

GaI als Ligand in Übergangsmetallkomplexen – eine Alternative zu CO oder N₂?

Hans-Jörg Himmel* und Gerald Linti*

CO-Analoga · Elemente der Gruppe 13 ·
Halogenide · Koordinationschemie ·
Subvalente Verbindungen

N₂ und CO finden breite Verwendung als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Seit langem haben sich Forscher aber auch mit der Frage beschäftigt, ob Gruppe-13/17-Verbindungen (hier allgemein als EX bezeichnet) wie BF ebenfalls als Liganden fungieren können. Bereits 1967 wurde eine Methode zur Synthese von – allerdings nur kurzlebigen – BF vorgestellt, bei der BF₃-Gas über heißes Bor geleitet wird.^[1] In der Folgezeit konnte allerdings nur über wenige Reaktionen mit BF berichtet werden (z. B. mit C₂H₂).^[1] Obwohl die Metall-BF-Bindung quantenchemischen Rechnungen zufolge generell stärker sein sollte als die Metall-CO-Bindung,^[2] ist bis heute kein Übergangsmetallkomplex mit BF-Ligand bekannt. Das HOMO von BF liegt energetisch höher als das des isolobalen CO, sodass eine starke σ -Hinbindung resultieren sollte. Dies, zusammen mit der niedrigen LUMO-Energie, ist eine der Ursachen für die hohe Reaktivität gegenüber einem nucleophilen Angriff auf das positiv polarisierte Gruppe-13-Atom, die die Stabilität der Komplexe herabsetzt. Erst dieses Jahr gelang nun mit [Cp*Fe(dppe)(GaI)]⁺[BAr^F₄][−] (Cp* = C₅Me₅, dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan, BAr^F₄ = B{C₆H₃-3,5-(CF₃)₂}₄)^[3] die Synthese des ersten Komplexes mit einem EX-Liganden.

In den zurückliegenden Jahren wurde intensiv an der Synthese und den chemischen Eigenschaften von Verbindungen mit einwertigen Gruppe-13-Elementen geforscht. Besonders die Verbindungen ER mit R = Alkyl und Silyl standen im Mittelpunkt dieser Arbeiten. Zur Stabilisierung entsprechender Verbindungen mit einwertigem E-Atom (speziell B, Al und Ga) wurden meist sperrige Substituenten R herangezogen. Sie selbst überlassen, neigen diese Verbindungen ER in der Regel zur Aggregation unter Clusterbildung.^[4] Mit R = *t*Bu etwa wurde ein tetraedrischer Borancluster B₄*t*Bu₄^[5] und ein dreifach überdachter trigonalprismatischer Nonagallancluster Ga₉*t*Bu₉^[6] erhalten. Zwei allgemeine Synthesewege zu ER-Übergangsmetallkomplexen

wurden entwickelt:^[7] die Substitution locker gebundener Liganden durch Verbindungen mit einwertigem Aluminium, Gallium und Indium sowie die Salzeliminierung zwischen Carbonylmetallaten und Halogenderivaten der Gruppe-13-Elemente. ECp* etwa kann dabei als terminaler und als verbrückender Ligand auftreten, z. B. in [Cp*EFe(CO)₄] (E = B,^[8] Al,^[9] Ga^[10]), [Cp*ECr(CO)₃] (E = Al,^[11] Ga,^[12] In^[13]) und [(CO)₃Co(μ²-ECp*)₂Co(CO)₃] (E = Al,^[13] Ga^[10]). Durch die Wechselwirkung mit dem η⁵-gebundenen Cp*-Ring sind die p-Orbitale am E-Atom jedoch nicht als leer zu betrachten und stehen daher für eine eventuelle π-Rückbindung vom Metallatom nur eingeschränkt zur Verfügung. Dies wäre bei σ -gebundenen Alkyl-, Aryl- oder Silylresten natürlich anders. Von den verschiedenen Komplexen mit terminalen und verbrückenden ER-Gruppen seien die homoleptischen Komplexe [Ni{EC(SiMe₃)₃}]₄ (E = Ga, In) hervorgehoben.^[14] Das dem B₄*t*Bu₄ zugrunde liegende Monomer konnte kürzlich

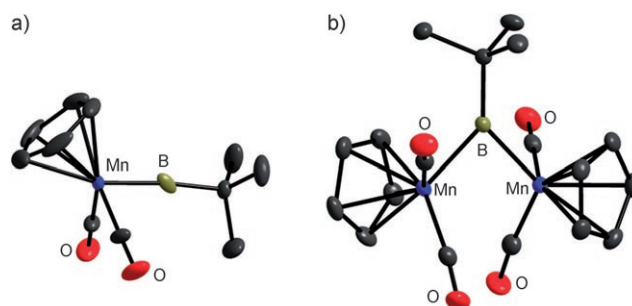


Abbildung 1. Molekülstrukturen der beiden Komplexe [Cp(CO)₂MnBtBu] (a) und [{Cp(CO)₂Mn}₂(μ-BtBu)] (b) mit terminaler bzw. verbrückender BtBu-Gruppe.

im Komplex [Cp(CO)₂MnBtBu] mit terminalem BtBu stabilisiert werden (Abbildung 1).^[15] Eine verbrückende BtBu-Einheit liegt im diamagnetischen zweikernigen Komplex [{Cp(CO)₂Mn}₂(μ-BtBu)] vor (Abbildung 1).^[16] Vor kurzem gelang die experimentelle Bestimmung der Elektronendichteverteilung innerhalb dieses Komplexes.^[17] Es wurde vorgeschlagen, dass die Verbindung besser als Dimetallboran denn als Borylenkomplex zu beschreiben sei. Dieser Befund zeigt die Unterschiede zwischen BR und CO auf.

Für eine sehr kontroverse Diskussion der Bindungsverhältnisse in ER-Komplexen gab die Synthese von

[*] Prof. Dr. H.-J. Himmel, Prof. Dr. G. Linti
Institut für Anorganische Chemie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-545-707 (Prof. Himmel)
Fax: (+49) 6221-546-617 (Prof. Linti)
E-Mail: hans-jorg.himmel@aci.uni-heidelberg.de
gerald.linti@aci.uni-heidelberg.de

$[(\text{CO})_4\text{FeGaAryl}]$ ($\text{Aryl} = 2,6-(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$)^[18] Anlass. Das freie EAryl' ($\text{Aryl}' = 2,6-(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) liegt als Dimer mit einer schwachen Ga-Ga-Bindung vor,^[19] die Ga-Fe-Bindung im oben genannten Komplex ($d_{\text{Ga-Fe}} = 222.5 \text{ pm}$) ist aber extrem kurz; im entsprechenden $\{\text{GaCp}^*\}$ -Komplex beträgt sie 227.7 pm , und verbrückende Liganden GaR ergeben Ga-Fe-Abstände von ca. 240 pm . DFT-Rechnungen an $[(\text{CO})_4\text{FeGa}(\eta^5\text{-Cp})]$ ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$) und $[(\text{CO})_4\text{FeGa}(\eta^1\text{-Ph})]$ zeigten zwar erhöhte π -Rückbindungsanteile von Eisen zu Gallium in der letztgenannten Verbindung an, als ausschlaggebend für die Verkürzung wurden aber die hohe Polarität der Ga-Fe-Bindung und die niedrige Koordinationszahl am Galliumatom angesehen.^[20] Mit solchen sperrigen Liganden ist es also möglich, Komplexe mit terminal gebundenen ER-Liganden zu stabilisieren. Doch was geschieht mit kleineren Substituenten? Schon in einer sehr frühen Arbeit wurde mit $[\{(\text{CO})_4\text{FeGa}(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)(\text{thf})\}_2]$ ein formales Dimer eines Gallium(I)-organyl-Komplexes erhalten.^[21] Auch (gerade wegen ihrer Funktionalität interessante) GaCl-Komplexe wurden über Salzeliminierung aus $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_n]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$) und GaCl_3 synthetisiert. Dies gelang allerdings nur unter zusätzlicher Stabilisierung mit Donoren am Galliumatom. $[(\text{CO})_4\text{FeGaCl}(\text{tmeda})]$ ($\text{TMEDA} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin) ist ein Beispiel.^[22] Die Polarität der Ga-Fe-Bindung ließ aber eine Interpretation, die durch die Grenzformel $[(\text{CO})_4\text{Fe}^{2-}\text{GaCl}(\text{L})^{2+}]$ beschrieben werden kann, wahrscheinlich erscheinen. Dafür spricht auch, dass keine Verdrängungsreaktionen beschrieben wurden. Durch diese Blockierung der p-Orbitale am Galliumatom sind eventuelle π -Rückbindungen hier nicht mehr möglich. Dies zeigt sich auch in einer deutlichen Verlängerung der Ga-Fe-Bindungen ($d_{\text{Ga-Fe}} = 233.8 \text{ pm}$) und auch in niedrigeren Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen als bei $[(\text{CO})_4\text{FeGa}(\eta^5\text{-Cp}^*)]$ und $[(\text{CO})_4\text{FeGa}(\eta^1\text{-Aryl})]$.

Erst dieses Jahr gelang es, ER-Verbindungen ohne Stabilisierung durch voluminöse Reste R terminal an Übergangsmetallfragmente zu koordinieren; die kinetische Stabilisierung übernehmen dabei die übrigen Liganden am Übergangsmetall. So gelang etwa die Synthese und Charakterisierung des Komplexes $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ mit terminalem GaCH_3 -Liganden. Die Umsetzung dieser Verbindung mit Pyridin (py) führt zum Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}\{\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{py})\}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$, in dem der Pyridinligand an das Ga-Zentrum koordiniert. Diese Reaktion verdeutlicht die Elektrophilie am Galliumzentrum, die besonders deutlich in der Formulierung als $\{\text{Rh}^{\text{I}}\text{Ga}^{\text{III}}\}$ -Komplex zum Ausdruck kommt. Schließlich gelang die Synthese des Salzes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})(\text{GaI})]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ ^[23] (Abbildung 2) durch Abstraktion eines Iodids von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{GaI}_2]$ mit dem Borat $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ [Gl. (1)].^[3]

Quantenchemische Untersuchungen an diesem Komplex lassen auf einen signifikanten kovalenten Charakter und nicht zu vernachlässigende π -Bindungsanteile schließen. Dies würde bedeuten, dass es eine π -Rückbindung von gefüllten Fe-d-Orbitalen in die beiden entarteten LUMO-Orbitale am GaI gibt, eine Situation, die mit der von CO vergleichbar ist. Die Fe-Ga-Bindungslänge beträgt lediglich $222.21(6) \text{ pm}$. Es wurde jedoch mehrfach betont, dass ein kleiner Abstand nicht zwingend auf einen hohen Mehrfachbindungscharakter hin-

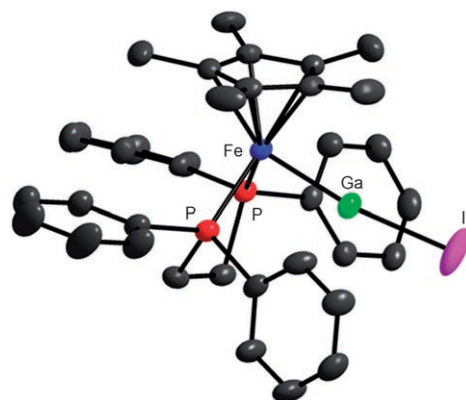
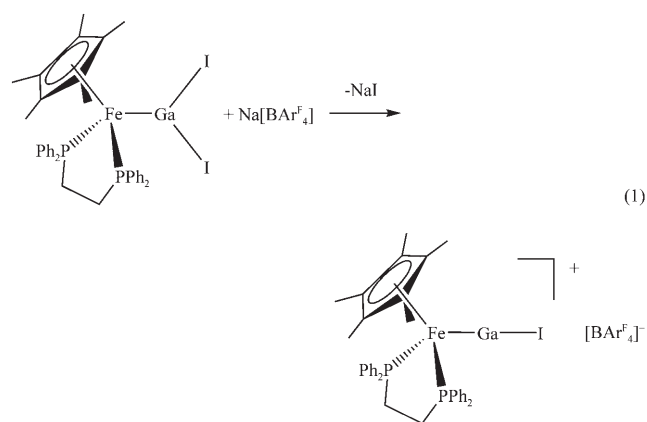


Abbildung 2. Molekülstruktur des kationischen Teils des Salzes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})(\text{GaI})]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ mit terminaler GaI-Gruppe. Von mehreren Komponenten ist nur die häufigste (79%) dargestellt. Die Form des Schwingungsellipsoids am Iodatom weist auf ein flaches Fe-Ga-I-Winkelpotential hin.



deutet. Die Fe-Ga-Bindungsenergie ist Rechnungen zufolge deutlich kleiner als bei den entsprechenden BF- oder CO-Komplexen. Auch wenn orientierende Rechnungen für einen partiellen Doppelbindungscharakter der Metall-Gallium-Bindung sprechen, sind sicherlich weitere experimentelle sowie quantenchemische Untersuchungen notwendig, um die Bindung in diesem und verwandten Komplexen genauer zu verstehen. Interessanterweise lässt sich der GaI-Ligand in $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})(\text{GaI})]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ durch CO verdrängen. Dies ist nicht nur mit Hinblick auf die Bindungssituation von Interesse, sondern kann eventuell auch einen alternativen Zugang zur Chemie mit subvalenten Gruppe-13-Elementhalogeniden eröffnen.

Online veröffentlicht am 9. Juli 2008

- [1] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632; b) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589.
- [2] a) F. M. Bickelhaupt, U. Radius, A. W. Ehlers, R. Hoffmann, E. J. Baerends, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1–3; b) A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221; c) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774.

- [3] N. D. Coombs, W. Clegg, A. L. Thompson, D. J. Willcock, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5449–5451.
- [4] a) G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 126–168; b) W. Uhl, *Perspectives in Organometallic Chemistry*, in *Special Publication—Royal Society of Chemistry, Vol. 287*, **2003**, S. 16–27; c) eine Aggregation kann durch Matrixisolation vermieden werden; siehe z.B.: d) H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2003**, 3639–3649; e) H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1551–1564, zit. Lit.
- [5] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Blaeser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173–175.
- [6] W. Uhl, L. Cuyper, K. Harms, W. Kaim, M. Wanner, R. Winter, R. Koch, W. Saak, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 589–591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 566–568.
- [7] a) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 285–319; b) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [8] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [9] J. Weiß, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 70–72.
- [10] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314.
- [11] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94–97.
- [12] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 2550–2552.
- [13] C. Üffing, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 2373–2375.
- [14] a) W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics* **1999**, *18*, 3778–3780; b) W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1007–1009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 961–963.
- [15] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [16] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [17] U. Flierler, M. Burzler, D. Leusser, J. Henn, H. Ott, H. Braunschweig, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4393–4397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4321–4325.
- [18] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511–4513.
- [19] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2966–2968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842–2844.
- [20] C. Böhme, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2184–2190.
- [21] J. C. Vanderhooft, R. D. Ernst, F. W. Cagle, R. J. Neustadt, T. H. Cymbaluk, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1876–1880.
- [22] R. A. Fischer, M. M. Schulte, J. Weiss, L. Z. Zsolnai, A. Jacobi, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehm, S. F. Vyboishchikov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1237–1248.
- [23] T. Cadenbach, C. Gemel, D. Zacher, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3487–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3438–3441.