

## Helicale, polymere Ketten im kristallinen Gallaboran $[\text{GaBH}_6]_n$ bei 110 K\*\*

Anthony J. Downs,\* Simon Parsons, Colin R. Pulham und Philip F. Souter

Der Kenntnisstand bei Galliumhydriden ist lange wegen der Schwäche der Ga-H-Bindung – die H-H-Bindung und Bindungen zwischen Gallium und anderen Elementen sind stärker – unverändert geblieben.<sup>[1–3]</sup> Durch Matrixisolierung und geeignete Hochvakuumtechniken, bei denen flüchtige Verunreinigungen streng ausgeschlossen werden können und die Temperatur genau kontrolliert werden kann,<sup>[2]</sup> gelang es allerdings, einige binäre und ternäre Galliumhydride herzustellen und zu charakterisieren.<sup>[4–7]</sup> Solche Verbindungen sind aus mehreren Gründen bemerkenswert: So könnten sie als Vorstufen zur Herstellung des Metalls und unterschiedlicher Derivate geeignet sein.<sup>[2,3]</sup> Der Verlauf der Zersetzung variiert aber, je nachdem ob die Verbindung in der Gas- oder in kondensierter Phase vorliegt, häufig sehr stark. Dies könnte eine Folge der Aggregation und der Strukturveränderungen beim Wechsel zu hohen Molekulkonzentrationen sein. Es ist daher wichtig, die Strukturmuster dieser bis heute schwer faßbaren Verbindungen nicht nur in der Gasphase, sondern auch in kondensierter Phase aufzuklären.

Das Gallaboran  $[\text{GaBH}_6]_n$  **1** ist in vieler Hinsicht typisch für diese Verbindungsklasse.<sup>[6]</sup> Es ist das flüchtigste, bis heute sicher nachgewiesene Galliumderivat, und als Feststoff (Schmp. ca. 228 K) hat es bei 195 K einen Dampfdruck von ca. 1 Torr. Oberhalb 238 K zersetzt es sich zum Metall. In der Gasphase tritt diese Verbindung hauptsächlich als diboranartiges  $\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2$ <sup>[6]</sup> auf, in kondensierter Phase aggregieren die Moleküle aber zweifellos. NMR-Spektren von Toluol- und Methylcyclohexanlösungen der Verbindung zufolge liegen in Lösung unterschiedlich große mehrkernige Spezies im Gleichgewicht vor, und nach IR- und Raman-Spektren (77 K) getemperter Filme sind im Feststoff entweder Oligomere oder Polymere vorhanden, die terminale  $\text{GaH}_2$ - sowie  $\text{BH}_2$ -Einheiten aufweisen.<sup>[8]</sup> Hier berichten wir über die Struktur von **1** im Einkristall bei 110 K.

Beim Versuch, Einkristalle des Bis(tetrahydroborats)  $[\text{HGa}(\text{BH}_4)_2]$  **2** zu züchten, erhielten wir überraschenderweise Einkristalle von **1**.<sup>[9]</sup> Mit einem Schmelzpunkt nahe 200 K ist **2** ebenfalls thermisch labil und aggregiert möglicherweise in kondensierter Phase. Das kontrollierte Einfrieren der Schmelze lieferte einen farblosen Einkristall, in dem nicht wie erwartet **2**, sondern das Mono(tetrahydroborat) **1** vorlag, wie röntgenstrukturanalytisch festgestellt wurde. Bei der Synthese erhält man neben **2** unvermeidbar kleine Mengen des weniger stabilen, flüchtigeren **1**, das durch fraktioniertes Kondensieren im Vakuum nicht leicht abgetrennt werden kann. Bei der Zersetzung von **2** wird zudem wahrscheinlich zunächst  $\text{BH}_3$  in Form von  $\text{B}_2\text{H}_6$  eliminiert, und es entsteht **1**; dieser Vorgang wird durch eine Base erleichtert, die das  $\text{BH}_3$ -Fragment koordinieren kann,<sup>[9]</sup> so daß bei hohen Konzentrationen an **2** ein autokatalytischer Prozeß ablaufen könnte.

Im Kristall liegt **1** in Form helicaler Ketten aus alternierenden pseudo-tetraedrischen  $\text{GaH}_4$ - und  $\text{BH}_4$ -Einheiten vor (Abb. 1, 2).<sup>[10]</sup> Die helicale, polymere Struktur von **1** ähnelt den Strukturen von  $[\text{Be}(\text{BH}_4)_2]$ ,<sup>[11]</sup>  $[\text{Me}_2\text{AlBH}_4]$ ,<sup>[12]</sup> und  $[\text{MeZnBH}_4]$ ,<sup>[13]</sup> wobei bei diesen Verbindungen die Moleküle über eine Schraubenachse in Beziehung stehen, bei **1** aber über

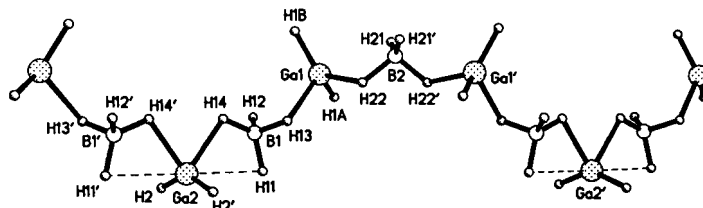


Tabelle 1. Vergleich ausgewählter Strukturparameter von kristallinem und von gasförmigem GaBH<sub>3</sub> sowie von verwandten kristallinen Tetrahydroboraten [a].

Parameter	kristallines [GaBH <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> (110 K)	gasf. GaBH <sub>3</sub> [8] [c]	kristallines [Be(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] [11]	kristallines [Me <sub>2</sub> AlBH <sub>4</sub> ] (150 K) [12]	kristallines [MeZnBH <sub>4</sub> ] (150 K) [13]
Abstände [Å]					
M-H <sub>i</sub>	1.41(5)	1.586(8)	—	—	—
M-H <sub>b</sub>	1.93(7)	1.826(8)	1.62(5)	2.01(5)	1.815(6)
B-H <sub>i</sub>	1.04(7)	1.234(8)	—	—	—
B-H <sub>b</sub>	1.15(7)	1.334(8)	1.13(7)	1.13(5)	1.34(7)
M-B	2.473(7)	2.179(2)	2.000(5)	2.411(6)	2.31(2)
Winkel [°]					
H-B-H	98(5)–120(5) [d]	—	109(2)–112(2)	108(3)–113(3)	103(3)–115(4)
H-M-H	72(3)–133(4) [d]	—	—	—	—
M-B-M	159.0(7)	—	175.4(7)	171.8(3)	171.9(3)
B-M-B	126.8(4)	—	110.2(8)	119.9(2)	98.6(7)

[a] Für die kristallinen Feststoffe sind in der Regel Durchschnittswerte angegeben. [b] M = Ga, Be, Al, Zn; H<sub>i</sub> = terminales, H<sub>b</sub> = verbrückendes H-Atom. [c] Bestimmt durch Elektronenbeugung. Wegen der hohen Reaktivität und der thermischen Instabilität der gasförmigen Verbindung war es bisher nicht möglich, zufriedenstellende Ergebnisse bei mehr als einem Kameraabstand zu erhalten. [d] Nicht alle Parameter konnten unabhängig verfeinert werden.

sechsfach koordiniert sind, behalten die Galliumzentren von festem 1 ihre charakteristische vierfache primäre Koordination bei, wenn auch in einer modifizierten Form. Die Koordinationsgeometrie ist weit von der Tetraedergeometrie entfernt: Die H<sub>i</sub>-Ga-H<sub>i</sub>-Winkel betragen an Ga1 und Ga2 133(3) bzw. 145(3)° und die H<sub>b</sub>-Ga-H<sub>b</sub>-Winkel 72(3) bzw. 76(3)°. Dagegen sind die BH<sub>4</sub>-Gruppen nahezu ideal tetraedrisch. In Übereinstimmung mit den Schwingungsspektren des Feststoffs implizieren diese Eigenschaften einen beträchtlichen Ionencharakter im Sinne der Schreibweise [H<sub>2</sub>Ga]<sup>+</sup>[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.<sup>[8]</sup>

Mehrere Faktoren könnten die Aggregation von Hydriden wie GaBH<sub>3</sub> und deren Strukturen in kondensierter Phase bestimmen: die elektronischen Eigenschaften und die Größe des Metallzentrums ebenso wie die Art und die Zahl anderer Substituenten. Daher müssen noch weitere Kristallstrukturen bestimmt werden, z. B. die der verwandten Verbindungen [HGa(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[9]</sup> und [GaH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>.<sup>[2, 3, 5]</sup> um ein genaueres Bild der Strukturmuster und der Aggregationsprinzipien zu erhalten.

### Experimentelles

2 wurde aus GaCl<sub>3</sub> und LiBH<sub>4</sub> nach der in Lit. [9] angegebenen Vorschrift synthetisiert. Das Produkt wurde durch fraktionierte Kondensation bei Drücken  $\leq 10^{-4}$  Torr gereinigt und seine Identität schwingungs- und <sup>1</sup>H- sowie <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch nachgewiesen [9]. Ein Einkristall wurde durch vorsichtiges Abkühlen der Probe in einer bereits konditionierten und auf dem Diffraktometer befindlichen Pyrex-Glaskapillare erhalten [10]. Bei ca. 213 K lag eine stabile Flüssig/Festphasengrenze vor, und durch langsames Abkühlen (90 K h<sup>-1</sup>) auf 190 K wurden Kristalle gezüchtet.

Eingegangen am 26. November 1996 [Z 9822]

**Stichworte:** Bor · Gallium · Hydridokomplexe · Kristallisation · Strukturaufklärung

- [1] M. J. Taylor, P. J. Brothers in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium* (Hrsg.: A. J. Downs), Blackie, Glasgow, 1993, S. 111–247.
- [2] A. J. Downs, C. R. Pulham, *Adv. Inorg. Chem.* 1994, 41, 171–232.
- [3] A. J. Downs, C. R. Pulham, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 23, 175–184.
- [4] P. Pullumbi, C. Mijoule, L. Manceron, Y. Bouteiller, *Chem. Phys.* 1994, 185, 13–24, 25–37.
- [5] C. R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5149–5162.
- [6] C. R. Pulham, P. T. Brain, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 177–178; C. R. Pulham, Dissertation, University of Oxford, 1991.

- [7] C. R. Pulham, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 1509–1520.
- [8] Darauf deuten beispielsweise die Bandenpaare bei 2530/2450 und 2009/1989 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum des Feststoffs hin. Die Banden der ν(B-H<sub>i</sub>)- und der ν(B-H<sub>b</sub>)-Grundschrwingungen sind nur um ca. 200 cm<sup>-1</sup> voneinander getrennt, was für das Vorhandensein von ionischen BH<sub>4</sub>-Einheiten spricht.
- [9] A. J. Downs, T. M. Greene, L. A. Harman, P. F. Souter, P. T. Brain, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1799–1809; A. J. Downs, L. A. Harman, P. D. P. Thomas, C. R. Pulham, *Polyhedron* 1995, 14, 935–945.
- [10] Kristallstrukturanalyse: Stoe-Stadi-4-Vierkreisdiffraktometer mit Oxford-Cryosystems-L.T.-Kühleinrichtung [15]; MoK<sub>α</sub>-Strahlung, T = 110 K; a = 10.036(3), b = 8.932(3), c = 11.294(4) Å, β = 100.57(2)°, V = 995.2(6) Å<sup>3</sup>, Raumgruppe I2/a, Z = 12, ρ<sub>ber.</sub> = 1.733 g cm<sup>-3</sup>, F(000) = 504, Kristallabmessungen 0.39 × 0.19 × 0.19 mm<sup>3</sup>. ω-2θ-Scan, ω-Halbwertsbreite (1.32 + 0.35 tanθ), 2.93 ≤ θ ≤ 24.99°, μ(MoK<sub>α</sub>) = 7.970 mm<sup>-1</sup>. 1015 gemessene Reflexe (−14 ≤ h ≤ 0; 0 ≤ k ≤ 12; −15 ≤ l ≤ 15), davon 864 unabhängig (R<sub>int</sub> = 0.0216); 744 Reflexe mit |F| > 4σ(|F|) beobachtet. Nach Lp- und Absorptionskorrektur (ψ-Scan, T<sub>min</sub> = 0.457, T<sub>max</sub> = 0.740) wurden die Lagen der Ga-Zentren mit Patterson-Methoden bestimmt und die B- und H-Zentren in ΔF-Karten lokalisiert. Die Struktur wurde mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehler-quadrat-Methode gegen F<sup>2</sup> verfeinert. Die Lagen der an B-Atome gebundenen H-Atome wurden frei verfeinert, die der Ga-gebundenen mit H-Ga-Ähnlichkeits-Restraints. R<sub>1</sub> = 0.0344, wR<sub>2</sub> = 0.0990 (alle Daten) für 60 Parameter; maximale/minimale Elektronendichten der letzten ΔF-Synthese + 0.604/− 0.604 e Å<sup>-3</sup>. Die Rechnungen wurden mit dem Programm SHELXTL, Version 5 (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical-X-Ray Inc., Madison, WI, 1995), durchgeführt. Sogar mit den wenig präzisen H-Atom-Parametern konnten die H-Atome eindeutig in den Elektronendichtekarten lokalisiert werden. Da wegen der Gegenwart von Bor (zumindest <sup>11</sup>B) Neutronenbeugungsuntersuchungen wenig sinnvoll sind, sind unsere Ergebnisse wahrscheinlich die besten Strukturdaten für eine einfache Verbindung dieses Typs, die bislang erhalten wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406 271 angefordert werden.
- [11] D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 820–823.
- [12] S. Aldridge, A. J. Blake, A. J. Downs, R. O. Gould, S. Parsons, C. R. Pulham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997, im Druck.
- [13] S. Aldridge, A. J. Blake, A. J. Downs, S. Parsons, C. R. Pulham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 853–859.
- [14] T. M. Gilbert, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3508–3516.
- [15] J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* 1986, 19, 105–107.

## Ein synthetischer Citrat-selektiver Rezeptor\*\*

Axel Metzger, Vincent M. Lynch und Eric V. Anslyn\*

Das selektive Binden von Ionen in stark konkurrierenden Medien wie Wasser interessiert Chemiker, die sich mit supramolekularen Systemen befassen, seit Jahren.<sup>[1]</sup> Das Binden von biologisch aktiven Anionen, z. B. Phosphaten und Carboxylaten, war ein Interessenschwerpunkt von Untersuchungen mit dem Ziel, Enzyme oder Transportproteine nachzuahmen.<sup>[2]</sup> Diese Untersuchungen sind meist auf Bindungsstärke und Selektivität konzentriert. Ersteres kann über die Wahl der funktionellen Gruppen und des Lösungsmittelsystems reguliert werden, letzteres läßt sich durch das Einführen von Elementen erreichen, die komplementär zur Form und zu den Bindungsmotiven des Substrats sind.<sup>[3]</sup> Das Gebiet der molekularen Erkennung ist allmählich so weit entwickelt, daß sowohl Bindungsstärken als auch Selektivitäten für viele Klassen von Gästen gezielt einge-

\* Prof. Dr. E. V. Anslyn, Dr. A. Metzger, Dr. V. M. Lynch  
Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712-1167 (USA)  
Telefax: Int. + 512/471-8696

\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation sowie durch einen Sloan Award und einen Dreyfus Teacher Scholar Award für E. V. Anslyn unterstützt.