

## Metalloidkomplexe

DOI: 10.1002/ange.200601007

„Nacktes“ Ga<sup>+</sup> und In<sup>+</sup> als reine Acceptorliganden: Struktur und Bindungsverhältnisse von [GaPt(GaCp\*)<sub>4</sub>][BAR<sup>F</sup>]<sup>2+</sup>

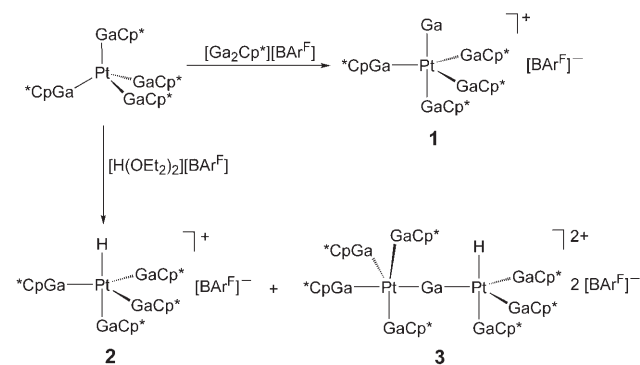
Beatrice Buchin, Christian Gemel, Thomas Cadenbach, Israel Fernández, Gernot Frenking\* und Roland A. Fischer\*

Niedervalente Verbindungen von Elementen der Gruppe 13, insbesondere die Reihe ECp\* (E = Al, Ga, In; Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), sind faszinierende carbenoide  $\sigma$ -Donor-Liganden für Übergangsmetall-Metalloid-Komplexe und -Cluster.<sup>[1]</sup> So wurden unlängst die homoleptischen metallreichen Cluster [M<sub>n</sub>(ECp\*)<sub>n</sub>] (M = Pd, Pt) beschrieben, deren gemischter Kern

{M<sub>n</sub>E<sub>n</sub>} lediglich von Cp\*-Liganden umgeben ist.<sup>[2]</sup> Interessante Reaktivitäten umfassen Si-H- und C-H-Bindungsaktivierungen an elektronenreichen Fragmenten [M(AlCp\*)<sub>n</sub>] (M = Fe, Ru, Ni; n = 3, 4) sowie die ungewöhnliche C-C-Bindungsspaltung bei der Umlagerung von [Cp\*Rh(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(GaCp\*)] in das zwitterionische Rhodocenium-System [Cp\*Rh{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>(GaMe<sub>3</sub>)}].<sup>[3]</sup> Die  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften und der sterische Anspruch von ER hängen ganz offensichtlich von der Beschaffenheit des Restes R ab. So sättigt der starke  $\pi$ -Donor Cp\* die leeren p-Orbitale von E effizient ab und vermindert so die  $\pi$ -Acidität der Liganden, während für große Alkyl- oder Arylsubstituenten R eine substanzielle  $\pi$ -Rückbindung berechnet wurde.<sup>[4]</sup> Ferner wurde gezeigt, dass elektrostatische Wechselwirkungen zur gesamten M-E-Bindung im gleichen Maße beitragen wie die kovalenten Anteile.<sup>[5]</sup>

Wie steht es nun mit substituentenfreien E<sup>+</sup>-Kationen als „Liganden“? Komplexe vom Typ [(L<sub>n</sub>M)<sub>a</sub>E], in denen „nackte“ Gruppe-13-Metalle auftreten, sind bekannt für a = 2–4. Diese Reihe beschränkt sich jedoch auf Verbindungen, in denen L<sub>n</sub>M ein Carbonylmetallat-Fragment ist; überdies liegt E eher in der Oxidationsstufe +III als +I vor, und es ist in verbrückender Position gebunden (M-E-M).<sup>[6,7]</sup> Braunschweigs Komplexe mit einem Boratom in der Koordinationssphäre von Fe-, Pt- und Pd-Fragmenten weisen in diesem Zusammenhang auf eine neue Bindungssituation hin.<sup>[8]</sup> Komplexe der schwereren Gruppe-13-Monokationen E<sup>+</sup> wurden bisher nicht beschrieben – mit der bemerkenswerten Ausnahme von Tl<sup>+</sup>, dessen „metallophile“ Bindung an d<sup>8</sup>- oder d<sup>10</sup>-Zentren wie Pt<sup>II</sup>, Pt<sup>0</sup> oder Au<sup>I</sup> in [L<sub>n</sub>M–Tl<sup>+</sup>] durch Dispersionswechselwirkungen und weitreichende Polarisationsseffekte ohne kovalente Beiträge erklärt werden kann.<sup>[9]</sup> Vor kurzem wurden in Form von [E<sub>2</sub>Cp\*][BAR<sup>F</sup>] (BAR<sup>F</sup> = B{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}) neue Ga<sup>+</sup>- und In<sup>+</sup>-Transferreagentien zugänglich,<sup>[10]</sup> mit deren Hilfe wir die Eigenschaften der Bindung von E<sup>+</sup> zu elektronenreichen {L<sub>n</sub>Pt<sup>0</sup>}-Fragmenten eingehender untersuchten (Schema 1).

Wird [Pt(GaCp\*)<sub>4</sub>] mit einer äquimolaren Menge an [Ga<sub>2</sub>Cp\*][BAR<sup>F</sup>] in Fluorbenzol versetzt, so tritt sofort ein Farbumschlag der Reaktionsmischung nach Tiefrot ein. Bei 25 °C bilden sich durch langsame Diffusion von n-Hexan in diese Lösung schwach gelbe Einkristalle von [GaPt(GaCp\*)<sub>4</sub>][BAR<sup>F</sup>] (1), die in 94 % Ausbeute isoliert wurden.



**Schema 1.** Reaktion von [Pt(GaCp\*)<sub>4</sub>] mit [Ga<sub>2</sub>Cp\*][BAR<sup>F</sup>] und [H(OEt)<sub>2</sub>][BAR<sup>F</sup>].

[\*] Dr. I. Fernández, Prof. Dr. G. Frenking  
Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-5566  
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

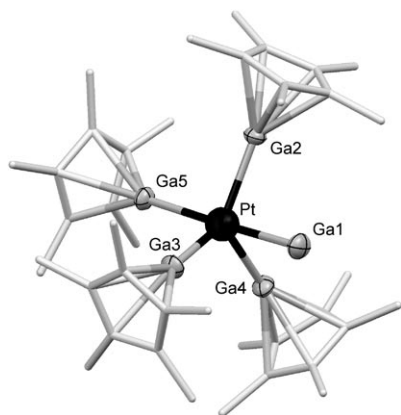
B. Buchin, Dr. C. Gemel, T. Cadenbach, Prof. Dr. R. A. Fischer  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II  
Organometallics & Materials  
Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)  
Fax (+49) 234-321-4174  
E-Mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

[\*\*] Organoerdmetallkomplexe von d-Block-Elementen, XLIV. Mitteilung. – XLIII. Mitteilung: A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2006**, 1551–1553. Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; BAR<sup>F</sup> = B{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}.<sup>4</sup>



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

Das  $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_4]^+$ -Kation von **1** weist eine etwas verzerrt trigonal-bipyramidale Struktur mit  $\text{Ga}^+$  in axialer Position auf (Abbildung 1).<sup>[11]</sup> Die äquatorialen  $\text{GaCp}^*$ -Liganden sind leicht zum terminalen  $\text{Ga}^+$  hin gebogen, sodass die  $\text{Ga1-Pt}$ -



**Abbildung 1.** Molekülstruktur des Kations von **1** (Mercury-Darstellung; Wasserstoffatome sind nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-Ga1 2.4593(9), Pt1-Ga2 2.3474(7), Pt1-Ga3 2.3577(8), Pt1-Ga4 2.3515(8), Pt1-Ga5 2.4435(8),  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga2}$  1.910,  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga3}$  1.925,  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga4}$  1.913,  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga5}$  1.942;  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga2-Pt1}$  171.33,  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga3-Pt1}$  163.96,  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga4-Pt1}$  165.81,  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga5-Pt1}$  169.94, Ga1-Pt1-Ga5 176.83(3), Ga1-Pt1-Ga2 82.75(3), Ga1-Pt1-Ga3 84.05(3), Ga1-Pt1-Ga4 82.92(3), Ga2-Pt1-Ga3 112.44(3), Ga2-Pt1-Ga4 121.54(3), Ga3-Pt1-Ga4 121.89(3), Ga2-Pt1-Ga5 96.09(3), Ga3-Pt1-Ga5 99.12(3), Ga4-Pt1-Ga5 95.23(3).

Gax-Winkel ( $x=2, 3, 4$ ) näher bei  $80^\circ$  als bei  $90^\circ$  liegen. Dieses Verhalten gleicht dem „Umbrella-Effekt“ in klassischen Carbonylmetallhydriden  $[(\text{CO})_n\text{M-H}]$ .<sup>[12]</sup> Die äquatorialen Pt-Ga-Abstände betragen durchschnittlich 2.352 Å und sind mit jenen in der Ausgangssubstanz  $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$  vergleichbar ( $\varnothing$  2.335 Å). Interessanterweise liegt der Ga1-Pt-Abstand von 2.459(1) Å sehr nah an dem Wert für den axialen  $\text{Cp}^*\text{Ga5-Pt}$ -Abstand (2.444(1) Å), und beide sind gegenüber den Bindungen zu äquatorialen Liganden etwas vergrößert.

Die  $\eta^5\text{-Cp}^*$ -Liganden weisen keine ungewöhnlichen Merkmale auf. Das zugehörige  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt nur ein breites, wenig informatives Signal bei  $\delta = -640$  ppm ( $\delta\nu_{1/2} \approx 2$  kHz), und eine  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Resonanz konnte nicht detektiert werden. In den Festkörper-MAS- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1** sind zwei Sätze von Signalen für die  $\text{GaCp}^*$ -Liganden im erwarteten Verhältnis von 1:3 zu sehen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** in Lösung findet man zwei Singulets bei  $\delta = 1.81$  und 1.77 ppm. Die relativen Intensitäten sind jedoch sowohl von der Konzentration an **1** als auch von der Temperatur abhängig, was auf ein dynamisches Gleichgewicht verschiedener Spezies hindeutet: Eine Mischung aus **1** und  $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$  im Molverhältnis 2:1 ergab eine Reihe von scharfen Signalen für koordinierte  $\text{GaCp}^*$ -Gruppen, nicht umgesetztes  $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$  war jedoch nicht enthalten. In gleicher Weise lieferte eine Mischung aus  $\text{GaCp}^*$  und **1** (1:1) mehrere scharfe Signale im  $\text{GaCp}^*$ -Bereich, jedoch keines für freies  $\text{GaCp}^*$ .

Die Bindung von  $\text{Ga}^+$  an den 18-Elektronen-Komplex  $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$  ist offenbar darauf zurückzuführen, dass  $\text{Ga}^+$

als (weiche) Lewis-Säure reagiert und nicht, wie  $\text{GaCp}^*$ , als Lewis-Base. Die analoge Protonierung von elektronenreichen Übergangsmetallzentren wurde von Tolman et al. anhand der Reaktionen der  $d^{10}$ -Komplexe  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_4]$  zu  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_4\text{H}]^+$  eingehend untersucht.<sup>[13]</sup> Entsprechend tritt auch bei der Zugabe von  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^F]$  zu einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$  in Fluorbenzol ein sofortiger Farbumschlag zu Tiefrot auf.<sup>[14a]</sup> Durch Diffusion von *n*-Hexan wurde aus dieser Lösung ein Gemisch aus einkristallinem **2** und **3** erhalten (Schema 1), das unter dem Mikroskop manuell getrennt werden konnte. Setzt man  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^F]$  im Überschuss ein, so verschiebt sich das Verhältnis zugunsten von **3**. Wahrscheinlich ist **2** ein Intermediat auf dem Weg zu dem ungewöhnlichen  $\text{Ga}^+$ -verbrückten Produkt **3**. Dabei entsteht durch Abspaltung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  aus **2** zunächst das nicht beobachtete Fragment  $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_3]^+$  (siehe **1B** in Tabelle 1 und 2). Die NMR-spektroskopische Überwachung der Reaktion ergab komplexe Spektren, in denen sehr breite, überlappende Signale auf Protonierungsgleichgewichte hindeuten.

Um das generelle Prinzip weiter zu ergründen, setzten wir  $[\text{PtL}_4]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{GaCp}^*$ ) mit  $\text{Ti}[\text{BAR}^F]$  und  $\text{In}[\text{BAR}^F]$ <sup>[14b]</sup> als  $\text{Ti}^+$ - bzw.  $\text{In}^+$ -Quellen um. Mehrere Produkte dieser Reaktionen werden zurzeit untersucht, unter anderem das orangefarbene, kristalline  $[\text{InPt}(\text{PPh}_3)_3][\text{BAR}^F]$  (**4**), in dem das Platinzentrum nach Abspaltung eines  $\text{PPh}_3$ -Liganden trigonal-pyramidal koordiniert ist, wobei  $\text{In}^+$  die axiale Position besetzt (siehe Hintergrundinformationen).

Wir haben die Bindungssituation im Kation von **1** mit DFT-Rechnungen (BP86/TZ2P) an den Modellkomplexen  $[\text{GaPt}(\text{GaCp})_n]^+$  (**1A**,  $n=4$ ; **1B**,  $n=3$ ) und  $[\text{EPt}(\text{PMe}_3)_3]^+$  (**4E**,  $\text{E} = \text{Ga}, \text{In}$ ;  $C_s$ -Symmetrie) untersucht.<sup>[15]</sup> (Die Modelle **1B** und **4E** wurden aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu **3** (Schema 1) bzw. **4** einbezogen.) Zur Einstufung der  $\text{E}^+$ -Pt-Wechselwirkungen wurde die EDA-Methode (EDA: energy decomposition analysis) verwendet, die bereits bei der Charakterisierung der Bindungssituation in Gruppe-13-Diyl-Komplexen  $[(\text{CO})_n\text{M-ER}]$  und  $[\text{M}(\text{ER})_n]$  ( $\text{M} = \text{Element der Gruppe 6, 8 oder 10}$ )<sup>[5,17,18]</sup> erfolgreich war.<sup>[15e,f,16]</sup> Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst (siehe auch Tabelle S1 der Hintergrundinformationen).

Der berechnete Ga1-Pt-Abstand in **1A** (2.494 Å) ist ein wenig größer als in **1** (2.459(1) Å), was eventuell auf Packungseffekte zurückzuführen ist, welche die Donor-Acceptor-Bindung verkürzen.<sup>[19]</sup> Es liegt nahe, die Modellkomplexe zum Zwecke einer Diskussion der Bindungssituation in die Fragmente  $\text{E}^+$  und  $[\text{PtL}_n]$  zu zerlegen, da übliche Modelle von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen Bindungspartnern mit geschlossenen Schalen ausgehen. Darüber hinaus haben wir auch die alternative Zerlegung in  $\text{E}$  und  $[\text{PtL}_n]^+$  in Betracht gezogen. Jedoch ist zu erwarten, dass dieses Modell weniger günstig ist, da die Stabilisierung durch Wechselwirkungen von  $\text{E}^+$  mit Lösungsmittelmolekülen und Gegenionen in Lösung fehlt. Die Ergebnisse der EDA deuten auf einen substanziellen kovalenten Anteil der  $\text{E}^+$ -Pt-Bindung hin (47–57 % von  $\Delta E_{\text{orb}}$ ; Tabelle 1). Die Aufteilung von  $\Delta E_{\text{orb}}$  in die Beiträge der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale bestätigt eine starke  $\text{E}^+$ -Pt- $\pi$ -Wechselwirkung. Der Beitrag von  $\Delta E_{\pi}$  zur gesamten Orbitalwechselwirkung beträgt für **1A** 39 % und für **1B** 49 % – die

**Tabelle 1:** EDA der Modellverbindungen **1A**, **1B** und **4E** (E = Ga, In) mit BP86/TZ2P (Energiewerte in [kcal mol<sup>-1</sup>]), berechnete Bindungslängen (Pt–E in [Å]) und Partialladungen  $q(E)$  der E-Atome.

	<b>1A</b>	<b>1B</b>	<b>4Ga</b>	<b>4In</b>
Symmetrie	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>
$\Delta E_{\text{int}}$	–81.4	–84.8	–90.7	–73.6
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	118.5	111.8	124.4	104.2
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	–85.6	–87.6	–104.7	–93.8
	(42.8 %)	(44.5 %)	(48.6 %)	(52.8 %)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	–114.2	–110.0	–110.5	–84.0
	(57.2 %)	(55.5 %)	(51.4 %)	(47.2 %)
$\Delta E_0^{[b]}$	–69.5	–55.7	–57.3	–43.3
	(60.8 %)	(51.0 %)	(51.8 %)	(51.6 %)
$\Delta E_{\pi}^{[b]}$	–44.8	–53.4	–53.2	–40.8
	(39.2 %)	(49.0 %)	(48.2 %)	(48.4 %)
$\Delta E_{\text{prep}}$	8.8	3.1	5.9	5.1
$\Delta E (= -D_e)$	–72.6	–81.7	–84.8	–68.5
$r(\text{Pt}–\text{E})$	2.494	2.353	2.346	2.565
$q(E)$	0.21	0.26	0.23	0.30

[a] Die Werte in Klammern geben den prozentuellen Beitrag zu der gesamten Anziehung an ( $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ ). [b] Die Werte in Klammern geben den prozentuellen Beitrag zu der gesamten (kovalenten) Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

Ga<sup>+</sup>-Pt- $\pi$ -Bindung ist also fast genauso stark wie die Ga<sup>+</sup>-Pt- $\sigma$ -Bindung.

Diese Folgerung wird durch eine Populationsanalyse gestützt (Tabelle 2): Die p( $\pi$ )-AOs von Ga<sup>+</sup> in **1B** sind nahezu ebenso stark besetzt wie die p( $\sigma$ )-AOs. Die p( $\pi$ )-Population an Ga<sup>+</sup> ist in **1A** ein wenig niedriger als in **1B**, was gut mit dem geringeren  $\pi$ -Beitrag übereinstimmt, der in der EDA erhalten wurde. Die Besetzung der  $\sigma$ -Orbitale an Ga<sup>+</sup> (s und p<sub>z</sub>) ist immer größer als 2.0. Interessanterweise ist die Partialladung an Ga<sup>+</sup> in **1A** und **1B** nur gering (+0.21 bzw. +0.26), wohingegen das Platinfragment insgesamt eine deutlich höhere positive Ladung trägt. Dieser Bindungsana-

**Tabelle 2:** Mulliken-Populationsanalyse der Modellkomplexe **1A**, **1B** und **4E** (E = Ga, In) mit BP86/TZ2P. Besetzungen der Valenz-Atomorbitale und Polarisationsfunktionen.

	<b>1A</b>	<b>1B</b>	<b>4Ga</b>	<b>4In</b>
s	1.91	1.87	1.90	1.83
p	0.88	0.76	0.91	0.85
p <sub>z</sub> = p( $\sigma$ )	0.58	0.37	0.45	0.45
p <sub>x</sub> + p <sub>y</sub> = p( $\pi$ )	0.30	0.38	0.44	0.38
d	0.07	0.07	0.09	0.08
f	0.02	0.02	0.03	0.02

lyse von **1A** und **1B** zufolge wirkt Ga<sup>+</sup> sowohl als  $\sigma$ -Acceptor als auch als  $\pi$ -Acceptor; das inerte Elektronenpaar von Ga<sup>+</sup> hat hauptsächlich s-Charakter und geht keinerlei koordinative Bindungen ein. Diese Situation ist also gegensätzlich zu der bei GaCp\*, das ein schwacher  $\pi$ -Acceptor ist und mit dem freien Elektronenpaar am Gallium als starker  $\sigma$ -Donor fungiert. Ähnliches trifft auf In<sup>+</sup> und InCp\* zu, wenn man

[InPt(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**4In**) als Modell für den Komplex **4** analysiert (Tabellen 1 und 2).

Die Metallfragmente [PtL<sub>n</sub>] in **1** und **4** sind daher reine Donoren für E<sup>+</sup>. Weder die Variation der Liganden L (Austausch von GaCp gegen PMe<sub>3</sub> bzw. GaCp\* gegen PPh<sub>3</sub>) noch der Koordinationszahl in [PtL<sub>n</sub>] ( $n = 3, 4$ ) beeinflussen die Donoreigenschaften in besonderem Maße. Die Existenz von Verbindung **3** (Schema 1) mit einem verbrückenden Ga<sup>+</sup>-Liganden zwischen zwei [Pt(GaCp\*)<sub>n</sub>]-Donorfragmenten bestätigt hervorragend die Resultate dieser Analyse. Der  $D_e$ -Wert für **1B** (81.7 kcal mol<sup>-1</sup>) ist sogar größer als derjenige für **1A** (72.6 kcal mol<sup>-1</sup>; Tabelle 1), was darauf hindeutet, dass deprotoniertes **3**, [(Cp\*Ga)<sub>4</sub>Pt–Ga–Pt(GaCp\*)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, – oder sogar das symmetrische [(Cp\*Ga)<sub>3</sub>Pt–Ga–Pt(GaCp\*)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> – bei der Synthese von **3** in der Reaktionslösung existieren könnte. Wir schlagen daher vor, E<sup>+</sup> als ein Metallanalogon zu H<sup>+</sup> anzusehen. Dieses Konzept stimmt mit der dynamischen Situation von **1** in Lösung überein: Hier liegt eine Reihe verschiedener Spezies vor, von denen wir bisher nur die Titelverbindung in kristalliner Form isolieren konnten. Andere interessante Spezies warten vielleicht schon auf ihre Entdeckung.

## Experimentelles

**1:** Eine Lösung von [Pt(GaCp\*)<sub>4</sub>] (100 mg, 0.0985 mol) in Fluorbenzol (5 mL) wurde mit einer Lösung von [Ga<sub>2</sub>Cp\*][BAR<sup>F</sup>] (112 mg, 0.0985 mol) in Fluorbenzol (2 mL) versetzt. Langsame Diffusion von *n*-Hexan in diese Lösung ergab schwach gelbe Einkristalle von **1**. Ausbeute: 180 mg (94 %). C,H-Analyse (%) für C<sub>72</sub>H<sub>72</sub>BF<sub>24</sub>Ga<sub>5</sub>Pt: ber. C 44.40, H 3.73; gef. C 43.97, H 3.58.

**2, 3:** Eine Lösung von [Pt(GaCp\*)<sub>4</sub>] (100 mg, 0.0985 mol) und [H(OEt)<sub>2</sub>][BAR<sup>F</sup>] (100 mg, 0.0985 mol) in Fluorbenzol (5 mL) wurde mit *n*-Hexan (15 mL) überschichtet und zur Kristallisation 30 h bei Raumtemperatur gelagert. Die Einkristalle von **2** und **3** wurden manuell getrennt (Ausbeuten jeweils 20–30 %) und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

**4:** [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (94 mg, 0.0757 mmol) und In[BAR<sup>F</sup>] (74 mg, 0.0757 mmol) wurden in Fluorbenzol (5 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde einige Minuten gerührt, bis sich die Farbe der Lösung in Tiefrot änderte. Langsame Zugabe von *n*-Hexan lieferte **4** als orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 134 mg (90 %). C,H-Analyse (%) für C<sub>92</sub>H<sub>62</sub>BF<sub>25</sub>InP<sub>3</sub>Pt (1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F): ber. C 53.74, H 3.04; gef. C 53.02, H 3.77.

Eingegangen am 14. März 2006,  
veränderte Fassung am 10. April 2006  
Online veröffentlicht am 6. Juli 2006

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Elemente der Gruppe 13 · Gallium · Metalloide · Platin

- [1] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H. G. Stammer, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314.
- [2] a) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kemper, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176; b) T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1636–1646.
- [3] a) T. Steinke, M. Cokoja, C. Gemel, A. Kemper, A. Krapp, G. Frenking, U. Zenneck, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3003–3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2943–2946; b) T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2349–2352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*,

- 2299–2302; c) T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17068–17078.
- [4] a) W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics* **1999**, *18*, 3778–3780; b) J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [5] a) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571–582; b) J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683–1693.
- [6] a) N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 91–182; b) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [7] a) K. Ueno, T. Watanabe, H. Tobita, H. Ogino, *Organometallics* **2003**, *22*, 4375–4377; b) N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, J. K. Day, C. Jones, L.-I. Ooi, *Organometallics* **2005**, *24*, 5891–5900; c) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133.
- [8] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [9] a) J. R. Stork, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6512–6513; b) V. J. Catalano, B. L. Bennett, S. Muratidis, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 173–174; c) E. J. Fernandez, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Perez, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2022–2023.
- [10] a) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1091–1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1074–1076; b) A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, J. D. Gorden, A. Voigt, *Chem. Commun.* **2001**, 175–176; c)  $[\text{Al}_2\text{Cp}^*]^+$  konnte vor kurzem in der Gasphase massenspektrometrisch detektiert werden: K. Koch, R. Burgert, H. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1512–1518; K. Koch, R. Burgert, G. Stösser, H. Schnöckel, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2005**, *11*, 469–474.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallabmessungen  $0.25 \times 0.20 \times 0.1$  mm; monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 19.637(3)$ ,  $b = 15.543(3)$ ,  $c = 25.475(5)$  Å,  $\beta = 95.115(14)^\circ$ ,  $V = 7744(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.671$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max.}} = 50.08^\circ$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $T = 109(2)$  K. 62 970 Reflexe (davon 13 723 unabhängige) wurden an einem Oxford-Excalibur-2-Diffraktometer gemessen ( $R(\text{int}) = 0.0794$ ). Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97.<sup>[20]</sup> Endgültige Werte (für alle Daten):  $R1 = 0.0701$  und  $wR2(F^2) = 0.1000$ . CCDC-601480 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.
- [12] J. A. Zubieta, J. J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 251–475.
- [13] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4217–4222; b) C. A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3128–3129.
- [14] a) Synthese von  $[\text{H}(\text{OEt}_2)][\text{BAR}^F]$ : M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922; b)  $[\text{BAR}^F]$  ist quantitativ durch Protolyse von  $\text{InCp}^*$  mit  $[\text{H}(\text{OEt}_2)][\text{BAR}^F]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhältlich; eine detaillierte Synthesevorschrift ist in den Hintergrundinformationen zu finden. Alternativ zu  $[\text{In}(\text{BAR}^F)]$  kann  $[\text{In}_2\text{Cp}^*][\text{BAR}^F]$  als  $\text{In}^+$ -Quelle in dieser Reaktion dienen.
- [15] a) Die Energieoptimierung der Moleküle erfolgte zunächst ohne Symmetriebeschränkung ( $C_1$ ). Die so erhaltene Struktur war nahezu  $C_s$ -symmetrisch. Eine neuerliche Optimierung von **1A**, **1B** und **4E** in  $C_s$ -Symmetrie ergab Strukturen, die nur wenig ( $< 0.2$  kcal mol<sup>-1</sup>) über den  $C_1$ -Energieminima lagen. Die  $C_s$ -Strukturen wurden in der EDA genutzt, um die Orbitalwechselwirkungen in  $\sigma(\text{a}')$ - und  $\pi(\text{a}'')$ -Beiträge aufzuteilen. Der gesamte  $\pi$ -Beitrag zum  $\Delta E_{\text{orb}}$ -Term ist das Doppelte des  $\Delta E_{\text{orb}}(\text{a}'')$ -Werts. Alle Rechnungen wurden auf BP86-Niveau durchgeführt: b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822. In dieser Arbeit wurden Basissätze von TZ2P-Qualität verwendet, Slater-Orbitale (STOs) dienten als Basisfunktionen: d) J. G. Snijders, P. Vernooijs, E. J. Baerends, *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 483–509. Ein zusätzlicher Satz von s-, p-, d-, f- und g-STOs wurde zum Anpassen der Moleküldichten und für die präzisere Darstellung der Coulomb- und Austauschpotentiale in jedem Zyklus genutzt: e) J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS-Method*, Internal Report, Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande, **1984** (niederländisch). Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket ADF ausgeführt: f) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 15 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 1; g) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967. Die Partialladungen der Atome wurden mit der Hirshfeld-Methode berechnet: F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- [16] a) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10; b) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244. c) Die EDA teilt die unmittelbaren Wechselwirkungsenergien zwischen den gebundenen Fragmenten  $\Delta E_{\text{int}}$  in drei Hauptbeiträge auf, namentlich in die Pauli-Abstoßung  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ , in die quasiklassische elektrostatische Wechselwirkung  $\Delta E_{\text{elstat}}$  und in die (kovalenten) Orbitalwechselwirkungen  $\Delta E_{\text{orb}}$ . Der letzte Term kann für Orbitale mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Symmetrie in die Beiträge  $\Delta E_\sigma$  und  $\Delta E_\pi$  aufgespalten werden. Weitere Details und eine Beschreibung der Methode sind in Lit. [15f,g] und [18] zu finden.
- [17] M. Dörr, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 843–850.
- [18] Übersichten zu EDA-Studien von Metall-Ligand-Wechselwirkungen: a) G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 239, 55–82; b) M. Lein, G. Frenking in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years* (Hrsg.: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseri), Elsevier, Amsterdam, **2005**, S. 291–372.
- [19] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741–8753.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.