

Binäre Hydride der 3. Hauptgruppe

Molekulares Dialan und andere binäre Hydride

Norbert W. Mitzel*

Stichwörter:

Aluminium · Dichtefunktionalrechnungen · Gallium · Hydride · Indium

Die einfachsten molekularen Verbindungen stellen häufig größte präparative Herausforderungen dar. Dies trifft besonders für viele binäre Verbindungen des Wasserstoffs zu, die Hydride. Erst letztes Jahr konnten Bürger et al. die Synthese von Bismutan reproduzieren und somit BiH_3 eindeutig anhand seiner spektroskopischen und strukturellen Daten charakterisieren.^[1] Damit wurden nach 40 Jahren die frühen Arbeiten von Amberger bestätigt, deren Lektüre allein wegen der dort beschriebenen komplexen und als Ganzes gekühlten Glasapparatur ein besonderer Genuss für den an chemischer Experimentierkunst Interessierten ist.^[2]

Von allen Gruppen des Periodensystems ist die größte Diversität der Hydride in der 3. Hauptgruppe zu finden. Den ungefähr 100 binären Boranen^[3] stehen bei den höheren Homologen des Bors nur jeweils wenige gesicherte Hydride von Aluminium und Gallium gegenüber. Die binären Hydride des Indiums und Thalliums, InH_3 und TIH_3 , sind bislang gänzlich unbekannt. Sie sind nach theoretischen Untersuchungen thermodynamisch sowohl im gasförmigen wie festen Zustand instabil, doch wirft die Vorhersage einer gewissen kinetischen Stabilität zumindest einen schwachen Hoffnungsschimmer auf eine erfolgreiche Präparation.^[4]

Die Hydride des Aluminiums gehen auf Wiberg und Stecher zurück, die 1939 in elektrischen Entladungsreaktionen

Trimethylaluminium mit Wasserstoff umsetzten und dabei eine Mischung der Hydridoalane $\text{R}_{3-n}\text{AlH}_n$ erhielten.^[5] Das von Schlesinger 1947 entdeckte Alatan AlH_4 ^[6] ist heute zu einer Selbstverständlichkeit in der Synthesechemie geworden, während binäres AlH_3 ohne geeignete Donoren kein sehr brauchbares Reagens ist. Im Festkörper liegt es als polymere Verbindung vor, und seine α -Form ist isostruktuell zu AlF_3 , d.h., die Aluminiumatome sind sechsfach koordiniert.^[7]

Über 50 Jahre hinweg konnten die ersten Berichte zur Herstellung von $(\text{GaH}_3)_x$ aus GaCl_3 und LiGaH_4 ^[8] oder $\text{Ga}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ und NEt_3 ^[9] nicht reproduziert werden, bis 1991 das Digallan (Ga_2H_6) von Downs et al. durch sukzessive Hydrierung ausgehend von GaCl_3 gewonnen wurde. Den ersten Schritt dazu bildete die von Schmidbaur et al. gefundene Dehalosilylierung von GaCl_3 mit Me_3SiH , die zu Cl_2GaH führt.^[10] Die Anwendung von zwei Äquivalenten Me_3SiH ergab das sehr empfindliche ClGaH_2 ,^[11] das in einer Vollglas-Apparatur mit Lithiumtetrahydrogallat in solvensfreier Reaktion bei Drücken $< 10^{-4}$ Torr in das nur bis 240 K stabile Digallan umgewandelt wurde.^[12] Allein die Strukturaufklärung mithilfe von Gasphasen-Elektronenbeugung (Abbildung 1) erforderte die Konstruktion einer Spezialapparatur zum Gaseinlass und war wegen der hohen Reaktivität von Ga_2H_6 nur mit Schwierigkeiten möglich, da die Gallane auch mit der photographischen Schicht zur Aufzeichnung des Beugungsbildes selbst bei Drücken um 10^{-6} mbar reagieren. Die Bestimmung der Festkörperstruktur von GaH_3 ist wegen der thermischen Instabilität und daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der Kristallzucht aus der Flüssigphase bisher nicht mög-

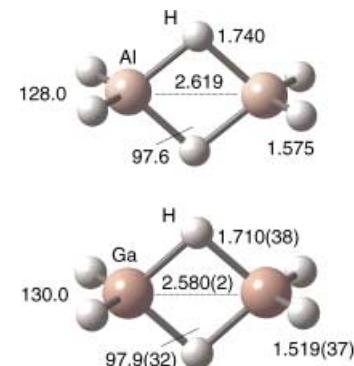


Abbildung 1. Molekülstrukturen und geometrische Parameter (\AA , $^\circ$) von Al_2H_6 (B3LYP/6-311++G**) und Ga_2H_6 (Gasphasen-Elektronenbeugung).

lich gewesen. Aus Untersuchungen an kristallinem polymerem Gallaboran (GaBH_6)^[13] lässt sich allerdings der Eindruck gewinnen, dass auch GaH_3 im festen Zustand polymer vorliegen sollte.

Wie bei den Chloriden der Elemente kann auch bei den Hydriden mit großen strukturellen Unterschieden gerechnet werden: BCl_3 ist monomer in Gasphase und Festkörper, aus der polymeren Festkörperstruktur des AlCl_3 ($\text{KZ}_{\text{Al}} = 6$) wird beim Erhitzen das Dimer Al_2Cl_6 ($\text{KZ}_{\text{Al}} = 4$) im Dampf, während Ga_2Cl_6 in beiden Phasen als Dimer vorliegt. Auch die einfachsten Organometallverbindungen, das dimere $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ($\text{KZ}_{\text{Al}} = 4$) und das monomere $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, zeigen einen ähnlichen Unterschied der Koordinationszahlen von Al und Ga, bleiben aber im Wesentlichen im Festkörper wie in der Gasphase gleich aggregiert.^[14]

Zur Existenz des schwer zu fassenden Dialans (Al_2H_6) in der Gasphase lagen bislang nur vage Hinweise und theoretische Vorhersagen vor. Breischer und Siegel berichteten schon 1964 über die Reaktion einer Mischung von

[*] Prof. Dr. N. W. Mitzel

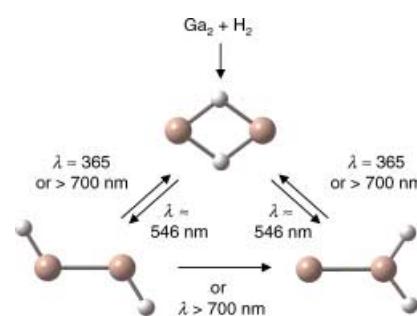
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster
(Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-36007
E-mail: mitzel@uni-muenster.de

atomarem und molekularem Wasserstoff mit geschmolzenem Aluminium, in der Spuren von Al_2H_6 entstehen sollen, die massenspektrometrisch nachgewiesen wurden.^[15] Freies, neutrales Al_2H_6 war also bisher praktisch nicht fassbar und konnte lediglich in Form von Donor-Addukten stabilisiert werden, z.B. als $\text{PhMe}_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{Al}(\mu\text{-H})_2\cdot\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_2\text{Ph}$.^[16]

Erst in jüngsten Arbeiten von Andrews und Wang konnte jetzt donorfreies, molekulares Al_2H_6 zweifelsfrei schwingungsspektroskopisch in einer Matrix von festem Wasserstoff charakterisiert werden.^[17] In diesen Experimenten wurden Laser-ablatierte Aluminiumatome mit Wasserstoff auf einem kalten Substrat bei 3.5 K abgeschieden (Schema 1). Direkt nach der Abscheidung wird vorwiegend die Spezies AlH im IR-Spektrum detektiert, die bereits früher sowohl in der Gasphase wie in Argonmatrices identifiziert wurde. Auch das radikalische AlH_2^\bullet konnte nachgewiesen werden. Durch Erhöhung der Temperatur auf 6.0 K und Bestrahlung bei $\lambda > 240$ nm wurde AlH in der Wasserstoffmatrix praktisch vollständig in AlH_3 umgewandelt, dessen Spektrum bereits aus einer Ar-Matrix bekannt war und das bereits 1994 durch direkte Kondensation von Metallatomen und aus Entladungen stammenden H-Atomen erhalten wurde.^[18] Bei 6.5 K erreicht die Matrix dann soweit, dass eine Diffusion der AlH_3 -Einheiten möglich wird und zum Teil die exotherme Dimerisierung von AlH_3 zum Al_2H_6 erfolgt. Die Experimente wurden zur Absicherung der Interpretation der vorliegenden Daten mit Deuterium anstelle von Wasserstoff wiederholt und die erhaltenen schwingungsspektroskopischen Daten mit DFT-Rechnungen (B3LYP/311++G**) verglichen und bestätigt. Oberhalb von 6.8 K verdampft der Wasserstoff der Matrix, und die molekularen Aluminiumhydride AlH_3 und Al_2H_6 wandeln sich in polymeres (AlH_3)_n um. Damit bleibt zwar die Stöchiometrie erhalten, aber die im Vergleich zum Gallium höhere Tendenz zur Ausbil-

dung der Koordinationszahl 6 dominiert das Geschehen.

Erst vor einem Jahr wurden auch erstmals die Subhydride Ga_2H_2 und In_2H_2 in Argonmatrices erzeugt^[19] und den bereits bekannten Subhydriden HBBH und $\text{Al}(\mu\text{-H})_2\text{Al}$ ^[20] zur Seite gestellt. H_2 addiert dabei spontan an matrixseparierte, aus Ga -Dampf erhaltenen Ga_2 -Einheiten (Schema 2). Die



Schema 2. Thermisch und photochemisch induzierte Reaktionen von Ga_2 und H_2 in der Matrix.

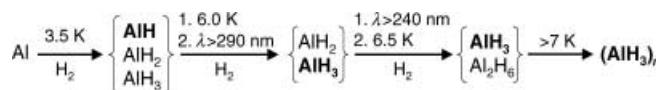
analoge Reaktion mit In_2 erfordert photolytische Bedingungen.^[19] Es entstehen die Dimere $\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{Ga}$ und $\text{In}(\mu\text{-H})_2\text{In}$, die weitere photochemisch induzierte Umlagerungen durchlaufen können und dabei die *trans*-gewinkelten Spezies HGaGaH und HInInH ergeben, die insbesondere in Hinsicht auf die Dissoziation von Mehrfachbindungen in den Organometalldigallenen RGaGaR ($\text{R} = \text{Mes}_2^*\text{C}_6\text{H}_3, 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_3$)^[21] von Interesse sind. Himmel et al. berichten sogar über einen möglichen, photochemisch induzierten Weg zu einem weiteren Isomer: H_2GaGa . Die Vielfalt an unterschiedlichen Isomeren resultiert nicht zuletzt aus den vergleichsweise geringen Energieunterschieden dieser Hydride.

Die beschriebenen grundlegenden Untersuchungen an den binären Verbindungen tragen zu einem tieferen Verständnis der Chemie der Hydride und damit generell der Chemie der Gruppe 13 bei. Die chemische Stabilisierung dieser instabilen Hydride brachte in den letzten Jahren eine Reihe neuer Ergebnisse hervor, die auch für

synthetische Anwendungen ein großes Potenzial bergen. Das Amin-stabilisierte Galliumhydrid $\text{EtMe}_2\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ wurde z.B. von Uhl et al. jüngst zur Hydrogalierung von Tetramethyl-2,3-diazabutadien eingesetzt.^[22]

Das bisher nicht fassbare Indiumhydrid InH_3 wurde in vielen Donorkomplexen stabilisiert. Darunter finden sich $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{InH}_3$ und der Chinuclidin-Komplex von InH_3 als monomere Verbindungen, der polymere dabco-Komplex $[-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}\cdot\text{InH}_3]_n$, Mono- und Diphasphan-Komplexe ($\text{R}_3\text{P}\cdot\text{InH}_3$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\cdot\text{InH}_3$) und sogar InH_3 -Addukte von Arduengo-Carbenen,^[23] doch sind manche dieser Verbindungen nur bei tiefen Temperaturen stabil. Direkte Anwendungen von Indiumhydriden in der organischen Synthese zur chemoselektiven Reduktion funktionalisierter Benzaldehyde, konjugierter Alkene (z.B. α,α -Dicyanolefine) und α,β -ungesättigter Nitrile sowie zur Hydroindierung ergeben sich aus dem Dichlorindan (HInCl_2), das aus InCl_3 mit Bu_3SnH oder NaBH_4 gewonnen wird und als THF-Lösung sogar bei Raumtemperatur stabil ist.^[24]

Die ungeklärten Fragen auf diesem Gebiet überwiegen nach wie vor: Wird es möglich sein, InH_3 zu isolieren? Wie aggregiert Digallan im Festkörper? Welche Reaktionen finden statt, wenn kleine Metalcluster wie Al_2 , Al_3 oder Al_4 mit Wasserstoff reagieren? Gibt es hypervalente Verbindungen wie AlH_5 oder GaH_5 ? Die beschriebenen Lücken in der Charakterisierung der binären Erdmetallhydride und die vielfältigen praktizierten und noch denkbaren Anwendungen lassen also in der Zukunft noch auf einige Überraschungen aus diesem Gebiet hoffen.



Schema 1. Synthese von Dialan nach Andrews und Wang.^[17]

- [1] W. Jerzembeck, H. Bürger, L. Constantin, L. Margulès, J. Demaison, J. Breidung, W. Thiel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2659–2661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2550–2661.
- [2] E. Amberger, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1447–1452.
- [3] N. N. Greenwood, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 49–57.
- [4] P. Hunt, P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2085–2088.
- [5] E. Wiberg, O. Stecher, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 372–373.

[6] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199–1203.

[7] a) J. W. Turley, H. W. Rinn, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 18–22; b) F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, C. B. Roberts, D. L. Schmidt, J. Snover, K. Terada, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2450–2453.

[8] E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I–IV*, Elsevier, Amsterdam, **1971**.

[9] a) G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, 2. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart, **1960**, S. 746; b) E. Wiberg, T. Johannsen, *Chemie* **1942**, *55*, 38.

[10] a) H. Schmidbaur, W. Findeiss, E. Gast, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 152; b) S. Nogai, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4770–4774.

[11] M. J. Goode, A. J. Downs, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 768–769.

[12] C. R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149–5162.

[13] A. J. Downs, S. Parsons, C. R. Pulham, P. F. Souter, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 890–891.

[14] N. W. Mitzel, C. Lustig, R. J. F. Berger, N. Runeberg, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2629–2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2519–2522.

[15] P. Breisacher, B. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5053–5054.

[16] J. L. Atwood, K. W. Butz, M. G. Gardner, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3482–3487.

[17] L. Andrews, X. Wang, *Science* **2003**, *299*, 2049–2052.

[18] P. Pullumbi, Y. Bouteiller, L. Manceron, C. Mijoule, *Chem. Phys.* **1994**, *185*, 25–37.

[19] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448–4452.

[20] a) T. J. Tague, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970–4976; b) J. C. Stephens, E. E. Bolton, H. F. Schaefer III, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 119–123.

[21] N. J. Hardmann, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2966–2969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842–2844.

[22] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 193–197.

[23] C. Jones, *Chem. Commun.* **2001**, 2293–2298.

[24] a) T. Miyai, K. Inoue, M. Yasuda, I. Shibata, A. Baba, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1929–1932; b) B. C. Ranu, S. Samanta, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7405–7407.