

In Käfigen, in Sandwichstrukturen oder an der Peripherie: bindende Wechselwirkungen zwischen d¹⁰-Metallzentren und Thallium(I)

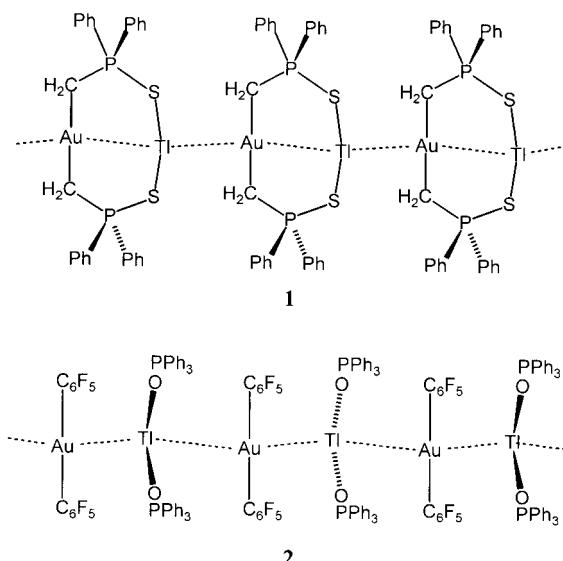
Lutz H. Gade*

Anziehende Wechselwirkungen zwischen geschlossenschaligen Metallzentren sind allgegenwärtig in der Chemie der schweren Übergangs- und p-Block-Elemente.^[1] 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,^[2] später wurde dann der allgemeinere Begriff „metallophil“ zur Bezeichnung der schwach bindenden Wechselwirkungen zwischen d⁸-, d¹⁰- und s²-Metallzentren eingeführt.^[1, 3] Die physikalische Interpretation dieser Wechselwirkung blieb jedoch zunächst umstritten. Die Untersuchungen von Pykkö 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.^[4, 5] Diese Dispersions- (van-der-Waals-) Wechselwirkung wird häufig durch elektrostatische Beiträge und eine „Charge-Transfer-artige“ Dispersionwechselwirkung verstärkt.^[6]

Einwertiges Gold und Thallium, die d¹⁰- bzw. s²-Konfiguration aufweisen und daher geschlossenschalige Metallzentren sind, repräsentieren die beiden Extrema metallophiler Anziehung. Die Anziehung zwischen Au^I-Zentren kann die Größenordnung starker Wasserstoffbrückenbindungen erreichen (bis zu 46 kJ mol⁻¹) und liegt der von Schmidbaur entwickelten spektakulären Gold-Clusterchemie zugrunde.^[2] Demgegenüber hat die relative Schwäche der Wechselwirkung zwischen Tl^I-Zentren, die mit Werten unter 20 kJ mol⁻¹ abgeschätzt wird, zu Zweideutigkeiten bei der Interpretation der Festkörperstrukturen dieses Elements geführt.^[7]

Während die „metallophile“ Anziehung zwischen d¹⁰-Metallzentren durch die relativistische Kontraktion der s- und p-Elektronenschalen (sowie durch die Destabilisierung der d-Orbitale) verstärkt wird,^[4] schwächen relativistische Effekte die „Closed-Shell“-Wechselwirkung zwischen s²-Metallzentren wie Tl^I.^[8] 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.^[9] Die Kombination von d¹⁰-Metallzentren und Tl^I 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)-d¹⁰-Metall-Komplex berichteten Fackler et al. vor mehr als einem Jahrzehnt. Die Stabilität der unendlichen Molekülketten in [AuTl(mtp)]_∞ **1** (mtp = [CH₂P(S)Ph₂]⁻; Schema 1) basiert auf einer Kombination dispersiver und elektrostatischer („Säure-Base“) Bindungen zwischen den Metallzentren.^[10] Laguna und Mitarbeiter berichteten über die verwandte



Schema 1. Die Au-Tl-Ketten in [AuTl(mtp)]_∞ (mtp = [CH₂P(S)Ph₂]⁻) **1** und [Tl(OPPh₃)₂][Au(C₆F₅)₂] **2**.

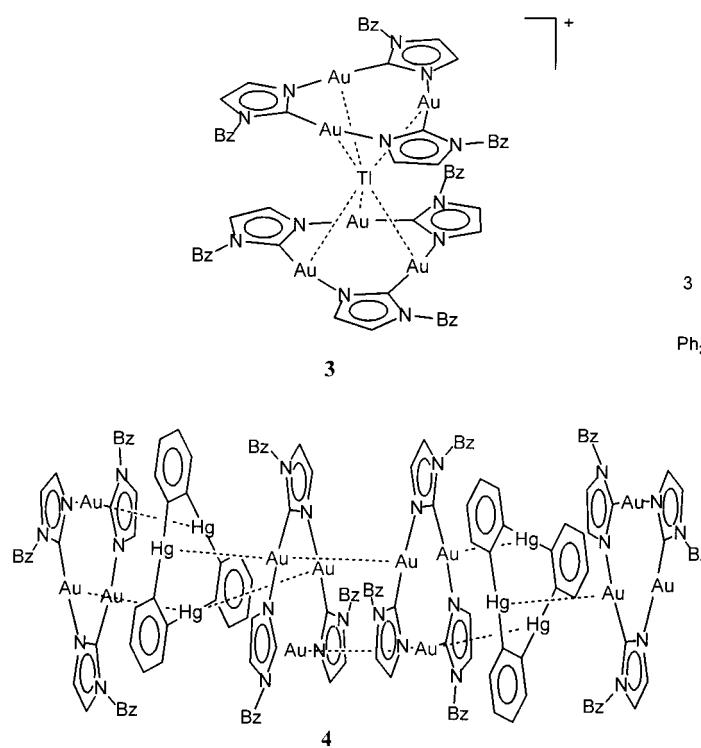
* Prof. L. H. Gade
Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse
UMR 7513, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur
67070 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33)390-241531
E-mail: gade@chimie.u-strasbg.fr

Kettenstruktur von **2**, die aus den Einheiten $[\text{Ti}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ und $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ besteht.^[11] 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.^[12]

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

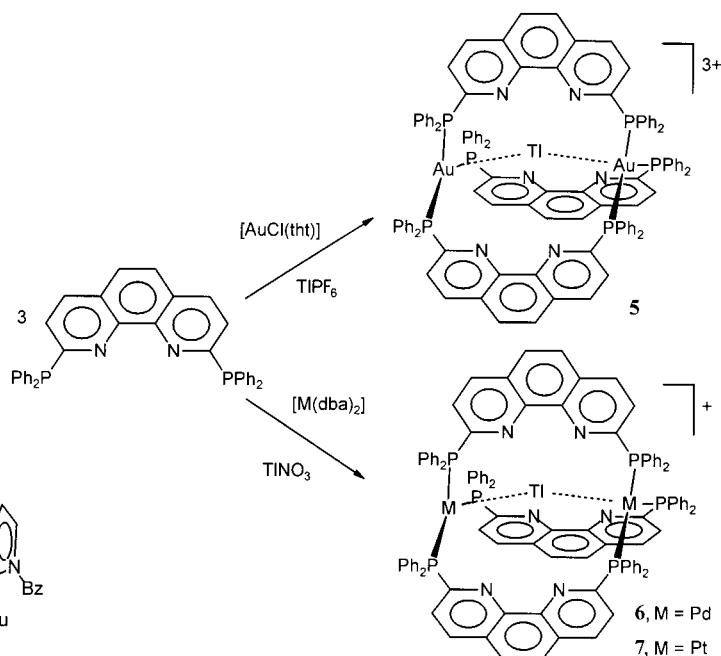
durch die elektrostatische Wechselwirkung des Lewis-basischen (elektronenreichen) Gold-Dreiecks mit der Lewis-aciden (elektronenarmen) Triquecksilber-Einheit verstärkt wird. In Lösung scheinen diese hochaggregierten Verbindungen allerdings dissoziert vorzuliegen, ebenso wie die oben erwähnten heterometallischen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

Catalano und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, dass 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 Metallocryptanden stellten sie fest, dass Metallionen, vor allem Ti^+ , rasch aufgenommen werden. Die Wirtmoleküle entstehen dabei durch Verknüpfung zweier dreifach koordinierter Au^{I} -, Pd^0 - oder Pt^0 -Komplexfragmente mit drei 2,9-Diphosphanylphenanthrolin(P_2phen)-Molekülen als Brückenliganden (Schema 3).^[15–17]



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 $[\{\text{Au}(\mu\text{-C}^2,\text{N}^3\text{-bzim})_3\}_3[\{\text{Hg}(\mu\text{-C}_6\text{F}_4)\}_3]]$ **4** (die F-Atome wurden nicht eingezeichnet). Bz = Benzyl.

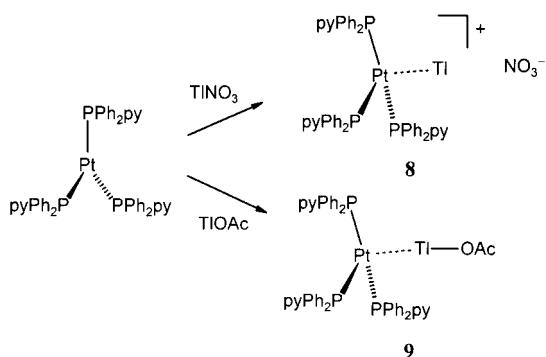
Metall-Wechselwirkungen zu sechs Au^{I} -Zentren, was zu einer verzerrt trigonal-prismatischen Koordinationsgeometrie führt.^[13] Die Sandwicheinheiten aggregieren ihrerseits über Au-Au-Wechselwirkungen zu unendlichen Stapeln mit einer $\text{Au}_3\text{-Ti-Au}_3\text{-Au}_3\text{-Ti-Au}_3$ -Stapelfolge. Eine hiermit eng verwandte Stapelung durch Anziehung zwischen d^{10} -Metallzentren tritt bei der Cokristallisation 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.^[14] 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



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

Besonders bemerkenswert ist die Aufnahme von Ti^+ durch den $[\text{Au}_2(\text{P}_2\text{phen})_3]^{3+}$ -Käfig und die Bildung kurzer Au-Tl-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 herröhrt. Geht man vom einwertigen Thallium über zum zweiwertigen Blei, so destabilisiert die Abstoßung der positiv geladenen Metallzentren die Aggregation des Wirt-Gast-Komplexes. 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 Pd^0 - und Pt^0 -Zentren eine relativ hohe Elektronendichte ober- und unterhalb der L_3M -Komplexebeine aufweisen.^[17]

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



Schema 4. Synthese der Tl-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 Tl-Pt-Bindungen nachgewiesen; siehe Abbildung 1). ^{205}Tl -NMR- und ^{195}Pt -NMR-Studien in Lösung haben darüber hinaus ihre Stabilität in gelöster Form

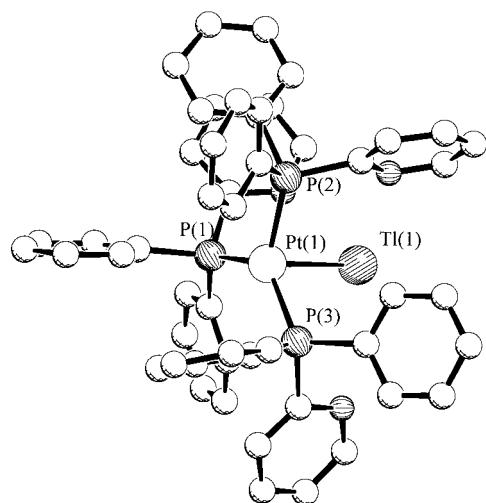


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations $[\text{TIPt}(\text{PPh}_2\text{py})_3]^+$ in **8**.

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

Dass in diesen Molekülen von einer signifikanten Bindungswechselwirkung zwischen Tl und Pt ausgegangen werden kann, wird auch durch die Änderung der chemischen Eigenschaften der Komplexe nach der Koordination der Tl^+ -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 Tl^+ 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 Tl^+ 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.^[19] Dieser faszinierende Befund wirft neues Licht auf die klassischen, vor fast zwei Jahrzehnten veröffentlichten Experimente von Yamamoto und Venanzi zur Clusterbildung von Quecksilbermetall mit Pt^0 -Komplexfragmenten, die durch Isocyanide, Phosphane oder CO stabilisiert sind.^[20] Darüber hinaus sollte man die Aussagekraft des Zusatzes von Quecksilber zu Pt- und Pd-Katalysatoren in einem Standardexperiment zur Unterscheidung von molekularer und kolloidalen Katalyse überdenken.^[21] 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 in energetischer Wirtatome gelingt. Die schweren Edelgase bieten hier eine Herausforderung.^[22]

- [1] P. Pyykkö, *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. Pyykkö, Y.-F. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 604; b) P. Pyykkö, J. Li, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 586; c) Pyykkö, J. Li, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2630. Der Ausdruck „metalophil“ wurde erstmals von Pyykkö und Mitarbeitern verwendet; d) P. Pyykkö, 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 $\text{Au}^1\text{-Au}^1$ -Fall beziehen; e) E. J. Fernandez, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö, D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7287; f) P. Pyykkö, 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. Pyykkö, N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4786.
- [4] a) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1451; b) P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1458.
- [5] P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3018; P. Pyykkö, 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. Pyykkö, M. Straka, T. Tamm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3441.
- [9] Übersichtsartikel zur CpTl -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. Mendoza, 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. Lavallee, 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. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 635.

Quality counts...



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
www.angewandte.com

 **WILEY-VCH**