

# Platin-Komplexe mit terminal gebundenen $\text{Ga}^+$ - und $\text{In}^+$ -Ionen

Simon Aldridge\*

## Stichwörter:

Gallium · Indium · Kationen · Lewis-Säuren · Niedervalente Liganden

Die Koordinationschemie niedervalenter Ligandsysteme der Gruppe 13 ist ein hochaktuelles Gebiet der modernen Hauptgruppenchemie, das in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte verzeichnete.<sup>[1]</sup> Ziel ist es, grundlegende Muster der elektronischen Strukturen, Bindungsverhältnisse und Reaktivitäten aufzudecken und vergleiche mit den „klassischen“ Liganden der Gruppe 14 (z.B. Carbonylen, Carbenen, Vinylidenen) anzustellen.<sup>[2]</sup> Für die schwereren Elemente der Gruppe 13 wurden Syntheserouten zu Diyl-Liganden (des Typs RE) und verwandten basestabilisierten Systemen kürzlich entwickelt, und die chemischen Eigenschaften ihrer Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallkomplexe wurden untersucht.<sup>[1,3-7]</sup> Die  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptor-eigenschaften dieser Liganden wurden ausführlich diskutiert (Abbildung 1) und lösten in manchen Fällen nicht wenige Kontroversen aus.<sup>[8-10]</sup> Solche Eigenschaften hängen stark von der Art des Diylsubstituenten R ab; so ist  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  ein sehr guter  $\sigma$ -Donor-Ligand, fungiert aber wegen der stark konkurrierenden  $\pi$ -Donoreigenschaften des  $\text{Cp}^*$ -Fragments als schwächer  $\pi$ -Acceptor gegenüber Übergangsmetallzentren.<sup>[1,10]</sup> Alkylsubstitu-

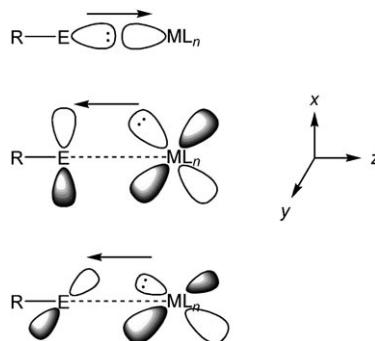
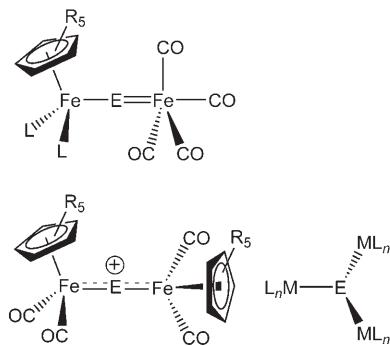


Abbildung 1. Wechselwirkungen von  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptor-Orbitalen eines Diyl-Liganden der Gruppe 13 (RE) mit einem Übergangsmetallzentrum.



Schema 1. Bereits bekannte Klassen von Übergangsmetallkomplexen mit „nackten“ Elementen der Gruppe 13 als Brückenliganden.

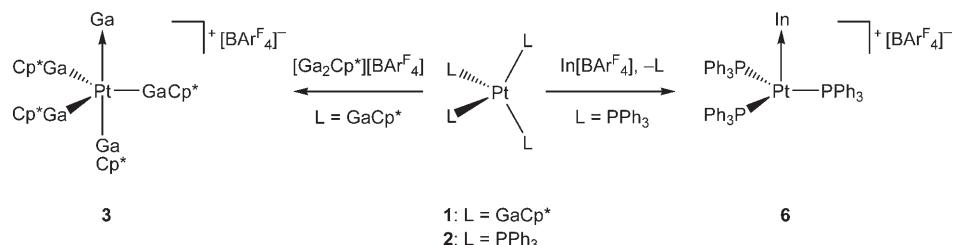
enten bieten in dieser Hinsicht weniger Konkurrenz, sodass bei Metallkomplexen z.B. des  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}\}\text{Ga}$ -Liganden ein größerer  $\pi$ -Beitrag zur M-E-Bindung gefunden wird.<sup>[8]</sup> Setzt man diese Überlegung fort, so könnte man erwarten, dass „nackte“ Gallium- oder Indiumkationen, die keinen Diylsubstituenten tragen, sehr starke  $\pi$ -Acceptor-eigenschaften haben. Obwohl Übergangsmetallkomplexe mit „nackten“ Elementen der Gruppe 13, die eine verbrückende Koordination zwischen zwei oder mehr Metallzentren eingehen, schon mehrfach beschrieben wurden (Schema 1),<sup>[11-14]</sup> und obwohl gut belegt ist, dass  $\text{Ti}^+$  nichtkovalente Wechselwirkungen mit Edelmetallzentren ein geht,<sup>[15]</sup> waren terminal gebundene  $\text{Ga}^+$ - oder  $\text{In}^+$ -Liganden bis zum Erscheinen einer jüngsten Studie von Frenking, Fischer und Mitarbeitern unbekannt.<sup>[16]</sup>

Der Schlüssel zu der in Lit. [16] beschriebenen Syntheseroute (Schema 2) liegt in der Verfügbarkeit löslicher  $\text{Ga}^+$ - und  $\text{In}^+$ -Transferreagentien mit schwach koordinierenden Gegenionen, von de-

nen kürzlich mehrere Vertreter durch Cowley, MacDonald, Fischer und Mitarbeiter beschrieben wurden.<sup>[17-19]</sup> Eines dieser Reagentien,  $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*]^{+}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^{-}$  ( $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5}$ ),<sup>[19]</sup> lieferte bei Umsetzung mit dem elektronenreichen  $\text{d}^{10}$ -Platin(0)-Komplex  $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$  (**1**)<sup>[20]</sup> die neuartige Verbindung  $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_4]^{+}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^{-}$  (**3**).<sup>[16]</sup> Auf ähnliche Weise ergab die Reaktion von **1** mit der Brønsted-Säure  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^{+}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^{-}$  den Komplex  $[\text{HPt}(\text{GaCp}^*)_4]^{+}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^{-}$  (**4**) sowie die zweikernige Spezies  $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Pt}(\mu\text{-Ga})\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_3\text{H}]^{2+}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^{-2}$  (**5**), die einen verbrückenden  $\text{Ga}^+$ -Liganden zwischen zwei Platinzentren enthält. Ganz entsprechend wurde das neuartige  $\text{In}^+$ -Reagens  $\text{In}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^{-}$  eingesetzt, um durch Reaktion mit  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  (**2**) unter Abspaltung eines Phosphanliganden den Komplex  $[\text{InPt}(\text{PPh}_3)_3]^{+}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^{-}$  (**6**) zu erzeugen. Die Strukturen von **3** und **6** im Festkörper wurden kristallographisch bestimmt. Es sind die ersten strukturell charakterisierten Übergangsmetallkomplexe, die „nackte“  $\text{Ga}^+$ - bzw.  $\text{In}^+$ -

[\*] Dr. S. Aldridge<sup>[+]</sup>  
Centre for Fundamental and Applied  
Main Group Chemistry  
School of Chemistry, Cardiff University  
Main Building, Park Place  
Cardiff, CF10 3AT (Großbritannien)  
Fax: (+44) 2920-874-030  
E-Mail: AldridgeS@cardiff.ac.uk

[+] Adresse ab Januar 2007:  
Inorganic Chemistry, University of Oxford  
South Parks Road, Oxford, OX1 3QR  
(Großbritannien)



**Schema 2.** Synthese der Komplexe **3** und **6**; dies sind die ersten Übergangsmetallkomplexe mit terminal gebundenen Ga<sup>+</sup>- und In<sup>+</sup>-Liganden ( $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ -3,5).

Ionen als terminal gebundene Liganden enthalten.

Die Struktur des  $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_4]^+$ -Ions in **3** besteht aus einem Platinzentrum mit annähernd trigonal-bipyramidaler Koordinationsumgebung, wobei der Ga<sup>+</sup>-Ligand eine der beiden apikalen Koordinationsstellen besetzt. Das  $[\text{InPt}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Ion zeigt eine ähnliche, trigonal-pyramidal Struktur, wobei der In<sup>+</sup>-Ligand die apikale Koordinationsstelle besetzt und die entsprechende *trans*-Position vermutlich aus sterischen Gründen unbesetzt bleibt. Die äquatorialen Pt-Ga(Cp<sup>\*</sup>)-Bindungen in **3** (mittlere Bindungslänge 2.352 Å) sind nur geringfügig länger als in der vierfach koordinierten, homoleptischen Vorstufe **1** (2.335 Å).<sup>[16,20]</sup> Wie für ein trigonal-bipyramidales System zu erwarten, ist die Pt-Ga-Bindung zum axialen GaCp<sup>\*</sup>-Liganden deutlich länger (2.444(1) Å). Interessanterweise und trotz des geringeren sterischen Anspruchs des Ga<sup>+</sup>-Liganden (verglichen mit GaCp<sup>\*</sup>) ist die Pt-Ga-Bindung zum „nackten“ Ga<sup>+</sup>-Liganden sogar noch länger (2.459(1) Å).

Eine zentrale Frage, der in dieser Studie nachgegangen wurde, betrifft die Art der Bindung zwischen dem Ga<sup>+</sup>- oder In<sup>+</sup>-Liganden und dem Platinzentrum. Als Ausgangspunkt zur Beschreibung der Bindungssituation in **3** nehmen die Autoren eine Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung zwischen dem geschlossenschaligen 18-Elektronensystem  $\{\text{PtL}_4\}$  (als Lewis-Base) und der weichen Lewis-Säure Ga<sup>+</sup> an. Um genaueren Einblick zu gewinnen, wurde eine DFT-basierte EDA-Methode verwendet (EDA: energy decomposition analysis), um die verschiedenen Komponenten (Pauli-Abstoßung, anziehende elektrostatische und Orbitalwechselwirkung) der Wechselwirkungsenergie zwischen dem  $\{\text{Pt}(\text{GaCp})_4\}$ - und dem Ga<sup>+</sup>-Fragment in  $[\text{GaPt}(\text{GaCp})_4]$  (**3'**) als

Modellkomplex zu quantifizieren. Die Analyse besagt, dass zum einen der kovalente Beitrag zur Pt-Ga-Orbitalwechselwirkung erheblich ist (57% der gesamten Wechselwirkungsenergie) und dass zum anderen sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Orbitale signifikant beitragen (61 bzw. 39% des Orbitalterms). Rechnungen am verwandten System  $[\text{InPt}(\text{PMe}_3)_3]$  (**6'**), das als Modell für den Triphenylphosphankomplex **6** herangezogen wurde, ergaben, dass der relative Anteil der  $\pi$ -Orbitale sogar noch größer ist (48%), bei jedoch insgesamt weniger signifikantem Orbitalterm (nur 47% der gesamten Wechselwirkungsenergie). Die Ergebnisse werden durch Mulliken-Populationsanalysen gestützt, die eine signifikante Besetzung des  $p(\sigma)$ -Orbitals ( $p_z$ ) und der  $p(\pi)$ -Orbitale ( $p_x$  und  $p_y$ ) am Gallium und Indium aufzeigen. Die berechneten Besetzungen der  $p(\sigma)$ - und  $p(\pi)$ -Orbitale am Galliumatom in **3'** betragen 0.58 bzw. 0.30 und am Indiumatom in **6'** 0.45 bzw. 0.38.

Die Populationsanalysen geben auch Aufschluss darüber, ob die Ga<sup>+</sup>- und In<sup>+</sup>-Liganden als Elektronendonator oder -acceptor wirken. Für beide Modellsysteme **3'** und **6'** wurde eine Gesamtbesetzung der  $\sigma$ -Orbitale ( $s$ - und  $p_z$ -Valenzorbitale) am Gallium- oder Indiumatom größer 2 berechnet (2.49 bzw. 2.28). Dieses Ergebnis, zusammen mit der kleinen berechneten positiven Partialladung am Gallium- und Indiumliganden (z. B. +0.21 am Galliumatom in **3'**) und der deutlich höheren positiven Ladung am Platinzentrum, lässt darauf schließen, dass die E<sup>+</sup>-Liganden (E = Ga oder In) als reine Elektronenacceptoren fungieren (d. h. als Z-Liganden).<sup>[21]</sup> Damit lassen sich nun die elektronischen Ursachen für die gegensätzlichen Ligandeneigenschaften von „nacktem“ Ga<sup>+</sup> und anderen Ga<sup>+</sup>-Donoren aufdecken. Während das freie

Elektronenpaar am Galliumatom von Diyl- und verwandten Ligandsystemen räumlich stark gerichtet ist, hat das Elektronenpaar am Ga<sup>+</sup>-Liganden in **3'** fast ausschließlich s-Charakter. Deshalb ist Ga<sup>+</sup> ein schlechter  $\sigma$ -Donor in solchen Komplexen. Das Fehlen eines am Gallium gebundenen Substituenten mit  $\pi$ -Donororbitalen (wie bei Cp<sup>\*</sup>Ga) bedeutet ferner, dass Ga<sup>+</sup> ein guter  $\pi$ -Acceptor ist.

In den ersten Übergangsmetallkomplexen mit Ga<sup>+</sup>- oder In<sup>+</sup>-Ionen als terminal gebundenen Liganden wirken die „nackten“ Gruppe-13-Elemente als reine Acceptorliganden (Z-Liganden). Solche Systeme können daher als Metallanaloga von H<sup>+</sup> beschrieben werden (das in ganz ähnlicher Weise mit **1** reagiert). Sie weisen ferner viele Gemeinsamkeiten mit den von Hill et al. entwickelten Boratransystemen auf,<sup>[22]</sup> mit der Besonderheit, dass die Acceptorwirkung der Ga<sup>+</sup>- oder In<sup>+</sup>-Liganden sowohl auf  $\sigma$ - als auch auf  $\pi$ -Wechselwirkungen beruht. Das gegenteilige Verhalten anderer E<sup>1</sup>-Ligandsysteme, z. B. der starken  $\sigma$ -Donoren der Diylklasse (RE<sup>1</sup>), zeigt auf eindrucksvollste Weise, wie die Art des Substituenten die Ligandeneigenschaften der Gruppe-13-Donoren beeinflusst. In Anbetracht der Vielzahl löslicher kationischer E<sup>1</sup>-Reagentien, die in der jüngeren Literatur beschrieben wurden, dürften Arbeiten auf diesem Gebiet schon in naher Zukunft zu bedeutsamen neuen Reaktionen und Koordinationsumgebungen führen.

Online veröffentlicht am 6. November 2006

[1] Ausgewählte Übersichten hierzu:  
a) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 302–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850; b) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 285–319; c) A. H. Cowley,

- Chem. Commun.* **2004**, 2369–2375; d) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176; e) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535–559; f) R. J. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1857–1869; g) H. Braunschweig, D. Rais, C. Kollann, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5254–5274.
- [2] Siehe z.B.: W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York, **1988**.
- [3] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564–565; b) D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 894–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 860–862; c) P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H. G. Stamm, *Organometallics* **1998**, 17, 1305–1314; d) O. T. Beachley, R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1998**, 8, 346–356.
- [4] a) R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4794–4799; b) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2667–2679; c) S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2202–2203; d) R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10784–10785.
- [5] a) W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364–1366; b) R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. Atwood, R. A. Jones, J. A. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, 30, 25–28; c) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C1–C5.
- [6] a) C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoescu, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4444–4446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4274–4276; b) N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992; c) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2005**, 273–277; d) Y. Cheng, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Zhou, *Chem. Commun.* **2005**, 752–754.
- [7] C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2206–2207.
- [8] W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics* **1999**, 18, 3778–3880.
- [9] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittenden, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, 16, 4511–4513; b) F. A. Cotton, X. Feng, *Organometallics* **1998**, 17, 128–130.
- [10] Ausgewählte quantenchemische Studien: a) C. L. B. MacDonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 12113–12126; b) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717–774; c) J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1683–1693.
- [11] N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 91–182.
- [12] K. Ueno, T. Watanabe, H. Tobita, H. Ogino, *Organometallics* **2003**, 22, 4375–4377.
- [13] a) N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, C. Jones, L.-L. Ooi, *Chem. Commun.* **2004**, 1732–1733; b) N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, C. Jones, L.-L. Ooi, *Organometallics* **2005**, 24, 5891–5900.
- [14] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1659–1660; b) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6128–6133; c) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1066–1069.
- [15] Siehe z.B.: J. R. Stork, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6512–6513.
- [16] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5331–5334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5207–5210.
- [17] a) A. H. Cowley, C. L. B. MacDonald, J. S. Silverman, J. D. Gorden, A. Voight, *Chem. Commun.* **2001**, 175–176; b) J. N. Jones, C. L. B. MacDonald, J. D. Gorden, A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 666, 3–5; c) A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2004**, 2369–2375.
- [18] C. L. B. MacDonald, A. M. Corrente, C. G. Andrews, A. Taylor, B. D. Ellis, *Chem. Commun.* **2004**, 250–251.
- [19] a) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1091–1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 1074–1076; b) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 1674.
- [20] C. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Organometallics* **2003**, 22, 2705–2710.
- [21] a) M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127–148; b) G. Parkin, *Organometallics* **2006**, 25, 4744–4747; c) A. F. Hill, *Organometallics* **2006**, 25, 4741–4743.
- [22] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2920–2923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2759–2761.