

Platin-Komplexe mit terminal gebundenen Ga^+ - und In^+ -Ionen

Simon Aldridge*

Stichwörter:

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

Die Koordinationschemie niedervalenter Ligandensysteme der Gruppe 13 ist ein hochaktuelles Gebiet der modernen Hauptgruppenchemie, das in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte verzeichnete.^[1] 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.^[2] 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.^[1,3–7] Die σ -Donor- und π -Acceptoreigenschaften dieser Liganden wurden ausführlich diskutiert (Abbildung 1) und lösten in manchen Fällen nicht wenige Kontroversen aus.^[8–10] Solche Eigenschaften hängen stark von der Art des Diylsubstituenten R ab; so ist Cp^*Ga ein sehr guter σ -Donor-Ligand, fungiert aber wegen der stark konkurrierenden π -Donoreigenschaften des Cp^* -Fragments als schwacher π -Acceptor gegenüber Übergangsmetallzentren.^[1,10] Alkylsubstitu-

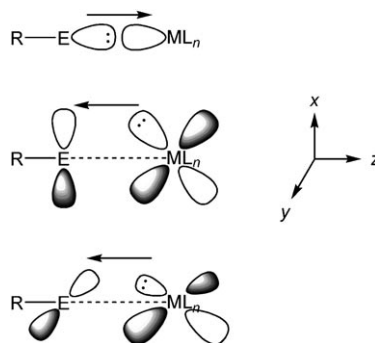
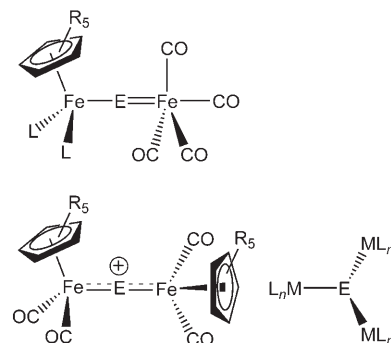


Abbildung 1. Wechselwirkungen von σ -Donor- und π -Acceptor-Orbitalen eines Diyl-Liganden der Gruppe 13 (RE^+) mit einem Übergangsmetallzentrum.

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 π -Beitrag zur M-E-Bindung gefunden wird.^[8] Setzt man diese Überlegung fort, so könnte man erwarten, dass „nackte“ Gallium- oder Indiumkationen, die keinen Diylsubstituenten tragen, sehr starke π -Acceptoreigenschaften 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),^[11–14] und obwohl gut belegt ist, dass Ti^+ nichtkovalente Wechselwirkungen mit Edelmetallzentren eingeht,^[15] waren terminal gebundene Ga^+ - oder In^+ -Liganden bis zum Erscheinen einer jüngsten Studie von Frenking, Fischer und Mitarbeitern unbekannt.^[16]

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

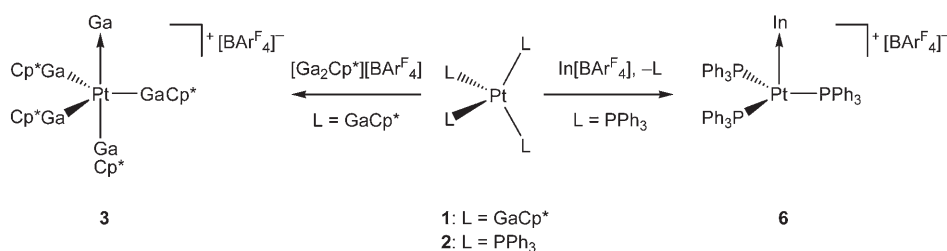


Schema 1. Bereits bekannte Klassen von Übergangsmetallkomplexen mit „nackten“ Elementen der Gruppe 13 als Brückenliganden.

nen kürzlich mehrere Vertreter durch Cowley, MacDonald, Fischer und Mitarbeiter beschrieben wurden.^[17–19] Eines dieser Reagentien, $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5$),^[19] lieferte bei Umsetzung mit dem elektronenreichen d^{10} -Platin(0)-Komplex $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ (**1**)^[20] die neuartige Verbindung $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_4]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**3**).^[16] 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 Ga^+ -Liganden zwischen zwei Platinentren enthält. Ganz entsprechend wurde das neuartige 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“ Ga^+ - bzw. In^+ -

[*] Dr. S. Aldridge^[+]
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⁺- und In⁺-Liganden (Ar^F = C₆H₃(CF₃)₂-3,5).

Ionen als terminal gebundene Liganden enthalten.

Die Struktur des [GaPt(GaCp*)₄]⁺-Ions in **3** besteht aus einem Platinzentrum mit annähernd trigonal-bipyramidaler Koordinationsumgebung, wobei der Ga⁺-Ligand eine der beiden apikalen Koordinationsstellen besetzt. Das [InPt(PPh₃)₃]⁺-Ion zeigt eine ähnliche, trigonal-pyramidale Struktur, wobei der In⁺-Ligand die apikale Koordinationsstelle besetzt und die entsprechende *trans*-Position vermutlich aus sterischen Gründen unbesetzt bleibt. Die äquatorialen Pt-Ga(Cp*)-Bindungen in **3** (mittlere Bindungslänge 2.352 Å) sind nur geringfügig länger als in der vierfach koordinierten, homoleptischen Vorstufe **1** (2.335 Å).^[16,20] Wie für ein trigonal-bipyramidales System zu erwarten, ist die Pt-Ga-Bindung zum axialen GaCp*-Liganden deutlich länger (2.444(1) Å). Interessanterweise und trotz des geringeren sterischen Anspruchs des Ga⁺-Liganden (verglichen mit GaCp*) ist die Pt-Ga-Bindung zum „nackten“ Ga⁺-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⁺- oder In⁺-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 {PtL₄} (als Lewis-Base) und der weichen Lewis-Säure Ga⁺ 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 {Pt(GaCp)₄}- und dem Ga⁺-Fragment in [GaPt(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 σ- als auch π-Orbitale signifikant beitragen (61 bzw. 39% des Orbitalterms). Rechnungen am verwandten System [InPt(PMe₃)₃] (**6'**), das als Modell für den Triphenylphosphankomplex **6** herangezogen wurde, ergaben, dass der relative Anteil der π-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(σ)-Orbitals (p_z) und der p(π)-Orbitale (p_x und p_y) am Gallium- und Indium aufzeigen. Die berechneten Besetzungen der p(σ)- und p(π)-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⁺- und In⁺-Liganden als Elektronendonoren oder -acceptoren wirken. Für beide Modellsysteme **3'** und **6'** wurde eine Gesamtbesetzung der σ-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⁺-Liganden (E = Ga oder In) als reine Elektronenacceptoren fungieren (d. h. als Z-Liganden).^[21] Damit lassen sich nun die elektronischen Ursachen für die gegensätzlichen Ligandeneigenschaften von „nacktem“ Ga⁺ und anderen Ga^I-Donoren aufdecken. Während das freie

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

In den ersten Übergangsmetallkomplexen mit Ga⁺- oder In⁺-Ionen als terminal gebundenen Liganden wirken die „nackten“ Gruppe-13-Elemente als reine Acceptorliganden (Z-Liganden). Solche Systeme können daher als Metallanaloga von H⁺ beschrieben werden (das in ganz ähnlicher Weise mit **1** reagiert). Sie weisen ferner viele Gemeinsamkeiten mit den von Hill et al. entwickelten Boratransystemen auf,^[22] mit der Besonderheit, dass die Acceptorwirkung der Ga⁺- oder In⁺-Liganden sowohl auf σ- als auch auf π-Wechselwirkungen beruht. Das gegenteilige Verhalten anderer E^I-Ligandensysteme, z. B. der starken σ-Donoren der Diylklasse (RE⁻), zeigt auf eindrucksvollste Weise, wie die Art des Substituenten die Ligandeneigenschaften der Gruppe-13-Donoren beeinflusst. In Anbetracht der Vielzahl löslicher kationischer E^I-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. 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. Stammler, *Organometallics* **1989**, 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. Crittendon, 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. Scheschekwitz, 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.* **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.* **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.* **1999**, 38, 2759–2761.