

# In Käfigen, in Sandwichstrukturen oder an der Peripherie: bindende Wechselwirkungen zwischen d<sup>10</sup>-Metallzentren und Thallium(I)

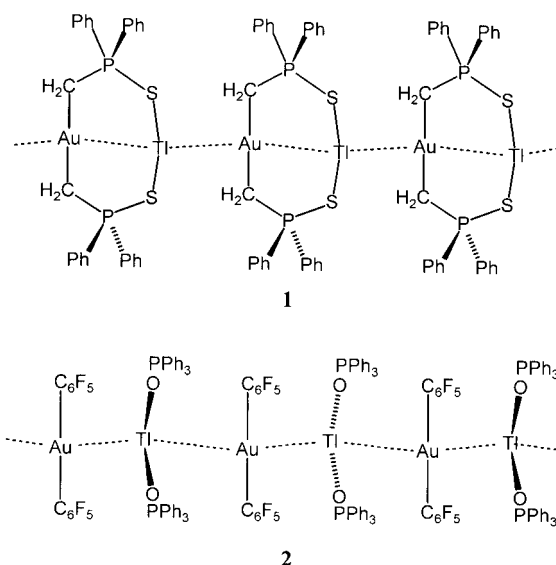
Lutz H. Gade\*

Anziehende Wechselwirkungen zwischen geschlossenschaligen Metallzentren sind allgegenwärtig in der Chemie der schweren Übergangs- und p-Block-Elemente.<sup>[1]</sup> Die schwache Anziehung zwischen diesen Schwermetallzentren in Molekül- und Festkörperstrukturen wurde bereits frühzeitig als für die jeweiligen Strukturen wesentliche, aber nichtkovalente bindende Wechselwirkung interpretiert. Sie wurde, ausgehend von Gold(I)-Verbindungen, mit dem phänomenologisch begründeten Begriff „Aurophilie“ belegt,<sup>[2]</sup> später wurde dann der allgemeinere Begriff „metallophil“ zur Bezeichnung der schwach bindenden Wechselwirkungen zwischen d<sup>8</sup>-, d<sup>10</sup>- und s<sup>2</sup>-Metallzentren eingeführt.<sup>[1, 3]</sup> Die physikalische Interpretation dieser Wechselwirkung blieb jedoch zunächst umstritten. Die Untersuchungen von Pyykkö und Mitarbeitern haben erst in jüngster Zeit zur einer Klärung des Konzepts der metallophilen Wechselwirkungen geführt. Wie in einer Reihe ausführlicher theoretischer Studien gezeigt wurde, handelt es sich bei der anziehenden Wechselwirkung zwischen den geschlossenschaligen Metallzentren um einen Korrelationseffekt, der im Falle großer Intermetallabstände im Wesentlichen als klassische Dispersionskraft aufgefasst werden kann.<sup>[4, 5]</sup> Diese Dispersions- (van-der-Waals-) Wechselwirkung wird häufig durch elektrostatische Beiträge und eine „Charge-Transfer-artige“ Dispersionswechselwirkung verstärkt.<sup>[6]</sup>

Einwertiges Gold und Thallium, die d<sup>10</sup>- bzw. s<sup>2</sup>-Konfiguration aufweisen und daher geschlossenschalige Metallzentren sind, repräsentieren die beiden Extrema metallophiler Anziehung. Die Anziehung zwischen Au<sup>I</sup>-Zentren kann die Größenordnung starker Wasserstoffbrückenbindungen erreichen (bis zu 46 kJ mol<sup>-1</sup>) und liegt der von Schmidbauer entwickelten spektakulären Gold-Clusterchemie zugrunde.<sup>[2]</sup> Demgegenüber hat die relative Schwäche der Wechselwirkung zwischen Tl<sup>I</sup>-Zentren, die mit Werten unter 20 kJ mol<sup>-1</sup> abgeschätzt wird, zu Zweideutigkeiten bei der Interpretation der Festkörperstrukturen dieses Elements geführt.<sup>[7]</sup>

Während die „metallophile“ Anziehung zwischen d<sup>10</sup>-Metallzentren durch die relativistische Kontraktion der s- und p-Elektronenschalen (sowie durch die Destabilisierung der d-Orbitale) verstärkt wird,<sup>[4]</sup> schwächen relativistische Effekte die „Closed-Shell“-Wechselwirkung zwischen s<sup>2</sup>-Metallzentren wie Tl<sup>I</sup>.<sup>[8]</sup> Es ist daher nicht verwunderlich, dass die Beobachtung einer „metallophilen“ Anziehung zwischen Thallium(I)-Zentren wesentlich davon abhängt, ob konkurrierende intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, z. B. elektrostatische Kräfte oder van-der-Waals-Wechselwirkungen mit Arenringen, vorliegen.<sup>[9]</sup> Die Kombination von d<sup>10</sup>-Metallzentren und Tl<sup>I</sup> hat nun zu einer Reihe stabiler Addukte geführt, in denen die Metall-Metall-Wechselwirkungen teilweise durch zusätzliche ionische Anziehung verstärkt werden.

Über den ersten derartigen Thallium(I)-d<sup>10</sup>-Metall-Komplex berichteten Fackler et al. vor mehr als einem Jahrzehnt. Die Stabilität der unendlichen Molekülketten in [AuTl(mtp)]<sub>∞</sub> **1** (mtp = [CH<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub>]<sup>-</sup>; Schema 1) basiert auf einer Kombination dispersiver und elektrostatischer („Säure-Base-“) Bindungen zwischen den Metallzentren.<sup>[10]</sup> Laguna und Mitarbeiter berichteten über die verwandte

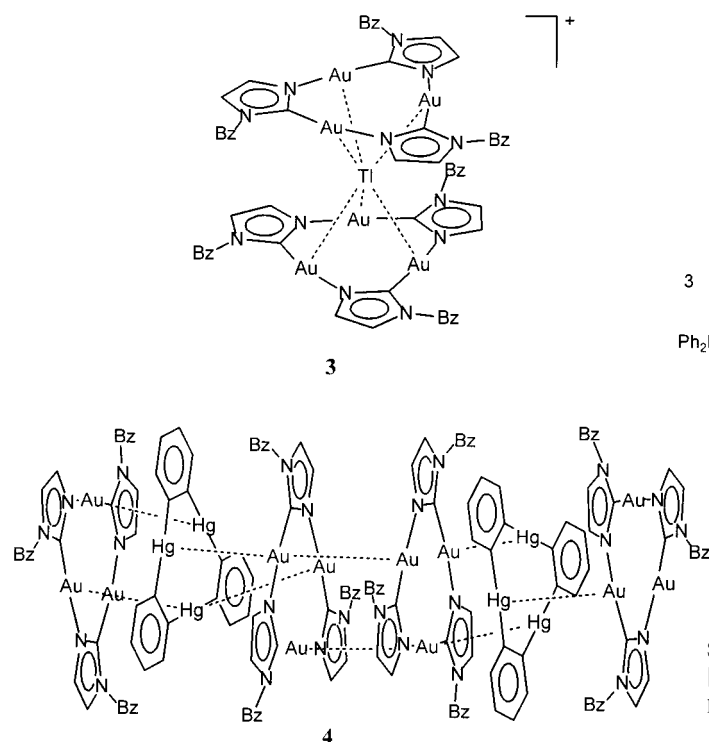


Schema 1. Die Au-Tl-Ketten in [AuTl(mtp)]<sub>∞</sub> (mtp = [CH<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) **1** und [Tl(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> **2**.

[\*] Prof. L. H. Gade  
Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse  
UMR 7513, Institut Le Bel  
Université Louis Pasteur  
67070 Strasbourg (Frankreich)  
Fax: (+ 33) 390-241531  
E-mail: gade@chimie.u-strasbg.fr

Kettenstruktur von **2**, die aus den Einheiten  $[\text{Ti}(\text{OPPh}_3)_2]^+$  und  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  besteht.<sup>[11]</sup> Während keines der beiden Molekülbausteine ein UV/Vis-Emissionsverhalten aufweist, wurde für das heterometallische Aggregat eine charakteristische Lumineszenz beobachtet, ähnlich der von Facklers Komplex **1**. Die Bedeutung der metallophilen Aggregation für die photophysikalischen Eigenschaften der hier diskutierten Verbindungen ist Gegenstand aktueller Forschung und wurde bereits in verschiedenen Übersichtsartikeln zusammenfassend besprochen.<sup>[12]</sup>

Die auf dispersiver und elektrostatischer (Metall-Lewis-Säure-Base-) Anziehung basierende Bildung einer Kettenstruktur hat zu spektakulären Sandwichaggregaten von Gold(I)-Dreikernkomplexen mit  $\text{Ti}^+$ -Salzen geführt. Der cyclische Komplex  $[\{\text{Au}(\mu\text{-C}^2, \text{N}^3\text{-bzim})\}_3]$  (bzim = 1-Benzylimidazolot) bildet in Gegenwart von  $\text{Ti}^+$  die Sandwich-„Cluster“ **3**, in denen die Thalliumionen zwischen den planaren Goldkomplexen intercaliert sind (Schema 2). Dabei bestehen Metall-

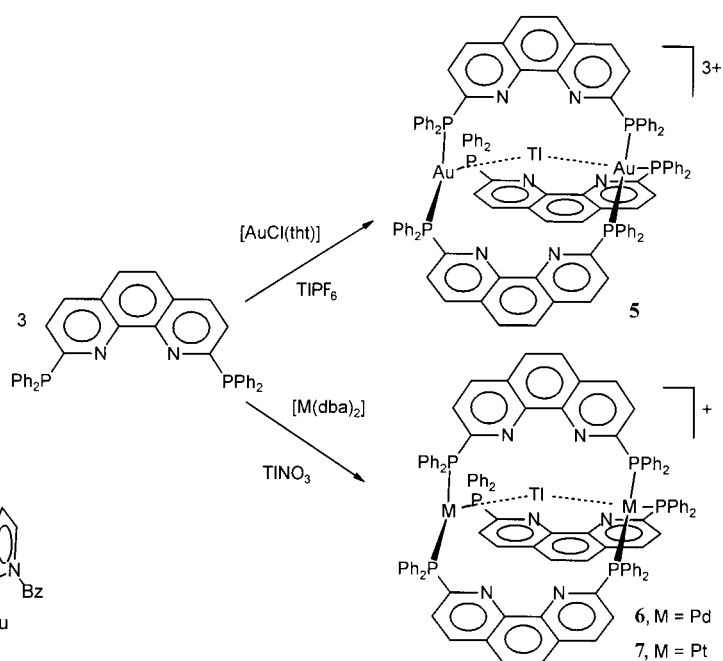


Schema 2. Die  $(\text{Au}_3)_2\text{Ti}$ -Sandwichstrukturen in  $[\text{Ti}\{\text{Au}(\mu\text{-C}^2, \text{N}^3\text{-bzim})\}_3]^+$  **3** und die kolumnare Struktur von  $[\{\text{Au}(\mu\text{-C}^2, \text{N}^3\text{-bzim})\}_3\{\text{Hg}(\mu\text{-C}_6\text{F}_4)\}_3]$  **4** (die F-Atome wurden nicht eingezeichnet). Bz = Benzyl.

Metall-Wechselwirkungen zu sechs  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Zentren, was zu einer verzerrt trigonal-prismatischen Koordinationsgeometrie führt.<sup>[13]</sup> Die Sandwicheinheiten aggregieren ihrerseits über Au-Au-Wechselwirkungen zu unendlichen Stapeln mit einer  $\text{Au}_3\text{-Ti-Au}_3\text{-Au}_3\text{-Ti-Au}_3$ -Stapelfolge. Eine hiermit eng verwandte Stapelung durch Anziehung zwischen  $d^{10}$ -Metallzentren tritt bei der Kokristallisation von  $[\{\text{Au}(\mu\text{-C}^2, \text{N}^3\text{-bzim})\}_3]$  mit dem Quecksilber-Dreikernkomplex  $[\{\text{Hg}(\mu\text{-C}_6\text{F}_4)\}_3]$  auf.<sup>[14]</sup> In der durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten polymeren Struktur von **4** (Schema 2) deuten Hg-Au-Abstände von unter 3.30 Å auf metallophile Aggregation hin, die jedoch

durch die elektrostatische Wechselwirkung des Lewis-basischen (elektronenreichen) Gold-Dreiecks mit der Lewis-säuren (elektronenarmen) Triquecksilber-Einheit verstärkt wird. In Lösung scheinen diese hochaggregierten Verbindungen allerdings dissoziiert vorzuliegen, ebenso wie die oben erwähnten heterometallischen Ketten.

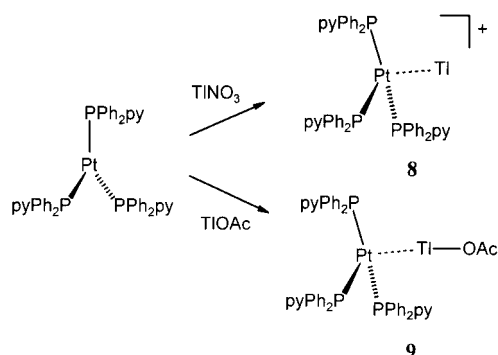
Catalano und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, dass  $\text{Ti}^+$  mit  $d^{10}$ -Metallzentren relativ starke bindende Wechselwirkungen eingeht und dass diese auch in Lösung bestehen bleiben. In einer systematischen Untersuchung der Koordinationschemie einer neuen Klasse von Metalloccryptanden stellten sie fest, dass Metallionen, vor allem  $\text{Ti}^+$ , rasch aufgenommen werden. Die Wirtmoleküle entstehen dabei durch Verknüpfung zweier dreifach koordinierter  $\text{Au}^{\text{I}}$ -,  $\text{Pd}^0$ - oder  $\text{Pt}^0$ -Komplexfragmente mit drei 2,9-Diphosphanylphenanthrolin ( $\text{P}_2\text{phen}$ )-Molekülen als Brückenliganden (Schema 3).<sup>[15–17]</sup>



Schema 3. Aggregation der Metalloccryptate  $[\text{Ti}\{\text{Au}_2(\text{P}_2\text{phen})_3\}_3]^{3+}$  **5**,  $[\text{Ti}\{\text{Pd}_2(\text{P}_2\text{phen})_3\}_3]^+$  **6** und  $[\text{Ti}\{\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{phen})_3\}_3]^+$  **7**; (tht = Tetrahydrothiophen, dba = Dibenzylidenacetone).

Besonders bemerkenswert ist die Aufnahme von  $\text{Ti}^+$  durch den  $[\text{Au}_2(\text{P}_2\text{phen})_3]^{2+}$ -Käfig und die Bildung kurzer Au-Ti-Kontakte in **5**, obgleich sowohl Wirt als auch Gast positiv geladen sind. Dadurch ist eine einfache elektrostatische Komponente in dieser Wechselwirkung auszuschließen, die damit allein von der „metallophilen“ van-der-Waals-Anziehung zwischen den Metallzentren herrührt. Geht man vom einwertigen Thallium über zum zweiwertigen Blei, so destabilisiert die Abstoßung der positiv geladenen Metallzentren die Aggregation des Wirt-Gast-Komplexes.  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen werden dagegen bereitwillig in die  $[\text{Pd}_2(\text{P}_2\text{phen})_3]$ - und  $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{phen})_3]$ -Käfige eingebaut, in denen die  $\text{Pd}^0$ - und  $\text{Pt}^0$ -Zentren eine relativ hohe Elektronendichte ober- und unterhalb der  $\text{L}_3\text{M}$ -Komplexebene aufweisen.<sup>[17]</sup>

Auf den ersten Blick mag die starke  $\text{TI}^+$ -Komplexierung auf einen Cryptat-Effekt zurückzuführen sein, der die wahre Stärke der einzelnen Metall-Metall-Wechselwirkungen überdeckt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>[18]</sup> über die Reaktion des dreifach koordinierten Phosphanplatinokomplexes  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{py})_3]$  mit Thallium(I)-Salzen (Schema 4) wur-



Schema 4. Synthese der TI-Pt-Komplexe **8** und **9**. py = Pyridin.

den aber nicht nur die entsprechenden Thalliumaddukte **8** und **9** isoliert und vollständig strukturell charakterisiert (und damit die direkten TI-Pt-Bindungen nachgewiesen; siehe Abbildung 1).  $^{205}\text{TI}$ -NMR- und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Studien in Lösung haben darüber hinaus ihre Stabilität in gelöster Form

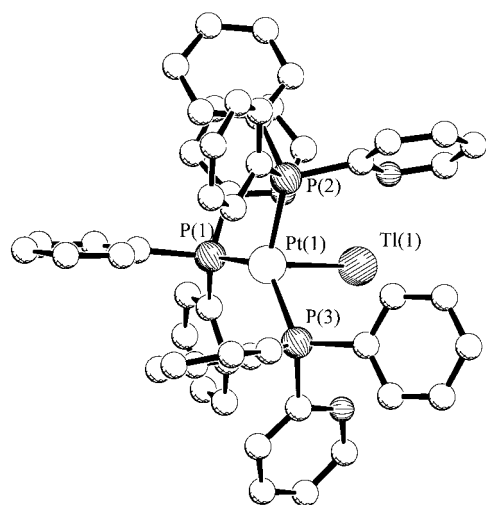


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations  $[\text{TIPt}(\text{PPh}_2\text{py})_3]^+$  in **8**.

bestätigt, und durch Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektrometrie wurde ihre Existenz in der Gasphase nachgewiesen.

Dass in diesen Molekülen von einer signifikanten Bindungswechselwirkung zwischen TI und Pt ausgegangen werden kann, wird auch durch die Änderung der chemischen Eigenschaften der Komplexe nach der Koordination der  $\text{TI}^+$ -Ionen bestätigt. Während die Triphosphanplatin(0)-Verbindungen sehr sauerstoffempfindlich sind, gilt dies nicht mehr für die Heterodimetallkomplexe **8** und **9**. Diese geben zudem, im Unterschied zu den trigonal koordinierten Ausgangskomplexen, keine UV/Vis-Emission.

Die hier diskutierte metallophile Bindung von  $d^{10}s^2$ -Ionen wie  $\text{TI}^+$  an Palladium(0) und Platin(0) wirft die Frage der allgemeinen Gültigkeit der zugrunde liegenden Prinzipien auf. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob einzelne Quecksilberatome (die mit  $\text{TI}^+$  isoelektronisch sind) auf ähnliche Weise an einen Tris(phosphan)platin-Komplex binden. Catalano und Mitarbeiter haben in jüngster Zeit in der Tat über den Einschluss eines einzelnen Hg-Atoms in ihren Metallocryptanden berichtet.<sup>[19]</sup> Dieser faszinierende Befund wirft neues Licht auf die klassischen, vor fast zwei Jahrzehnten veröffentlichten Experimente von Yamamoto und Venanzi zur Clusterbildung von Quecksilbermetall mit  $\text{Pt}^0$ -Komplexfragmenten, die durch Isocyanide, Phosphane oder CO stabilisiert sind.<sup>[20]</sup> Darüber hinaus sollte man die Aussagekraft des Zusatzes von Quecksilber zu Pt- und Pd-Katalysatoren in einem Standardexperiment zur Unterscheidung von molekularer und kolloidaler Katalyse überdenken.<sup>[21]</sup> Die Bildung relativ stabiler Addukte eines geschlossenschaligen Atoms oder Ions sollte sich in einer signifikanten Änderung der katalytischen Aktivität der Systeme niederschlagen.

Für die Zukunft wäre es von Interesse, ob Catalanos Konzept der Metallocryptanden dahingehend erweitert werden kann, dass die Komplexierung sogar noch inerterer Wirtatome gelingt. Die schweren Edelgase bieten hier eine Herausforderung.<sup>[22]</sup>

- [1] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [2] a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11; b) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391; c) H. Schmidbaur, A. Grohmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II. Gold* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1.
- [3] a) P. Pykkö, Y.-F. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 604; b) P. Pykkö, J. Li, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 586; c) Pykkö, J. Li, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2630. Der Ausdruck „metallophil“ wurde erstmals von Pykkö und Mitarbeitern verwendet; d) P. Pykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 133. Siehe auch die Diskussionen metallophiler Wechselwirkungen aus der jüngsten Zeit, die sich nicht auf den  $\text{Au}^I\text{-Au}^I$ -Fall beziehen: e) E. J. Fernandez, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pykkö, D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7287; f) P. Pykkö, M. Straka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2489; g) O. Crespo, A. Laguna, E. J. Fernandez, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, P. G. Jones, M. Teichert, M. Monge, P. Pykkö, N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4786.
- [4] a) P. Pykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1451; b) P. Pykkö, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1458.
- [5] P. Pykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3018; P. Pykkö, T. Tamm, *Organometallics* **1998**, 17, 4842.
- [6] N. Runeberg, M. Schütz, H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7210.
- [7] a) P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 64; b) G. Treboux, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4870; c) C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5024.
- [8] P. Pykkö, M. Straka, T. Tamm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3441.
- [9] Übersichtsartikel zur  $\text{CpTI}$ -Chemie: a) C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 107. Die Bedeutung konkurrierender schwacher intra- und intermolekularer Wechselwirkungen in der Amidchemie des einwertigen Thalliums wurde untersucht und ausführlich erörtert: b) K. W. Hellmann, L. H. Gade, R. Fleischer, T. Kottke, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1801; c) C. H. Galka, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1038; d) C. H. Galka, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2001**, 899.
- [10] S. Wang, G. Garzon, C. King, J.-C. Wang, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4623.
- [11] O. Crespo, E. J. Fernandez, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, A. Mendia, M. Monge, E. Olmos, *Chem. Commun.* **1998**, 2233.

- [12] a) L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1171; b) E. Y. Fung, M. M. Olmstead, J. C. Vickery, A. L. Balch, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 151; c) J. M. Forward, J. P. Fackler, Jr., Z. Assefa in *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds* (Hrsg.: D. M. Roundhill, J. P. Fackler, Jr.), Plenum, New York, **1999**, S. 195.
- [13] A. Burini, R. Bravi, J. P. Fackler, Jr., R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, B. R. Pietroni, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3158.
- [14] A. Burini, J. P. Fackler Jr., R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, B. R. Pietroni, R. J. Staples, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11264.
- [15] a) V. J. Catalano, B. L. Bennett, H. M. Kar, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10235; b) V. J. Catalano, B. L. Bennett, R. L. Yson, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10056.
- [16] V. J. Catalano, H. M. Kar, B. L. Bennett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 121.
- [17] V. J. Catalano, B. L. Bennett, B. C. Noll, *Chem. Commun.* **2000**, 1413.
- [18] V. J. Catalano, B. L. Bennett, S. Muratidis, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 173.
- [19] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, B. C. Noll, *Chem. Commun.* **2001**, 581.
- [20] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2329; A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7672 Übersicht: L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 25; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 24.
- [21] a) G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J.-P. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1819; b) R. H. Crabtree, M. F. Mellea, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 107.
- [22] J. V. Burda, N. Runeberg, P. Pykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 635.

**Quality counts...**

**ANGEWANDTE CHEMIE**  
INTERNATIONAL EDITION  
BAND 100/1  
WILEY-VCH

**Wiley-VCH**  
P.O. Box 10 11 61  
69451 Weinheim  
Germany  
Phone +49 (0) 6201-606-458  
Fax +49 (0) 6201-606-328  
e-mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
[www.angewandte.com](http://www.angewandte.com)

**WILEY-VCH**