

Preliminary communication

Neue metallorganische Platin–Indium und Cobalt–Gallium Komplexe *

Roland A. Fischer * und Joachim Behm

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
W-8046 Garching (Deutschland)*

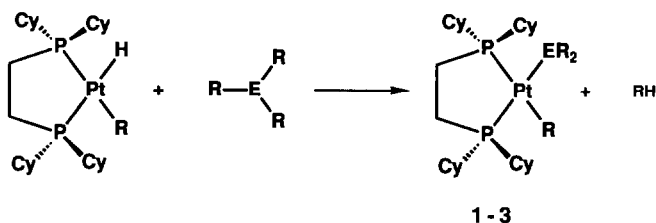
(Eingegangen den 18. Dezember 1990)

Abstract

Oxidative addition of one indium–carbon bond of InR_3 ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) to the highly reactive, coordinatively unsaturated platinum fragment $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{PCy}_2]\text{Pt}$ ($\text{Cy} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) gives the novel platinum–indium complex $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{PCy}_2]\text{Pt}(\text{InR}_2)(\text{R})$ (3) in high yield. A single-crystal X-ray diffraction study reveals a Pt–In bond distance of 260.12(2) pm. Salt elimination between $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ and bis(neopentyl)gallium chloride constitutes a surprisingly facile access to the novel halide-free, volatile cobalt–gallium complexes of type $(\text{CO})_4\text{Co-GaR}_2(\text{thf})$ (4; $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Die elementorganische Chemie der Metalle der 3. Hauptgruppe erlebt einen raschen Aufschwung, der nicht zuletzt auf die Bedeutung von Erdmetallorganyle als chemische Vorstufen für III/V-Halbleiter und verwandte Materialien zurückgeht [1]. Auch das Interesse an bimetallicen Komplexen mit Kombinationen von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen ist durch ihr Potential als Quellen für Feststoffe spezieller Eigenschaften stimuliert [2]. Vor diesem Hintergrund sind wir unter anderem an Verbindungen interessiert, in denen Fragmente vom Typ R_2E der Erdmetalle ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{E} = \text{Al, Ga, In, Tl}$) an *d*-Block-Elemente über Metall–Metall-Bindungen fixiert sind. Die Anzahl der bekannten Komplexe dieser Art ist sehr gering [3]. Während einige Diorganylthallium-Derivate beschrieben sind [4], beschränkt sich die Kenntnis der Chemie von R_2E -Komplexen der leichteren Homologen auf Einzelbeispiele [5]. Infolge der relativen Schwäche von Erdmetall–Kohlenstoff-Bindungen, kombiniert mit dem elektronendefizitären Charakter von Erdmetallorganyle, ist das Reaktionsgeschehen bei Umsetzungen dieser Verbindungen mit Organübergangsmetall-Komplexen zumeist durch folgende Prozesse bestimmt: (a) Angriff des Erdmetallatoms auf Lewis-basische Zentren [6], (b) Reduktion via Alkylierung/Eliminierung [7], (c) Ausbildung von Brückenstrukturen

* Professor Peter L. Pauson anlässlich der Emeritierung und für seine richtungweisenden Beiträge zur Metallorganischen Chemie gewidmet.



Cy : cyclo-C₆H₁₁; R : CH₂C(CH₃)₃, CH₂Si(CH₃)₃; E: Al, Ga, In

Scheme 1.

[8] oder (d) Symmetrisierungs- bzw. Redistributions-Gleichgewichte entsprechend Gl. 1 [4]:



Diese Faktoren ließen die Darstellung von R₂E-Komplexen des Typs L_xM-ER₂ als wenig aussichtsreich erscheinen. Der Einfluß besonders sperriger Alkylsubstituenten ist in diesem Zusammenhang bisher kaum untersucht worden. Schwächung der Lewis-Acidität und Stabilisierung gegenüber Disproportionierung und Transalkylierung sind typische Substituenteneffekte in sterisch anspruchsvollen Erdmetallorganyle [9]. Räumlicher Abschirmung ist auch die Isolierung der bemerkenswert stabilen Platin-Gallium-Verbindung 2 zu danken, über deren Synthese gemäß Schema 1 und strukturanalytische Charakterisierung wir unlängst kurz berichtet haben [10].

Es gelang uns nun die Synthese der neuartigen Platin-Aluminium- und Platin-Indium-Komplexe 1 und 3 (Schema 1). Solche formal oxidative Additionsreaktionen von Erdmetall-Kohlenstoff-Bindungen an koordinativ ungesättigte Übergangsmetall-Fragmente sind ein neuer Weg zu stabilen Erdmetall-Übergangsmetall-Bindungen. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 3 (Fig. 1) * weist einen Pt-In-Abstand von 260.1(2) pm aus. Die Koordination des Pt-Zentrums ist verzerrt quadratisch planar, das Indiumatom befindet sich in trigonal-planarer Umgebung. Die durch P1, Pt, P2 sowie C51, In, C52 definierten Ebenen schließen einen Winkel von 91.7(1)° ein.

Damit schließt sich der Platin-Indium-Komplex strukturell an das Platin-Gallium-Derivat 2 an. Der röntgenographische Beleg der direkten Pt-Al-Bindung in 1 steht in Ermangelung eines geeigneten Einkristalls noch aus. Eine ausführliche Strukturdiskussion der Komplexe 1-3, die als erste gesicherte Beispiele für Metall-Metall-Bindungen zwischen Erdmetallen und Elementen der Nickel-Triade gelten dürfen [11], bleibt daher einer nachfolgenden Publikation vorbehalten.

* Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein, Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55182, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

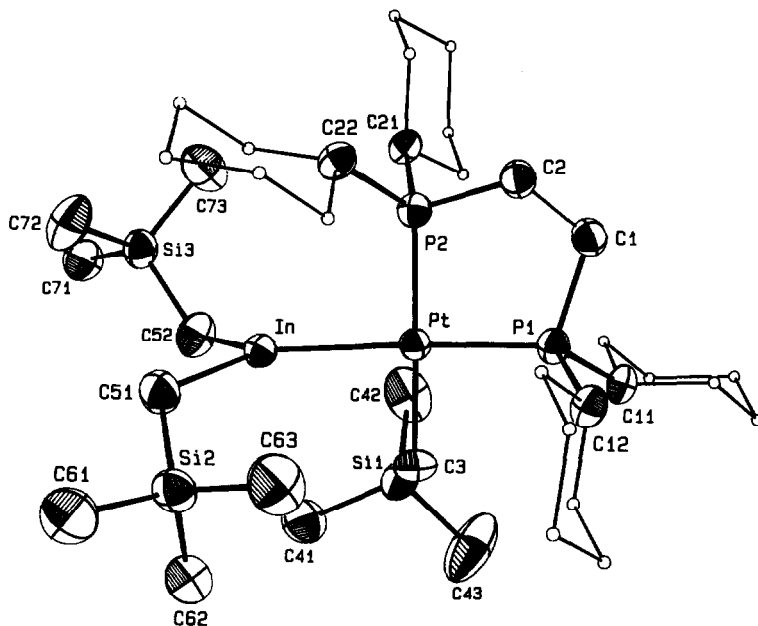
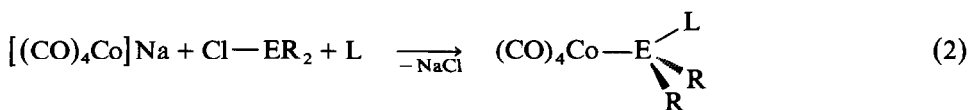


Fig. 1. Molekülstruktur von Verbindung 3 im Kristall (ORTEP-Darstellung, die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Kohlenstoffatome der Cyclohexyl-Substituenten wurden der Übersichtlichkeit halber als kleine Kugeln angedeutet. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (grad): Pt–In 260.12(2), Pt–C(3) 214.7(3), Pt–P(1) 229.5(1), Pt–P(2) 225.1(1); P(1)–Pt–P(2) 86.99(3), In–Pt–C(3) 84.74(8), In–Pt–P(1) 173.67(2), P(2)–Pt–C(3) 176.36(8).

Neopentyl- bzw. Trimethylsilylmethyl-Substituenten erwiesen sich auch bei der nach Gl. 2 erfolgten Synthese der Cobalt–Gallium- und Cobalt–Indium-Komplexe 4 und 5 von besonderem Vorteil.



Ein Redistributionsgleichgewicht gemäß Gl. 1 oder Angriff des Erdmetallzentrums auf die Carbonylliganden wurde nicht beobachtet. Die Verbindungen sind in hohen Ausbeuten isolierbar (85–90%). Sie zeichnen sich gegenüber ihren Verwandten vom Typ $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{EX}_2(\text{L})$ ($\text{E} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; [12,13]) vor allem durch ihre erhöhte Flüchtigkeit aus: 4 sublimiert unzersetzt bei $35^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Diese Eigenschaft macht sie zu interessanten Vorstufen für die Abscheidung von CoGa- und CoIn-Filmen durch MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) [14]. Die Pyrolyse der Platin–Gallium-Verbindung 2 bei 400°C führt z.B. selektiv zur Phase PtGa [15]. Bestimmte intermetallische Phasen wie z.B. PtGa oder CoGa kommen nämlich als chemisch stabile “Kontaktmetalle” auf GaAs-Halbleiter-Oberflächen in Betracht [16].

Über die Chemie der bimetallichen Komplexe 1–5 im Hinblick auf die Frage ihrer Eignung als metallorganische Vorstufen für intermetallische Phasen werden wir in weiteren Publikationen berichten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter rigorosem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenk- und Hochvakuumtechniken). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. IR-Spektren: Nicolet FT-5DX. NMR-Spektren: JEOL JMX-GX-400. Massenspektren: Finnigan MAT 90. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Büchi SMP-200. Elementaranalysen wurden im institutseigenen Laboratorium durchgeführt.

(1) *Bis(dicyclohexylphosphinoethan)[bis(trimethylsilylmethyl)indio](trimethylsilylmethyl)platin(II) (Pt-In; 3)*. In einem Schlenk-Rohr (Dimensionen: $l = 20$ cm; $\varnothing = 3.5$ cm) suspendiert man 250 mg (0.36 mmol) $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{PCy}_2]\text{Pt}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{H})$ [17] in 1.0 ml (ca. 2.5 mmol; etwa 7-facher Überschuß) Trimethylsilylmethylindium [18]. Nach Evakuierung des Reaktionsgefäßes erhitzt man im Ölbad auf 80°C . Rasch setzt Gasentwicklung ein, wobei sich allmählich eine klare, leicht gelbe Lösung bildet. Nach ca. 1 h ist die Umsetzung vollständig. Man läßt abkühlen und entfernt alle flüchtigen Anteile über Nacht im Hochvakuum. Den schwach gelben Rückstand wäscht man bei Trockeneistemperatur zweimal mit je 3 ml vorgekühltem n-Pentan. Nach Umkristallisation aus 2 ml heißem Benzol und eintägiger Trocknung der erhaltenen farblosen Kristalle erhält man 260 mg (72%) der analysenreinen Verbindung 3. Schmp. 97°C . $^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0.28$ (s, 4H; $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2)_2\text{In-}]$, 0.33 (s, 9H; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{-Pt}$), 0.39 (s, 18H, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2)_2\text{In-}]$, 1.05–2.20 (breite Multipletts, 50 H; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{-Pt}$ nicht beobachtet, Überlagerung durch die Signale des Liganden $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{PCy}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 3.75, 4.50, 19.31$ (d, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{-Pt-}$, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{trans}}\text{-C}) = 18.5$ Hz; $^1J(^{195}\text{Pt-C}) = \text{n. beobachtet}$), 22.2–36.8 (komplexe Multipletts). $^{31}\text{P-NMR}$ (161.8 MHz, C_6D_6 , $^\circ\text{C}$): $\delta = 77.5$ ($^1J(^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P}) = 2112$ Hz), 72.1 ($^1J(^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P}) = 1838$ Hz). Anal. Gef.: C, 45.21; H, 7.80; Pt, 20.62; In, 12.0. $\text{C}_{38}\text{H}_{81}\text{InP}_2\text{PtSi}_3$ (994.17) ber.: C, 45.91; H, 8.21; Pt, 20.36; In, 11.55%.

(2) *Tetracarbonyl[(tetrahydrofuran)dineopentylgallio]cobalt(I) (Co-Ga; 4)*. Die Reaktion wird zweckmäßig in einer Schenkelfritte [19] durchgeführt. Auf eine Mischung aus 700 mg (2.5 mmol) festem, feinpulvrigen $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot 1.1$ THF [20] und 620 mg (2.5 mmol) Dineopentylgalliumchlorid [21] kondensiert man ca. 30 ml trockenes n-Pentan. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt die Suspension intensiv. Nach 1 h filtriert man und engt das farblose bis schwach rosa gefärbte Filtrat auf ca. 5 ml ein. Dann kühlt man auf -30°C . Über Nacht kristallisiert das Produkt in farblosen, durchsichtigen Nadeln aus. Die Kristallisation wird durch Kühlung auf -78°C vervollständigt. Nach Abdekantieren befreit man das Kristallat von anhaftender Mutterlauge durch zweimaliges Waschen mit je 1–2 ml vorgekühltem n-Pentan. Das Produkt trocknet man bei -30°C im Hochvakuum über Nacht. Man erhält 980 mg (87%) analysenreine weiße Kristalle. Schmp. 65°C . $^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.11$ (t, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$); 1.20 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Ga-}$); 1.35 (s, 4H, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Ga-}$), 3.45 (t, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 25.0$ (t, $^1J(\text{C-H}) = 134.3$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 32.6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Ga-}$), 34.4 (q, $^1J(\text{C-H}) = 123.6$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Ga-}$), 43.5 (t, $^1J(\text{C-H}) = 119.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Ga-}$); 70.1 (t, $^1J(\text{C-H}) = 149.9$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$); 204.3 (s, $-\text{Co}(\text{CO})_4$). IR (n-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2066$

(s), 1997 (s), 1968 (vs), 1955 (vs). Feldionisations-MS: $m/z = 382$ ($[M - C_4H_8O]^+$, 22.7%); 211 ($[^{69}Ga\{CH_2C(CH_3)_3\}_2]^+$, 100%); 171 ($[^{59}Co(CO)_4]^+$, 51%). Anal. Gef.: C, 47.61; H, 6.60; O, 17.44; Co, 12.5; Ga, 14.9. $C_{18}H_{30}CoGaO_5$ (455.09) ber.: C, 47.51; H, 6.64; O, 17.58; Co, 12.95; Ga, 15.32%.

Dank. Wir danken der Hanns-Seidel-Stiftung (Stipendium J.B.) und dem Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung dieser Arbeit (Liebig-Stipendium R.A.F.).

Literatur

- 1 A.H. Cowley und R.A. Jones, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1235, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1208.
- 2 Beispiele in (a) M.E. Gross, J.M. Jasinski und J.T. Yates (Hrsg.), *Chemical Perspectives of Microelectronics*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 131, 1989; (b) S.K. Deb und A. Zunger (Hrsg.), *Ternary and Multinary Compounds*, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1987; (c) R.A. Reynolds, *J. Vac. Sci. Technol.*, A7 (1989) 289.
- 3 S.K. Boocock und S.G. Shore, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Band 6, S. 947 ff.
- 4 B. Walther, H. Albert und Alfred Kolbe, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) 285 und dort zit. Lit.
- 5 (a) J.N.St. Denis, W. Butler, M.D. Glick und J.P. Oliver, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 1; (b) A.J. Conway, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1945.
- 6 (a) A.J. Conway, G.J. Gaisford, R.R. Schrieke und J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2499; (b) J.M. Mayer und J.C. Calabrese, *Organometallics*, 3 (1984) 1292.
- 7 B. Bogdanovic, M. Körner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1866) 1.
- 8 W.J. Evans, L.R. Chamberlain und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7209.
- 9 (a) W. Uhl, *Z. Naturforsch.*, B43 (1988) 1113; (b) W. Uhl, M. Layn und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 139; (c) O. T. Beachley und L. Victoriano, *Organometallics*, 7 (1988) 63.
- 10 R.A. Fischer, H.D. Kaesz, S.I. Kahn und H.-J. Müller, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1601.
- 11 (a) J. Chatt, C. Eaborn und P.N. Kapoor, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 109; (b) T.R. Durkin und E.P. Schram, *Inorg. Chem.*, 11 (1978) 1054.
- 12 D.J. Patmore und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 5 (1866) 1586.
- 13 L.M. Clarkson, K. McGrudden, N.C. Norman und L. Farrugia, *Polyhedron*, 9 (1990) 2533.
- 14 Y.-J. Chen, H.D. Kaesz, Y.K. Kim, H.-J. Müller, R.S. Williams und Z. Xue, *Appl. Phys. Lett.*, 55 (1989) 2760.
- 15 R.A. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse, 1990.
- 16 Beispiele: (a) Y.K. Kim, D.A. Bough, D.K. Shuh, R.S. Williams, L.P. Sadwick und K.L. Wang, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2139; (b) T. Sands, *Appl. Phys. Lett.*, 52 (1988) 197; (c) A. Guivarch, M. Secoué und B. Guenais, *Appl. Phys. Lett.*, 52 (1988); N. Braslau, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4 (1986) 3085.
- 17 M. Hackett und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1449.
- 18 O.T. Beachley und R.N. Rusinko, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1966.
- 19 W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 1218.
- 20 W.F. Edgell und J. Lyford, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1932.
- 21 O.T. Beachley und J.C. Pazik, *Organometallics*, 7 (1988) 63.