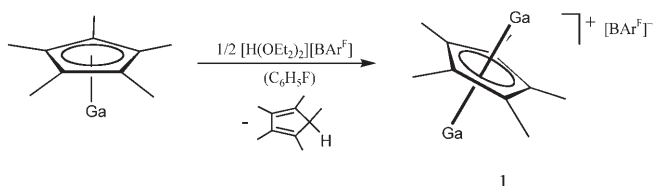


# Das $[\text{Ga}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ -Ion: bipyramidale Doppelkegelstruktur und schwach koordiniertes, monovalentes $\text{Ga}^{+*}$

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  $\text{Al}^{\text{I}}$ - und  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Verbindungen und metallischen Cluster der Gruppe 13 als richtungweisend.<sup>[1,2]</sup> Die einfache Synthese von  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Organen wie  $[\text{GaCp}^*]$ ,<sup>[3,4]</sup>  $[\text{Ga}(\text{ddp})]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{ddp} = 2\text{-(2,6-Diisopropylphenyl)amino-4-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-2-penten}$ )<sup>[5]</sup> und  $\text{GaR}$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ,<sup>[6]</sup>  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ )<sup>[7]</sup> ermöglicht ihren Einsatz als elektronenreiche carbenoide Liganden in der Organometallchemie<sup>[8,9]</sup> – ein Thema, dem wir uns schon seit geraumer Zeit widmen.<sup>[10]</sup> Auf der Suche nach Komplexkationen des Typs  $[\text{M}(\text{ECp}^*)_n]^{m+}$  untersuchten wir kürzlich Reaktionen von  $[\text{GaCp}^*]$  mit  $[\text{M}(\text{NCCH}_3)_6][\text{BAR}^{\text{F}}]_2$  ( $\text{M} = \text{V, Cr, Fe, Co, Ni}$ ;  $\text{BAR}^{\text{F}} = [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ ).<sup>[11]</sup> Überraschenderweise fand dabei in bestimmten Fällen ein redoxneutraler  $\text{Cp}^*$ -Transfer auf das Übergangsmetall statt, unter Bildung der Titelverbindung  $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*][\text{BAR}^{\text{F}}]$  (**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  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  in Fluorbenzol, so ist eine augenblickliche Aufhellung der gelblichen Lösung zu beob-



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

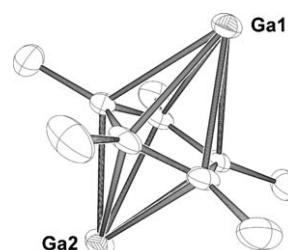
[\*] B. Buchin, Dr. C. Gemel, T. Cadenbach, Dr. R. Schmid, Prof. Dr. R. A. Fischer  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II  
Organometallics & Materials  
Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-321-4174  
E-mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

[\*\*] Organometallkomplexe 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.<sup>[12]</sup> 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 zerfällt es sich augenblicklich unter Freisetzung von  $[\text{GaCp}^*]$  und Bildung nicht näher charakterisierter Nebenprodukte. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Fluorbenzol zeigt neben den Signalen für die Protonen der  $\text{BAR}^{\text{F}}$ -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  $\text{Cp}^*$ -Ringes. Das  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -519$  ppm ist gegenüber  $[\text{GaCp}^*]$  ( $-653$  ppm)<sup>[13]</sup> und den Arenkomplexen  $[\text{Ga}(\text{Aren})_2][\text{GaX}_4]$  ( $\delta = -609$  bis  $-675$  ppm)<sup>[20]</sup> deutlich ins Tieffeld verschoben. Eine 1:1-Mischung von **1** mit  $[\text{GaCp}^*]$  in Fluorbenzol zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Koaleszenz beider  $\text{Cp}^*$ -Signale bei  $\delta = 1.80$  ppm. Offensichtlich findet ein schneller Austausch der  $\text{Ga}^+$ -Ionen zwischen  $[\text{GaCp}^*]$ -Einheiten statt, was sowohl eine vergleichsweise schwache  $\text{Ga}-\text{Cp}^*$ -Bindung als auch eine vollständige Dissoziation von **1** in die Ionen nahelegt.

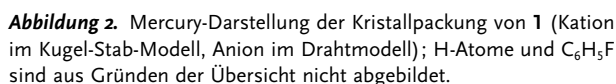
Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ .<sup>[14]</sup> Das Kation hat eine hochsymmetrische bipyramidale Doppelkegelstruktur, in der sich beide Ga-Atome nahezu exakt über und unter dem Zentrum des  $\text{C}_5$ -Ringes befinden (Abbildung 1). Die beiden Abstände  $\text{Ga}-\text{Cp}^*_{\text{centr.}}$  sind mit



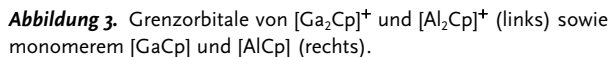
**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung des  $[\text{Ga}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ -Ions von **1** (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); H-Atome aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{Ga1}-\text{Cp}^*_{\text{centr.}}$  2.228,  $\text{Ga2}-\text{Cp}^*_{\text{centr.}}$  2.237;  $\text{Ga1}-\text{Cp}^*_{\text{centr.}}-\text{Ga2}$  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  $\text{Ga}-\text{C}$ -Abstände weichen mit 2.505 bis 2.562 Å kaum voneinander ab (vgl. Festkörperstruktur von  $[\text{GaCp}^*]$ : 2.380–2.421 Å).<sup>[15,16]</sup> Der Winkel  $\text{Ga1}-\text{Cp}^*_{\text{centr.}}-\text{Ga2}$  ist nahezu linear (178.2°).<sup>[17]</sup> Vergleichbare Strukturen mit  $\text{Cp}^*$  als symmetrisch koordiniertem Brückenliganden sind sehr selten. Ein Beispiel ist  $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*][\text{Krone-6}]^+[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2][\text{Krone-6}]^-$ , dessen Kation das zu **1** analoge Strukturmotiv einer  $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*]^+$ -Einheit aufweist.<sup>[18,19]</sup>

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

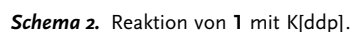


Die Stabilisierung von Ga<sup>I</sup>-Ionen in Lösung in Form von Aren-Komplexen ist bekannt, allerdings handelt es sich dabei um halogenidverbrückte Strukturen. Ein typisches Beispiel dafür ist [Ga(Mesityl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[GaX<sub>4</sub>] mit deutlich kleineren Ga-C<sub>Aryl</sub>-Abständen (ca. 3.0 Å) als in **1**.<sup>[20]</sup> Abbildung 3 zeigt die



denden  $\sigma$ -Orbital. Die Aufweitung der Ga-Cp<sub>centr.</sub>-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  $\pi$ - $\pi^*$ -Aufspaltung ist bei den ionischen Verbindungen [E<sub>2</sub>Cp]<sup>+</sup> etwas größer als bei [ECp] (7 eV in **1**, 6.1 eV in [GaCp]), wodurch sich insgesamt eine deutliche Schwächung der  $\pi$ -Bindung zu jedem einzelnen E ergibt.

Das  $[\text{Ga}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ -Ion kann somit als stabilisierte Form eines in Lösung bei normalen Bedingungen bisher nicht bekannten, nahezu „nackten“  $\text{Ga}^+$  aufgefasst werden und sollte als selektive Quelle für hochreaktives  $\text{Ga}^+$  wirken. Cokristallisationen von **1** mit weichen  $\pi$ -Donoren wie  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{SiMe}_3)$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ , Divinyldisiloxan, t,t,t-1,5,9-Cyclododecatrien und Ferrocen ergaben allerdings weder neue Produkte noch eine Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale. Die Umsetzung mit elektronenreichem Decamethylferrocen führte jedoch zu einer glatten Redoxreaktion unter augenblicklicher Ausfällung von Ga-Metall sowie der Bildung von  $[\text{GaCp}^*]$  und dem Ferrocenium-Kation  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ . Behandlung mit starken Lewis-Säuren ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) oder harten Nucleophilen ( $\text{LiCl}$ ) führte zur Zersetzung bzw. Disproportionierung und Ga-Abscheidung. Wie erhofft reagiert **1** jedoch glatt als Quelle für  $\text{Ga}^+$  mit  $\text{K}[\text{ddp}]$  zu  $[\text{GaCp}^*]$  und  $[\text{Ga}(\text{ddp})]$  (Schema 2).



Auch  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  reagiert im NMR-Experiment in Fluorbenzol überraschend glatt mit **1** unter selektiver Abspaltung von  $[\text{GaCp}^*]$  und Bildung einer neuen Spezies, bei der es sich laut NMR-Spektrum um das bisher unbekannte  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Amid  $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_n$  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  $\text{Ga}^+$ -Quelle zur Synthese neuer  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Verbindungen hin. Entsprechendes gilt für die Protonierung von  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  in Fluorbenzol, die zu tiefroten Lösungen führt, die wir derzeit untersuchen. Allgemein ist zu vermuten, dass analoge Reaktionen von Clustern des Typs  $[\text{M}_a(\text{ECp}^*)_a]$  mit  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$  unter selektiver Abspaltung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  zu interessanten reaktiven Produkten führen könnten.

1: Eine Lösung von  $[\text{GaP}^*]$  (85 mg, 0.415 mmol) in Fluorbenzol (3 mL) wurde langsam mit  $[\text{H}(\text{EtO}_2)_2][\text{Ba}^{\text{F}}]$  (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 eingengt 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.

<sup>1</sup>H-NMR (Fluorbenzol/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 8.30 (8H, [BAr<sup>F</sup>]), 7.63 (4H, [BAr<sup>F</sup>]), 1.69 ppm (15H, C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 7.73 (8H, [BAr<sup>F</sup>]), 7.57 (4H, [BAr<sup>F</sup>]), 2.24 ppm (15H, C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 162.2 (q, *J* = 50 Hz, [BAr<sup>F</sup>]), 135.2 ([BAr<sup>F</sup>]), 129.2 (q, *J* = 31.5 Hz, [BAr<sup>F</sup>]), 125.0 (q, *J* = 272.4 Hz, [BAr<sup>F</sup>]), 123.5 (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>), 117.9 ([BAr<sup>F</sup>]), 10.1 ppm (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>); <sup>71</sup>Ga-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = -519 ppm. Elementaranalyse: ber. für C<sub>48</sub>H<sub>32</sub>BF<sub>25</sub>Ga<sub>2</sub> (**1**·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F): C 46.72, H 2.61; gef.: C 46.27, H 2.85.

Quantenchemische Rechnungen: Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian03<sup>[22]</sup> mit dem Hybrid-funktional B3LYP<sup>[23,24]</sup> und dem Allelektronen-Basisatz cc-pVDZ<sup>[25,26]</sup> 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. Stammler, *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. Kempter, 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. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849–851.
- [13] D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 37–40.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **1**·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F: 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,  $\alpha$  = 92.643(18),  $\beta$  = 92.006(15),  $\gamma$  = 112.327(19)°, *V* = 2363.8(10) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.636 mg m<sup>-3</sup>, 2  $\theta_{\text{max}}$  = 50.10,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  = 0.71073 Å, *T* = 105(2) K. 28404 gemessene Reflexe, davon 8322 einzigartig [*R*(int) = 0.0527] (Diffraktometer Oxford Excalibur 2); Strukturlösung und -verfeinerung mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97. Die endgültigen Werte für *R*1 und *wR*2(*F*<sup>2</sup>) 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](http://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 Ga<sub>2</sub>O, 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.