

Clusterverbindungen

Das polyedrische Galliumsubhalogenid $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}]\cdot 10\text{THF}$: ein erster Schritt zu einer neuen Modifikation des Galliums?*

Taike Duan, Elke Baum, Ralf Burgert und
Hansgeorg Schnöckel*

Das einzige bisher strukturell charakterisierte Gallium(I)-halogenid ist $[\text{Ga}_8\text{I}_8]\cdot 6\text{PEt}_3$.^[1] Die acht Galliumatome sind hier durch Zweizentren-Zweielektronen(2c-2e)-Bindungen zu einem planaren achtlgliedrigen Ring verbunden. Obwohl

[*] M.Sc. T. Duan, Dr. E. Baum, Dipl.-Chem. R. Burgert,
Prof. Dr. H. Schnöckel
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hansgeorg.schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

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

wir in jüngster Zeit zahlreiche metalloide Galliumcluster aus Gallium(I)-halogenid-Lösungen erhalten haben,^[2,3] war es bisher nicht gelungen, ein weiteres Subhalogenid zu isolieren.^[4] Für Aluminium konnten wir allerdings zeigen, dass ausgehend von metastabilen AlBr - und AlCl -Lösungen polyedrische Aluminiumsubhalogenide mit der Summenformel $[\text{Al}_{22}\text{X}_{20}]\cdot 12\text{THF}$ (**1**) gebildet werden.^[5,6] Die Topologie der 22 Aluminium-Atome ist unerwartet: In einem zentralen Al_{12} -Ikosaeder sind weitere zehn Aluminium-Atome direkt durch 2c-2e-Bindungen gebunden, sodass zwei Aluminium-Atome am Fuß und an der Spitze „nackt“ bleiben. Ein derartiges Gerüst wurde bisher nicht einmal bei einer Borverbindung nachgewiesen, obwohl im α -Bor verknüpfte B_{12} -Ikosaeder vorliegen. In Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen konnten wir ausgehend von diesen Befunden zeigen, dass die $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$ -Cluster **1**, als Zwischenstufen zwischen AlX -Molekülen und Aluminium-Metall/ AlX_3 , möglicherweise den Zugang zu einer neuen Modifikation des Aluminiums ähnlich wie im α -Bor eröffnen.^[6] Jüngst konnten diese Schlussfolgerungen durch weitergehende theoretische Untersuchungen von Häussermann et al. erhärtet werden.^[7] In diesen Arbeiten wurde außerdem nachgewiesen, dass für das Element Gallium eine hypothetische Modifikation mit der α -Bor-Struktur nur 5 kJ mol^{-1} (gegenüber 22 kJ mol^{-1} bei Aluminium) energetisch ungünstiger gegenüber α -Gallium ist. Bei einer Expansion von α -Gallium mit einem Volumenzuwachs von 20% sollten sich demnach die Gallium-Atome in Richtung auf die Anordnung wie im α -Bor umorientieren.^[7] Aufbauend auf diesen Resultaten haben wir unsere seit mehreren Jahren andauernden Studien zur Herstellung des ersten polyedrischen Galliumsubhalogenids – speziell einer den $[\text{Al}_{22}\text{X}_{20}]$ -Clustern entsprechenden Verbindung – intensiviert. Zusätzliche Anhaltspunkte für die Existenz eines ähnlichen Galliumsubhalogenids mit ikosaedrischem Ga_{12} -Kern liefern jüngste Studien, in denen partiell substituierte Ga_{22} -Cluster (z. B. $[\text{Ga}_{22}\text{Br}_{10}\text{R}_{10}]$)^[8] nachgewiesen wurden. Hier berichten wir über den Nachweis des möglicherweise als Vorstufe für derartige Ga_{22} -Verbindungen dienenden $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}]\cdot 10\text{THF}$ -Clusters **2**.

Eine dunkelbraune bis schwarze Lösung von GaBr in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran (THF) und Toluol (1:20), die nach der gemeinsamen Kondensation der gasförmigen Komponenten (GaBr , THF, Toluol) erhalten wird,^[2,3] wird von -78°C über mehrere Tage auf Raumtemperatur erwärmt. Spuren von ausgefallenem metallischem Gallium werden abfiltriert, und die Lösung wird unter Vakuumbedingungen schrittweise eingeeengt. Die einige Wochen dauernde Kristallisation kleiner orangegelber, quaderförmiger Kristalle wird im Abstand von wenigen Tagen jeweils durch Abfiltrieren ausgefallener Spuren von Gallium-Metall unterbrochen. Die meist sehr kleinen Kristalle ($<0.1\text{ mm}$) sind mechanisch und chemisch äußerst labil. Selbst bei der Isolierung der Kristalle in perfluoriertem Öl für die Röntgenstrukturuntersuchung wird eine beginnende Reaktion bei Raumtemperatur beobachtet. Die Ausbeuten an **2** sind sehr niedrig (2–16%). Die Herstellung von **2** ist zwar reproduzierbar, es konnten aber nur selten geeignete Kristalle mit der für eine Röntgenstrukturanalyse erforderlichen Größe erhalten werden.^[9] Laut Röntgenstrukturanalyse^[9] ist

2 eine inversionssymmetrische Verbindung mit einem zentralen, leicht verzerrten Ga_{12} -Ikosaeder, an das durch 2c-2e-Bindungen weitere zwölf Gallium-Atome gebunden sind (Abbildung 1). Der Ga-Ga-Abstand innerhalb des zentralen

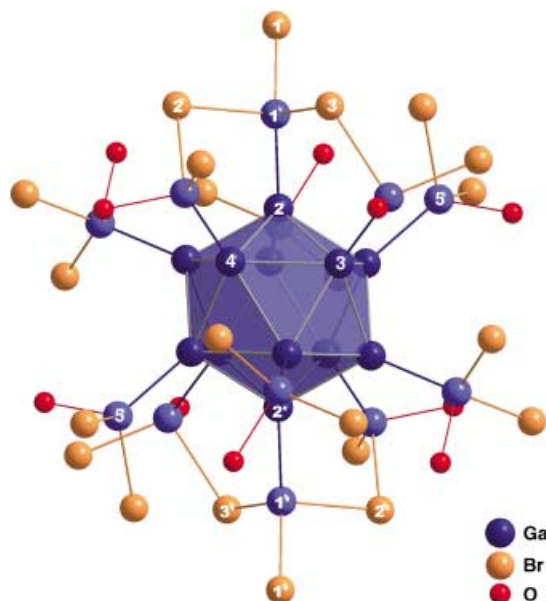


Abbildung 1. Struktur des $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}]\cdot 10\text{THF}$ -Clusters **2**; der Übersicht wegen wurden von den THF-Molekülen nur die O-Atome abgebildet.

Ga_{12} -Ikosaeders beträgt minimal 255 pm, maximal 267 pm. Die Bindungen zu den terminalen zwölf Gallium-Atomen ($\text{Ga}_2\text{-Ga}_1$) sind mit 240.0 ± 0.4 pm erwartungsgemäß kürzer, da die Gallium-Atome durch die gebundenen Brom-Atome eine höhere Oxidationszahl und damit einen kleineren Radius aufweisen. Die gegenüber dem zentralen Ga_{12} -Ikosaeder stärkere Verzerrung des äußeren Ga_{12} -Ikosaeders wird durch die unterschiedliche Substitution der äußeren Gallium-Atome verursacht. So sind zwei gegenüberliegende Gallium-Atome (Ga_1/Ga_1) direkt nur an jeweils ein Brom-Atom (Br_1/Br_1) gebunden. Der koordinativ ungesättigte Charakter dieser beiden Ga-Atome Ga_1/Ga_1 wird durch verbrückende Brom-Atome (Br_2/Br_2 , Br_3/Br_3) ausgeglichen. Zwei der äußeren zwölf Gallium-Atome (Ga_1/Ga_1) werden also von insgesamt drei Brom-Atomen koordiniert. Alle anderen äußeren Gallium-Atome (z.B. Ga_5/Ga_5) sind zweifach an Brom-Atome und einfach an ein Sauerstoff-Atom der THF-Moleküle gebunden. Die entsprechenden Ga-O-Abstände betragen im Mittel 199 ± 2 pm. Die Abstände werden im Rahmen der Messgenauigkeit von DFT-Rechnungen^[10] bestätigt. Die Anordnung der $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}]\cdot 10\text{THF}$ -Cluster im Kristall entspricht einer verzerrt innen-zentrierten Topologie (α -Wolfram-Struktur).

Die Ga-Ga-Abstände ($\text{Ga}_2\text{-Ga}_3$, $\text{Ga}_3\text{-Ga}_4$) im zentralen Ga_{12} -Ikosaeder von **2** (261 ± 6 pm) liegen in den Bereichen, die für andere Ga_{12} -Ikosaedergruppen beobachtet wurden: $[\text{Ga}_{12}(\text{Fluorenyl})_{10}]^{2-}$ (**3**): 264 ± 6 pm,^[11] $[\text{Ga}_{22}\text{Br}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}\text{Br}_{10}]^{2-}$ (**4**): 259 ± 2 pm,^[8] $[\text{Ga}_{22}\text{Br}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}\text{Br}_{10}]^{3-}$ (**5**): 270 ± 12 pm.^[8]

Diese Topologie des Ga_{24} -Gerüsts von **2**, die derjenigen der Ga_{22} -Cluster **4** und **5** ähnelt, lässt darauf schließen, dass der Subhalogenidcluster **2** – der über eine Weiterreaktion mit dem in Lösung vorhandenen GaBr_3 unter Abspaltung von Ga_2Br_4 den hypothetischen Cluster $[\text{Ga}_{22}\text{Br}_{20}]\cdot 10\text{THF}$ (analog zu **1**) bilden könnte – als die lange von uns gesuchte Vorstufe zu ebendiesen Clustern **4** und **5** anzusehen ist. Beim Vergleich von **1** und **2** fällt auf, dass in beiden Fällen Käfige aus insgesamt jeweils 32 Nichtmetallatomen (**1**: 20 Br- und 12 O-Atome aus THF-Molekülen; **2**: 22 Br- und 10 O-Atome aus THF-Molekülen) die 22 Al-Atome bzw. 24 Ga-Atome umschließen. Wir haben deshalb Einzelpunkt-SCF-Rechnungen basierend auf den experimentell ermittelten Geometrien von **1** und **2** durchgeführt und die Volumina^[12] der Hüllen gleicher Elektronendichte aus jeweils 32 Nichtmetallatomen berechnet. Dabei hat sich herausgestellt, dass trotz der größeren Zahl an Metallatomen in **2** deren Raumbedarf um etwa 3 % geringer ist als in **1**. Dieser Befund stimmt auch mit dem um 4.6 % kleineren Atomradius von Ga überein, der aus einem Vergleich der entsprechenden $[\text{R}_2\text{M-MR}_2]$ -Verbindungen ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{M} = \text{Ga}$ 254.1(1) pm, $\text{M} = \text{Al}$: 266.0(1) pm) resultiert.^[13] Trotz der gleichen Gesamtzahl an Br- und O-Atomen in **1** und **2** resultiert eine unterschiedliche Anordnung: Während sich in **1** die zwölf O-Atome jeweils ungefähr im Zentrum der Fünfeckflächen eines stark verzerrten Pentagondodekaeders befinden, werden in **2** drei gewellte Achtringe und zwei Vierringe aus Br- und O-Atomen gebildet.

Um die Hypothese zu erhärten, dass sowohl **2** wie auch **1** als Intermediate zwischen den Monohalogeniden und einer neuen Elementmodifikation des Galliums bzw. des Aluminiums in der Struktur von α -Bor anzusehen sind, haben wir quantenchemische Rechnungen für **2** durchgeführt,^[10] um dessen Energieinhalt in Relation zu GaBr und GaBr_3/Ga einzustufen. In Kombination mit thermodynamischen Daten aus der Literatur^[10,14] konnte so ein Diagramm für die Energieabfolge erstellt werden, das den Verlauf der Disproportionierung von GaBr und THF bis hin zum α -Gallium und zum THF-Addukt $\text{GaBr}_3\cdot 2\text{THF}$ beschreibt (Abbildung 2).

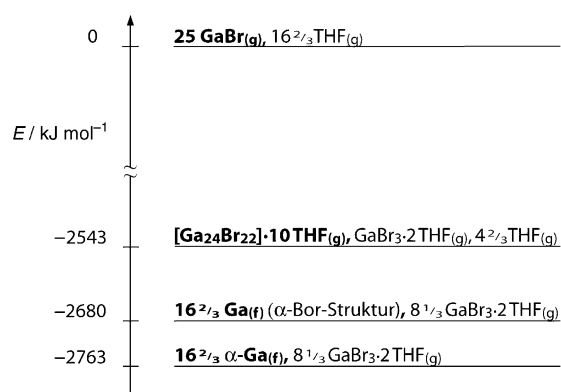


Abbildung 2. Energiediagramm für die Disproportionierung von molekularem GaBr zu α -Gallium und GaBr_3 über die Zwischenstufen $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}]\cdot 10\text{THF}$ (**2**) und die hypothetische, α -Bor-analoge Gallium-Modifikation. Die Abschätzung beruht auf DFT-Rechnungen und Literaturwerten.^[10,14]

Die Ergebnisse bestätigen die oben genannte Hypothese, nach der die GaBr-Spezies zunächst zu **2**, dann zu Gallium in der α -Bor-Struktur und schließlich in den thermodynamischen Grundzustand, d.h. α -Ga und GaBr₃, disproportionieren können. Die postulierte Bildung von Gallium in der α -Bor-Struktur erscheint damit unter den hier eingestellten Reaktionsbedingungen, bei denen bei tiefen Temperaturen (von -78°C bis ca. 0°C) zunächst molekulare GaBr-Oligomere mit großem Volumen als Vorstufen vorliegen, plausibel. Durch Volumenreduktion der Primärspezies in der Reaktionslösung wird aus solchen Vorstufen durch Assoziation und Disproportionierung zunächst **2** erreicht und dann über das α -Bor-analoge Gallium letztendlich das thermodynamisch stabile α -Gallium.

Die vorgelegten Ergebnisse zur Herstellung und zur Struktur von **2** und die zahlreichen anderen, in jüngster Zeit von uns publizierten Ergebnisse zu Ga₂₂-Clustern belegen, dass sich die Vielfalt der Verknüpfungsmöglichkeiten in den sieben Galliummodifikationen^[3,8,15] offensichtlich auch in der Vielzahl der Strukturen der elementoiden Cluster und deren unterschiedlichen Bildungswegen widerspiegelt. Nach den für **2** aufgezeigten strukturellen und energetischen Ergebnissen erscheint darüber hinaus für das Element Gallium sogar eine weitere, zur Anordnung im α -Bor analoge Modifikation experimentell realisierbar zu sein.

Experimentelles

48 mmol Gallium werden mit 100 mL Toluol und 5 mL THF nach der in Lit. [5] beschriebenen Methode kokondensiert. 25 mL der etwa 0.41 M schwarzen Lösung werden unter leichtem Unterdruck innerhalb einiger Tage von -78°C auf Raumtemperatur erwärmt, wobei elementares Gallium auftritt. Das schwarze Filtrat der Lösung wird weiter schrittweise eingeeengt und unter Unterdruck bei Raumtemperatur belassen. Nach mehrmaligem Filtrieren und Einengen bilden sich innerhalb einiger Wochen bei Raumtemperatur kleine orangefarbene quaderförmige Kristalle neben elementarem Gallium. Die Ausbeute beträgt zwischen 2 und 16% und ist wegen der Empfindlichkeit der Kristalle in hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig. Die Verbindung ist mechanisch und chemisch sehr labil und zersetzt sich schon bei Raumtemperatur langsam in Lösung, ebenso während der Montage in perfluoriertem Öl für die Röntgenbeugung. Bei gekühlter Montage und Röntgenbeugung konnten jedoch für die Strukturaufklärung geeignete Daten erhalten werden.^[9]

Eingegangen am 19. Januar 2004 [Z53786]

Stichwörter: Clusterverbindungen · Gallium · Strukturaufklärung · Subhalogenide

- [1] C. Doriati, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1969; die gemischtvalente Verbindung [Ga₅Cl₇(Et₂O)₅] enthält formal nur ein Ga-Atom der Oxidationsstufe +1; D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1059.
- [2] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129.
- [3] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3533.

- [4] H. Schnöckel, C. Klemp in *Inorganic Chemistry Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [5] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1739.
- [6] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stöber, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9099.
- [7] U. Häussermann, S. I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 065701.
- [8] A. Schnepf, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1977.
- [9] Kristallstrukturdaten von **2**: $M_r = 4144.28$. Kristallabmessungen $0.5 \times 0.2 \times 0.1$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/n$, $a = 14.9402(11)$ Å, $b = 21.52433(12)$ Å, $c = 16.4147(18)$ Å, $\beta = 91.318(8)^\circ$, $V = 5277.2(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.608$ g cm⁻³, $M_u = 14.372$ mm⁻¹, $\theta_{\text{max.}} = 27.11$, 19826 gemessene Reflexe, 9477 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0645$). Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission: 0.4008/0.6454), $R_1 = 0.0799$, $W_{R_2} = 0.2134$, GooF an $F^2 = 1.025$, Vollständigkeit von $2\theta = 81.4\%$, $Q_{\text{Rest,max.}}/Q_{\text{Rest,min.}} = 2.776/-2.040$. STOE-IPDS-Diffraktometer (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71071$), 150 K. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: ShelXS und ShelXL (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). CCDC 228701 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 CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit den Modulen des Programmpakets Turbomole (BP-86-Funktional, SVP-Basis) durchgeführt. Die Energien der berechneten Moleküle wurden soweit möglich mit den Standardbildungsenthalpien aus experimentell bestimmten Literaturwerten^[14] verglichen. Dabei zeigten sich vertretbare Abweichungen um wenige Prozente. Für den Übergang zu festem Gallium wurde der Wert der Verdampfungswärme (271.1 kJ mol⁻¹) aus der Literatur^[14] herangezogen. Die energetische Lage von Gallium in der α -Bor-Struktur wurde durch die Arbeiten von Häussermann et al.^[7] ermittelt, wonach die α -Bor-analoge Gallium-Modifikation um 5 kJ mol⁻¹ über der α -Gallium-Modifikation liegt. Turbomole: a) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; b) BP-86-Funktional: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, 38, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, 33, 8822; c) RI-DFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [11] A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1637.
- [12] Das Molekülvolumen wurde mit dem Programmpaket Gaussian 98 auf SCF-Niveau mit einem 3-21G*-Basissatz berechnet. Hierzu wurden Einzelpunktrechnungen basierend auf der experimentell bestimmten Geometrie durchgeführt, wobei mit dem IPC-Modell (isodensity polarizable continuum model) eine Hülle gleicher Elektronendichte (0.001 Elektronen Bohr⁻³) um die Ga₂₄Br₂₂O₁₀⁻ und Al₂₂Br₂₀O₁₂⁻-Einheiten gelegt wurde. Von den THF-Molekülen wurden nur die O-Atome berücksichtigt, sodass zusammen mit den Brom-Atomen das eingeschlossene Volumen von jeweils 32 Nichtmetallatomen berechnet wurde. a) IPCM: J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16098; b) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M.

- Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2001**.
- [13] $[R_2M-MR_2]$ ($R = CH(SiMe_3)_2$): $M = Al$: W. Uhl, Z. *Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113; $M = Ga$: W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [14] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [15] A. Schnepf, H. Schnöckel, *ACS Symp. Ser.* **2002**, *822*, 154–167; A. Schnepf, H. Schnöckel, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 235.