

Organogalliumkomplexe

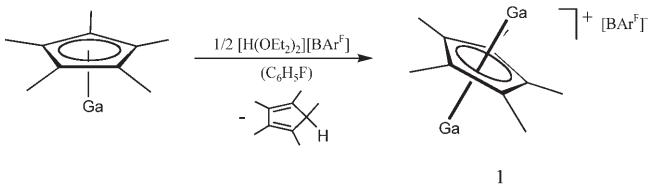
DOI: 10.1002/ange.200503028

Das $[\text{Ga}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ -Ion: bipyramidale Doppelkegelstruktur und schwach koordiniertes, monovalentes Ga^{+**}

Beatrice Buchin, Christian Gemel, Thomas Cadenbach, Rochus Schmid und Roland A. Fischer*

Wer das Spiel mit schwachen Wechselwirkungen und metastabilen Zuständen beherrscht, dem bieten sich in der elementorganischen Chemie viele Möglichkeiten für die Synthese. In diesem Sinne gelten insbesondere die von Schnöckel und Mitarbeitern untersuchten Al^1 - und Ga^1 -Verbindungen und metalloiden Cluster der Gruppe 13 als richtungweisend.^[1,2] Die einfache Synthese von Ga^1 -Organylen wie $[\text{GaCp}^*]$,^[3,4] $[\text{Ga}(\text{ddp})]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; ddp = 2- $\{\text{2,6-Diisopropylphenyl}\}$ amino)-4- $\{\text{2,6-diisopropylphenyl}\}$ imino)-2-penten)^[5] und GaR ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$,^[6] $\text{Si}(\text{SiMe}_3)$ ^[7]) ermöglicht ihren Einsatz als elektronenreiche carbenoide Liganden in der Organometallchemie^[8,9] – ein Thema, dem wir uns schon seit geraumer Zeit widmen.^[10] Auf der Suche nach Komplexationen des Typs $[\text{M}(\text{ECp}^*)_n]^{m+}$ untersuchten wir kürzlich Reaktionen von $[\text{GaCp}^*]$ mit $[\text{M}(\text{NCCH}_3)_6][\text{BAr}^F]_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{BAr}^F = [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$).^[11] Überraschenderweise fand dabei in bestimmten Fällen ein redoxneutraler Cp^* -Transfer auf das Übergangsmetall statt, unter Bildung der Titelverbindung $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*][\text{BAr}^F]$ (**1**) als Beiprodukt. Quantitativ entsteht **1** durch kontrollierte partielle Protolyse von $[\text{GaCp}^*]$ gemäß Schema 1.

Versetzt man eine Lösung von $[\text{GaCp}^*]$ in Fluorbenzol bei 25 °C vorsichtig mit einem halben Moläquivalent des Säure-Etherats $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^F]$ in Fluorbenzol, so ist eine augenblickliche Aufhellung der gelblichen Lösung zu beob-

Schema 1. Reaktion von $[\text{GaCp}^*]$ mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^F]$.

[*] B. Buchin, Dr. C. Gemel, T. Cadenbach, Dr. R. Schmid,

Prof. Dr. R. A. Fischer

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II

Organometallics & Materials

Ruhr-Universität Bochum

44780 Bochum (Deutschland)

Fax: (+49) 234-321-4174

E-mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

[**] Organoerdmetallkomplexe von d-Block-Elementen, 41. Mitteilung.
– 40. Mitteilung: Lit. [10b].

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

achten. Durch langsame Zugabe von *n*-Hexan fällt **1** in Form farbloser, kleiner, nadeliger Kristalle in reproduzierbar guten Ausbeuten um 85 % an. Diese Bildung von **1** ähnelt der von Jutzi et al. jüngst beschriebenen Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ durch Protolyse von $[\text{Cp}^*\text{Si}]$ mit $[\text{Cp}^*\text{H}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Dichlormethan.^[12] Verbindung **1** ist ausgezeichnet löslich in Fluorbenzol, jedoch nahezu unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder Toluol. In Gegenwart stark koordinierender Lösungsmittel wie THF zersetzt es sich augenblicklich unter Freisetzung von $[\text{GaCp}^*]$ und Bildung nicht näher charakterisierter Nebenprodukte. Das ^1H -NMR-Spektrum in Fluorbenzol zeigt neben den Signalen für die Protonen der BAr^F -Gruppe bei $\delta = 7.64$ (4H) und 8.32 ppm (8H) ein Singulett bei $\delta = 1.69$ ppm (15H) für die chemisch äquivalenten Methylgruppen des Cp^* -Ringes. Das ^{71}Ga -NMR-Signal bei $\delta = -519$ ppm ist gegenüber $[\text{GaCp}^*]$ (-653 ppm)^[13] und den Arenkomplexen $[\text{Ga}(\text{Aren})_2][\text{GaX}_4]$ ($\delta = -609$ bis -675 ppm)^[20] deutlich ins Tieffeld verschoben. Eine 1:1-Mischung von **1** mit $[\text{GaCp}^*]$ in Fluorbenzol zeigt im ^1H -NMR-Spektrum Koaleszenz beider Cp^* -Signale bei $\delta = 1.80$ ppm. Offensichtlich findet ein schneller Austausch der Ga^+ -Ionen zwischen $[\text{GaCp}^*]$ -Einheiten statt, was sowohl eine vergleichsweise schwache Ga-Cp^* -Bindung als auch eine vollständige Dissoziation von **1** in die Ionen nahelegt.

Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$.^[14] Das Kation hat eine hochsymmetrische bipyramidale Doppelkegelstruktur, in der sich beide Ga-Atome nahezu exakt über und unter dem Zentrum des C_5 -Ringes befinden (Abbildung 1). Die beiden Abstände $\text{Ga-Cp}^*_{\text{centr}}$ sind mit

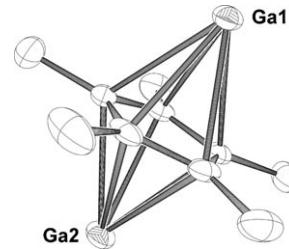


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung des $[\text{Ga}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ -Ions von **1** (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); H-Atome aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Ga1-Cp}^*_{\text{centr}}$ 2.228, $\text{Ga2-Cp}^*_{\text{centr}}$ 2.237; $\text{Ga1-Cp}^*_{\text{centr}}-\text{Ga2}$ 178.2.

2.228 und 2.237 Å deutlich größer als in $[\text{GaCp}^*]$ (2.081 Å sowohl im Festkörper (Hexamer) als auch in der Gasphase), entsprechend einer stärker ionischen Bindung. Die einzelnen Ga-C-Abstände weichen mit 2.505 bis 2.562 Å kaum voneinander ab (vgl. Festkörperstruktur von $[\text{GaCp}^*]$: 2.380–2.421 Å).^[15,16] Der Winkel $\text{Ga1-Cp}^*_{\text{centr}}-\text{Ga2}$ ist nahezu linear (178.2°).^[17] Vergleichbare Strukturen mit Cp^* als symmetrisch koordiniertem Brückenglied sind sehr selten. Ein Beispiel ist $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*([18]\text{Krone}-6)_2]^+[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*([18]\text{Krone}-6)_2]^-$, dessen Kation das zu **1** analoge Strukturmotiv einer $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*]^+$ -Einheit aufweist.^[18,19]

Die Packung der Ionen im Kristall (Abbildung 2) platziert jedes Galliumatom zwischen zwei der vier $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]$ -

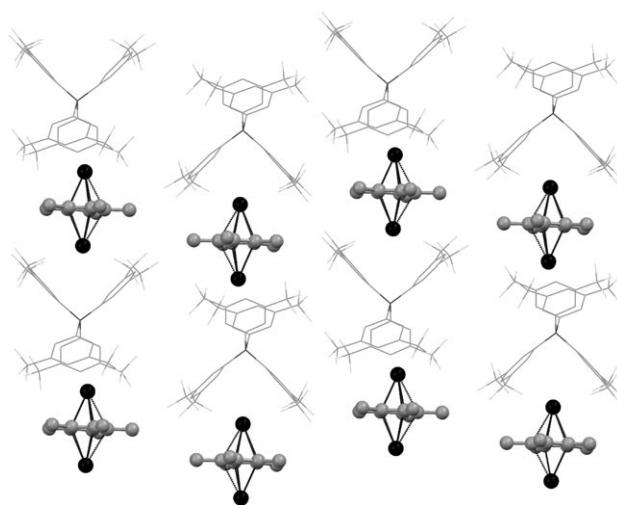


Abbildung 2. Mercury-Darstellung der Kristallpackung von **1** (Kation im Kugel-Stab-Modell, Anion im Drahtmodell); H-Atome und C_6H_5F sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Gruppen des Anions. Die Abstände der Ga-Atome zu den einzelnen C-Atomen des $[BAr^F]$ -Ions weichen mit 3.4–4.0 Å nur wenig voneinander ab, sind aber für gerichtete Bindungen zu groß. Die Ga-F-Kontakte in **1** (> 3.7 Å) sind ebenfalls sehr lang, und eine koordinierende Wechselwirkung im Festkörper, wie sie etwa im obigen Cs-Salz durch die Kronenether gegeben ist, ist ausgeschlossen.

Die Stabilisierung von Ga^I -Ionen in Lösung in Form von Aren-Komplexen ist bekannt, allerdings handelt es sich dabei um halogenidverbrückte Strukturen. Ein typisches Beispiel dafür ist $[Ga(Mesitylen)_2][GaX_4]$ mit deutlich kleineren Ga-C_{Aryl}-Abständen (ca. 3.0 Å) als in **1**.^[20] Abbildung 3 zeigt die

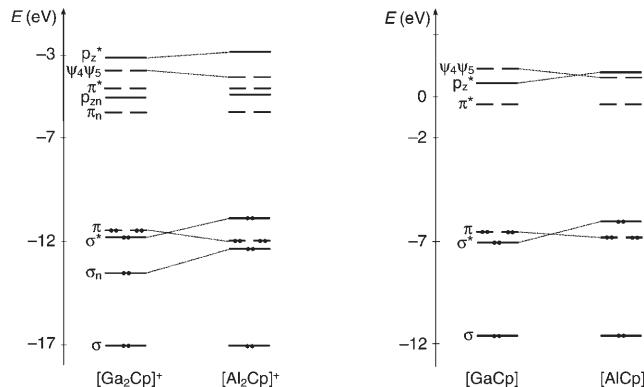
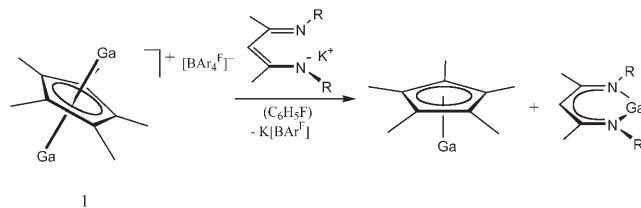


Abbildung 3. Grenzorbitale von $[Ga_2Cp]^+$ und $[Al_2Cp]^+$ (links) sowie monomerem $[GaCp]$ und $[AlCp]$ (rechts).

Grenzorbitalschemata der Modellverbindungen $[Ga_2Cp]^+$ und $[Al_2Cp]^+$ (B3LYP/cc-pVDZ).^[21] Cp nimmt die Rolle eines typischen Brückenliganden in Elektronenmangelverbindungen mit Mehrzentrenbindungen ein. Die beiden freien Elektronenpaare der E^I -Zentren resultieren aus der Wechselwirkung der doppelt besetzten $s(p_z)$ -Orbitale mit dem ebenfalls gefüllten a_1 -symmetrischen ψ_1 -Orbital des Cp-Liganden und befinden sich im nichtbindenden bzw. antibindenden

σ -Orbital. Die Aufweitung der $Ga-Cp_{\text{centr}}$ -Abstände um ca. 0.2 Å gegenüber $[GaCp^*]$ wird in den optimierten Strukturen sehr gut reproduziert und erklärt sich durch eine Verringerung des kovalenten Bindungsbeitrags. Die π - π^* -Aufspaltung ist bei den ionischen Verbindungen $[E_2Cp]^+$ etwas größer als bei $[ECp]$ (7 eV in **1**, 6.1 eV in $[GaCp]$), wodurch sich insgesamt eine deutliche Schwächung der π -Bindung zu jedem einzelnen E ergibt.

Das $[Ga_2(C_5Me_5)]^+$ -Ion kann somit als stabilisierte Form eines in Lösung bei normalen Bedingungen bisher nicht bekannten, nahezu „nackten“ Ga^+ aufgefasst werden und sollte als selektive Quelle für hochreaktives Ga^+ wirken. Cokristallisationen von **1** mit weichen π -Donoren wie $HC\equiv C(SiMe_3)$, $PhC\equiv CPh$, Divinyldisiloxan, t,t,t-1,5,9-Cyclododecatrien und Ferrocen ergaben allerdings weder neue Produkte noch eine Verschiebung der 1H -NMR-Signale. Die Umsetzung mit elektronenreichem Decamethylferrocen führte jedoch zu einer glatten Redoxreaktion unter augenblicklicher Ausfällung von Ga-Metall sowie der Bildung von $[GaCp^*]$ und dem Ferrocenium-Kation $[Cp^*_2Fe]^+$. Behandlung mit starken Lewis-Säuren ($B(C_6F_5)_3$) oder harten Nucleophilen ($LiCl$) führte zur Zersetzung bzw. Disproportionierung und Ga-Abscheidung. Wie erhofft reagiert **1** jedoch glatt als Quelle für Ga^+ mit $K[ddp]$ zu $[GaCp^*]$ und $[Ga(ddp)]$ (Schema 2).



Schema 2. Reaktion von **1** mit $K[ddp]$.

Auch $LiN(SiMe_3)_2$ reagiert im NMR-Experiment in Fluorbenzol überraschend glatt mit **1** unter selektiver Abspaltung von $[GaCp^*]$ und Bildung einer neuen Spezies, bei der es sich laut NMR-Spektrum um das bisher unbekannte Ga^I -Amid $[Ga\{N(SiMe_3)_2\}]_n$ handeln könnte. Isolierung und eindeutige Charakterisierung stehen noch aus. Die hohe Reaktivität von **1**, insbesondere die übersichtlichen Reaktionen mit weichen anionischen Nucleophilen, deuten jedenfalls auf ein vielversprechendes Potenzial als Ga^+ -Quelle zur Synthese neuer Ga^I -Verbindungen hin. Entsprechendes gilt für die Protonierung von $[(Cp^*Al)_4]$ in Fluorbenzol, die zu tiefroten Lösungen führt, die wir derzeit untersuchen. Allgemein ist zu vermuten, dass analoge Reaktionen von Clustern des Typs $[M_a(ECp^*)_a]$ mit $[H(OEt_2)_2][BAr^F]$ unter selektiver Abspaltung von Cp^*H zu interessanten reaktiven Produkten führen könnten.

Experimentelles

- Eine Lösung von $[GaCp^*]$ (85 mg, 0.415 mmol) in Fluorbenzol (3 mL) wurde langsam mit $[H(EtO_2)_2][BAr^F]$ (200 mg, 0.197 mmol) in Fluorbenzol (3 mL) versetzt, woraufhin die Farbe der Lösung schnell von Gelb nach Farblos umschlug. Die Reaktionsmischung wurde

wenige Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum auf etwa 2 mL eingeengt und das Produkt durch langsame Zugabe von *n*-Hexan als weißer kristalliner Feststoff ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan (2 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 188 mg (84%). Umkristallisation des Rohprodukts durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **1** in Fluorbenzol bei 25 °C lieferte wohlgeformte stäbchenförmige Einkristalle.

¹H-NMR (Fluorbenzol/C₆D₆, 20 °C): δ = 8.30 (8H, [BAr^F]), 7.63 (4H, [BAr^F]), 1.69 ppm (15H, C₅Me₅); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 7.73 (8H, [BAr^F]), 7.57 (4H, [BAr^F]), 2.24 ppm (15H, C₅Me₅); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 162.2 (q, J = 50 Hz, [BAr^F]), 135.2 ([BAr^F]), 129.2 (q, J = 31.5 Hz, [BAr^F]), 125.0 (q, J = 272.4 Hz, [BAr^F]), 123.5 (C₅Me₅), 117.9 ([BAr^F]), 10.1 ppm (C₅Me₅); ⁷¹Ga-NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): δ = -519 ppm. Elementaranalyse: ber. für C₄₈H₃₂BF₂₅Ga₂ (**1**·C₆H₅F): C 46.72, H 2.61; gef.: C 46.27, H 2.85.

Quantenchemische Rechnungen: Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programm paket Gaussian 03^[22] mit dem Hybirdfunktional B3LYP^[23,24] und dem Allelektronen-Basisatz ccPVDZ^[25,26] durchgeführt. Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Überprüfung der Schwingungsfrequenzen als stationäre Minima charakterisiert.

Eingegangen am 25. August 2005,
veränderte Fassung am 28. September 2005
Online veröffentlicht am 15. Dezember 2005

Stichwörter: Carbenoide · Cyclopentadienyl · Elemente der Gruppe 13 · Gallium

- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [2] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682–3704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533–3552.
- [3] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H. G. Stamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314.
- [4] P. Jutzi, L. O. Schebaum, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 176–179.
- [5] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992.
- [6] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364–1366.
- [7] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107–113.
- [8] R. A. Fischer, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [9] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1289–1293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1211–1215.
- [10] a) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempfer, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176; b) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2005**, eingereicht.
- [11] B. Buchin, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, **2005**.
- [12] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stamm, *Science* **2004**, *305*, 849–851.
- [13] D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 37–40.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **1**·C₆H₅F: Kristallabmessungen 0.25 × 0.20 × 0.15 mm, triklin, $P\bar{1}$, a = 10.272(3), b = 13.231(3), c = 18.852(2) Å, α = 92.643(18), β = 92.006(15), γ = 112.327(19)°, V = 2363.8(10) Å³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.636 mg m⁻³, $2\Theta_{\text{max}} = 50.10$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 105(2)$ K. 28404 gemessene Reflexe, davon 8322 einzigartig [$R(\text{int}) = 0.0527$] (Diffraktometer Oxford Excalibur 2); Strukturlösung und -verfeinerung mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97. Die endgültigen Werte für $R1$ und $wR2(F^2)$ betrugen 0.0518 und 0.0944 (alle Daten). CCDC-281940 enthält 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 erhältlich.

- [15] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 860–862.
- [16] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172–174.
- [17] Das Strukturmotiv Ga-X-Ga erinnert an die monomere Einheit des neutralen Galliumsuboxids Ga₂O, siehe: a) T. R. Burkholder, J. T. Justein, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10189–10195; b) S. Gowtham, A. Costales, R. Pandey, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17295–17300.
- [18] P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237–2244.
- [19] F. Olbrich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893–904.
- [21] Zu M-ECp-Bindungen: J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683–1693.
- [22] Gaussian03 (Revision B.04), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [24] R. G. Parr, W. Yang, C. Lee, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [25] J. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [26] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, J. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667–7676.