

Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, 1997). Die fehlgeordneten Teile der Butylreste und ein Wassermolekül mit teilweise Besetzungsgrad wurden isotrop verfeinert, es erfolgte keine Absorptionskorrektur. $C_{52}H_{80}N_4O_8Cl_4 \cdot 2MeCN \cdot 1.75 H_2O$; Kristallgröße $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/a$, $a = 22.4419(3)$, $b = 22.9653(5)$, $c = 24.8565(4) \text{ Å}$, $\beta = 113.457(9)^\circ$, $Z = 4$, $V = 12263.7(4) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.217 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 50.02^\circ$, $\mu = 0.25 \text{ mm}^{-1}$, 1485 Parameter, $R = 0.1172$ (für 14640 Reflexe $I > 2\sigma(I)$), $wR(F^2) = 0.3185$ für alle 21494 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.044$), $S = 1.057$, min./max. Restelektronendichte = $-0.52/0.79 \text{ e Å}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142155“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] Zur Ausdehnung des Resorcaren-Hohlraums durch Wasserstoffbrücken-gebundene Pyridinbasen: a) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6931–6932; b) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **1999**, 181–182; c) L. R. MacGillivray, H. A. Spinney, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *Chem. Commun.* **2000**, 517–518.
- [9] Zur Erkennung von Anionen: F. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646.
- [10] Vergleiche z. B.: W. Xu, J. J. Vittal, R. J. Puddephat, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8362–8371.
- [11] Das umgekehrte Verhältnis von 4:1 wurde für diese Signale bei $[Et_3NH^+Br^-][1c^{4+} \cdot 4Cl^-] = 1$ beobachtet.
- [12] Dies ist damit in Einklang, dass in $CDCl_3$ keine Wechselwirkung zwischen Acetonitril und $1c^{4+} \cdot 4Cl^-$ auftritt.
- [13] D. J. Cram, S. Karbach, H.-E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2229–2237.

Synthese der quadratisch-planaren Galliumverbindung $K_2[Ga_4(C_6H_3-2,6-Trip_2)_2]$ (Trip = $C_6H_2-2,4,6-iPr_3$): die Rolle der Alkalimetallionen-Wechselwirkungen bei der Struktur des Galliumclusters**

Brendan Twamley und Philip P. Power*

Ein- oder zweidimensionale, molekulare Galliumcluster mit exakter Elektronenzahl können prinzipiell zu Verbindungen mit Gallium-Gallium-Mehrfachbindungen reduziert werden. Zum Beispiel liefert die Reduktion von Tetraorganogallanen die Radikalanionen $[R_2GaGaR_2]^- \cdot$ **1**^[1] und **2**^[2]

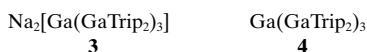


1: R = Trip **2**: R = CH(SiMe₃)₂

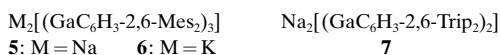
[*] Prof. P. P. Power, Dr. B. Twamley
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Fax: (+1) 530-752-8995
E-mail: pppower@ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) unterstützt. Das Diffraktometer (Bruker SMART 1000) wurde durch die NSF teilfinanziert (Instrumentation Grant CHE-9808259).

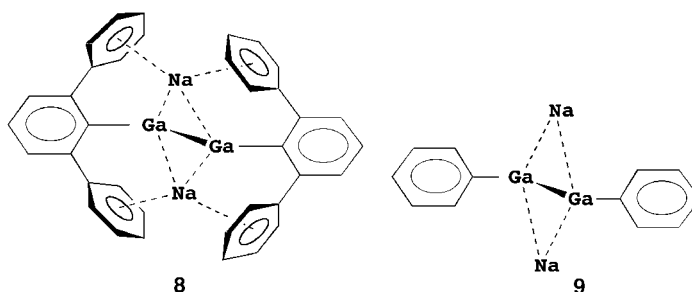
Die Ga-Ga-Bindungen sind in **1** und **2** um 0.14–0.17 Å kürzer als in den neutralen Ausgangsverbindungen. EPR-Daten sprechen dafür, dass das ungepaarte Elektron in einem π -Orbital lokalisiert ist, was zu einer formalen Bindungsordnung von 1.5 führt. Jedoch führt der Versuch des Hinzufügens eines zweiten Elektrons zu **1** zur Bildung des Trigallylgallan-Salzes **3**, das kürzere Ga-Ga-Bindungen (durchschnittlich 2.39 Å) aufweist als die nicht reduzierte Spezies **4** (durchschnittlich 2.47 Å). Dies ist im Einklang mit einer formalen Bindungsordnung von 1.33.^[3]



Ein wichtiger Aspekt der Struktur von **3** ist, dass die kürzeste der drei Ga-Ga-Bindungen von der Komplexierung durch das Na⁺-Ion herrührt, das sich zwischen den Trip-Substituenten oberhalb der Bindung befindet. Parallele Arbeiten zur direkten Reduktion von Terphenyl-Galliumdiha-logeniden lieferten die ungewöhnlichen cyclischen Verbindungen **5**^[4a] und **6**^[4b] (Mes = $C_6H_2-2,4,6-Me_3$) oder das dimere **7**.^[5] Diese zeigen ebenfalls ähnliche Alkalimetall-Aryl-Wech-



selwirkungen entlang der Ga-Ga-Bindung(en). Die Beschreibung von **7** als „Gallin“ auf der Basis der kurzen Ga-Ga-Bindung (2.319(3) Å) hat jedoch kontroverse Diskussionen hervorgerufen,^[6] da die Na⁺-Aryl-Wechselwirkung ebenfalls den verringerten Ga-Ga-Abstand verursacht haben könnte.^[7] DFT-Rechnungen^[8] an den Modellverbindungen für **7**, Na₂[(GaC₆H₃-2,6-Ph₂)₂] **8** und Na₂[(GaPh)₂] **9**, deuten darauf hin,



dass solche Effekte für die Struktur von Bedeutung sind, zumal die Ga-Ga-Bindung in **8** (2.362 Å), in der Na⁺-Aryl-Wechselwirkungen auftreten, um ca. 0.12 Å kürzer ist als in **9** (2.461 Å), in der keine solchen Wechselwirkungen auftreten.

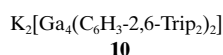
In einer früheren Arbeit^[9] wurde vorgeschlagen, dass der strukturelle Einfluss des Na⁺-Ions in **7** durch die Synthese eines solvensgetrennten Salzes des Typs $[NaL_n]_2[(GaC_6H_3-2,6-Trip_2)_2]$ (L = Komplexligand; z. B. Kronenether oder Kryptand) ohne Na⁺-Aryl-Wechselwirkungen untersucht werden könnte. Leider sind keine Verbindungen dieses Typs bekannt. Eine Alternative stellt die Variation des Alkalimetallions selbst dar. Im Wesentlichen sollte, wenn die Ga-Ga-Einheit in **7** stabil ist, das Auswechseln oder Entfernen des Alkalimetall-Gegenions eine ähnliche Struktur hervorrufen.

Die Beobachtung von weitgehend identischen Strukturen für **5** und **6**, die ähnliche Na⁺- oder K⁺-Aryl-Wechselwirkungen wie **7** aufweisen, stützt diese Hypothese. Wir stellen hier erste Ergebnisse zur Reduktion von Ga(C₆H₃-2,6-Trip₂)Cl₂^[10] mit mehreren Alkalimetallen vor.

Die Reduktion von Ga(C₆H₃-2,6-Trip₂)Cl₂ mit Li, Na, K oder Cs in Diethylether lieferte anfänglich grüne Lösungen. Für Lithium war die grüne Farbe beständig, aber bei den anderen Metallen änderte sie sich nach Dunkelrot. Diese Lösungen sind im Falle von Na und K besonders stabil, aber die der Cs-Reduktion wurde innerhalb von zwei Stunden braun. Bislang konnten nur bei den Reaktionen mit Na und K für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle erhalten werden. Bei den durch die Na-Reduktion erhaltenen Kristallen wurde ein Datensatz mit hohen 2θ-Werten erhalten, was eine Verfeinerung mit relativ geringer Restelektronendichte ermöglichte.^[11] Die Strukturparameter, die aus diesem Datensatz erhalten werden (Ga-Ga 2.324(1), Ga-C (durchschnittlich) 2.041(5) Å), sind den für **7** publizierten sehr ähnlich (Ga-Ga 2.319(3), Ga-C (durchschnittlich) 2.04(2) Å),^[5] obwohl sich die beiden Ga-Ga-C-Winkel um über 8° unterscheiden, was eine beachtliche Flexibilität der C-Ga-Ga-C-Einheit nahelegt.^[12]

Im Gegensatz dazu lieferte die Reduktion von Ga(C₆H₃-2,6-Trip₂)Cl₂ mit K nicht K₂[(GaC₆H₃-2,6-Trip₂)₂]^[13] sondern die neue Tetragalliumverbindung **10**. Die Struktur von **10** (Abbildung 1) ist zentrosymmetrisch mit einer planaren,

dungslänge 2.006(2) Å beträgt. Obwohl Ga(1) und Ga(1A) planar koordiniert sind, unterscheiden sich die externen C(1)-Ga(1)-Ga(2)- und C(1)-Ga(1)-Ga(2A)-Winkel um fast 6°. Die Struktur wird vervollständigt durch zwei K⁺-Ionen auf den beiden Seiten der Ga₄-Ebene. Sie liegen nicht direkt oberhalb der Ga₄-Einheit, sind jedoch so angeordnet, dass die K(1)-Ga(1)- und K(1)-Ga(2)-Abstände mit ca. 3.82 Å etwas größer sind als die K(1)-Ga(1A)- und K(1)-Ga(2A)-Abstände (ca. 3.53 Å). Die K⁺-Ionen zeigen nahezu gleich starke Wechselwirkungen zu den beiden Trip-Ringen, durch die sie koordiniert sind. Die kleinsten Abstände sind die zu C(10), C(11) (ca. 3.29 Å) und C(16A), C(17A) (ca. 3.30 Å).



10 unterscheidet sich von den bislang bekannten Ga₄-Clustern, die entweder eine tetraedrische Ga₄-Anordnung wie in der Elektronenmangelverbindung (GaR)₄,^[14] ein trigonalplanares Ga(Ga)₃-Gerüst wie in **4** oder eine pyramidale Anordnung wie im Anion [RGa(GaR)₃I₃][−] (R = Si(SiMe₃)₃) aufweisen.^[15] Die Ga-Ga-Abstände sind im Einklang mit der Annahme einer Einfachbindung und sind den Ga-Ga-Bindungslängen von ca. 2.47 Å in **4** sehr ähnlich.^[3] Offensichtlich nutzen Ga(1) und Ga(1A) ihre drei Valenzelektronen für die Bindung zu einem Kohlenstoffatom und zwei Galliumatomen. Auf ähnliche Weise liefern Ga(2) und Ga(2A) jeweils ein Elektron für eine Bindung zu Ga(1) und Ga(1A), und die verbleibende Koordinationssphäre wird von einem freien Elektronenpaar besetzt; die zusätzlichen Elektronen machen die zweifach negative Ladung aus.

Die unterschiedlichen Strukturen von **10** und **7** stehen in scharfem Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen für Na⁺- und K⁺-Salze von verwandten Dianionen mit sterisch anspruchsvollen Terphenyl-Substituenten. Diese Arbeiten haben gezeigt, dass keine stöchiometrischen und nur sehr kleine strukturelle Unterschiede zwischen den Salzen dieser beiden Alkalimetalle bestehen. Dies sind z.B. die dianionischen Trigallium-Na⁺- und -K⁺-Spezies **5** und **6**^[4] (siehe oben), die Verbindungen M₂[(M'C₆H₃-2,6-Trip₂)₂] (M = Na oder K; M' = Ge oder Sn),^[16] die in ihrer Stöchiometrie und Struktur **7** sehr ähnlich sind, sowie die Salze M₂(SC₆H₃-2,6-Trip₂)₂ (M = Na oder K).^[17]

Der Unterschied zwischen **7** und **10** kann teilweise durch die geometrischen Zwänge erklärt werden, die durch die unterschiedliche Größe der Na⁺- und K⁺-Ionen bedingt sind, sowie die wahrscheinlich schwache Ga-Ga-Bindung. Die theoretischen Aussagen^[8, 18] zur Natur dieser Bindung gehen weit auseinander, es ist jedoch erwähnenswert, dass, abgesehen von den DFT-Studien für **8** und **9**, keine anderen Rechnungen auf die Rolle der Alkalimetall-Aryl-Wechselwirkung abzielen. Ebenso gibt es keine Rechnungen zur Stärke der Ga-Ga-Bindung in solchen Verbindungen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Ga-Ga-Bindung in **7** wegen sterischer und Coulomb-Abstoßung geschwächt ist. Dies ist im Einklang mit den oben erwähnten Versuchen, [R₂GaGaR₂]^{2−} zu synthetisieren (hier bestehen ebenfalls signifikante Coulomb-Wechselwirkungen), wobei eine Umlagerung zu **3** eintrat. Vermutlich sind hier die Coulomb-Effekte über die Metall-

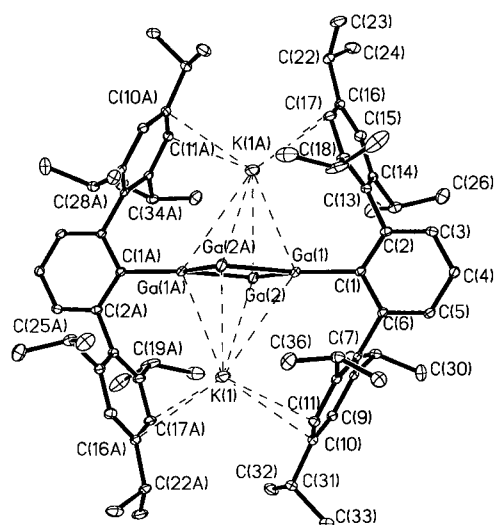


Abbildung 1. Struktur von **10** (H-Atome sind nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(2) 2.4623(4), Ga(1)-Ga(2A) 2.4685(3), Ga(1)-C(1) 2.0058(19), Ga(1)-K(1) 3.8017(6), Ga(2)-K(1) 3.8330(6), Ga(1)-K(1A) 3.5883(6), Ga(2)-K(1A) 3.4710(6), K(1)-C(10) 3.2636(19), K(1)-C(11) 3.323(2), K(1)-C(16A) 3.327(2), K(1)-C(17A) 3.268(2); C(1)-Ga(1)-Ga(2) 139.33(6), C(1)-Ga(1)-Ga(2A) 133.44(6), Ga(2)-Ga(1)-Ga(2A) 87.222(11), Ga(1)-Ga(2)-Ga(1A) 92.778(11), C(6)-C(1)-C(2) 117.82(17).

nahezu quadratischen Ga₄-Zentraleinheit. Die Ga-Ga-Bindungslängen betragen 2.4624(4) und 2.4685(3) Å, und die internen Winkel sind 87.228(11)° an Ga(1) und 92.772(11)° an Ga(2). Die Ga(1)- und Ga(1A)-Atome sind jeweils mit einer C₆H₃-2,6-Trip₂-Gruppe substituiert, wobei die Ga-C-Bin-

atome verteilt, wie dies in **10** der Fall ist. Sterische Effekte sind ebenfalls von Bedeutung, da eine Verkleinerung der Größe der Terphenylgruppe von C₆H₃-2,6-Trip₂ zu C₆H₃-2,6-Mes₂ in den trimeren Strukturen von **5** und **6** anstatt des dimeren **7**^[5] resultiert. Die Verwendung des Liganden C₆H₃-2,6-Ph₂ in Rechnungen an Modellverbindungen wie **8**^[8, 18a] liefert keine hinreichend genaue Abschätzung der sterischen Effekte der *i*Pr-Substituenten. Jedoch ist ihr Einsatz den H- oder Me-Derivaten überlegen, da diese Alkalimetall-Aryl-Wechselwirkungen gänzlich ausschließen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Alkalimetall-Aryl-Wechselwirkung in **7** und **10** wahrscheinlich eine einzigartige und entscheidende Rolle bei der Stabilisierung spielt. Theoretische Daten^[19] haben gezeigt, dass die Alkalimetall-Aryl-Wechselwirkungen mit beträchtlichen Bindungsenergien verbunden sind (z. B. M-Benzol: M = Li: 37.9 kcal mol⁻¹; M = Na: 28 kcal mol⁻¹; M = K: 18.3 kcal mol⁻¹), was diese potentiellen Stabilisierungseffekte stützt.^[20] Die anscheinend entscheidende Rolle des Na⁺-Ions bei der Stabilisierung von **7** wirft die Frage nach der Stabilität des Dianions [(GaC₆H₃-2,6-Trip₂)₂]²⁻ in einem solvensgetrennten Salzpaar in Abwesenheit des Natriumions auf. Möglicherweise gibt es gar keine stabilen Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen zwei negativ geladenen Atomen, ohne dass direkter Kontakt zum solvatisierten Gegenkation besteht. Offensichtlich werden mehr experimentelle Daten für eine Reihe von dianionischen Hauptgruppenelement-Verbindungen benötigt, um dies zu klären.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluss durchgeführt. Et₂O (60 mL) wurde unter starkem Rühren zu einer Mischung von frisch geschnittenem Kalium (1.75 g, 44.8 mmol) und Ga(C₆H₃-2,6-Trip₂)Cl₂ (3.83 g, 6.15 mmol) gegeben. Nach 10–12 h schlug die Farbe der Suspension von Grau nach Grün um, und nach weiteren 1–2 h wurde die Lösung rotbraun. Es wurde 36 h weitergerührt, danach ließ man den Niederschlag absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wurde abdekantiert und die rotbraune Lösung auf 25 mL eingengt. Nach 12 h bei 4 °C erhielt man rotbraune Kristalle von **10**. Ausbeute: 0.65 g, 32 % (bezogen auf Ga). Schmp. 226 °C (Zersetzung). ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.96 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H; o-CH(CH₃)₂), 1.19 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H; o-CH(CH₃)₂), 1.52 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H; p-CH(CH₃)₂), 2.41 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H; o-CH(CH₃)₂), 3.87 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H; p-CH(CH₃)₂), 6.71 (s, 4H; m-Trip), 7.22 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H; m-C₆H₃), 7.33 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H; p-C₆H₃); ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz): δ = 24.65 (p-CH(CH₃)₂), 25.43 (o-CH(CH₃)₂), 25.98 (o-CH(CH₃)₂), 30.75 (o-CH(CH₃)₂), 34.12 (p-CH(CH₃)₂), 119.46 (m-Trip), 127.885 (m-C₆H₃), 128.15 (p-C₆H₃), 142.91 (o-C₆H₃), 144.12 (*ipso*-Trip), 146.28 (p-Trip), 150.24 (o-Trip), 172.54 (*ipso*-C₆H₃); UV-Vis: λ (ε) = 435 (5200), 705 (270). **7**·Et₂O wurde unter ähnlichen Bedingungen in 35 % Ausbeute synthetisiert.

Eingegangen am 25. April 2000 [Z15036]

- [1] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 717.
- [2] W. Uhl, U. Schutz, W. Kaim, E. Walldör, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 79.
- [3] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3154. Monomere [GaR₂]⁻-Ionen wurden als [(tBuN₂C₂)₂Ga]⁻ stabilisiert: S. Schmid, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9758.

- [4] a) X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7578; b) X.-W. Li, Y. Xie, P. R. Schreiner, K. D. Gripper, R. C. Crittendon, C. F. Campana, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *Organometallics* **1996**, 15, 3798.
- [5] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5471.
- [6] Bezüglich dieser Kontroverse siehe: A. J. Downs, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 189, 59.
- [7] Hinzu kommt, dass das C-Ga-Ga-C-Gerüst in **7** eher eine *trans*- als eine lineare Geometrie hat, was ein einsames Elektronenpaar an den Galliumatomen und geringere Elektronendichte in der Ga-Ga-Bindung nahelegt.
- [8] F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1795.
- [9] P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2939.
- [10] B. Twamley, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1999**, 1805.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **7**·Et₂O: 90 K, MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å), monoklin, Raumgruppe P₂/c (Nr. 14), a = 14.6020(8), b = 18.2193(10), c = 26.8103(15) Å, β = 97.662(1)°, Z = 4, R₁ = 0.0586 für 11 757 Reflexe (I > 2σ(I)). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(2) 2.324(1), Ga(1)-C(1) 2.045(6), Ga(2)-C(37) 2.036(6), Ga(1)-Na(1) 3.103(3), Ga(1)-Na(2) 3.065(3), Ga(1)-Na(2) 3.065(3), Ga(2)-Na(2) 3.102(3), Na-C 2.847(6)–3.105(6); C(1)-Ga(1)-Ga(2) 125.93(17), C(37)-Ga(2)-Ga(1) 136.20(7). Kristallstrukturanalyse von **10**: 90 K, MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å), monoklin, Raumgruppe P₂/c (Nr. 14), a = 12.7152(7), b = 17.1567(9), c = 16.9160(9) Å, Z = 2, R₁ = 0.0359 für 11 255 Reflexe (I > 2σ(I)). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-143883 und 144502 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] Ebenso konnten keine an Ga gebundenen H-Atome, weder terminal noch verbrückend (diese Möglichkeit konnte bei den vorhergenden Daten nicht gänzlich ausgeschlossen werden),^[5, 8] in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. In Anbetracht der größeren Genauigkeit des vorliegenden Datensatzes und der Abwesenheit von Ga-H-Schwingungen im IR-Spektrum können Ga-H-Bindungen ausgeschlossen werden.
- [13] Es könnte argumentiert werden, dass K₂[(GaC₆H₃-2,6-Trip₂)₂] zwar in Lösung anwesend ist, aber nicht kristallisiert. Diese Möglichkeit kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, aber es ist unwahrscheinlich in Anbetracht der Tatsache, dass sowohl das Na⁺- als auch das K⁺-Salz der verwandten Terphenylanionen kristallisiert. Auch die Tatsache, dass **10** in signifikanten Mengen anwesend ist, deutet darauf hin, dass es mindestens eine vergleichbare Stabilität hat wie die angenommene K₂[(GaC₆H₃-2,6-Trip₂)₂]-Verbindung; dies deutet darauf hin, dass in letzterer nur eine schwache Ga-Ga-Mehrfachbindung vorhanden ist.
- [14] a) W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364; b) G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 107; W. Uhl, A. Jantschak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 263; c) G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.
- [15] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2644.
- [16] a) L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12682; b) L. Pu, M. M. Olmstead, S. T. Haubrich, P. P. Power, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7264.
- [18] a) Y. Xie, R. S. Grev, J. Gu, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3773; b) K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2320; c) I. Bytheway, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12133; d) Y. Xie, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 174; e) T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 407; f) R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1095; g) H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2317.
- [19] a) R. L. Woodin, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 501; b) B. C. Guo, J. W. Purnell, A. W. Castelman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**,

168, 155; c) J. Sunder, K. Nishizawa, P. Kébarle, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1814; d) M. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 537.

- [20] Ergebnisse neuerer Rechnungen an verwandten Verbindungen wie $[R_2MMR_2]^{2-}$ ($M = Al, Ga, Tl$) weisen darauf hin, dass starke Solvatisierung der Gegenkationen der Schlüssel zu ihrer Stabilisierung ist: A. J. Bridgeman, N. A. Nielsen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 303, 107.

Mikrofabrikation mit Licht: Aufbau von dreidimensionalen Strukturen aus mehreren Komponenten mit Hilfe von optischen Pinzetten**

R. Erik Holmlin, Michele Schiavoni, Clifford Y. Chen, Stephen P. Smith, Mara G. Prentiss und George M. Whitesides*

Methoden zum Aufbau von genau strukturierten Zellanordnungen sind für Bereiche interessant, in denen Aggregate aus Zellen von zentraler Bedeutung sind: Dies sind a) analytische Systeme, in denen Zellen als Sensoren genutzt werden, b) Systeme für die Grundlagenforschung auf den Gebieten Metabolismus, Signaltransduktion, Toxikologie, zelluläre Ökologie und Biophysik von Zell-Zell-Wechselwirkungen und c) Systeme zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Adhäsion, Entwicklung und Wachstum von Zellen. In der vorliegenden Arbeit haben wir optische Pinzetten verwendet, um geordnete zwei- und dreidimensionale Mehrkomponenten-Mikrostrukturen aus biologischen Zellen (Erythrozyten und Lymphozyten) und Polystyrol-Mikrokügelchen herzustellen. Diese Herstellungsmethode, die Mikrofabrikation mit Licht (light-driven microfabrication), ermöglicht den Aufbau von strukturell genau definierten Zellanordnungen, bestehend aus Zellen und Mikrokügelchen.

Abbildung 1 zeigt die wesentlichen Elemente der Mikrofabrikation mit Licht. Wir verwendeten Erythrozyten – scheibenförmige Zellen mit einem Durchmesser von ca. $12\ \mu\text{m}$ – und Lymphozyten – nahezu kugelförmige Zellen mit einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m}$ – als Modellkomponenten, mit denen wir den Aufbau von Mikrostrukturen untersuchten. Die Oberflächen dieser Zellen präsentieren mehrere Oligo-

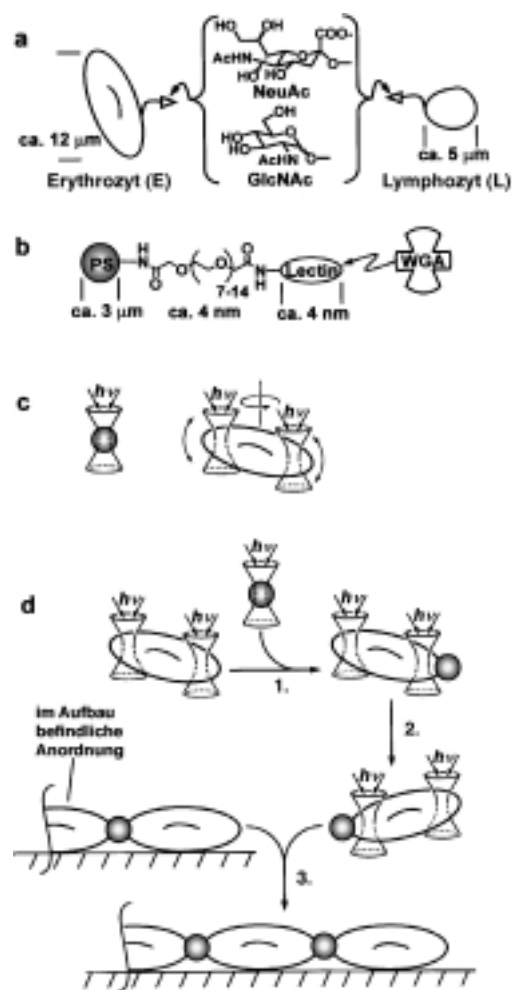


Abbildung 1. Herstellung von Mehrkomponenten-Strukturen aus Zellen und Polymer-Mikrokügelchen unter Verwendung optischer Pinzetten. a) Oligosaccharide an der Oberfläche von Hühner-Erythrozyten und -Lymphozyten weisen an ihren Enden *N*-Acetylneuraminsäure (NeuAc)- und *N*-Acetylglucosamin (GlcNAc)-Reste auf. b) Ein Mikrokügelchen (Durchmesser $3\ \mu\text{m}$) aus Polystyrol trägt kovalent gebundenes WGA, ein Lektin, welches an NeuAc und GlcNAc bindet. c) Während die WGA-beschichteten Mikrokügelchen mit einer optischen Falle festgehalten werden, kann eine Erythrozytenzelle mit zwei weiteren Fallen bewegt und ausgerichtet werden. d) Die Mikrofabrikation mit Licht erfolgt in drei Schritten: 1.) An eine Zelle, die mit zwei Fallen in der gewünschten Position fixiert wurde, wird mit dem Strahl der dritten Falle ein Mikrokügelchen herangeführt und mit der Zelle in Kontakt gebracht. Es kommt zur polyvalenten, biospezifischen Wechselwirkung zwischen WGA- und NeuAc- sowie GlcNAc-Gruppen. 2.) Mit den auf die Zelle fokussierten Strahlen wird das Aggregat aus Erythrozyt und Mikrokügelchen in die für die nächsten Schritte notwendige Stellung gebracht. 3.) Durch Bewegen beider Fallen kann das Mikrokügelchen des Aggregates mit anderen Anordnungen in Kontakt gebracht werden, die sich auf dem Objektträger befinden. Durch Wiederholung dieses Vorganges werden die gewünschten Strukturen erhalten.

saccharide mit *N*-Acetylglucosamin (GlcNAc) und *N*-Acetylneuraminsäure (NeuAc) als Endgruppen.^[1] Diese Zucker eignen sich als Liganden für biospezifische Adhäsion. Zellen können über drei Mechanismen an Oberflächen haften: über unspezifische Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen^[2] sowie hydrophobe^[2] oder elektrostatische Wechselwirkungen),^[3] über biospezifische Wechselwirkungen, die ausschließlich anziehender Art sind (z. B. die Bindung von

[*] Prof. G. M. Whitesides, Dr. R. E. Holmlin
Department of Chemistry and Chemical Biology
Harvard University
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)
Fax: (+1) 617-495-9857
E-mail: gwhitesides@gmwgroup.harvard.edu

M. Schiavoni, C. Y. Chen, S. P. Smith, Prof. M. G. Prentiss
Department of Physics
Harvard University
17 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom DARPA (G.M.W.), von den NIH (G.M.W.) und vom MRSEC (G.M.W., M.G.P.) unterstützt. R.E.H. dankt für ein NIH-Postdoc-Stipendium. Für hilfreiche Diskussionen danken wir Emanuele Ostuni und Dr. Shuichi Takayama.