beobachtet. Eine Reaktion findet erst beim Bestrahlen der Matrix bei  $\lambda \approx 365\text{ nm}$  statt. Dabei entstehen fünf Banden bei 2020.8, 1079.1, 954.8, 848 und  $800.0\text{ cm}^{-1}$ , von denen die bei

$954.8\text{ cm}^{-1}$  am intensivsten ist (Abbildung 3). Wegen der Ähnlichkeit mit den für **1a** gefundenen Spektren identifizieren wir die gebildete Verbindung als **1b**. Die Intensität der Signale von **1b** bei Bestrahlung der Matrix bei  $\lambda \approx 365\text{ nm}$  nimmt deutlich ab; gleichzeitig entstehen neue Signale bei 1518 und  $1387.4\text{ cm}^{-1}$ . Das Signal bei  $1518\text{ cm}^{-1}$  kann einer neuen Indiumhydridspezies **3b** zugeordnet werden, das Signal bei  $1387.4\text{ cm}^{-1}$  dem bekannten zweiatomigen Molekül InH.<sup>[8]</sup> Photolyse bei  $\lambda > 450\text{ nm}$  führt zu einem schnellen Abklingen der Signale von **3b** und der erneuten Entstehung der Signale von **1b**.

Experimente mit  $\text{D}_2$ , HD und  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Mischungen (1:1)

folgen dem gleichen Muster wie bei den Versuchen mit Gallium, wobei sämtliche Banden von **1b** und **3b** zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind ( $\text{D}_2$ -Experimente: **1b**: 815.1, 693.1, 611.9,  $582.3\text{ cm}^{-1}$ ; **3b**:  $1081\text{ cm}^{-1}$ ; HD-Experimente: **1b**: 899.6, 630.1,  $605.4\text{ cm}^{-1}$ ; das HD-Analogon zu **3b** konnte nicht detektiert werden).

Aus den IR-Spektren ergibt sich, dass **1a** und **1b** je zwei äquivalente Metallatome enthalten. Die möglichen Strukturen C und D können damit ausgeschlossen werden. Gegen ein Vorliegen von Struktur B spricht das Fehlen von Streckschwingungsmoden für terminale Ga-H- und In-H-Bindungen ( $1400\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[2]</sup> Daraus folgt, dass **1a** und **1b** die Dihydrido-verbrückte Struktur A einnehmen müssen und als  $\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{Ga}$  bzw.  $\text{In}(\mu\text{-H})_2\text{In}$  zu beschreiben sind. Für diese planaren Moleküle mit  $D_{2h}$ -Symmetrie sollten nur drei Schwingungsmoden IR-aktiv sein. Rechnungen führen zu dem Ergebnis, dass sich eine dieser Moden,  $\nu_6(b_{3u})$ , wegen ihrer Wellenzahl (ca.  $200\text{ cm}^{-1}$ ) und Intensität (ca. 1% der intensivsten Bande) einer Detektion entziehen dürfte. Die intensiven Banden bei  $1002$  (**1a**) und  $954.8$  (**1b**)  $\text{cm}^{-1}$  können den  $\nu_4(b_{1u})$ -, die Banden bei  $906.5$  (**1a**) und  $800.0$  (**1b**)  $\text{cm}^{-1}$  den  $\nu_4(b_{2u})$ -Moden zugeordnet werden. Die schwachen Banden bei  $880$  (**1a**) und  $848$  (**1b**)  $\text{cm}^{-1}$  stammen von den  $\nu_m(b_{3g})$ -Moden, die durch die reduzierten  $C_{2v}$ -Symmetrien der  $^{69}\text{Ga}^{71}\text{GaH}_2$ / $^{71}\text{Ga}^{69}\text{GaH}_2$ - und  $^{113}\text{In}^{115}\text{InH}_2$ / $^{115}\text{In}^{113}\text{InH}_2$ -Isotopomere, die jeweils einen Teil des Produkts ausmachen, im IR-Spektrum sichtbar werden. Anhand der für die optimierten Strukturen berechneten Schwingungsmoden lassen sich die übrigen Banden Kombinationsmoden zuordnen, die jeweils IR-inaktive Moden ( $a_g$ ) einschließen. Insgesamt können somit alle sechs Schwingungsmoden beider Moleküle ( $2a_g + b_{3g} + b_{1u} + b_{2u} + b_{3u}$ ) bis auf eine ( $b_{3u}$ ) detektiert werden. Die Zuordnungen werden durch Isotopenaustauscheffekte ( $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$  und D für H) und Rechnungen bestätigt.

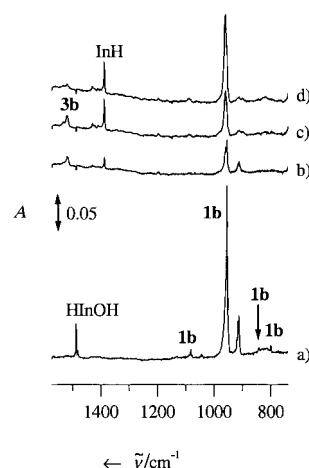


Abbildung 3. IR-Spektrum der Indium- und  $\text{H}_2$ -haltigen (5%) Ar-Matrix nach a) Bestrahlung bei  $\lambda \approx 365\text{ nm}$ ; b) Bestrahlung bei  $\lambda > 450\text{ nm}$ ; c) Bestrahlung bei  $200 \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$ ; d) erneuter Bestrahlung bei  $\lambda \approx 365\text{ nm}$ . InOH bildet sich durch Reaktion mit Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$ , das als Verunreinigung vorliegt.

Da die Versuche mit  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Mischungen keinen Hinweis auf eine Bildung der Isotopomere  $\text{Ga}(\mu\text{-H})(\mu\text{-D})\text{Ga}$  oder  $\text{In}(\mu\text{-H})(\mu\text{-D})\text{In}$  ergeben, welche bei Verwendung von HD erhalten werden, besteht kein Zweifel, dass die Reaktion zwischen  $\text{Ga}_2$  oder  $\text{In}_2$  und  $\text{H}_2$  über einen konzertierten bimolekularen Mechanismus abläuft. Es bleibt festzuhalten, dass  $\text{Ga}_2$  im Unterschied zu  $\text{In}_2$  spontan und mit einem ausgeprägten Isotopeneffekt reagiert. Die Reaktion mit  $\text{D}_2$  bei 10–12 K verläuft langsamer als die mit  $\text{H}_2$  oder HD, kann allerdings durch Bestrahlen der Matrix mit IR-Licht beschleunigt werden.

In den Tabellen 1 und 2 sind die experimentellen Wellenzahlen den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen gegenübergestellt. Der Grund für die unterschiedliche Reaktivität von  $\text{Ga}_2$  und  $\text{In}_2$  ist nicht bekannt. Erklärungsansätze und weitere Details zu diesen Untersuchungen werden von uns an anderer Stelle beschrieben werden.<sup>[9]</sup>

Anhand von Vergleichen mit den Spektren bereits beschriebener Gallium- und Indiumhydride und mit den für die Strukturformate **B–D** berechneten Spektren sowie auf der Grundlage des Isotopenaustauschverhaltens kann **2a** als  $\text{GaGaH}_2$  (**C**) und **3a** bzw. **3b** als  $\text{HGaGaH}$  und  $\text{HInInH}$  (**B**) zweifelsfrei identifiziert werden. Die Isomerisierung ist bei

Tabelle 2. Strukturen und IR-Moden der Indiumhydride  $\text{In}(\mu\text{-H})_2\text{In}$  **1b** und  $\text{HInInH}$  **3b**.<sup>[a]</sup>

<b>1b</b>			<b>3b</b>	
	$D_{2h}$		$C_{2h}$	
In...In	3.4082		3.0596	
In-H	2.0741		1.8136	
In-H-In	110.5		–	
H-In-In	–		120.2	
Exp.	Rechnung	Exp.	Rechnung	
$\nu_1$	1066.0 <sup>[b]</sup>	1134.2 (0, $a_g$ )	[c]	1505.5 (0, $a_g$ )
$\nu_2$	124.3 <sup>[b]</sup>	140.8 (0, $a_g$ )	[c]	406.2 (0, $a_g$ )
$\nu_3$	848 <sup>[d]</sup>	884.6 (0, $b_{3g}$ )	[c]	93.1 (0, $a_g$ )
$\nu_4$	954.8	1048.5 (2268, $b_{1u}$ )	[e]	168.0 (18, $a_u$ )
$\nu_5$	800.0	808.1 (244, $b_{2u}$ )	1518	1517.9 (1230, $b_u$ )
$\nu_6$	[f]	332.9 (6, $b_{3u}$ )	[e]	152.2 (36, $b_u$ )

[a] Rechnungen auf dem B3PW91-Niveau; Abstände in Å, Bindungswinkel in °, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ , berechnete IR-Intensitäten in  $\text{km mol}^{-1}$  und Symmetriebezeichnungen in Klammern. [b] Aus einer Kombinationsbande ermittelter Wert ( $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ). [c] IR-inaktiv. [d] Siehe Text. [e] Außerhalb des gemessenen Bereichs. [f] Zu schwach, um detektiert werden zu können.

Tabelle 1. Strukturen und IR-Moden der Galliumhydride  $\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{Ga}$  **1a**,  $\text{GaGaH}_2$  **2a** und  $\text{HGaGaH}$  **3a**.<sup>[a]</sup>

<b>1a</b>			<b>2a</b>		<b>3a</b>	
	$D_{2h}$		$C_{2v}$		$C_{2h}$	
Ga...Ga	3.0425		2.7091		2.5848	
Ga-H	1.8767		1.6001		1.6261	
Ga-H-Ga	108.3		–		–	
H-Ga-H	–		109.9		–	
H-Ga-Ga	–		–		121.3	
Exp.	Rechnung	Exp.	Rechnung	Exp.	Rechnung	
$\nu_1$	1220 <sup>[b]</sup>	1231.6 (0, $a_g$ )	1752.1 <sup>[b]</sup>	1835.8 (509, $a_1$ )	[c]	1708.9 (0, $a_g$ )
$\nu_2$	175 <sup>[b]</sup>	190.1 (0, $a_g$ )	752	770.0 (367, $a_1$ )	[c]	502.8 (0, $a_g$ )
$\nu_3$	880 <sup>[d]</sup>	920.0 (0, $b_{3g}$ )	[e]	179.3 (13, $a_1$ )	[c]	163.3 (0, $a_g$ )
$\nu_4$	1002	1032.2 (1946, $b_{1u}$ )	[f]	359.2 (73, $b_1$ )	[e]	223.6 (24, $a_u$ )
$\nu_5$	906.5	865.6 (213, $b_{2u}$ )	1765.1	1847.7 (370, $b_2$ )	1686.1	1727.7 (1046, $b_u$ )
$\nu_6$	[e]	200.7 (18, $b_{3u}$ )	[e]	224.4 (23, $b_2$ )	[e]	186.2 (53, $b_u$ )

[a] Rechnungen auf B3PW91-Niveau; Abstände in Å, Bindungswinkel in °, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ ; berechnete IR-Intensitäten in  $\text{kmol}^{-1}$  und Symmetriebezeichnungen in Klammern. [b] Aus einer Kombinationsbande ermittelter Wert ( $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ). [c] IR-inaktiv. [d] Siehe Text. [e] Außerhalb des gemessenen Bereichs. [f] Zu schwach, um detektiert werden zu können.

UV-Photolyse ( $\lambda \approx 365 \text{ nm}$ ) von HMMH ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) und  $\text{GaGaH}_2$  oder bei NIR-Photolyse ( $\lambda > 700 \text{ nm}$ ) von  $\text{HGaGaH}$  und  $\text{GaGaH}_2$  reversibel. Für eine Existenz von Isomeren des Typs  $\text{HM}(\mu\text{-H})\text{M}$  (**D**) wurden dagegen keine Hinweise gefunden. In Schema 1 sind die hier untersuchten thermisch und photolytisch aktivierten Reaktionen zusammengefasst.

### Experimentelles

Ga (Aldrich, 99.999%) und In (Aldrich, 99.999%) wurden in einem Tantal- oder in einem Graphit-Ofen oder von einem Wolfram-Filament bei etwa  $900^\circ\text{C}$  verdampft. Nähere Einzelheiten zu den Matrix-Apparaturen finden sich in Lit. [8, 10–12]. Die Stoffmengenverhältnisse betragen ca. 0.5:0.5:100 ( $\text{M}/\text{H}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{M}/\text{D}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{M}/\text{HD}/\text{Ar}$ ) und 0.5:1:100 ( $\text{M}/\text{H}_2 + \text{D}_2/\text{Ar}$ ). Es wurden etwa 2 mmol Matrixgas pro Stunde aufgedampft.

Verwendete Reagentien:  $\text{H}_2$  (Air Liquide, 99.995%),  $\text{D}_2$  (Isotec, 99.5%), Ar (Messer, Reinheit 4.8). Zur Herstellung von HD wurde  $\text{LiAlH}_4$  mit  $\text{D}_2\text{O}$  umgesetzt und das Reaktionsgemisch durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle geleitet (ca. 90% HD, 10%  $\text{H}_2$ ).

Photolyse: Lichtbogen-Xe/Hg-Hochdruck- oder Hg-Mitteldrucklampe (Philips LP125, Leistung 200 bzw. 125 W); das Aufheizen der Matrix durch die IR-Strahlung wurde mithilfe eines Wasserfilters verhindert. Licht der gewünschten Wellenlänge wurde durch Verwendung von Interferenz- oder Pyrexfilter erhalten.

Die IR-Spektren wurden im Reflexionsmodus bei Auflösungen zwischen 0.5 und  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. FT-IR-Spektrometer: Nicolet-Magna IR-560 (in Oxford), Bruker 113v (in Karlsruhe), Bruker 120 (in Paris).

DFT-Rechnungen wurden mit GAUSSIAN 98 auf B3PW91-Niveau durchgeführt.<sup>[13]</sup> Für die Ga-Spezies wurde der 6-311G(d)-Basissatz, für die In-Spezies der LANL2DZ-Basissatz mit zusätzlichen d-Polarisationsfunktionen (Exponent 0.5) verwendet.

Eingegangen am 14. September 2001 [Z17907]

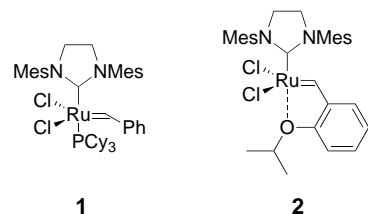
- [1] A. J. Downs, C. R. Pulham, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 175.
- [2] S. Aldridge, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3305.
- [3] Z. Palágyi, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1936; Z. Palágyi, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 203, 195; Y. Yamaguchi, B. J. DeLeeuw, C. A. Richards, Jr., H. F. Schaefer III, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11922.
- [4] G. Treboux, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4870.
- [5] L. B. Knight, Jr., K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16842; T. Tague, Jr., L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4970.

- [6] J. C. Stephens, E. E. Bolton, H. F. Schaefer III, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 119.  
 [7] Z. L. Xiao, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 642.  
 [8] P. Pullumbi, C. Mijoule, L. Manceron, Y. Bouteiller, *Chem. Phys.* **1994**, *185*, 13.  
 [9] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pellumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, im Druck.  
 [10] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, L. Andrews, *Organometallics* **2000**, *19*, 1060.  
 [11] Zum Beispiel: A. Zumbusch, H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8092.  
 [12] L. Manceron, A. Louteiller, J. P. Perchard, *Chem. Phys.* **1985**, *92*, 75.  
 [13] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

## Ein hochaktiver und luftstabiler Rutheniumkomplex für die Olefinmetathese\*\*

Hideaki Wakamatsu und Siegfried Blechert\*

In der Organischen Synthesechemie wurden im Bereich der Olefinmetathese in den letzten zehn Jahren rasche Fortschritte erzielt.<sup>[1]</sup> Die Entwicklung des Rutheniumalkylidens **1** (Schema 1) im Jahr 1999 war ein großer Schritt nach vorne.<sup>[2]</sup> Aus Untersuchungen über den Mechanismus der durch **1** und den analogen Bisphosphankomplex katalysierten Olefinmetathesen wurde abgeleitet, dass für eine hohe Aktivität das Verhältnis Phosphan-Reassoziations/Substratbindung klein sein muss.<sup>[3]</sup> Vor kurzem wurde der phosphanfreie N-heterocyclische Carbenkomplex **2** beschrieben (Schema 1),<sup>[4, 5]</sup> von dem außerdem eine immobilisierte Variante bekannt ist.<sup>[6]</sup> Der Präkatalysator **2** ist stabiler als **1** und kann sogar durch



Schema 1. Ruthenium-Präkatalysatoren **1** und **2**.

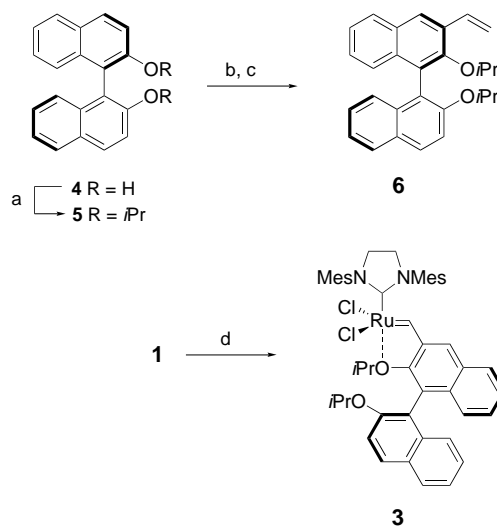
[\*] Prof. Dr. S. Blechert, Dr. H. Wakamatsu  
 Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
 Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
 Fax: (+49)30-314-23619  
 E-mail: Blechert@chem.tu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Säulenchromatographie zurückgewonnen werden. Wir fanden jedoch, dass dies generell mit längeren Reaktionszeiten verknüpft ist. Wir berichten hier über eine Variante von **2** mit ähnlicher Stabilität aber einer Aktivität, welche die von **1** deutlich übertrifft. **2** zeigt gegenüber **1** insbesondere bei der Kreuzmetathese (CM) mit elektronenarmen Olefinen wie Acrylnitril oder fluorierten Verbindungen deutliche Vorzüge.<sup>[7]</sup>

Angesichts dieses Reaktivitätsunterschiedes kann eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen der Isopropoxygruppe und dem Metallzentrum während der Metathese nicht ausgeschlossen werden. Diese Vermutung veranlasste uns zur Synthese eines chiralen Isopropoxystyroliganden, dessen Verwendung in einer asymmetrischen Ringschlussmetathese (ARCM) untersucht werden sollte. Kürzlich wurde die erste rutheniumkatalysierte ARCM<sup>[8]</sup> beschrieben. Wir planten die Synthese des Komplexes **3**. Das C<sub>2</sub>-symmetrische, chirale 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (binol) **4** wurde vielfach für asymmetrische Synthesen genutzt,<sup>[9]</sup> und wir erwarteten, dass **3** eine ähnliche Stabilität wie **2** aufweisen würde.

Der Syntheseweg ist in Schema 2 gezeigt. Der Ligand **6** ist aus **4** durch Umsetzung mit *i*PrBr und anschließende Monoformylierung und Wittig-Olefinierung leicht zugänglich. Die Reaktion von **1** und **6** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Gegenwart von CuCl als Phosphanfänger lieferte den Komplex **3** in guter Ausbeute. **3** konnte durch Säulenchromatographie gereinigt werden.



Schema 2. Synthese von **3**: a) 1) NaH, DMF, 2) *i*PrBr, RT, 80%; b) 1) *n*BuLi, THF, 0°C, 2) DMF, RT, 28%, (**5** (49%) zurückgewonnen); c) Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>, *t*BuOK, Et<sub>2</sub>O, 0°C, 96%; d) **6** (2 Äquiv.), CuCl (1 Äquiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40°C, 76%.

Erste Versuche zur ARCM wurden mit dem Ether **7** durchgeführt [Gl. (1)]. Die Reaktion wurde in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei

