

Strukturaufklärung**Ga₁₀Br₁₀(4-*tert*-Butylpyridin)₁₀: ein gemischtvalentes Ga^I-Halogenid als Intermediat bei der Bildung von elementarem Gallium?****

Taike Duan, Gregor Stößer und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Gerd Becker zum 65. Geburtstag gewidmet

Im letzten Jahrzehnt sind zahlreiche subvalente organische und metallocide Galliumverbindungen hergestellt worden,^[1] binäre Halogenide sind aber außer den Ga₂X₄-Spezies weiterhin sehr selten.^[2] Von den donorstabilisierten „echten“ Ga^{II}-Halogeniden Ga₂X₄(Do)₂ (Do = Donor) konnten zahlreiche Vertreter charakterisiert werden,^[3,4] nachdem sich das lange bekannte, in aromatischen Lösungsmitteln stabile GaX₂ als gemischtvalente Ga⁺GaX₄⁻-Verbindung erwiesen hatte.^[5] Auf dem Weg zu kristallinen Ga^I-Halogeniden war zunächst im Bereich molekularer Verbindungen nur die Herstellung einer Ga₅X₇-Verbindung gelungen.^[6] Ein echtes Ga^I-Halogenid konnte schließlich vor einigen Jahren erstmals in Form einer Ga₈I₈-Verbindung (mit einem planaren Ga₈-Ring)^[7] erhalten werden, und über das erste polyedrische Subhalogenid Ga₂₄Br₂₂ mit ikosaedrischen Ga₁₂-Gerüsten im Zentrum und in der Peripherie – Ga₁₂(GaBr₂)₁₀(GaBr)₂, formale Oxidationsstufe der Ga-Atome: +0.92 – wurde kürzlich berichtet.^[8] Hier stellen wir mit einer Ga₁₀Br₁₀-Verbindung ein weiteres Ga^I-Halogenid vor, das hinsichtlich der durchschnittlichen Oxidationsstufe der Ga-Atome dem Ga₈I₈ gleicht, jedoch als gemischtvalentes Halogenid mit vier Ga⁰-, vier Ga^{II}- und zwei Ga^I-Atomen zu interpretieren ist. Über die Synthese dieser Verbindung, ihre Struktur und ihre Bedeutung als Intermediat bei der Disproportionierung unter Entstehung von elementarem Gallium wird im Folgenden berichtet.

Nach der Cokondensation der Hochtemperaturmoleküle GaBr^[9] mit einem Lösungsmittelgemisch aus 4-*tert*-Butylpy-

[*] MSc T. Duan, Dr. G. Stößer, Prof. Dr. H. Schnöckel
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße 15, Gebäude 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hansgeorg.schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Prof. Dr. Ingo Krossing danken wir für hilfreiche Diskussionen.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

ridin und Toluol (1:10) erhält man bei -78°C eine tiefdunkelrote Lösung. Wird diese Lösung unter -25°C im Hochvakuum eingeengt, bilden sich innerhalb weniger Tage gelblich rote, plattenförmige Kristalle von $\text{Ga}_{10}\text{Br}_{10}(4\text{-}tert\text{-Butylpyridin})_{10}\cdot 4\text{Toluol}$ (**1**). **1** ist sehr gut in Toluol löslich und lässt sich auch in diesem Lösungsmittel umkristallisieren. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf über -18°C entfärbt sich die Lösung und ab der Raumtemperatur fällt Ga-Metall aus.^[10]

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[11] ist in Abbildung 1 wiedergegeben; in der Legende sind außer den

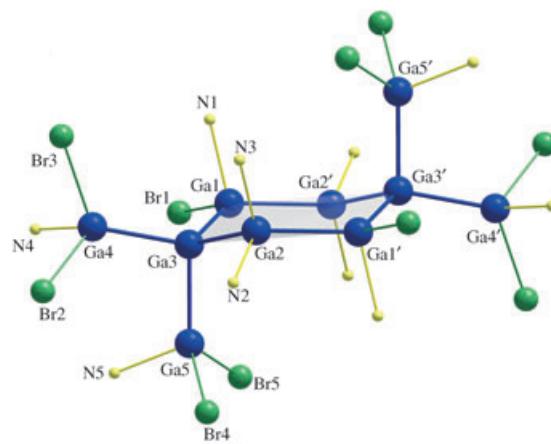
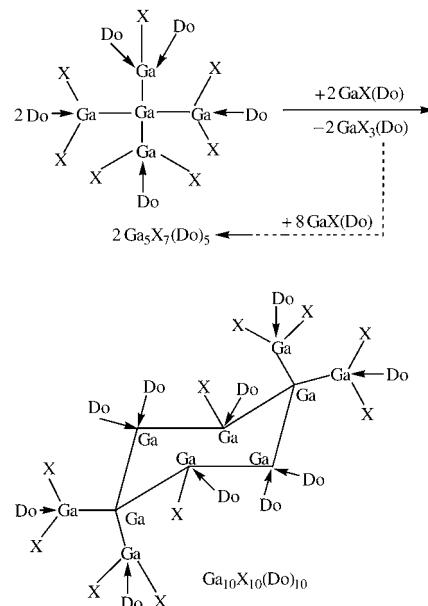


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine C- und H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von **1** sowie die berechneten Bindungslängen der Modellverbindung $\text{Ga}_{10}\text{Br}_{10}(\text{thf})_{10}$ (in Klammern): $\text{Ga1-Ga2}'$ 249.3 (255), Ga1-Ga3 245.1 (251), Ga2-Ga3 245.6 (251), Ga3-Ga4 243.7 (250), Ga3-Ga5 244.1 (250), Ga1-Br1 249.1 (254), Ga1-N1 210.8 (216), Ga2-N2 210.4 (216), Ga2-N3 212.1 (216), Ga4-Br3 244.5 (247), Ga4-Br2 244.1 (247), Ga4-N4 208.4 (216), Ga5-Br4 241.3 (247), Ga5-Br5 243.4 (247), Ga5-N5 206.0 (216); $\text{Ga2-Ga1'-Ga3}'$ 119.1°, $\text{Ga3-Ga2-Ga1}'$ 124.2°, Ga2-Ga3-Ga1 106.7°.

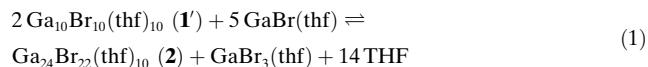
wichtigsten Strukturdaten von **1** auch die mit DFT-Methoden^[12] berechneten Werte für die Modellverbindung $\text{Ga}_{10}\text{Br}_{10}(\text{thf})_{10}$ (**1'**) aufgeführt. In einem sechsgliedrigen Ring aus Ga-Atomen sind zwei Ga-Atome (Ga3 und Ga3') durch 2c-2e-Ga-Ga-Bindungen mit terminalen $\text{GaBr}_2(4\text{-}tert\text{-Butylpyridin})$ -Resten verbunden. Von den verbleibenden vier Ringatomen sind zwei „nackt“ (d.h., es gibt nur Bindungen zu den Donormolekülen und weiteren Ga-Atomen), und zwei sind an jeweils ein Br-Atom sowie ein Donormolekül gebunden und können damit als Ga^{l} -Atome gelten.^[13] Die Ga-Ga-Abstände in **1** liegen im Ga_6 -Ring zwischen 249.3 und 245.1 pm, während die zu den terminalen Ga-Atomen erwartungsgemäß etwas kleiner sind (243.8 pm). Die Ga-Br-Bindungslängen entsprechen ebenfalls den Erwartungen: Für $\text{Ga}^{\text{l}}\text{-Br}$ (Ga1) wird mit 249.1 pm eine längere Bindung als für $\text{Ga}^{\text{II}}\text{-Br}$ (Ga4/Ga5) mit 244 pm ermittelt. Analog werden für Ga1 und Ga4 unterschiedliche Ga-N-Abstände gefunden: 211 bzw. 205 pm. Trotz der unterschiedlichen Strukturen von **1** und $\text{Ga}_8\text{I}_8(\text{Do})_6$ ist der mittlere Ga-Ga-Abstand in beiden Verbindungen etwa gleich: 245 pm bei **1** und 246 pm bei Ga_8I_8 .^[6]

Die Struktur von **1** und die erforderlichen Synthesebedingungen machen folgenden Mechanismus für Bildung und Weiterreaktion von **1** wahrscheinlich: Aus zwei Ga_5Br_7 -Einheiten^[14] wird durch Reaktion mit den im Überschuss vorliegenden $\text{GaBr}(\text{Do})$ -Spezies unter Abspaltung von $\text{GaBr}_3(\text{Do})$ -Einheiten **1** gebildet (Schema 1). Diese Reaktion



Schema 1. Der aus den Synthesebedingungen und der DFT-Rechnung abgeleitete Mechanismus der Bildung von **1**.

ist den DFT-Rechnungen zufolge für **1'** mit -135 kJ mol^{-1} exotherm. Freiwerdendes GaBr_3 wird durch Insertion von im Überschuss vorliegenden GaBr -Spezies zu Ga_5Br_7 reduziert, wie früher bereits für die Bildung von Al_5X_7 -Spezies gezeigt wurde.^[2,15] Ist der Donor THF, bleibt die Reaktion jedoch nicht auf der Stufe von **1'** stehen, vielmehr wird durch Knüpfung zusätzlicher Ga-Ga-Bindungen und Reduktion mit GaBr das kürzlich beschriebene $\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}(\text{thf})_{10}$ (**2**) gebildet. Nach DFT-Rechnungen ist diese Reaktion gemäß Gleichung (1) mit -560 kJ mol^{-1} exotherm. Das Gleichgewicht



konnte deutlich zugunsten der Bildung des polyedrischen Ga_{24} -Halogenids **2** verschoben werden, indem das leicht flüchtige THF während der Bildung von **2** nach Gleichung (1) durch wiederholtes Anlegen von reduziertem Druck entfernt wurde.^[8] Wird anstelle von THF (Sdp. 65–67°C) das weniger flüchtige 4-*tert*-Butylpyridin (Sdp. 194–197°C)^[16] bei einer Reaktionstemperatur von weniger als -20°C verwendet, so gelingt das Abfangen der Zwischenstufe **1**. Die Disproportionierung von **1** unter Entstehung von **2** und schließlich von Ga-Metall läuft als Kettenreaktion ab, da das in jedem Teilschritt gebildete GaBr_3 mit im Überschuss vorliegenden GaBr -Spezies unter Bildung von Ga_5Br_7 reagiert, das dann wieder in die Reaktionskaskade eintritt.

Die Metallbildung bei der weiteren Disproportionierung von **1** ist unter ca. -20°C (hier sollte sich β - oder δ -Ga bilden^[1]) offensichtlich gehemmt. Wahrscheinlich erfordert die Umwandlung von **1** mit seinen gewellten Ga_6 -Ringen in Gallium der β -Struktur (planare Ga_n -Schichten) oder der δ -Struktur (Ikosaederfragmente) eine zu hohe Aktivierungsenergie. Die Zersetzung von **1** unter Metallbildung beginnt deshalb sehr langsam bereits ab -18°C und verläuft rasch und vollständig wenig oberhalb der Raumtemperatur. In diesem Temperaturbereich sind jedoch α -Gallium oder flüssiges Gallium die stabilen Phasen. Da die Topologie der Ga_6 -Ringe in **1** jener im α -Gallium sehr nahe kommt (siehe Abbildung 2), scheint es plausibel, dass zur Abscheidung von

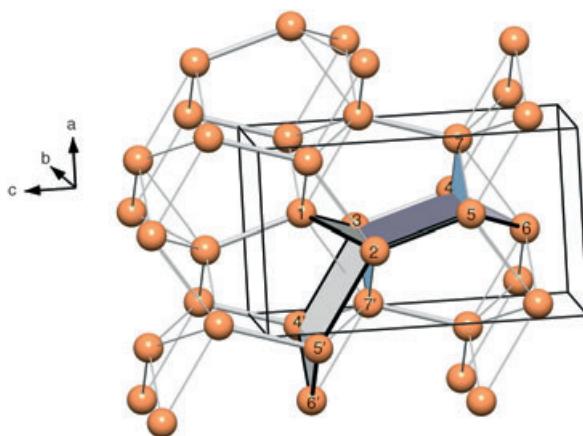


Abbildung 2. Ga_6 -Einheiten in α -Gallium: Bindungslängen [pm] innerhalb der Ga_6 -Ringe: $\text{Ga}1\text{-Ga}2(\text{Ga}3)/[\text{Ga}6\text{-Ga}4(\text{Ga}5)]$ 279.4, $\text{Ga}3\text{-Ga}4/[\text{Ga}2\text{-Ga}5]$ 244.8, $\text{Ga}6\text{-Ga}4'(\text{Ga}5')$ 272.9, $\text{Ga}4(\text{Ga}5)\text{-Ga}7/[\text{Ga}7'\text{-Ga}2(\text{Ga}3)]$ 272.9. Die für α -Gallium charakteristischen kurzen Ga-Ga-Bindungen (z. B. $\text{Ga}3\text{-Ga}4$ und $\text{Ga}2\text{-Ga}5$: 244.8 pm) sind hervorgehoben.

α -Gallium aus **1** keine hohe Aktivierungsenergie erforderlich ist. Während also bei Halogeniden Insertionsreaktionen (z. B. $4\text{GaX} + \text{GaX}_3 \rightarrow \text{Ga}_5\text{X}_7$) kinetisch einfach ablaufen und so selbst bei tiefen Temperaturen zu einer raschen Disproportionierung und infolgedessen zu einer schwierigen Handhabbarkeit dieser Verbindungen führen, sind die durch sperrige Reste geschützten, ähnlichen Cluster hinsichtlich einer Disproportionierung blockiert. So bildet sich im $\text{Ga}_6(\text{SiPh}_2\text{Me})_8^{2-}$ -Clusteranion^[17] (ebenfalls einer Ga^1 -Verbindung) ein Ga_6 -Gerüst wie im β -Gallium, ohne dass eine Zersetzung zum Metall beobachtet wird, und das selbst oberhalb der Raumtemperatur.^[18]

Durch die Isolierung von **1** als einer Zwischenstufe bei der Disproportionierung von metastabilen, gelösten GaX -Spezies kann erstmals ein Einblick in den komplexen selbstorganisierten Prozess gewonnen werden, in dem durch Assoziations-, Redox- und Eliminierungsprozesse die „nackten“ Ga^0 -Atome zunehmend im Inneren und die GaX_2 -Einheiten an der Peripherie der gebildeten metalloiden Clusterspezies entstehen, die als Intermediate bei der Keimbildung der Metalle fungieren.

Experimentelles

Ca. 48 mmol der Hochtemperatur-Spezies GaBr werden mit 120 mL eines 10:1-Gemisches aus Toluol und 4-*tert*-Butylpyridin (entspricht 1.5 Äquiv. Donor pro Ga-Atom) bei -196°C cokondensiert.^[9] Die dunkelrote Lösung (ca. 0.41M) kann bei -78°C ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Eine Probe von 5 mL (ca. 2 mmol GaBr) wird von -78°C über Nacht auf -20°C erwärmt. Die erhaltene rote Lösung wird anschließend bei -25°C im Hochvakuum auf die Hälfte eingeengt. Nach einigen Tagen bilden sich gelblich rote, plättchenförmige Kristalle von $\text{Ga}_{10}\text{Br}_{10}(4\text{-}tert\text{-Butylpyridin})_{10}\cdot 4\text{Toluol}$ (**1**), (Ausbeute: 290 mg, ca. 45%). **1** löst sich gut in Toluol und lässt sich aus Toluol umkristallisieren; es zerfällt sich bei Temperaturen über -18°C . **1** bildet sich auch direkt in Form winziger Einkristalle aus der GaBr -Lösung bei -78°C , wenn diese nach dem Evakuieren einige Wochen aufbewahrt wird.

Eingegangen am 22. September 2004,
veränderte Fassung am 14. Februar 2005
Online veröffentlicht am 8. April 2005

Stichwörter: Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Gallium · Metalloide · Strukturaufklärung

- [1] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533.
- [2] H. Schnöckel, C. Klemp in *Inorganic Chemistry Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [3] J. C. Beamish, R. W. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220; R. W. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 250; R. W. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 86.
- [4] T. Duan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2622.
- [5] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 84; H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893.
- [6] Diese gemischtautrale Ga_5X_7 -Verbindung, $\text{Ga}_5\text{Cl}_5(\text{Et}_2\text{O})_5$, 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. Weitere $\text{Ga}_5\text{X}_7(\text{Do})_5$ -Verbindungen: T. Duan, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, im Druck.
- [7] C. Doriat, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1969.
- [8] T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3190.
- [9] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [10] Dass es sich hierbei um elementares Gallium handelt, erkennt man in diesem Versuch und in analogen Versuchen am Schmelzverhalten; Gallium bildet sich also oft bereits knapp über Raumtemperatur in Form seiner flüssigen Phase.
- [11] Kristallstrukturdaten von **1**: $M_r = 3216.88$, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.13 \times 0.04$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 109.340(12)$, $b = 96.698(13)$, $c = 96.990(13)$ Å, $\beta = 96.990(13)$ °, $\gamma = 14.550(2)$, $b = 15.801(3)$, $c = 16.084(2)$ Å, $V = 3414.2(9)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.565$ g cm⁻³, $M_u = 4.911$ mm⁻¹, $\Theta_{\text{max.}} = 20.81$ °, davon 15436 gemessene Reflexe, 6848 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.1603$), 669 Parameter wurden verfeinert. Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.3534/0.7933), $R_1 = 0.0799$, $W_{R2} = 0.1568$, Goof an $F^2 = 0.967$, Vollständigkeit von $2\Theta = 95.9\%$, max./min. Restelektronendichte: 0.773/-0.731. STOE-IPDS-Diffraktometer (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71071$ Å), Messtemperatur

100 K. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe bis 20.81° verfeinert (bis $\Theta = 22.2^\circ$ gemessen, alle Reflexe oberhalb 20.81° wurden wegen ihrer Schwäche bei Verfeinerungen mit dem Befehl „Shel“ abgeschnitten). Verwendete Programme: SHELXS und SHELXTL (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). CCDC 250131 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [12] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit den Modulen des Programmpakets TURBOMOLE unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (BP86-Funktional, SVP-Basis) durchgeführt. TURBOMOLE: a) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) Funktional BP86: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822; c) RIDFT: 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.
- [13] Diese formale Betrachtung beschreibt allerdings den DFT-Rechnungen zufolge die Bindungssituation von **I'** unzureichend: So werden für die Partialladungen der Ga-Atome nach Ahlrichs-Heinzmann-Analyse folgende Werte ermittelt: Ga1: -0.20; Ga2: -0.15; Ga3: -0.75; Ga4: -0.15; Ga5: 0.0; Br: -0.5; O: -0.3. Die zum Ladungsausgleich erforderlichen positiven Ladungen befinden sich an den C- und H-Atomen der Donormoleküle.
- [14] Analog zu Ga_5Cl_7 und anderen gleichartigen Spezies; siehe Lit. [6].
- [15] C. Klemp, G. Stößer, I. Krossing, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3691.
- [16] 4-*tert*-Butylpyridin wurde zum einen wegen seines hohen Siedepunktes, zum anderen wegen der guten Löslichkeit der donorstabilisierten Halogenide verwendet. (Pyridin bildet dagegen oft unlösliche Produkte.)
- [17] A. Donchev, A. Schnepp, E. Baum, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *628*, 157.
- [18] Die geringere Stabilität des ebenfalls denkbaren oktaedrischen Isomers Ga_6R_6 wurde ausführlich diskutiert.^[15]