

Hydrierung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202208855

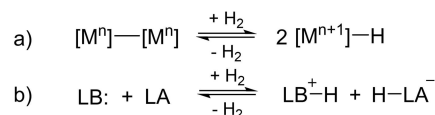
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202208855

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202208855

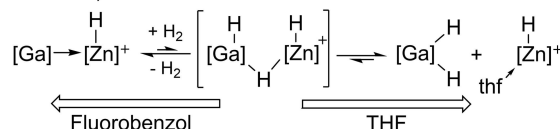
Lösungsmittelabhängige oxidative Addition und reduktive Eliminierung von H₂ an einer Gallium-Zink-Bindung

Louis J. Morris, Thayalan Rajeshkumar, Akira Okumura, Laurent Maron,* und Jun Okuda*

Abstract: H₂ addiert reversibel an die Metall-Metall-Bindung von [(BDI)Ga(H)-Zn(tmeda)(thf)][BAR₄^F] (BDI[−] = [HC{C(CH₃)N(2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)}₂][−], TMeda = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, BAR₄^{F−} = [B(C₆H₃-3,5-(CF₃)₂)₄][−]). Aufgrund der stabilisierenden Wirkung der Lösungsmittelkoordination werden in THF die Hydrierungsprodukte [(BDI)GaH₂] und [(tmeda)ZnH(thf)][BAR₄^F] bevorzugt, aber THF-freie Mischungen aus [(BDI)GaH₂] und [(tmeda)ZnH(OEt₂)][BAR₄^F] neigen zur entropisch getriebenen Dehydrierung zu [(BDI)Ga(H)-Zn(tmeda)][BAR₄^F] in Fluorobenzol.



Diese Arbeit: c)



Schema 1. Reversible Aktivierung von Diwasserstoff durch a) Übergangsmetallidmere, b) frustrierte Lewis-Paare, c) heterobimetallisches Gallium-Zink (diese Arbeit). LB: Lewis-Base; LA: Lewis-Säure.

Die oxidative Addition und reduktive Eliminierung von H₂ an Metall-Metall-Bindungen ist nicht nur an Oberflächen heterogener Katalysatoren weit verbreitet, sondern auch ein Schlüsselschritt in industriell wichtigen homogenen Katalysen wie der Cobalt-katalysierten Hydroformylierung (Schema 1a).^[1] Berichte über amphiphile Hauptgruppen(MG)-Verbindungen, die Diwasserstoff spalten, nehmen zu,^[2] aber Systeme, die Diwasserstoff reversibel aktivieren können, sind rar. Die kooperative Wirkung zweier Hauptgruppenzentren war in dieser Hinsicht eine erfolgreiche Strategie: H₂ addiert reversibel an die jeweiligen Phosphor- oder Borzentren von Diphosphadiazan-diyl-Singulett-Biradikaloiden^[3] oder reduzierten Dibora-Anthracenen.^[4] In Lösung existieren Terphenyl-substituierte Zinn(II)hydride im Gleichgewicht mit dem dehydrierten Distannin,^[5] während die reversible Hydrierung eines Stannylens durch eine exter-

ne Lewis-Base über einen “frustrierten Lewis-Paar” (FLP)-ähnlichen Mechanismus vermittelt werden kann.^[6] Die Verhinderung der Bildung oder Unterstützung der Dissoziation eines klassischen Lewis-Säure-Base-Addukts ist der Schlüssel zur Reversibilität in FLP-Systemen, ebenso wie die orthogonale Polarität von Proton und Hydrid im hydrierten Produkt (Schema 1b).^[7] Die Addition von H₂ über nichtdissoziierende Hauptgruppen-Einfachbindungen ist schwieriger.^[8] Mg^I-Dimere sind gegenüber H₂ kinetisch inert,^[9] dennoch findet unter milden Bedingungen eine irreversible Hydrierung von Tetra(o-tolyl)diboran[4] statt.^[10] H₂-Aktivierung ist bekannt für polare Heterobimetalle aus frühen Übergangsmetallen (TM) und MG-TM,^[11] und analog dazu sind niedervalente MG-MG-Heterobimetalle vielversprechende Kandidaten für die (reversible) Wasserstoffaktivierung.

Neutrale und kationische M–M'-gebundene Heterobimetalle auf Basis von Al/Ga–Mg/Ca/Zn-Kombinationen wurden von den Gruppen um Harder und Crimmin systematisch auf C–F/C–H-Bindungsaktivierung und Arenreduktion untersucht.^[12] Unter diesen Elementen ist Gallium insofern ungewöhnlich, als die relativ leichte Umwandlung zwischen den formalen Oxidationsstufen 0, +1, +2 und +3 durch Ladung und Koordinationsumgebung gesteuert werden kann.^[13] Power und Mitarbeiter berichteten über die oxidative Addition von H₂ an Gallandiyl [GaAr'] (Ar' = 2,6-(2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)C₆H₃) über ein intermediäres Digallen [Ar'Ga=GaAr'].^[14] Allerdings wurde auch über den verwandten β-Diketiminato-Gallium(I)-Komplex [(BDI)Ga] (**1**) (BDI = [HC{C(CH₃)N(2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)}₂][−]) berichtet, dass er unter Umgebungsbedingungen mit H₂ zu [(BDI)GaH₂] (**1-H₂**) reagiert; diese Reaktion stellte sich jedoch als nicht reproduzierbar heraus.^[15] Die Dehydrierung von **1-H₂** kann durch Übergangsmetalle vermittelt werden,^[16] während mut-

[*] Dr. L. J. Morris, A. Okumura, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University
52062 Aachen (Deutschland)
E-mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

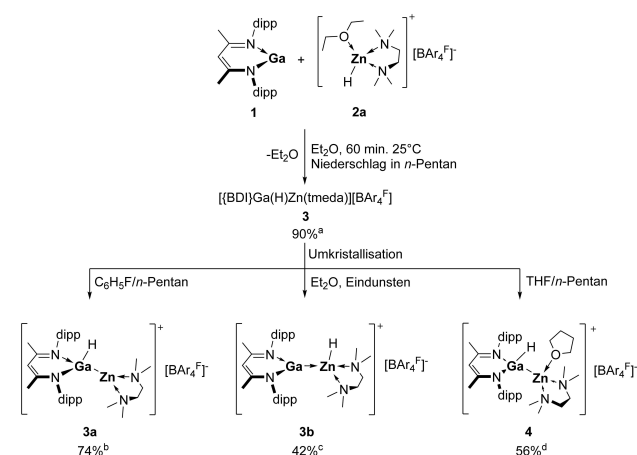
Dr. L. J. Morris
Chemistry Research Laboratory, University of Oxford
Oxford OX1 3TA (Großbritannien)

Dr. T. Rajeshkumar, Prof. Dr. L. Maron
CNRS, INSA, UPS, UMR 5215, LPCNO, Université de Toulouse
135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse (Frankreich)
E-mail: laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

maßliches $[\text{GaH}_2]^+$ spontan zu $[\text{Ga}]^+$ dehydriert.^[17] Wir berichteten kürzlich über die reversible oxidative Addition der M–H-Bindungen von $[\text{AlH}_2]^+$ und ZnH_2 an Verbindung **1**.^[18] In Anlehnung an frühere Literatur über Heterobimetalle der frühen und späten Hauptgruppenmetalle^[12] und die Hydrierung/Dehydrierung von Galliumkomplexen^[14,16] nahmen wir an, dass die Wasserstoffaktivierung durch ungesättigte Lewis-saure Heterobimetalle, die von **1** und Zinkhydridkationen $[\text{L}_n\text{ZnH}]^+$ abgeleitet sind, möglich wird.^[19]

Zugabe einer äquimolaren Menge $[(\text{BDI})\text{Ga}]$ (**1**) zu einer Et_2O -Lösung von $[(\text{tmeda})\text{ZnH}(\text{OEt}_2)][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**2a**; $\text{BAR}_4^{\text{F}-} = [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4]^-$)^[19] lieferte Verbindung **3**, die in 90 % Ausbeute als beige Mikrokristalle durch Fällung mit *n*-Pentan isoliert wurde (Schema 2). Umkristallisation



Schema 2. Synthese von Verbindung **3**, Kristallisation von **3a**, **3b** und **4**.

^a Ausbeute am isoliertem Produkt, ausgefällt aus $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Pentan}$.

^b Ausbeute an isoliertem Produkt als Galliumhydrid-Isomer **3a** mit 6 % co-kristallisiertem Isomer **3b**, umkristallisiert aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/n\text{-Pentan}$.

^c Ausbeute an isoliertem Produkt als Zinkhydrid-Isomer **3b** kristallisiert mit Spuren von kokristallisiertem **3a** nach Umkristallisation aus Et_2O bei -35°C . ^d Ausbeute an isoliertem Produkt als THF-Addukt **4**, umkristallisiert aus THF/*n*-Pentan.

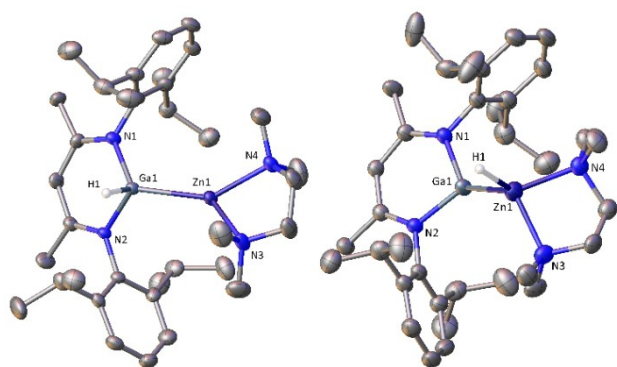


Abbildung 1. Strukturen der kationischen Teile von **3a** (links) und **3b** (rechts) im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber sind Wasserstoffatome mit Ausnahme des Hydridliganden weggelassen, und thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Niveau gezeigt. Nur der Hauptteil des fehlgeordneten TMEDA-Liganden in **3b** ist gezeigt. Die Nebenkomponente des ungeordneten Bimetallkerns in **3a** ist nicht abgebildet.

aus Fluorbenzol/*n*-Pentan lieferte farblose Einkristalle des ladungsgetrennten Ionenpaars $[(\text{BDI})\text{Ga}(\text{H})\text{-Zn}(\text{tmeda})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**3a**) für die Röntgenbeugung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die beiden Metalle sind durch eine ungestützte Bindung verbunden, deren Länge (2.3973 (11) Å) typisch für eine kovalente Bindung zwischen diesen Elementen ist.^[20] Das dreifach koordinierte TMEDA-gebundene Zinkzentrum liegt in einer annähernd trigonalen planaren Umgebung vor (Abbildung 1), während das vierfach koordinierte Galliumzentrum eine verzerrte tetraedrische Geometrie annimmt. Der terminale Gallium-gebundene Hydridligand wurde eindeutig in der Fourier-Differenzkarte lokalisiert und frei verfeinert. Eine signifikante Restelektroendichte in der Nähe der Metallzentren wurde einer geringen kokristallisierten Komponente (6 % Besetzung) des isomeren $[(\text{BDI})\text{Ga}\rightarrow\text{Zn}(\text{H})(\text{tmeda})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**3b**) zugeschrieben, was mit dem durch ^1H NMR-Spektroskopie beobachtete Isomerisierungsverhalten in Lösung übereinstimmt (siehe unten).

Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Et_2O -Lösung von **3** konnte das Zinkhydrid-Isomer **3b** als Hauptkomponente kristallisiert werden. Die Kristallstruktur wurde in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst und enthält ein getrenntes Ionenpaar mit zwei Molekülen Et_2O pro asymmetrischer Einheit. Die Restelektroendichte in der Nähe beider Metallzentren resultiert möglicherweise aus Spuren von kokristallisiertem **3a**. Ein zinkgebundenes Hydrid wurde lokalisiert und frei verfeinert, und seine Lokalisierung wird weiter durch andere strukturelle Merkmale bekräftigt. Das Galliumzentrum nimmt nämlich eine nahezu planare trigonale Geometrie ($\Sigma=357^\circ$) an und ist mit dem Zinkatom über eine Bindung von 2.4766(16) Å Länge verbunden. Dieser Abstand ist fast 0.08 Å länger als der in **3a**, aber ähnlich zu früher berichteten $\text{Ga}^{\text{I}}\rightarrow\text{Zn}^{\text{II}}$ -Donor-Akzeptor-Komplexen^[20f,21] und stimmt daher mit einer dativen $\text{Ga}\rightarrow\text{Zn}$ -Bindung zwischen $[(\text{BDI})\text{Ga}]$ und $[(\text{tmeda})\text{ZnH}]^+$ -Fragment überein. Eine signifikante Pyramidalisierung ($\Sigma(\text{N}-\text{Zn}-\text{Ga}, \text{N}-\text{Zn}-\text{N})=315^\circ$) des Zinkzentrums steht im Einklang mit der Anwesenheit eines Hydridliganden an einer Ecke des verzerrten Tetraeders mit Zinkzentrum.

Überschichten einer THF-Lösung von **3** mit *n*-Pentan lieferte farblose Einkristalle von $[(\text{BDI})\text{Ga}(\text{H})-(\text{thf})\text{Zn}(\text{tmeda})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**4**), das in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert. Verbindung **4** kann als THF-Addukt von **3a** angesehen werden, dessen Gallium-gebundenes Hydrid lokalisiert und frei verfeinert wurde. Die Koordination von THF an Zink führt zu einer nur geringen Pyramidalisierung des Metallzentrums ($\Sigma(\text{N}-\text{Zn}-\text{Ga}, \text{N}-\text{Zn}-\text{N})=348^\circ$) und die $\text{Ga}-\text{Zn}$ -Bindung ist ähnlich lang wie in **3a** (2.4030(5) Å gegenüber 2.3973(11) Å). Das PMDTA-Derivat $[(\text{BDI})\text{Ga}(\text{H})\text{-Zn}(\text{pmdta})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**5**; PMDTA = N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin) wurde nach einem analogen Verfahren synthetisiert, und weist eine $\text{Ga}-\text{Zn}$ -Bindung auf, die weiter verlängert ist (2.4107(5) Å), vermutlich aufgrund der stärkeren kombinierten Donoreigenschaften des chelatbildenden Triamins (siehe Hintergrundinformationen für Details). Eine Bande bei 1792 cm^{-1} im Festkörper (KBr)-FTIR-Spektrum von **3a** wurde dem $\text{Ga}-\text{H}$ -Streckmodus zugeordnet. In Übereinstimmung mit zunehmender Koordi-

nationszahl erscheint die entsprechende Bande bei 1707 cm^{-1} für **4** und 1692 cm^{-1} für **5**. Das entsprechende Spektrum, das für isolierte Proben von **3b** erhalten wurde, war reproduzierbar identisch mit dem von **3a**. Angesichts der beobachteten Präferenz für Isomer **3a** in Lösung und durch Antilösungsmittelkristallisation vermuten wir, dass eine Isomerisierung während der Probenvorbereitung auftreten kann, wenn das Gitterlösungsmittel *in vacuo* entfernt wird.

Die DFT-berechneten Strukturen von **3a** und **3b** (B3PW91) stimmen gut mit den Röntgenkristallstrukturen überein, aber die optimierten Bindungslängen wurden im Vergleich zu den experimentellen Daten leicht überschätzt. Eine dative Ga→Zn-Bindung mit 86 % s-Charakter und einem 66 %-igen Beitrag des Galliums steht im Einklang mit **3b** als Donor-Akzeptor-Komplex. Dadurch trägt das vierfach koordinierte Zinkzentrum eine natürliche Ladung von 0.39, während das Galliumzentrum höher geladen ist (1.22). Isomer **3a** beinhaltet eine kovalente Ga–Zn-Bindung mit 63 % p-Charakter mit einem Beitrag von 52 % von Gallium und ähnlichen natürlichen Ladungen auf jedem Metall (0.73, Ga; 0.77, Zn). In beiden Verbindungen umfasst das HOMO die Metall-Metall- und Metall-Hydrid-Bindungorbitale (Abbildung 2). Während das LUMO von **3b** über das BDI-Ligandenrückgrat delokalisiert ist, ist es in **3a** π -symmetrisch und überwiegend zinkzentriert. Verbindung **4** zeigt eine leichte Polarisierung der Metall-Metall-Bindung hin zu Gallium- und überwiegend BDI-basierten Grenz molekülorbitalen. In jeder dieser Verbindungen entspricht der Ga–Zn-Wiberg-Bindungsindex (WBI) einer kovalenten Einfachbindung (0.87, **3a**; 0.84, **3b**; 0.86, **4**).

Die NMR-Spektren der ausgefällten Verbindung **3** sind identisch mit denen der umkristallisierten Verbindungen **3a**, **3b** und **4**. In THF- d_8 wurde eine einzelne Spezies mit wohl definierten BDI- und TMEDA-Resonanzen beobachtet und dem THF-Addukt **4** in schnellem dissoziativem Gleichge-

wicht mit dem Lösungsmittel zugeordnet. Eine verbreiterte Resonanz bei $\delta_{\text{H}} = 5.72\text{ ppm}$ im ^1H NMR-Spektrum wurde dem Galliumhydrid zugeordnet, das intramolekulare Korrelationspeaks mit den Isopropylgruppen des nahegelegenen BDI-Liganden zeigt, nicht aber mit zinkgebundenem TMEDA im entsprechenden ^1H - ^1H NOESY-Spektrum. Die chemische Verschiebung von GaH ist vergleichbar mit der von **5** ($\delta_{\text{H}} = 5.77\text{ ppm}$) und $[(\text{BDI})\text{Ga}(\text{H})-(\text{H})\text{Al}(\text{tmEDA})][\text{B}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_4]$ ($\delta_{\text{H}} = 5.39\text{ ppm}$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$).^[18a] Beim Auflösen in Fluorbenzol/ C_6D_6 (10:1) wurde die vollständige Dissoziation von THF von Verbindung **4** durch ^1H NMR Spektroskopie angezeigt, deren Spektrum ansonsten mit dem von **3a** und **3b** identisch ist. In diesem Lösungsmittel wurde die Hauptspezies dem Galliumhydrid-Isomer **3a** zugeordnet, das gut definierte Ligandensignale und eine breite GaH-Resonanz bei $\delta_{\text{H}} = 5.75\text{ ppm}$ zeigt. Zusätzlich zur intramolekularen Kopplung mit den nahegelegenen Isopropylgruppen zeigen ^1H - ^1H -NOESY-Experimente einen intermolekularen Austausch des Hydrids mit einem breiten Signal, das bei $\delta_{\text{H}} = 4.16\text{ ppm}$ zentriert ist und vorläufig der ZnH-Umgebung von Isomer **3b** zugeordnet wird. Verbreiterte BDI-Signale von **3b** wurden vorläufig auf der Grundlage intermolekularer Korrelation den entsprechenden Resonanzen zugeordnet, die mit dem Liganden von **3a** assoziiert sind. Diese Beobachtungen deuten auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren hin, und die Rechnung auf DFT-Niveau (B3PW91) stimmt mit einer leichten thermodynamischen Bevorzugung von **3a** ($\Delta H_{\text{PhF}} = 0.0\text{ kcal mol}^{-1}$) gegenüber **3b** ($\Delta H_{\text{PhF}} = 3.3\text{ kcal mol}^{-1}$) in Fluorbenzol überein. Die Isomerisierung durch Hydridtransfer verläuft über den dreigliedrigen Übergangszustand **TS1** ($\Delta H_{\text{PhF}}^{\ddagger} = 18.0\text{ kcal mol}^{-1}$). Versuche, eine Gleichgewichtskonstante durch V.T. NMR-Experimente in Fluorbenzollösung wurden durch das geringe Vorkommen und die wesentliche Linienverbreiterung der Nebenspezies vereitelt. Obwohl die Dissoziation von THF aus **4** als endotherm berechnet wurde, ist sie in Fluorbenzol entropisch günstig (exergonisch durch $\Delta G_{\text{PhF}} = 6.1\text{ kcal mol}^{-1}$; siehe Hintergrundinformationen, Schema S11). Der Aufruf eines THF-Lösungsmittelmodells ergab eine ähnliche Potentialenergiefläche, was mit der Beobachtung einer einzelnen Spezies, **4** ($\Delta G_{\text{r THF}}^{\ddagger} = -5.2\text{ kcal mol}^{-1}$, bezogen auf **3a**), durch NMR Spektroskopie in THF- d_8 übereinstimmt.

In THF- d_8 -Lösung reagiert **4**^[22] unter einer H_2 -Atmosphäre (ca. 1.5 bar) bei 70°C zu einem 1:1-Gemisch aus **1-H₂** und $[(\text{tmEDA})\text{ZnH}(\text{thf})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**2b**)^[19a] in 75 % spektroskopischer Ausbeute im Verlauf von 63 h, unter oxidativer Addition von H_2 an die Ga–Zn-Bindung (Schema 3). Die Wiederholung der Reaktion mit D_2 führte zu einem unlöslichen Isotopomengemisch. Die Dissoziation von THF scheint für diese Reaktivität entscheidend zu sein, da sich das koordinativ gesättigte PMDTA-Derivat **5** unter diesen Bedingungen als inert gegenüber H_2 erwies. Es wurde daher erwartet, dass eine schnellere Reaktion zwischen H_2 und dem THF-freien Komplex **3** in Fluorbenzollösung ablaufen würde. Im Gegensatz dazu blieb das ^1H NMR-Spektrum dieser Mischung nach 20 h bei 70°C unverändert. Die Wiederholung dieser Reaktion mit D_2 über 3 Tage bei 70°C führte jedoch zur Bildung von HD, zur Abnahme der GaH-

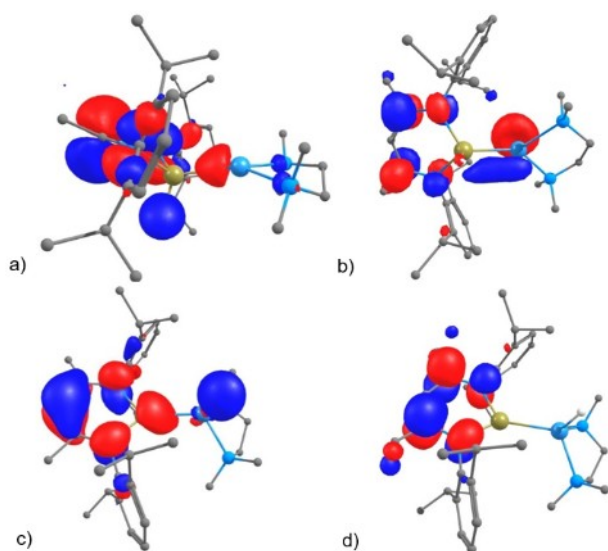
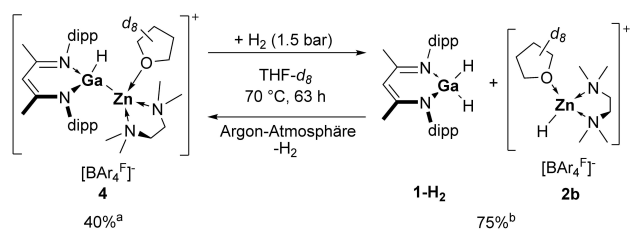


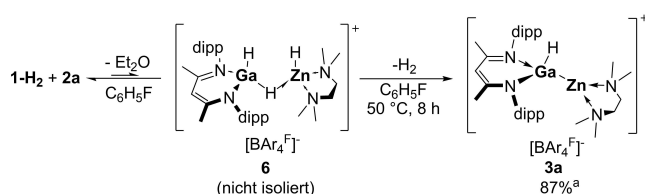
Abbildung 2. DFT (B3PW91)-berechnete HOMO (a,c) und LUMO (b,d) der Verbindungen **3** (a,b) und **3'** (c,d).



Schema 3. Reaktion von Verbindung **4** mit H_2 und von **1-H₂** mit **2b** in THF-d_8 . Reaktionsbedingungen in beiden Fällen: 70°C , 63 h. Spektroskopische Ausbeuten, bestimmt durch Integration des ^1H NMR-Spektroms: ^aAusbeute, erhalten aus der Dehydrierung von **1-H₂** und **2b**; ^bAusbeute aus der Hydrierung von **4**, beide Produkte wurden in äquimolaren Mengen gebildet.

Resonanz im ^1H NMR-Spektrum und zum Auftreten eines GaD-Signals bei $\delta_{\text{ZH}} = 5.73$ ppm im ^2H NMR-Spektrum, was auf einen H/D-Austausch hindeutet.^[23]

In Anbetracht dessen, dass der Isotopenaustausch von der mikroskopischen Reversibilität eines Hydrierungs-Dehydrierungs-Gleichgewichts herrührt, das in Richtung der dehydrierten Spezies verschoben ist, wurden **1-H₂** und **2a** in Fluorbenzol/ C_6D_6 gelöst und die Lösung durch ^1H NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur unter Argon untersucht. Die BDI-Ligandensignale blieben über einen Temperaturbereich von 233–317 K weitgehend unbeeinflusst, aber die Galliumhydridresonanz wurde mit zunehmender Temperatur ($\delta_{\text{H}} = 4.94$ ppm, $\omega_{1/2} = 70$ Hz, 298 K) und im Vergleich zu reinem **1-H₂** zunehmend verbreitert und hochfeldverschoben ($\delta_{\text{H}} = 5.06$ ppm, $\omega_{1/2} = 13$ Hz, 298 K). Austausch-Kreuzpeaks zwischen der Galliumhydrid-Resonanz und einer zweiten Spezies bei $\delta_{\text{H}} = 3.72$ ppm wurden auch in einem NOESY-Experiment bei 233 K beobachtet. Diese Beobachtungen stimmen mit einer Wechselwirkung zwischen den einkernigen Spezies über die Bildung eines transienten $\mu\text{-H}$ -verbrückten Zweikern-Trihydridkations $[(\text{BDI})\text{Ga}(\text{H})(\mu\text{-H})\text{Zn}(\text{H})(\text{tmeda})][\text{BAr}_4\text{F}]$ überein (**6**, Schema 4). Versuche, eine solche Spezies durch Übersichten der oben erwähnten Lösung mit *n*-Pentan zu kristallisieren, lieferten jedoch wiederholt Einkristalle des Dehydrierungsprodukts **3a**. Das Erhitzen einer Fluorbenzollösung von **1-H₂** und **2a** auf 50°C führte zu einer 87 %igen Umwandlung zu **3** als Gemisch der



Schema 4. Durch **2a** vermittelte Dehydrierung von **1-H₂** in Fluorbenzollösung. a Die Produkte **3a** und **3b** liegen in diesem Lösungsmittel als Gleichgewichtsmischung vor. Der Einfachheit halber ist nur die Hauptspezies **3a** gezeigt. Die Verbreiterung der **3b** zugeordneten Signale verhindert eine zuverlässige Quantifizierung der spektroskopischen Ausbeute, stattdessen wird die genauer bestimmte Gesamtumwandlung von **1-H₂** zu **3** als Isomergemisch angegeben.

Isomeren **3a** und **3b** im Verlauf von 48 h bei gleichzeitiger Bildung von H_2 (Schema 4), wie durch in situ ^1H NMR-Spektroskopie festgestellt wurde. THF-d_8 -Lösungen von **1-H₂** und **2b** sind bei Raumtemperatur stabil, dehydrieren jedoch langsam bei 70°C und liefern nach 2 Tagen **4** in 40 % spektroskopischer Ausbeute (Schema 3). Wiederbeladen dieser Mischung mit H_2 ergab **1-H₂** und **2b** in 73 % spektroskopischer Ausbeute nach 3 Tagen bei 70°C . Außerdem unterliegen Mischungen von **1-H₂** und **2b** einem H/D-Austausch bei 70°C in einer D_2 -Atmosphäre. Für reines **1-H₂**, das auch in Abwesenheit von **2a/b** gegenüber Dehydrierung stabil ist, wurde kein H/D-Austausch beobachtet. Im Gegensatz zu Literaturberichten reagiert Verbindung **1** nach unserer Erfahrung nicht mit H_2 .^[15]

Die Reaktion zwischen **4** und H_2 wurde rechnerisch auf DFT-Niveau (B3PW91) mit THF -Lösungsmittelkorrektur untersucht. Die Verdrängung von THF und die Addition von H_2 über die Ga–Zn-Bindung von **4** stößt auf eine Barriere von $\Delta H^\ddagger_{\text{THF}} = 43.1$ kcal mol^{−1} (siehe Hintergrundinformationen, Schema S6). Die vorgelagerte Dissoziation von THF und Hydridtransfer zum Zinkhydrid-Isomer **3b** ($\Delta H_{\text{THF}} = 9.0$ kcal mol^{−1}) ist endotherm, ermöglicht aber den Zugang zu einem weniger kinetisch anspruchsvollen Weg, der die Insertion von H_2 in die Ga–Zn-Bindung von **3b** über einen FLP-ähnlichen Übergangszustand **TS2** beinhaltet ($\Delta H^\ddagger_{\text{THF}} = 39.3$ kcal mol^{−1}, Abbildung 3). Die anfängliche Bildung des zweikernigen Trihydrids **6** ist endotherm ($\Delta H_{\text{THF}} = 7.3$ kcal mol^{−1}), aber die Koordination von THF an das Lewis-saure Zinkkation treibt die Reaktion zu den hydrierten Produkten **1-H₂** und **2b** ($\Delta H_{\text{THF}} = -5.6$ kcal mol^{−1}). Die direkte oxidative Addition von H_2 an Verbindung **1** wurde als leicht exotherm ($\Delta H_{\text{THF}} = 8.0$ kcal mol^{−1}), aber kinetisch prohibitiv ($\Delta H^\ddagger_{\text{THF}} = 50.8$ kcal mol^{−1}) berechnet (siehe Hintergrundinformationen, Schema S3). Obwohl die Hydrierungsenthalpie von **3a** ($\Delta H_{\text{THF}} = 12.3$ kcal mol^{−1}) zu **6** ($\Delta H_{\text{PhF}} = 14.2$ kcal mol^{−1}) in Fluorbenzol als nahezu thermoneutral berechnet wurde, ist sie entropisch ungünstig und wird nicht beobachtet, da sich das stabile THF -Addukt **2a** nicht bilden kann. Die experimentell beobachtete Dehydrierung von **1-H₂** und **2a** ($\Delta H_{\text{PhF}} = 0.0$ kcal mol^{−1}) zu **3a** ($\Delta H_{\text{PhF}} = 12.3$ kcal mol^{−1}) über **6** und **TS2** ($\Delta H^\ddagger_{\text{PhF}} = 45.4$ kcal mol^{−1}) in Fluorbenzol wurde aufgrund der vorgelagerten Dissoziation von Et_2O von **2a** als endotherm berechnet (siehe Hintergrundinformationen, Schema S12). Somit kann die gesamte Dehydrierung durch die entropisch günstige Freisetzung von Et_2O und H_2 erklärt werden. Obwohl aufgrund der harmonischen Näherung intrinsisch hohe Fehler auftreten, wurde die Gesamtdehydrierung mit $\Delta G_{\text{PhF}} = -7.0$ kcal mol^{−1} als exergonisch berechnet (siehe Hintergrundinformationen, Schema S12). Ähnliche Argumente lassen sich für die langsame partielle Dehydrierung von **1-H₂** und **2b** in THF anführen ($\Delta G_{\text{THF}} = -6.6$ kcal mol^{−1}, Abbildung 3).^[24] Die Dehydrierung von **1-H₂** kann als Lewis-Säure-vermittelt angesehen werden, indem sich eine $\mu_2\text{-H}$ -Wechselwirkung zwischen **1-H₂** und dem d^{10} -Zinkkation ausbildet, und unterscheidet sich daher mechanistisch von zuvor beschriebenen TM-vermittelten Prozessen.^[16,25]

Zusammenfassend addiert Diwasserstoff an eine Ga–Zn-Bindung unter formaler Zwei-Elektronen-Oxidation

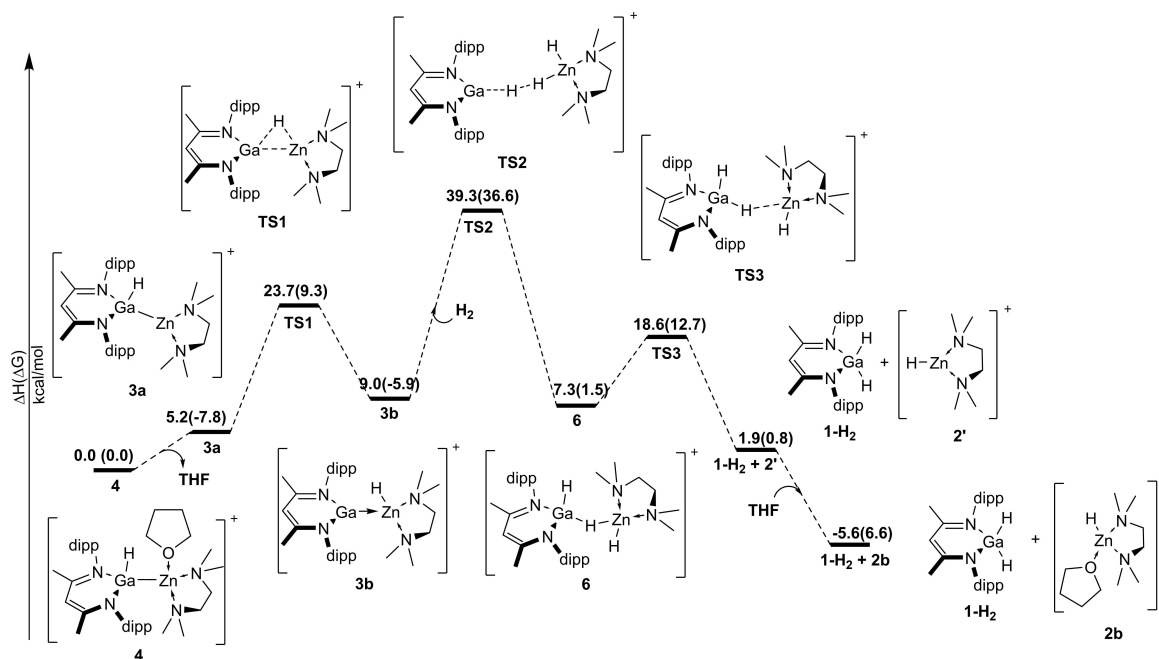


Abbildung 3. DFT-berechneter Pfad für die Isomerisierung von **3a** und **3b** und die Reaktion von **4** mit H₂. Berechnete potentielle Energien ΔH_{THF} (kcal mol⁻¹) sind mit freien Gibbs-Energien ΔG_{THF} (kcal mol⁻¹) in Klammern angegeben und beinhalten Beiträge des [BAR₄]⁻-Anions, THF-Lösungsmittel- und Dispersionswechselwirkungen, siehe Hintergrundinformationen für Details.

des Gallium(I)-Zentrums. Die Stabilisierung des Lewis-sauren [(tmeda)ZnH]⁺-Kations durch die Koordination von THF ist entscheidend für die Bevorzugung der H–H-Spaltung in diesem Lösungsmittel, was zu einer reversiblen Bildung von [(BDI)GaH₂] führt. Umgekehrt neigt das System in schwach koordinierender Fluorbenzollösung zu einer entropisch getriebenen Dehydrierung. Diese Befunde unterstreichen das Potenzial von Heterobimetallen zur Optimierung der katalytisch relevanten oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung in Hauptgruppenmetallkomplexen.^[26]

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Wir danken R. Bomahrat und Dr. G. Fink für die Unterstützung bei NMR-Experimenten, Dr. T. P. Spaniol für Ratschläge zur Verfeinerung der Kristallstruktur und Prof. M. S. Hill (University of Bath) für hilfreiche Diskussionen. L.M. ist Senior Member des Institut Universitaire de France und dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung sowie Cal-Mip für großzügige Bereitstellung von Rechenzeit. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Dehydrierung · Hauptgruppenverbindungen · Heterometallische Komplexe · Hydrierung · Lösungsmittelleffekte

- [1] a) I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3041–3042; b) F. Hebrard, P. Kalck, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4272–4282.
- [2] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 3608–3680.
- [3] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12214–12218; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 12402–12406.
- [4] a) E. von Grotthuss, S. E. Prey, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 6082–6091; b) E. von Grotthuss, M. Diefenbach, M. Bolte, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14067–14071; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 14273–14277.
- [5] S. Wang, T. J. Sherbow, L. A. Berben, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 590–593.
- [6] R. C. Turnell-Ritson, J. S. Sapsford, R. T. Cooper, S. S. Lee, T. Foldes, P. A. Hunt, I. Papai, A. E. Ashley, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 8716–8722.
- [7] a) J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosafieri, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 3592–3612; b) D. W. Stephan, *Science* **2016**, 354, aaf7229; c) G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8272–8275; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8397–8400; d) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 5689–5700.

- [8] B. Ginovska, T. Autrey, K. Parab, M. E. Bowden, R. G. Potter, D. M. Camaioni, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15713–15719.
- [9] a) A. Datta, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18727–18729; b) S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955; c) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [10] N. Tsukahara, H. Asakawa, K. H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593–2596.
- [11] R. M. Charles, T. P. Brewster, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *433*, 213765.
- [12] a) A. Friedrich, J. Eyselein, J. Langer, C. Farber, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16492–16499; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 16628–16635; b) S. Brand, H. Elsen, J. Langer, S. Grams, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15496–15503; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 15642–15649; c) S. Brand, H. Elsen, J. Langer, W. A. Donaubauer, F. Hampel, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14169–14173; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14365–14369; d) C. Bakewell, B. J. Ward, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2348–2356.
- [13] a) S. Aldridge, A. J. Downs, *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities*, 1. Aufl., Wiley, Chichester, **2011**; b) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; c) J. C. Beamish, A. Boardman, I. J. Worrall, *Polyhedron* **1991**, *10*, 95–99; d) K. L. Brown, D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1843–1845; e) A. Barthélemy, K. Grootz, H. Scherer, A. Hanske, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 439–453; f) P. Dabringhaus, A. Barthélemy, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 1660–1673; g) M. Schorpp, R. Tamim, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 15103–15110; h) J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3228–3231; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3297–3301.
- [14] a) C. A. Caputo, J. Koivistoinen, J. Moilanen, J. N. Boynton, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1952–1960; b) Z. L. Zhu, X. P. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fetting, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2031–2034; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2065–2068.
- [15] a) A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12114–12120; b) Im Gegensatz zu den in Lit. 15a berichteten Ergebnissen reagiert Verbindung **1** mit H₂ (ca. 1.5 bar) bei Raumtemperatur oder im Verlauf von 1 Woche bei 70 °C nicht (siehe Hintergrundinformationen für Details; siehe auch Lit. [18b]).
- [16] a) A. Caise, J. A. B. Abdalla, R. Tirfoin, A. J. Edwards, S. Aldridge, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16906–16913; b) J. Turner, J. A. B. Abdalla, J. I. Bates, R. Tirfoin, M. J. Kelly, N. Phillips, S. Aldridge, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4245–4250.
- [17] a) R. J. Wehmschulte, R. Peverati, D. R. Powell, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 12441–12445; b) L. J. Morris, P. Ghana, T. Rajeshkumar, A. Carpentier, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114629; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202114629.
- [18] a) L. J. Morris, A. Carpentier, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 9454–9457; b) L. J. Morris, T. Rajeshkumar, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201480.
- [19] a) F. Ritter, T. P. Spaniol, I. Douair, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23335–23342; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 23535–23543; b) Siehe Hintergrundinformationen zu Details der Verbindung **2a**.
- [20] a) I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, M. O. Maslov, S. Y. Ketkov, M. Hummert, *Organometallics* **2011**, *30*, 3628–3636; b) I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, S. Y. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7050–7056; c) O. Bonello, C. Jones, A. Stasch, W. D. Woodul, *Organometallics* **2010**, *29*, 4914–4922; d) C. Jones, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2007**, 2997–2999; e) A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7279–7285; f) A. Kempter, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9481–9487.
- [21] K. Freitag, H. Banh, C. Gemel, P. Jerabek, R. W. Seidel, G. Frenking, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 352–358.
- [22] Eine isolierte Probe von Verbindung **3** wurde in THF-*d*₈ gelöst, um eine Lösung von **4** bereitzustellen.
- [23] H/D-Austausch wurde auch an der γ -Position des BDI-Ligandrückgrats beobachtet, siehe Hintergrundinformationen für Details.
- [24] a) M. J. Bezdek, S. Guo, P. J. Chirik, *Science* **2016**, *354*, 730–733; b) J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001.
- [25] M. J. Butler, M. R. Crimmin, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1348–1365.
- [26] Die Hinterlegungsnummern 2153944, 2153945, 2153946, 2153947 und 2153948 enthalten die kristallographischen Daten für diese Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 21. Juni 2022

Akzeptierte Fassung online: 14. Juli 2022

Endgültige Fassung online: 4. August 2022