

# Ein einfacher Zugang zu einwertigen Gallium-Salzen mit schwach koordinierenden Anionen\*\*

John M. Slattery,\* Alexander Higelin, Thomas Bayer und Ingo Krossing\*

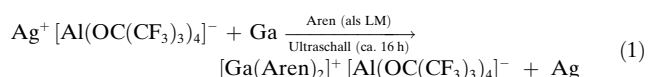
In den letzten Jahren ist die Chemie niedervalenter p-Block-Elemente in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Viele der neu synthetisierten Verbindungen haben etablierte Bindungstheorien infrage gestellt und zu erheblichen Diskussionen in der Literatur geführt. Echte Gallium(I)-Halogenide ( $\text{GaX}$ ,  $\text{X} = \text{Halogenid}$ ) sind thermodynamisch instabil bezüglich der Disproportionierung unter Bildung von Galliummetall und  $\text{GaX}_3$ . Allerdings gelingt es in einem aufwändigen Verfahren, Donor-stabilisierte  $\text{GaX}$ -Lösungen durch Cokondensation eines bei ca. 1000 °C gebildeten  $\text{GaX}$ -Dampfs mit geeigneten (Donor-)Lösungsmitteln (Mischungen) herzustellen. Dieses elegante Verfahren wurde ausgiebig von Schnöckel et al. untersucht<sup>[1]</sup> und hat zu bedeutenden Fortschritten in der Chemie niedervalenter und metalloider Galliumcluster geführt.<sup>[1–3]</sup> Einfacher zugängliche niedervalente Galliumhalogenide sind das gemischtvalente  $\text{Ga}_2\text{X}_4$ , das als  $\text{Ga}^+[\text{GaX}_4]^{-[4]}$  vorliegt, und „ $\text{GaI}^+$ “, eine Verbindung von unklarer Zusammensetzung, die wahrscheinlich vorwiegend aus  $\text{Ga}_2[\text{Ga}_2\text{I}_6]^{2-}$  besteht.<sup>[5]</sup> Diese Stoffe fungieren als Gallium(I)-Quellen, z. B. in den von Schmidbaur ausgiebig untersuchten Salzen  $[\text{Ga}(\text{Aren})_2][\text{GaX}_4]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),<sup>[6]</sup> sie unterliegen aber häufig der Komproportionierung oder anderen Redoxreaktionen unter Bildung von höher oxidierten Galliumverbindungen (siehe Lit. [5] und dortige Zitate). Die Anwesenheit relativ stark koordinierender und chemisch reaktiver Halogallat-Gegenionen in diesen Verbindungen schränkt ihren präparativen Nutzen stark ein, da sie die Untersuchung der Koordinationschemie von  $\text{Ga}^+$  mit sehr schwachen Liganden ausschließt und offensichtlich auch die Komproportionierung nach Zugabe von herkömmlichen  $\sigma$ -Donor-Liganden begünstigt. Mischungen von niedervalenten Gallium-Triflaten sind durch Protonierung von  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  mit HOTf zugänglich und können auch als Quellen von niedervalentem Gallium verwendet werden.<sup>[7]</sup> Die selektive Steue-

rung dieser Reaktionen zur gezielten Bildung von Produkten ist jedoch schwierig, da unterschiedliche Gallium-Spezies in den Mischungen vorliegen.

Jüngst vermeldeten Fischer und Mitarbeiter die Synthese von  $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*]^+[\text{B}(\text{Ar}^F)_4]^-$ , einem definierten Startmaterial für die Gallium(I)-Chemie.<sup>[8,9]</sup> Mit diesem Salz konnte  $\text{Ga}^+$  auf Pt und Re übertragen werden und z. B. der Komplex  $[\text{Pt}(\text{Ga})(\text{GaCp}^*)_4]^+[\text{B}(\text{Ar}^F)_4]^-$  gebildet werden.<sup>[10,11]</sup> Jedoch ist die mehrstufige Synthese von  $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*]^+[\text{B}(\text{Ar}^F)_4]^-$  nicht trivial, und die Atomausbeute ist alles andere als optimal, da für jedes übertragene  $\text{Ga}^+$  ein Molekül  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  freigesetzt wird, das außerdem noch störend wirken kann.

Hier beschreiben wir die einfache und effektive Synthese von  $\text{Ga}^+$ -Salzen schwach koordinierender perfluorierter Alkoxyaluminat-Anionen (WCAs). Diese Salze versprechen wohldefinierte Ausgangsmaterialien für die Gallium(I)-Chemie zu sein, frei von reaktiven und koordinierenden Gegenionen. Wir zeigen die Anwendung dieser Salze als Quellen von  $\text{Ga}^+$  durch die Synthese des ersten homoleptischen Gallium(I)-Phosphan-Komplexes, eines Produkts, das wegen des Auftretens von Komproportionierungen nicht aus gemischtvalenten Halogeniden zugänglich ist.<sup>[12a]</sup>

Da Salzmetathesereaktionen uns nicht zu unserem Ziel, der Synthese von  $\text{Ga}^+[\text{WCA}]^-$ -Salzen, führten (z. B. ergab die Reaktion mit Greens „ $\text{GaI}^+$ “ Mischungen verschiedener Produkte), wählten wir eine alternative Syntheseroute, die Oxidation von elementarem Gallium durch  $\text{Ag}^+$  [Gl. (1)].



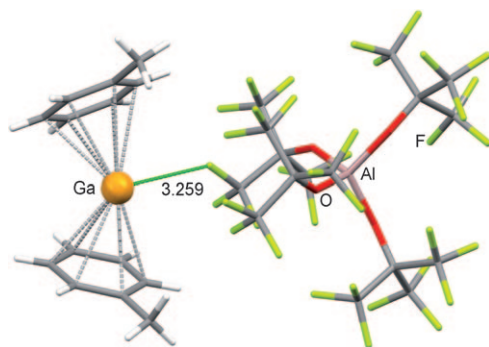
Eine Lösung von  $\text{Ag}^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  in einer Mischung aus  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$  und Toluol wurde unter Ultraschall-Aktivierung mit einem Überschuss Gallium zur Reaktion gebracht. Nach Abtrennen des Ag-Niederschlag durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein cremefarbener Feststoff erhalten, der in Toluol schlecht, in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  wenig und in  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$  sehr gut löslich war. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$  zeigte Signale, die koordiniertem Toluol zugeordnet werden können. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigte das charakteristische Signal für  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  ( $\delta = -75.6$  ppm) und keinerlei Hinweise auf Abbauprodukte des Anions. Nachdem eine hochkonzentrierte, ölige Lösung dieses Materials in einer Mischung aus  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$  und Toluol über Nacht unter dem Dampfdruck der Lösungsmittel aufbewahrt worden war, konnten farblose blockförmige Kristalle erhalten werden. Eine Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass der weitgehend ionengetrennte Gallium-Aren-Komplex  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (**1**) entstanden war (Abbildung 1). Das  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})_2]^+$ -Kation in **1** nimmt eine abgewinkelte

[\*] Dr. J. M. Slattery  
Department of Chemistry, The University of York  
Heslington, York, YO10 5DD (Großbritannien)  
E-Mail: js633@york.ac.uk

A. Higelin, T. Bayer, Prof. Dr. I. Krossing  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
und Freiburger Materialforschungszentrum FMF  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-6001  
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

[\*\*] Diese Arbeiten wurden von der EPF Lausanne und der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg unterstützt. J.M.S. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201000156> zu finden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (**1**). Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Kationen und Anionen, zur besseren Übersicht ist aber nur je eines dargestellt. Ein Ga-F-Abstand, der kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.34 Å) ist, wird gezeigt.

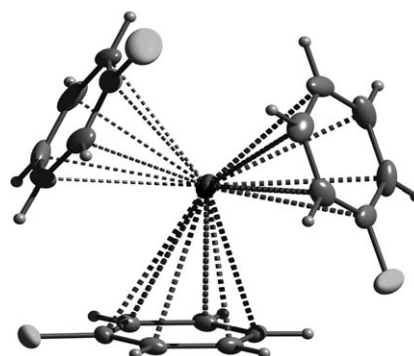
Sandwich-Konfiguration an, die schon für die von Schmidbauer untersuchten Salze  $[\text{Ga}(\text{Aren})_2][\text{GaX}_4]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) typisch war.<sup>[6]</sup>

Gravimetrischen Untersuchungen zufolge verlieren Kristalle von **1** nach Lagerung im Vakuum (ca.  $10^{-3}$  mbar, 16 h) ein koordiniertes Toluol-Molekül. Die analoge Reaktion von Ga mit  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  in  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$  ergibt einen grauen Ag-Niederschlag und, nach Dekantieren und Entfernen des Lösungsmittels, einen cremefarbenen Feststoff. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigte, dass die Lösung eine Mischung von  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  ( $\delta = -75.5$  ppm) und dem fluoridverbrückten Anion  $[(\text{F}_3\text{C})_3\text{CO}_3\text{Al-F-Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3]^-$  ( $\delta = -75.7$  ppm) in einem Verhältnis von ungefähr 2:1 enthält. Die Bildung des fluoridverbrückten Anions ist das Resultat eines teilweisen elektrophilen Abbaus des  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Anions. Es wird, aufgrund seiner höheren Stabilität gegenüber weiteren elektrophilen Angriffen, oft als Ruhezustand im Abbaupfad dieses Anions beobachtet.<sup>[13]</sup> Die Verwendung eines weniger  $\pi$ -basischen, fluorierten Arens als Ligand führte hier wohl zum elektrophilen Angriff von  $\text{Ga}^+$  am Anion, der vermutlich durch die sehr hohe  $\text{Ga}^+\text{-F}$ -Bindungsenergie von  $674 \text{ kJ mol}^{-1}$  begünstigt wird. Durch Kristallisation wurde eine Mischung von Kristallen erhalten, die durch Einkristallstrukturanalyse als  $[\text{Ga}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2)_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (**2**) und  $[\text{Ga}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2)_2]^+[(\text{F}_3\text{C})_3\text{CO}_3\text{Al-F-Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3]^-$  (**3**) identifiziert wurden (siehe die Hintergrundinformationen). Die Arenliganden in diesen  $[\text{Ga}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2)_2]^+$ -Kationen weichen leicht von einer  $\eta^6$ -Koordinationsart ab, und die Ga-C-Abstände sind für die fluorgebundenen Kohlenstoffatome etwas länger (siehe Tabelle 1). Wird Fluorbenzol in einer zur Herstellung von **1** analogen Synthese als Lösungsmittel verwendet, so wird  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_2.5]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (**4**) erhalten. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle (siehe die Hintergrundinformationen) enthält ein  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_2.5]^+$ -Ion (**4a**<sup>+</sup>), mit einer ähnlichen Struktur wie die Kationen in **1**, **2** und **3**, und außerdem ein  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_3]^+$ -Ion (**4b**<sup>+</sup>), in dem Ga an drei Arenliganden koordiniert ist, ähnlich den von Schmidbauer beobachteten chelatisierenden Cyclophan-Komplexen.<sup>[14]</sup> Unseres Wissens ist **4b**<sup>+</sup> das erste Tris(aren)-Gallium(I)-Kation mit drei unabhängigen Arenmolekülen (Abbildung 2).

**Tabelle 1:** Vergleich wesentlicher Strukturparameter ( $[\text{\AA}]$  und  $[\text{^\circ}]$ ) für die  $[\text{Ga}(\text{Aren})_2]^+$ -Komplexe in dieser Arbeit und für  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ .<sup>[15]</sup>

	1	( <b>4a</b> <sup>+</sup> )	2	3	$[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$
Ga-C (min)	2.864	2.913	2.873	2.942	3.015
Ga-C (max)	3.095	3.084	3.119	3.139	3.291
$\emptyset$ Ga-cent <sup>[a]</sup>	2.633	2.669	2.684	2.696	2.847
$\emptyset$ cent-Ga-cent <sup>[b]</sup>	138.8	141.7	159.0	125.5	— <sup>[c]</sup>
Kürzeste Ga-X	3.242	3.054	3.119	3.171	3.097 (zu Cl)
v.u. <sup>[d]</sup> Ga-X	0.014	0.023	0.019	0.017	0.069
Ga-X-Kontakte <sup>[e]</sup>	1	2	2	1	3 (zu Cl)

[a] Durchschnittliche Abstände von Ga zu den Schwerpunkten der  $\text{C}_6$ -Ringe. [b] Durchschnittliche Winkel zwischen den Schwerpunkten der  $\text{C}_6$ -Ringe und dem zentralen Ga-Atom. [c] Daten nicht vorhanden. [d] v.u. = „valency units“. [e] Durchschnittliche Zahl an  $\text{Ga}\cdots\text{X}$ -Kontakten ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ), die kürzer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.34 Å für  $\text{Ga}\cdots\text{F}$  und 3.70 Å für  $\text{Ga}\cdots\text{Cl}$ ).



**Abbildung 2.** Molekülstruktur des Kations  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_3]^+$  (**4b**<sup>+</sup>) in  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_{2.5}]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ .

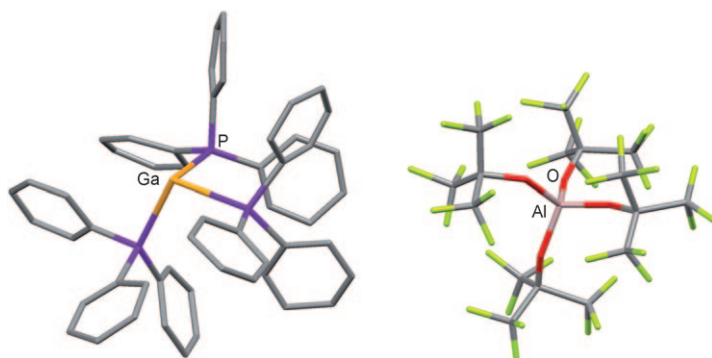
Nachdem **4** in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst wurde, gelang die Aufnahme von  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektren von  $\text{Ga}^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  bei Raumtemperatur in: Toluol ( $\delta = -520$  ppm;  $h_{1/2} = 1200$  Hz), Fluorbenzol ( $\delta = -756$  ppm;  $h_{1/2} = 600$  Hz) und 1,2-Difluorbenzol ( $\delta = -750$  ppm;  $h_{1/2} = 400$  Hz). In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = -630$  ppm;  $h_{1/2} = 1300$  Hz) trat nach einigen Stunden Zersetzung zu einer Verbindung mit einer  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Verschiebung von +190 ppm auf. NMR-spektroskopische Messungen gelangen auch in THF ( $\delta = -448$  ppm), die Probe polymerisierte jedoch innerhalb von 24 h vollständig.

Wir stellen fest, dass die  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Verschiebungen der fluorierten  $[\text{Ga}(\text{Aren})_2]^+$ -Kationen fast identisch zu denen der  $\text{Ga}^+$ -Signale in geschmolzenem  $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$  sind.<sup>[6]</sup>

Um zu untersuchen, ob diese Salze als Ausgangsstoffe für die Synthese weiterer Gallium(I)-Verbindungen geeignet sind, testeten wir die Ligandenaustausch-Reaktion von **1** mit Triphenylphosphan. Diese scheinbar einfache Reaktion ist in Wirklichkeit nicht trivial. Bisherige Arbeiten über die Reaktion von  $\text{Ga}^+$ -Quellen wie  $\text{Ga}_2\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{Halogenid}$ ) oder „GaI“ mit neutralen Donoren führten immer zu Disproportionierung, Komproportionierung oder anderen Redoxreaktionen und der Isolierung höhervalenter Gallium-Spezies (siehe z.B. Lit. [5] und dortige Zitate). Zudem wurden unseres Wissens bislang keine homoleptischen Gallium(I)-Phosphan-Komplexe beobachtet (abgesehen von Matrixisola-

tions-Experimenten). Wir glauben, dass die Redoxreaktionen, die oft in der Chemie niedervalenter Galliumhalogenide beobachtet wurden, auf die Reaktivität des Halogallat-Anions zurückgehen. Für die neuen Salze **1–4**, die durch robuste Alkoxyaluminat-Anionen hinreichend stabilisiert sind, scheidet dieser Zerfallspfad aus.

In der Tat zeigte die Reaktion von **1** in *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten PPh<sub>3</sub> keinerlei Hinweise auf Disproportionierung (z. B. Abscheidung von Galliummetall), und es wurde eine schwach gelbe Lösung erhalten. Nachdem diese Lösung eingengt und ca. 16 h stehengelassen worden war, bildeten sich viele farblose Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Abbildung 3 zeigt das Ergebnis, den Gallium(I)-Phosphan-Komplex [Ga(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (**5**).



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von [Ga(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (**5**). Die asymmetrische Einheit enthält vier unabhängige Kationen und Anionen, zur besseren Übersicht wird nur je eines dargestellt. Wasserstoffatome und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> werden nicht gezeigt.

Dieses bemerkenswerte Salz enthält den, unseres Wissens, ersten strukturell charakterisierten homoleptischen Gallium-Phosphan-Komplex in jedweder Oxidationsstufe. Nur ein weiterer Gallium(I)-Phosphan-Komplex, [Ga<sub>8</sub>I<sub>8</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], wurde bislang von Schnöckel et al. beschrieben.<sup>[12b]</sup> Die Kristallstruktur von **5** enthält vier unabhängige Kationen und Anionen in der asymmetrischen Einheit. Die Bindungslängen und -winkel zeigen starke Abweichungen sowohl innerhalb als auch zwischen den unabhängigen Kationen und deuten dadurch auf eine relativ flexible Koordinationsgeometrie um das Gallium hin, die stark durch sterische und Packungseffekte bestimmt ist. Gallium liegt in allen vier Kationen in verzerrt trigonal-pyramidalen Umgebung vor, mit P-Ga-P-Winkeln von 90.2 bis 103.3° (Ø 96.7°) und Ga-P-Abständen von 2.65 bis 2.76 Å (Ø 2.71 Å).

DFT-Rechnungen stützen diese Beobachtungen und zeigen, dass ein trigonal-planares [Ga(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kation ungefähr 233 bis 272 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher als das pyramidale Kation ist (BP86, B3LYP und PBE0 und SV(P)-Basis). Die Ga-P-Abstände in **5** sind zwischen 0.20 und 0.31 Å länger als in den meisten Gallium(III)-Phosphan-Komplexen, die in der Cambridge Crystallographic Database vermerkt sind (Durchschnitt für 58 vierfach koordinierte Gallium(III)-

Phosphan-Komplexe 2.45 Å), in Übereinstimmung mit dem größeren Ionenradius von Ga<sup>+</sup>. Im Unterschied zu den Gallium-Aren-Komplexen **1–4** zeigt **5** keinerlei Ga···F-Kontakte, die kürzer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien.

Verbindung **5** kann zweckmäßiger aus **1** mit drei Äquivalenten PPh<sub>3</sub> hergestellt werden. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von **5** in *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> bei δ = -1.6 ppm (243 und 298 K) ist nur wenig verschoben gegenüber dem von freiem PPh<sub>3</sub> (δ = -6.0 ppm), aber das <sup>71</sup>Ga-NMR-Spektrum zeigt eine starke Tieffeldverschiebung von δ = -144 ppm gegenüber **1**. Offensichtlich reagiert die <sup>71</sup>Ga-NMR-Verschiebung empfindlich auf Veränderungen der Liganden, während die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung durch die schwache Koordination kaum berührt wird. Unterstützt wird dies durch ein Festkörper-<sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektrum (15 kHz) von **5**, das ein breites Singulett bei δ = -4 ppm zeigt, und durch Berechnungen der <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung in [Ga(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: δ = -7 ppm ((RI)-BP86/SV(P)). Dies deutet, wie auch die Kristallstruktur, auf eine relativ schwache Ga-P-Wechselwirkung hin, könnte aber auch auf Ligandenaustausch-Prozesse zurückzuführen sein. (Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal ist relativ breit.)

Um dieses Verhalten besser zu verstehen, wurden quantenchemische Rechnungen an dem Modellsystem [Ga(PR<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> (R = H, Ph; n = 2, 3) und [Ga(Aren)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Aren = Toluol, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>) auf (RI)-BP86/SV(P)- und (RI)-MP2/TZVPP-Niveau durchgeführt (nur R = H; siehe die Hintergrundinformationen für Details).<sup>[16–18]</sup> Die optimierten Strukturen der Modellkationen stimmen gut (±0.1 Å) mit den Kristallstrukturen überein. Die Freien Enthalpien des Ligandenaustauschs (siehe Tabelle 2) legen ähnliche Gallium-Ligand-Bindungsenergien für die verschiedenen Liganden nahe und

**Tabelle 2:** Berechnete Freie Enthalpien des Ligandenaustauschs in der Gasphase (in kJ mol<sup>-1</sup>).<sup>[a]</sup>

Reaktion	ΔH <sub>Rk</sub> BP86	ΔG <sub>Rk</sub> BP86	ΔG <sub>Rk</sub> MP2
1 a) [Ga(tol) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + 3 PH <sub>3</sub> → [Ga(PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> + 2 tol	-4.3	+23	+93
1 b) [Ga(tol) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + 3 PPh <sub>3</sub> → [Ga(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> + 2 tol	-125	-53	-
2 a) [Ga(PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> → [Ga(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + PH <sub>3</sub>	+58	+14	+22
2 b) [Ga(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> → [Ga(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + PPh <sub>3</sub>	+55	-13	-
3) [Ga(tol) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> → [Ga(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + 2 tol	+59	+55	+60

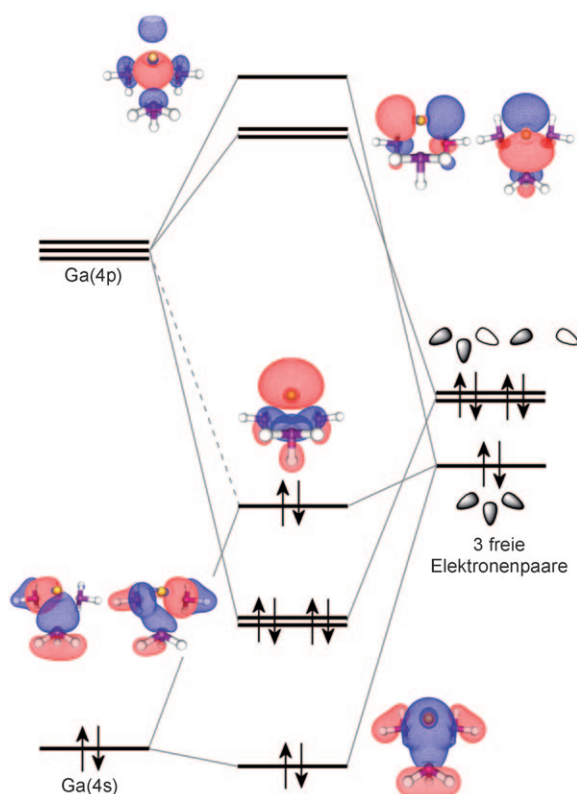
[a] tol = Toluol.

zeigen nur eine geringe Energiebarriere für den Phosphanverlust des Modellkomplexes [Ga(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (MP2: 22 kJ mol<sup>-1</sup>). Diese Ergebnisse legen nahe, dass der Phosphan-Liganden-Austausch, und möglicherweise auch der Phosphan-Aren-Austausch, in diesem System mühelos von-statten geht und dass dadurch das breite Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum erklärt werden kann.

Reaktion 3 in Tabelle 2 zeigt die schlechteren Donorqualitäten von *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> und legt ein weites Anwendungsgebiet der fluorierten Aren-Komplexe als Startmaterial für die



Koordinationschemie mit schwachen Lewis-Basen nahe. Die Rechnungen ermöglichen es uns, auch die Bindungssituation im  $[\text{Ga}(\text{PH}_3)_3]^+$ -Kation zu untersuchen (Abbildung 4). Das Ga-P-bindende Orbital von niedrigster Energie wird geprägt durch eine Überlappung aller drei freien Elektronenpaare der  $\text{PH}_3$ -Liganden und eines Ga-Orbitals mit überwiegend s-Charakter. Energetisch höher liegen zwei entartete Orbitale, die bindende Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren an den Phosphanen und zwei der Ga-p-Orbitale zeigen.



**Abbildung 4.** Molekülorbital-Diagramm für das auf MP2/TZVPP-Niveau optimierte  $[\text{Ga}(\text{PH}_3)_3]^+$ -Kation. Die relativen Orbitalenergien sind maßstabsgerecht.

Das HOMO ist ein freies Elektronenpaar am Gallium, das hauptsächlich s-Charakter mit einer geringen  $p_z$ -Beimischung hat (93 % s gemäß NBO-Rechnungen). Die zweifach entarteten LUMOs liegen energetisch relativ niedrig und bestehen aus einer antibindenden Kombination von Ga- $p_x$ - und Ga- $p_y$ -Orbitalen und den freien Elektronenpaaren der Phosphanliganden. Dies lässt vermuten, dass der Ligandenaustausch nach einem assoziativen Mechanismus stattfinden könnte. Tatsächlich zeigt die Optimierung für das  $[\text{Ga}(\text{PH}_3)_4]^+$ -Kation auf demselben theoretischen Niveau, dass ein  $\text{S}_\text{N}2$ -artiger Mechanismus für den  $\text{PH}_3$ -Austausch möglich ist. ( $[\text{Ga}(\text{PH}_3)_4]^+$  ist im Grunde isoenergetisch zu  $[\text{Ga}(\text{PH}_3)_3]^+ + \text{PH}_3$ , wenn der BSSE vernachlässigt wird.). Im  $[\text{Ga}(\text{PPh}_3)_n]^+$ -System ist jedoch mit sterischen Effekten zu rechnen, die diesen Mechanismus erheblich stören.

Wir haben eine neue Synthesemethode für  $\text{Ga}^+$ -Salze von schwach koordinierenden Anionen entwickelt. Dieses unkomplizierte Verfahren geht von leicht zugänglichen Startmaterialien aus und liefert die  $\text{Ga}^+$ -Salze in hohen Ausbeuten. Die hier beschriebenen Gallium-Aren-Salze ermöglichen die Erforschung gänzlich neuer Aspekte der  $\text{Ga}^+$ -Koordinationschemie. Weitere Arbeiten zur Untersuchung dieser Salze als Ausgangsmaterialien für Koordinationschemie und Katalyse sind im Gange. Wir möchten hier noch auf die Ähnlichkeit des Gallium-Komplexes **5** und des Wilkinson-Katalysators  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  hinweisen. Es ist eine faszinierende Vorstellung, ein redoxaktives Hauptgruppenelement (wie  $\text{Ga}^{\text{I}}/\text{Ga}^{\text{III}}$ ) anstelle eines Übergangsmetalls (wie Rhodium) in der Katalyse zu nutzen, die zudem Kosten sparen könnte.

## Experimentelles

Alle Schritte wurden in fettfreien Apparaturen mithilfe von Schlenk- oder Handschuhkasten-Techniken unter Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Details zu den Synthesen finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC-756309 (**1**), -756307 (**2**), -756306 (**3**), -758076 (**4**) und -756308 (**5**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit TURBOMOLE durchgeführt.<sup>[18]</sup> Details der Rechnungen, XYZ-Koordinaten, Energien und Schwingungsfrequenzen sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

Eingegangen am 11. Januar 2010

Online veröffentlicht am 31. März 2010

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Kationen · Koordinationschemie · Niedervalentes Gallium · Schwach koordinierende Anionen

- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [2] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532.
- [3] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344.
- [4] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 84.
- [5] R. J. Baker, C. Jones, *Dalton Trans.* **2005**, 1341.
- [6] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893.
- [7] G. Linti, A. Seifert, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 1312.
- [8] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1091; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1074.
- [9] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1674.
- [10] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5207.
- [11] T. Cadenbach, C. Gemel, T. Bollermann, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10789.
- [12] a) A. Schnepf, C. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111; b) C. U. Doriat, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1969.
- [13] A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5041.

- [14] H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 338.
- [15] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Organometallics* **1983**, 2, 1550.
- [16] Wir weisen darauf hin, dass die Dispersion von entscheidender Bedeutung bei der Beschreibung dieser Spezies ist, weshalb DFT-Rechnungen nicht ausreichend sind. Weil aber MP2 mit  $N^4$  skaliert, wobei  $N$  die Anzahl besetzter Orbitale ist, reichen unsere Kapazitäten nicht aus, um das gesamte  $[\text{Ga}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Kation auf MP2-Niveau zu berechnen.
- [17] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490.
- [18] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; Korrektur: e) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406; f) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; g) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571; h) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 511; i) P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 9535.