

Endlich – ein einwertiges Galliumkation**

Rudolf J. Wehmschulte*

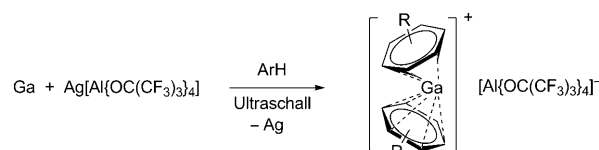
Arenliganden · Gallium · Hauptgruppenelemente ·
Koordinationschemie · Niedervalente Verbindungen

Mit der Ausnahme von Thallium und dem Nichtmetall Bor sind die Elemente der Gruppe 13 (d.h. Aluminium, Gallium und Indium) in ihrer Oxidationsstufe +1 in wässrigen Lösungen bezüglich der Disproportionierung in das Metall und die dreiwertigen Ionen thermodynamisch labil.^[1] Feste Indium(I)-halogenide sind zwar unter inerten Bedingungen stabil, disproportionieren aber bei versuchter Auflösung in polaren Lösungsmitteln.^[2] Die Synthese des stabilen Indium(I)-trifluormethylsulfonats durch Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{In}]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit Trifluormethansulfonsäure in Toluol bei Raumtemperatur wurde 2004 veröffentlicht.^[3] Diese Verbindung ist in Arenen und Ethern gut löslich, bildet Komplexe $[\text{L}_n\text{In}]^+$ mit Liganden L wie $(i\text{PrO})_3\text{P}$ und erfährt keine Disproportionierung. Die analoge Reaktion mit $[\text{Cp}^*\text{Ga}]$ ergab hingegen Mischungen von Gallium(I)- und Gallium(III)-Verbindungen.^[4] Die Indium(II)- und Gallium(II)-halogenide M_2X_4 bestehen aus dem Ionenpaar $\text{M}^+[\text{MX}_4]^-$, dessen M^+ -Ionen in aromatischen Lösungsmitteln durch η^6 -Koordination an das Aren solvatisiert werden; allerdings sind bislang alle Versuche fehlgeschlagen, das $[\text{MX}_4]^-$ -Anion auszutauschen.^[1,2] Die Verbindung „GaI“, die in Wirklichkeit eine Mischung niedervalenter Galliumiodide ist, wird durch Umsetzung von Gallium-Metall mit einem halben Äquivalent Iod erhalten, wobei das Ionenpaar $\text{Ga}_2[\text{Ga}_2\text{I}_6]$ das Hauptprodukt ist.^[5] Lösungen von metastabilen Gallium(I)-halogeniden können durch Kondensation der Hochtemperaturverbindung GaX in einer Toluol/Donor(L)-Matrix bei -196°C und anschließende langsame Auflösung bei -78°C hergestellt werden. Auf diese Weise wurden die kristallinen, oligomeren, solvatisierten Gallium(I)-halogenide $[(\text{XGaL})_n]$ ($\text{X} = \text{Halogenid}$; $\text{L} = \text{Ether, Amin, Phosphin}$) und zahlreiche metalloide Galliumcluster isoliert. Diese Methode erfordert allerdings einen speziellen Reaktor, sorgfältig eingestellte Reaktionsbedingungen und sehr gut geschultes Personal.^[6]

Die Untersuchung von Galliumverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen hat zahlreiche interessante Entwicklungen mit sich gebracht. Die Isolierung und Strukturanalyse der Verbindung $\text{Na}_2[\text{Ar}^*\text{GaGaAr}^*]$ ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Trip} =$

$2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) hat das Verständnis von Mehrfachbindungen zwischen schweren Elementen vertieft.^[7] Das Koordinationsverhalten neutraler und anionischer Gallium(I)-Liganden in Metallkomplexen wurde studiert,^[8] und die Gruppe um Schnöckel hat wegweisende Ergebnisse im Bereich der Galliumclustersynthese erzielt.^[6] Diese Cluster können als Zwischenstufen bei Disproportionierungen auf dem Weg zum Gallium-Metall angesehen werden. Dieser Fortschritt könnte allerdings durch den schwierigen Zugang zu den benötigten Ausgangsverbindungen erschwert worden sein.

Vor kurzem haben nun Slattery et al. eine einfache Route zu stabilen, kristallinen einwertigen Galliumsalzen entwickelt.^[9] Dabei wird Gallium-Metall von $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in Toluol- oder Fluorbenzollösungen unter Ultraschallbedingungen oxidiert (Schema 1). Das so erhaltene, gelöste Kation



Schema 1. Herstellung von Salzen des einwertigen Galliums; $\text{R} = \text{Me}$, F .

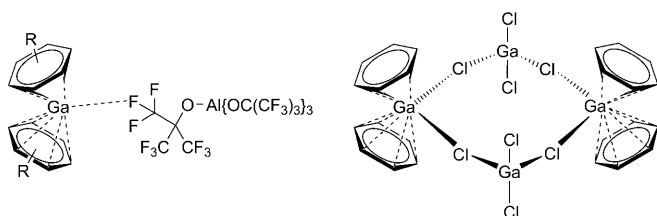
$[(\text{ArH})_2\text{Ga}]^+$ ist gegen eine Disproportionierung bei Raumtemperatur stabil. Offenbar spielt das schwach koordinierende Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ eine Schlüsselrolle für die beobachtete Stabilität.

Die Strukturen dieser Verbindungen im Kristall zeigen, dass die Galliumzentren von zwei η^6 -koordinierenden Arenen in einer abgewinkelten Sandwich-Struktur umgeben sind, ähnlich wie in Schmidbaurs $[(\text{ArH})_2\text{Ga}][\text{MX}_4]$ -Salzen ($\text{ArH} = \text{Benzol, Toluol, Mesitylen}$).^[10] Der Hauptunterschied zwischen den beiden Verbindungsklassen ist das Fehlen der typischen, starken Kation...Anion-Wechselwirkungen in den neuen Verbindungen (Schema 2). Die Autoren schlagen vor, dass das Fehlen der Halogenidbrücken zur Stabilität der Verbindungen beiträgt, indem ein weiterer Zersetzungsweg ausgeschlossen wird; eine wesentliche Rolle spielt auch die Abwesenheit der reaktiven $[\text{MX}_4]^-$ -Anionen.

Die Reaktion von Gallium mit $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ führte zur teilweisen Zersetzung des Anions zum stabileren $[(\text{CF}_3)_3\text{CO}_3\text{Al-F-Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3]^-$ und (wegen der starken Ga-F-Bindung sowie der starken Lewis-Acidität und Fluoraffinität des Ga^+ -Kations) wahrscheinlich zu GaF . Sol-

[*] Prof. Dr. R. J. Wehmschulte
Department of Chemistry, Florida Institute of Technology
150 W. University Blvd., Melbourne, FL 32901 (USA)
Fax: (+1) 321-674-8951
E-Mail: rwehmsch@fit.edu
Homepage: <http://cos.fit.edu/chemistry/faculty/wehmschulte/>

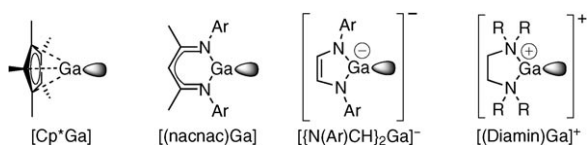
[**] Ich danke der National Science Foundation für finanzielle Unterstützung (CHE 0718446).



Schema 2. Halogenidbrücken in $[(\text{ArH})_2\text{Ga}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ und $[(\text{ArH})_2\text{Ga}][\text{MX}_4]$.

che Zersetzungsreaktionen könnten vielleicht durch den Einsatz anderer schwach koordinierender Anionen wie $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5\}_4]^-$ oder $[\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{X}_6]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vermieden werden.

Die $[(\text{ArH})_2\text{Ga}]^+$ -Kationen ermöglichen zum ersten Mal die Erforschung der Koordinationschemie von Gallium(I). Die Koordination von Triphenylphosphin ergab das Komplexkation $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ga}]^+$, dessen Struktur im Kristall eine trigonal-pyramidale Umgebung des Galliumzentrums aufweist, wohl ein Indiz für die Gegenwart des stereochemisch aktiven freien Elektronenpaares am Galliumzentrum. Quantenchemische Rechnungen zum Modellkation $[(\text{PH}_3)_3\text{Ga}]^+$ ergaben, dass das HOMO das freie Elektronenpaar am Galliumzentrum enthält und hauptsächlich s-Charakter aufweist. Es wäre interessant, wenn dieses Ergebnis auch auf andere Liganden wie Ether, Thioether, Amine, Carbene und deren mehrzählige Analoga ausgeweitet werden könnte. Sind solche Komplexe wie $[(\text{Diamin})\text{Ga}]^+$ (Schema 3) noch so nucleophil wie $[\text{Cp}^*\text{Ga}]$, $[(\text{nacnac})\text{Ga}]$ oder $[\text{N}(\text{Ar})\text{CH}_2\text{Ga}]^-$ (ein Galliumanalogon eines Carbens)?



Schema 3. Nucleophile Gallium(I)-Verbindungen.

Weitere mögliche Forschungsbereiche umfassen die Verwendung von $[(\text{ArH})_2\text{Ga}]^+$ -Kationen als definierte Quellen für Gallium(I)-Verbindungen wie RGa ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$), $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGa}\}_n$ oder sogar die definierten Donor-stabilisierten Gallium(I)-halogenide $[\text{L}_n\text{GaX}]$ ($\text{X} = \text{Halogenid}; \text{L} = \text{Phosphin}, \text{Amin}, \text{Thioether}$). Experimente zur vorsichtigen thermischen oder photochemischen Zersetzung dieser Gallium(I)-Verbindungen könnten neue Ansätze für die Herstellung von metalloiden Clustern ergeben. Es ist auch möglich, dass diese neuen Gallium(I)-Verbindungen Verwendung in der organischen oder Materialchemie finden.

Die neue Synthese von Verbindungen mit $[(\text{ArH})_2\text{Ga}]^+$ -Kationen ist unkompliziert und sollte in jedem Labor nachvollziehbar sein, wenngleich der Zugang zu einem Hochleistungs-Ultraschallbad nicht überall gewährleistet sein könnte. Ebenso leicht sollte die Herstellung von $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ gelingen.^[11] Zusammenfassend hat die Veröffentlichung von Slattery et al. den Zugang zu definierten Gallium(I)-Salzen eröffnet und dürfte eine Belebung für dieses Gebiet der Chemie sein.

Eingegangen am 23. Februar 2010

Online veröffentlicht am 8. Juni 2010

- [1] A. J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, 1. Aufl., Blackie, London, **1993**.
- [2] J. A. J. Pardoe, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2–45.
- [3] C. L. B. Macdonald, A. M. Corrente, C. G. Andrews, A. Taylor, B. D. Ellis, *Chem. Commun.* **2004**, 250–251.
- [4] G. Linti, A. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1312–1320.
- [5] R. J. Baker, C. Jones, *Dalton Trans.* **2005**, 1341–1348.
- [6] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344–4362.
- [7] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471–5472; b) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064; c) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213.
- [8] R. J. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1857–1869.
- [9] J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3297–3301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3228–3231.
- [10] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893–904.
- [11] a) I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502; b) Y. Li, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2465–2467.