

Helicale, polymere Ketten im kristallinen Gallaboran $[GaBH_6]_n$ 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.^[1–3] Durch Matrixisolierung und geeignete Hochvakuumtechniken, bei denen flüchtige Verunreinigungen streng ausgeschlossen werden können und die Temperatur genau kontrolliert werden kann,^[2] gelang es allerdings, einige binäre und ternäre Galliumhydride herzustellen und zu charakterisieren.^[4–7] Solche Verbindungen sind aus mehreren Gründen bemerkenswert: So könnten sie als Vorstufen zur Herstellung des Metalls und unterschiedlicher Derivate geeignet sein.^[2, 3] 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 Molekülkonzentrationen 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 $[GaBH_6]_n$, **1** ist in vieler Hinsicht typisch für diese Verbindungsklasse.^[6] 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 $H_2Ga(\mu\text{-}H)_2BH_2$ ^[6] auf, in kondensierter Phase aggregieren die Moleküle aber zweifellos. NMR-Spektren von Toluol- und Methylenhexanlösungen der Verbindung zufolge liegen in Lösung unterschiedlich große mehrkernige Spezies im Gleichgewicht vor, und nach IR- und Raman-Spektren (77 K) getempelter Filme sind im Feststoff entweder Oligomere oder Polymere vorhanden, die terminale GaH_2^- - sowie BH_2^- -Einheiten aufweisen.^[8] Hier berichten wir über die Struktur von **1** im Einkristall bei 110 K.

Beim Versuch, Einkristalle des Bis(tetrahydroborats) $[HGa(BH_4)_2]$ **2** zu züchten, erhielten wir überraschenderweise Einkristalle von **1**.^[9] 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 BH_3 in Form von B_2H_6 eliminiert, und es entsteht **1**; dieser Vorgang wird durch eine Base erleichtert, die das BH_3 -Fragment koordinieren kann,^[9] so daß bei hohen Konzentrationen an **2** ein autokatalytischer Prozeß ablaufen könnte.

[*] Prof. A. J. Downs, Dr. P. F. Souter

Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford
South Parks Road, Oxford, OX1 3QR (Großbritannien)
Telefax: Int. +1865/272690
E-mail: tony.downs@inorganic-chemistry.oxford.ac.uk

Dr. S. Parsons, Dr. C. R. Pulham
Department of Chemistry, The University of Edinburgh
King's Buildings, West Mains Road, Edinburgh, EH9 3JJ (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (Stipendium für P. F. S.) und von der Royal Society (Stipendium für C. R. P.) unterstützt.

Im Kristall liegt **1** in Form helicaler Ketten aus alternierenden pseudo-tetraedrischen GaH_4^- - und BH_4^- -Einheiten vor (Abb. 1, 2).^[10] Die helicale, polymere Struktur von **1** ähnelt den Strukturen von $[Be(BH_4)_2]$,^[11] $[Me_2AlBH_4]$,^[12] und $[MeZnBH_4]$,^[13] wobei bei diesen Verbindungen die Moleküle über eine Schraubenachse in Beziehung stehen, bei **1** aber über

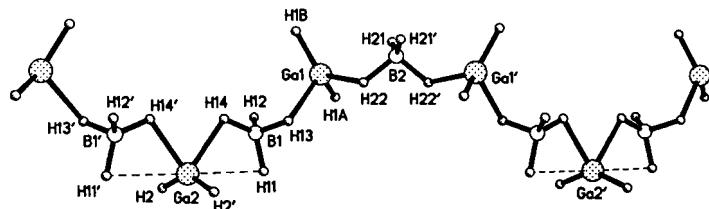


Abb. 1. Die röntgenographisch bestimmte, helicale, polymere Struktur von kristallinem $[H_2GaBH_4]_n$, **1** bei 110 K. Gestrichen gekennzeichnete Atome sind jeweils symmetriekäquivalent zu ungestrichen gekennzeichneten.

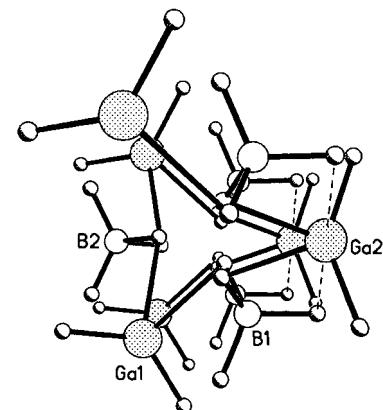


Abb. 2. Ansicht der Struktur von **1** im Kristall (110 K) entlang der Helixachse.

eine Gleitspielebene. Die BH_4^- -Einheit mit B1 wechselwirkt primär über H13 und H14 mit Ga1 ($2.04(7)$ Å) bzw. Ga2 ($1.86(7)$ Å); eine zweite, schwächere Wechselwirkung besteht zwischen H11 und Ga2 ($2.41(6)$ Å). Die BH_4^- -Einheit mit B2, das wie Ga2 auf einer zweizähligen Drehachse liegt, verbrückt auf sehr ungewöhnliche Weise zwei benachbarte Metallzentren über je eine Wasserstoffbrückenbindung (über H22 und das symmetrisch äquivalente H22'; Ga1-H22 $1.87(7)$ Å). Dies ist in der Reihe der genannten Tetrahydroborate beispiellos. Die einzige andere Molekülverbindung mit ähnlicher Koordination ist $[(C_5Me_5Ir)_2H_3(BH_4)]$,^[14] in der die Ir-Ir-Bindung auf einer Seite durch die BH_4^- -Gruppe überbrückt ist.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Strukturdaten von kristallinem und von gasförmigem **1** sowie von einigen anderen Tetrahydroboraten zusammengestellt. Anders als bei der Elektronenbeugung erhält man bei der Röntgen-Beugung die Abstände zwischen Zentren maximaler Elektronendichte, weshalb der Vergleich von Strukturparametern – besonders von solchen, an denen Wasserstoffzentren beteiligt sind – problematisch ist. Ein eindeutiges Ergebnis ist aber, daß durch Kristallisation und nachfolgende Polymerisation der Ga-B-Abstand von $2.179(2)$ ^[8] auf durchschnittlich $2.47(1)$ Å und auch die Differenz zwischen den Ga-H_t- und den Ga-H_b-Bindungslängen von 0.24 auf 0.52 Å vergrößert werden (H_t = terminales, H_b = verbrückendes Wasserstoffatom). Anders als bei $[Be(BH_4)_2]$, $[Me_2AlBH_4]$, und $[MeZnBH_4]$, in denen die Metallzentren im Feststoff fünf- oder

Tabelle 1. Vergleich ausgewählter Strukturparameter von kristallinem und von gasförmigem GaBH_6 sowie von verwandten kristallinen Tetrahydorboraten [a].

Parameter kristallines [b]	$[\text{GaBH}_6]_n$ (110 K)	gasf. $[\text{GaBH}_6]$ [8] [c]	kristallines $[\text{Be}(\text{BH}_4)_2]$ [11]	kristallines $[\text{Me}_2\text{AlBH}_4]$ (150 K) [12]	kristallines $[\text{MeZnBH}_4]$ (150 K) [13]
Abstände [\AA]					
M-H_t	1.41(5)	1.586(8)	—	—	—
M-H_b	1.93(7)	1.826(8)	1.62(5)	2.01(5)	1.815(6)
B-H_t	1.04(7)	1.234(8)	—	—	—
B-H_b	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 [$^\circ$]					
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] $\text{M} = \text{Ga, Be, Al, Zn}; \text{H}_t = \text{terminales, H}_b = \text{verbrückendes H-Atom}$. [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_t - Ga-H_t -Winkel betragen an Ga1 und Ga2 133(3) bzw. 145(3) $^\circ$ und die H_b - Ga-H_b -Winkel 72(3) bzw. 76(3) $^\circ$. Dagegen sind die BH_4^- -Gruppen nahezu ideal tetraedrisch. In Übereinstimmung mit den Schwingungsspektren des Feststoffs implizieren diese Eigenschaften einen beträchtlichen Ionencharakter im Sinne der Schreibweise $[\text{H}_2\text{Ga}]^+[\text{BH}_4]^-$.^[8]

Mehrere Faktoren könnten die Aggregation von Hydriden wie GaBH_6 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 $[\text{HGa}(\text{BH}_4)_2]$ ^[9] und $[\text{GaH}_3]_n$ ^[2, 3, 5] um ein genaueres Bild der Strukturmuster und der Aggregationsprinzipien zu erhalten.

Experimentelles

2 wurde aus GaCl_3 und LiBH_4 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 ^1H - sowie ^{11}B -NMRspektroskopisch 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^{-1}) 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^{-1} im IR-Spektrum des Feststoffs hin. Die Banden der $\nu(\text{B-H}_t)$ - und der $\nu(\text{B-H}_b)$ -Grundschwingungen sind nur um ca. 200 cm^{-1} voneinander getrennt, was für das Vorhandensein von ionischen BH_4^- -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]; $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $T = 110 \text{ K}$; $a = 10.036(3)$, $b = 8.932(3)$, $c = 11.294(4) \text{ \AA}$, $\beta = 100.57(2)^\circ$, $V = 995.2(6) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $\text{I}2/a$, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.733 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 504$, Kristallabmessungen $0.39 \times 0.19 \times 0.19 \text{ mm}^3$, ω -20-Scan, ω -Halbwertsbreite $(1.32 + 0.35 \tan \theta)$, $2.93 \leq \theta \leq 24.99^\circ$, $\mu(\text{Mo}) = 7.970 \text{ mm}^{-1}$. 1015 gemessene Reflexe ($-14 \leq h \leq 0$; $0 \leq k \leq 12$; $-15 \leq l \leq 15$), davon 864 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0216$); 744 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(|F|)$ beobachtet. Nach Lp- und Absorptionskorrektur (ψ -Scan, $T_{\text{min.}} = 0.457$, $T_{\text{max.}} = 0.740$) 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-Fehlerquadrate-Methode gegen F^2 verfeinert. Die Lagen der an B-Atome gebundenen H-Atome wurden frei verfeinert, die der Ga-gebundenen mit H-Ga-Ähnlichkeits-Restraints. $R_1 = 0.0344$, $wR_2 = 0.0990$ (alle Daten) für 60 Parameter; maximale/minimale Elektronendichten der letzten ΔF -Synthesen + 0.604/−0.604 e \AA^{-3} . Die Rechnungen wurden mit dem Programm SHELLXTL, 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 ^{11}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-406271 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.^[1] Das Binden von biologisch aktiven Anionen, z. B. Phosphaten und Carboxylaten, war ein Interessenschwerpunkt von Untersuchungen mit dem Ziel, Enzyme oder Transportproteine nachzuahmen.^[2] Diese Untersuchungen sind meist auf Bindungsstärke und Selektivität konzentriert. Ersteres kann über die Wahl der funktionalen 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.^[3] 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.