

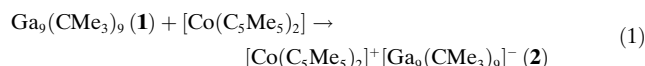
Reduktion von Galliumclustern

[Ga₉(CMe₃)₉]^{•−} – ein beständiges Cluster-radikalanion; Bor-analoge Chemie mit dem schweren Homologen Gallium**

Werner Uhl,* Lars Cuypers, Wolfgang Kaim,
Brigitte Schwederski und Rainer Koch

Kürzlich beschrieben wir mit der Verbindung Ga₉(CMe₃)₉^[1] (**1**) eine im Bereich der schwereren Elemente der dritten Hauptgruppe einzigartige neutrale Clusterverbindung, die über neun einwertige Galliumatome verfügt. Ihre Struktur entspricht einem dreifach überdachten trigonalen Prisma, das entlang der dreizähligen Achse gestreckt ist. Für das Element Bor kennt man entsprechende Subhalogenidcluster B₉X₉ (X = Cl, Br), die sich zu den ebenfalls isolierten und eingehend charakterisierten Anionen [B₉X₉][−] und [B₉X₉]^{2−} reduzieren lassen.^[2] Die Dianionen haben aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration nach den Wade-Regeln *closo*-Strukturen und sind ebenso wie die Radikalanionen gegenüber den neutralen Verbindungen entlang der dreizähligen Achse gestaucht.^[2] Durch Untersuchung von **1** bietet sich somit die Gelegenheit, Ähnlichkeiten oder Unterschiede im chemischen Verhalten von Bor und seinem übernächsten schwereren Homologen Gallium aufzuzeigen.

Das Redoxpotential des reversiblen Transfers eines Elektrons auf den Cluster von **1** wurde cyclovoltammetrisch zu −1.74 V (bezogen auf [Fe(C₅H₅)₂]^{0/+}) bestimmt.^[1] Eine zweite Reduktion mit stark negativem Potential (−2.7 V) war irreversibel. Versuche zur Reduktion von **1** mit Alkalimetallen in *n*-Hexan, Toluol oder THF blieben ohne Ergebnis. Aufgrund seines Redoxpotentials kam Decamethylcobaltocen infrage, das zusätzlich eine homogene Reaktionsführung in organischen Lösungsmitteln erlaubt.^[3] Nach Umsetzung von **1** mit dem Cobaltocen im Molverhältnis 1:1 in 1,2-Difluorbenzol^[4] isolierten wir tiefgrüne, in unpolaren Solventien wie Pentan unlösliche Kristalle des Produktes **2** [Gl. (1)]. Aufgrund seines Paramagnetismus liefert **2** keine aufgelösten NMR-Spektren.



[*] Prof. Dr. W. Uhl, Dr. L. Cuypers
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-28-25653
E-mail: uhl@chemie.uni-marburg.de

Prof. Dr. W. Kaim, Dr. B. Schwederski
Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart (Deutschland)

Dr. R. Koch
Fachbereich Chemie
Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Konstitution von **2** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse ermittelt.^[5] Demnach liegt **2** als ionische Verbindung [Ga₉(CMe₃)₉]^{•−}[Co(C₅Me₅)₂]⁺ mit einem deltaedrischen Clusterradikalanion (Abbildung 1) und einem 18-Elektronen-Komplexkation vor. Ebenso wie in der neutralen Verbindung

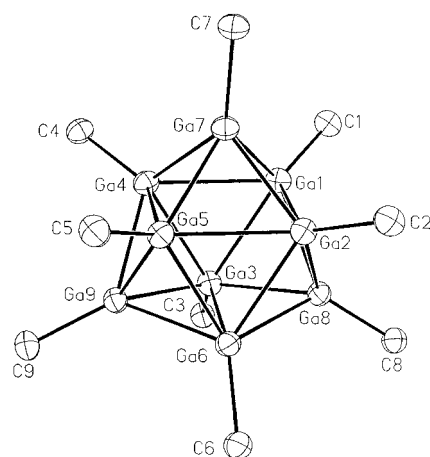


Abbildung 1. Molekülstruktur des Anions von **2**; von den *tert*-Butyl-Gruppen sind nur die α -Kohlenstoffatome dargestellt. Ausgewählte Abstände [pm]: Ga-Ga-Abstände zu den überdachenden Ga-Atomen (Ga7, Ga8, Ga9): 254.67(5)–257.09(6) ($\bar{\Delta}$ 255.8), Ga-Ga-Abstände entlang der Dreieckskanten des Prismas zwischen den Atomen Ga1, Ga3, Ga4 und Ga2, Ga5, Ga6: 273.57(6)–277.22(6) ($\bar{\Delta}$ 274.8), Ga1-Ga2 279.70(6), Ga3-Ga6 284.17(6), Ga4-Ga5 280.65(6) ($\bar{\Delta}$ 281.5), Ga-C 203.8 ($\bar{\Delta}$).

1 hat der Cluster in **2** die Struktur eines dreifach überdachten trigonalen Prismas. Bezüglich der Ga-Ga-Abstände ergeben sich aber signifikante Abweichungen, die am deutlichsten an den Kanten des trigonalen Prismas parallel zur dreizähligen Drehachse ausfallen (Ga1-Ga2, Ga3-Ga6, Ga4-Ga5): In **1** wurden dort sehr große Abstände von 298.8 pm ermittelt, die allenfalls mit schwachen direkten Wechselwirkungen in Einklang sind. Das Prisma wird bei der Reduktion zu **2** und der Aufnahme eines Elektrons gestaucht, wodurch diese Abstände um 17 pm auf im Mittel 281.9 pm deutlich verkleinert werden. Gleichzeitig werden die Dreieckskanten des trigonalen Prismas von 267.0 auf 274.6 pm verlängert, sodass eine Annäherung an ein gleichseitiges Prisma erfolgt. Für die Abstände zu den überbrückenden Galliumatomen ergeben sich geringere Änderungen von 258.8 pm in **1** auf 255.8 pm in **2**. Zum Vergleich seien die Ga-Ga-Abstände in den tetraedrischen Clustern Ga₄[C(SiMe₂R)₃]₄ mit durchschnittlich 269 pm angegeben.^[6] Das Cobaltocenium-Kation weist die üblicherweise beobachteten Strukturparameter auf.^[7] Die den Borsubhalogeniden vergleichbare Stauchung des Clusters verdeutlicht die überraschend hohe Übereinstimmung im chemischen Verhalten von Bor- und Galliumclustern E_nR_n bezüglich ihrer Reaktivität und Bindungseigenschaften, auch wenn die Reduktionspotentiale von halogenierten Borclustern deutlich weniger negativ sind als die von **1**.^[2]

Die Änderungen im Clustergerüst, die bei der Bildung des Radikalanions auftreten, sind im Einklang mit Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen. Der neutrale Cluster wird

im Wesentlichen durch Bindungen zwischen den Dach- und Prismenatomen zusammengehalten. Die Elektronenstruktur kann durch sechs Ga(Prisma)-Ga(Dach)-Ga(Prisma)-Dreizentren-Bindungen beschrieben werden. Direkte Wechselwirkungen zwischen den Prismenatomen haben dagegen nur eine untergeordnete Bedeutung. Das ungepaarte Elektron des Radikalanions hält sich vorwiegend ($0.993e^-$) in p-Orbitalen von Galliumatomen auf, wobei die Dachatome den größten Teil (80%) der zusätzlichen Ladung tragen. Durch Wechselwirkung mit antbindenden Orbitalen der Dreizentrenbindungen erfolgt eine erhebliche Stabilisierung, die zu einer Verkleinerung der Ga-Ga-Abstände entlang der Prismenkanten parallel zur dreizähligen Achse führt. Wie experimentell bestätigt wurde, verkleinern sich durch diese stabilisierenden Wechselwirkungen auch die Abstände zwischen den Dach- und Prismenatomen. Im Wesentlichen bleiben die Grenzorbitale beim Übergang vom neutralen Molekül zum Radikalanion unverändert, und durch Aufnahme des Elektrons wird das LUMO in **1** halb besetzt. Veranschaulicht erzeugt das resultierende SOMO einen „Gürtel“ um die Rechteckflächen des Prismas, der sich hauptsächlich auf tangential zur Oberfläche angeordnete p-Orbitale der Dachatome mit bindenden Beiträgen von p-Orbitalen der Prismenatome stützt. Die vorhergesagten Bindungsparameter und deren Änderungen^[8] stimmen gut mit den experimentellen Werten überein.

Erst bei Temperaturen unter 110 K zeigt **2** ein EPR-Signal. Dieses rasche Relaxationsverhalten ist nicht ungewöhnlich für Clusterradikale schwerer Hauptgruppenelemente^[9] und deutet auf nahe beieinander liegende paramagnetische Zustände mit Bahnbeitrag hin (Spin-Bahn-Kopplung). Auch in verdünnter glasartig erstarrter 1,2-Difluorbenzol-Lösung ist das Signal wegen zahlreicher überlappender Hyperfeinstrukturlinien (^{69}Ga : $I = 3/2$, 60.1%; ^{71}Ga : $I = 3/2$, 39.9%) wenig aufgelöst. Es existiert eine erhebliche, annähernd axiale g-Anisotropie ($g_{1,2} = 2.11$, $g_3 = 1.98$). Metallkopplungen werden zu $a < 3$ mT geschätzt, was ebenso wie die g-Faktoren für eine zumindest teilweise Spindelokalisation im Cluster spricht.^[9]

Die Clusterchemie mit Gallium war in der Vergangenheit, von Ausnahmen wie etwa den tetraedrischen Clustern abgesehen, geprägt durch die Bildung metalloider Gerüste,^[10] die in ihrer Struktur von den bekannten deltaedrischen Borclustern abweichen.^[11] Gerade die einfache Synthese von **2** durch Reduktion des neutralen Clusters **1** und die damit verbundenen Strukturänderungen verdeutlichen dagegen eindrucksvoll die starke Ähnlichkeit der schweren Elemente der dritten Hauptgruppe zu ihrem leichten Homologen. Beim Aluminium belegt die ikosaedrische Verbindung $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{Bu}_{12}]$ eine ähnlich enge Beziehung zum Bor.^[12]

Experimentelles

1,2-Difluorbenzol wurde über Molekülsieb (4 Å) getrocknet. 0.151 g (0.132 mmol) $\text{Ga}_9(\text{CMe}_3)_9$ ^[1] wurden in 7 mL 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.047 g (0.143 mmol) Decamethylcobaltocen^[3] in 5 mL 1,2-Difluorbenzol gegeben. Die Mischung wurde 1 h gerührt, wobei sich die Farbe von grün nach leuchtend grün änderte. Ungefähr $2/3$ des Lösungsmittels wurden im

Vakuum bei Raumtemperatur durch Destillation entfernt. Dunkelgrüne Kristalle von **2** wurden durch Abkühlen der Lösung auf -30°C erhalten (Ausbeute: 0.161 g, 83% bezogen auf **1**). Zersetzung (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare) bei 191°C . IR (Nujol-Verreibung, CsBr-Platten): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1505m (Cp*), 1462vs, 1376vs (Nujol), 1352s, 1268m ($\delta\text{-CH}_3$), 1204w, 1157vs, 1099w, 1075w, 1021m (v-CC), 967w, 932w (CH_3 -Rocking), 807s ($\nu_{\text{as}}\text{-C}_3\text{C}$), 753s, 722s (Cp*), 512m, 444m (v- Ga_9C_9), 362m ($\delta\text{-C}_3\text{C}$). UV/Vis (n-Hexan): λ_{max} [nm] (lg ϵ): 290 (5.2), 480 (4.0), 600 (3.5). EPR: X-Band-Messung in glasartig erstarrter 1,2-Difluorbenzol-Lösung bei 4 K.

Eingegangen am 6. Februar 2002 [Z51123]

Stichwörter: Clusterverbindungen · Elektronenmangelverbindungen · Gallium · Radikalanionen

- [1] W. Uhl, L. Cuypers, W. Kaim, M. Wanner, R. Winter, R. Koch, W. Saak, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 566.
- [2] L. M. McKee, Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781; H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Hönl, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiss, R. K. Kremer, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1059.
- [3] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882; N. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [4] T. R. O'Toole, J. N. Younathan, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3923.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **2**: Kristalle aus 1,2-Difluorbenzol bei -30°C , ein Lösungsmittelmolekül wird je Formeleinheit von **2** eingeschlossen; $\text{C}_{56}\text{H}_{111}\text{CoGa}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 1796.40(9)$, $b = 2091.47(9)$, $c = 1968.0(1)$ pm, $\beta = 96.078(4)^\circ$, $V = 7352.4(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.432$ g cm⁻³, Kristallabmessungen: $0.35 \times 0.20 \times 0.10$ mm, Diffraktometer Stoe IPDS, MoK_α -Strahlung, 193 K, Messbereich: $2.8 < 2\theta < 49.9^\circ$, 12767 unabhängige Reflexe, 9222 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $\mu = 3.50$ mm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur nach Flächenindizierung (min./max. Transmission 0.424/0.706), Programme: SHELXTL Plus, Rel. 4.1 und SHELXL-93, 708 Parameter, $R1 = 0.034$, $wR2 = 0.082$ (alle Messwerte), max./min. Restelektronendichte: $0.669/-0.599 \times 10^{30}$ e⁻ cm⁻³. CCDC-202836 (**2**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364; W. Uhl, A. Jantschak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 263.
- [7] D. Bellamy, N. G. Connelly, G. R. Lewis, A. G. Orpen, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 68; X. Xie, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1824.
- [8] Ergebnisse aus quantenchemischen Rechnungen (UHF/6-31G(D)) für $[\text{Ga}_9\text{Me}_9]^-$: 253.8–255.1 pm zu den verbrückenden Ga-Atomen, 274.7–275.7 pm für die Dreiecksanten des Prismas, 280.8–282.7 pm für die Kanten des Prismas parallel zur dreizähligen Achse.
- [9] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, U. Schütz, *Organometallics* **1996**, *15*, 1146.
- [10] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 285; A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533; M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, *20*, 860.

- [11] Polyborat-analoger Galliumcluster ohne deltaedrische Struktur: A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1676.
- [12] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 179; ein Radikalanion mit sechs äquivalenten Aluminiumatomen wurde EPR-spektroskopisch nachgewiesen: C. Dohmeier, M. Mocker, H. Schnöckel, A. Lötze, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1428.