

Notiz / Note

Zur Chemie der Galliumverbindungen, II^[1]**Darstellung und Struktur von Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-[tris(trimethylsilyl)silyl]gallium – ein erstes Beispiel für ein monomeres Bis(amino)gallan mit Gallium–Silicium-Bindung**Ronald Frey, Gerald Linti* und Kurt Polborn^[*]Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München

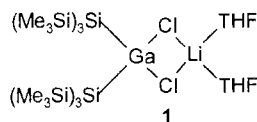
Eingegangen am 30. August 1993

Key Words: Gallium bis(amides), Gallium-silicon bond**On the Chemistry of Gallium Compounds, II^[1]. – Preparation and Structure of Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)[tris(trimethylsilyl)silyl]gallium – First Example for a Monomeric Bis(amino)gallane with Gallium–Silicon Bond**

The title compound $\text{tmp}_2\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**4**) ($\text{tmp} = 2,2,6,6$ -tetramethylpiperidino) was prepared by the reaction of $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \cdot 3 \text{ THF}$ (**2**) with tmp_2GaCl (**3**). The NMR data (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) and the crystal structure of **4** are discussed. It contains a trigonal planar-coordinated gallium atom with

long Ga–N and Ga–Si bonds of 191 and 247 pm, respectively. This compound is the first fully characterized monomeric gallium bis(amide) and the second structurally investigated compound with a gallium–silicon bond.

Während Galliumorganyle vielfältig untersucht werden^[2], ist der Chemie des Galliums mit schwereren Elementen der Gruppe 14 des Periodensystems kaum Aufmerksamkeit gewidmet worden. Rösch et al.^[3] erhielten Tris(trimethylsilyl)gallium und dessen Tetrahydrofuran-Addukt sowie $\text{Li}[\text{Ga}(\text{SiMe}_3)_4]$ durch Umsetzung von Galliumtrichlorid mit Chlortrimethylsilan und Lithium in Tetrahydrofuran. $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{GaCl}_2\text{Li} \cdot 2 \text{ THF}$ (**1**)^[4] ist die bisher einzige strukturell charakterisierte Verbindung mit Gallium–Silicium-Bindung. Amberger^[5] beschrieb Verbindungen mit Gallium–Germanium-Bindung des Typs $\text{Me}_2\text{GaGeR}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$). Mit dem schwereren Elementhomologen Zinn sind nur „ionische“ Verbindungen wie z. B. $\text{Li}[\text{GaMe}_3(\text{SnMe}_3)]$ ^[6] bekannt.

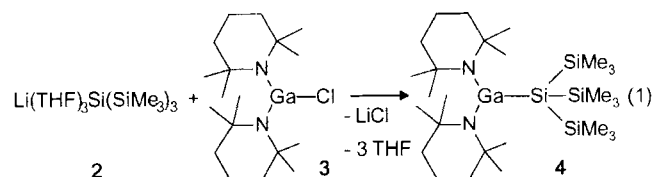


In dieser Arbeit berichten wir über die Verwendung des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Restes und des Liganden Tris(trimethylsilyl)silyl zur Stabilisierung von monomeren Bis(amino)gallanen.

Ergebnisse und Diskussion**Darstellung von 4**

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \cdot 3 \text{ THF}$ (**2**) ist ein vielseitiges Reagenz zur Synthese von Polysilyl-Derivaten. Die einfache Synthese^[7] von **2** ermöglicht die Knüpfung neuer Element-Silicium-Bindungen, wie zum Beispiel in $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[8].

[*] Röntgenstrukturanalyse.



Die Reaktion von **2** mit dem monomeren Gallium-bis(amid) **3**^[9] nach Gl. (1) liefert in guter Ausbeute die Silyl-Gallium-Verbindung **4**. Diese fällt in Form intensiv gelber prismatischer Kristalle an, die an Luft innerhalb weniger Sekunden verwittern. **4** löst sich gut in organischen Lösungsmitteln wie Pentan, Benzol und Diethylether. Mit Spuren von Wasser hydrolysiert **4** unter Bildung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, wobei die Gallium–Silicium-Bindung unter Bildung des Hydroxids erhalten bleibt^[10]. Beim trockenen Erhitzen auf über 150°C zersetzt sich **4** unter Abscheidung eines Gallium-Spiegels zu nicht weiter identifizierbaren organischen Produkten.

Spektroskopische Charakterisierung

Im ^{13}C - wie im ^1H -NMR-Spektrum wird für die Tetramethylpiperidino-Gruppen von **4** ein einfacher Signalsatz beobachtet. Dies schließt eine über den tmp-Stickstoff verbrückte dimere Struktur für **4** aus. Konsistent mit einer monomeren Struktur ist auch die Lage des Signals für die quartären Kohlenstoff-Atome des tmp-Rings mit $\delta = 55.4$. Für einen verbrückenden tmp-Rest wäre eine bei deutlich tieferem Feld liegende Resonanz zu erwarten ($\delta = 58-64$)^[11]. Das Signal für die SiMe_3 -Gruppen liegt sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum im Vergleich zu **2** sowie auch zu $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ bei tieferem Feld. Die Signallage von $\delta^{29}\text{Si} = -115.3$ für das zentrale Silicium-Atom ist sehr ähnlich wie für

$\text{Li}(\text{THF})_4[\text{AlCl}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]^{[12]}$. Sie ist damit ein Indiz für eine unpolare Gallium-Silicium-Bindung, wie sie nach den Elektronegativitäten der beiden Elemente zu erwarten ist. Für das mehr ionisch gebaute **2** wird $\delta^{29}\text{Si} = -189.4$ gefunden^[7c].

Im IR-Spektrum von **4** kann eine schwache Bande bei 413 cm^{-1} , die in Nachbarschaft zu $\nu_{\text{as}}(\text{SiSi}_3)$ bei 456 cm^{-1} auftritt, der Ga-Si-Valenzschwingung zugeordnet werden^[13].

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die aus den NMR-Daten abgeleitete monomere Struktur von **4**, wie Abb. 1 zeigt. Die Verbindung kristallisiert triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Elementarzelle liegen diskrete Einheiten ohne intermolekulare Kontakte vor. **4** enthält ein dreifach koordiniertes Gallium-Atom, das planar (Winkelsumme 359.9°) von Silicium und zwei Stickstoff-Atomen umgeben ist. Der Gallium-Silicium-Abstand beträgt $246.8(1)\text{ pm}$. Er ist damit um 3 pm länger als in **1** [$243.9(5)\text{ pm}$]^[2] und um 6 pm länger als in $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{THF})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ [$240.8(2)\text{ pm}$]^[14], obwohl hier die Gallium-Atome vierfach koordiniert sind. In den ersten beiden Verbindungen ist die Gallium-Silicium-Bindung deutlich länger als nach der von Blom und Haaland modifizierten Shomaker-Stevenson-Formel^[15] berechnet ($d_{\text{Ga-Si}} = 240\text{ pm}$). Die Bindungsverlängerung in **4** ist bedingt durch die sterische Wechselwirkung zwischen den tmp-Methyl- und den SiMe_3 -Gruppen. Dies dokumentiert sich auch in den GaSiSi-Bindungswinkeln, die im Vergleich zum Tetraederwinkel deutlich (bis zu 6°) aufgeweitet sind. Die SiSiSi-Winkel sind dementsprechend mit im Mittel 104.8° kleiner. Die drei Si-Si-Abstände (Mittelwert 236.9 pm) sind um 3.5 pm länger als z. B. in $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$, aber vergleichbar denen in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[7c].

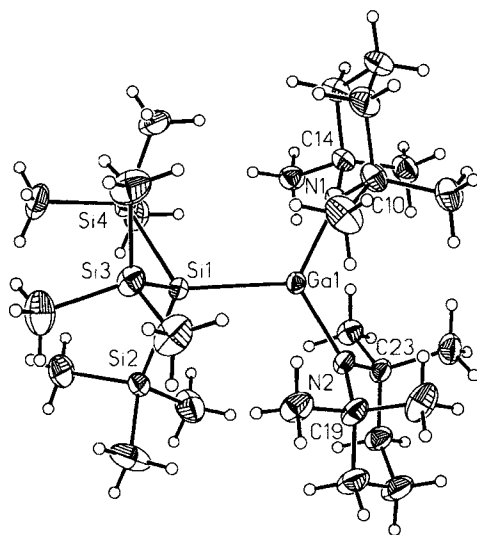


Abb. 1. ORTEP-Plot eines Moleküls von **4**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (pm, Standardabweichungen in Klammern): Ga1-Si1 $246.8(1)$, Ga1-N1 $190.8(3)$, Ga1-N2 $191.3(2)$, Si1-Si2 $236.8(1)$, Si1-Si3 $236.9(1)$, Si1-Si4 $237.0(1)$. – Ausgewählte Bindungswinkel $^\circ$: Si1-Ga1-N1 $118.9(1)$, Si1-Ga1-N2 $119.2(1)$, N1-Ga1-N2 $121.8(1)$, Ga-Si1-Si2 $111.4(1)$, Ga-Si1-Si3 $115.8(1)$, Ga-Si1-Si4 $114.2(1)$, Si2-Si1-Si3 $107.6(1)$, Si2-Si1-Si4 $105.8(1)$, Si3-Si1-Si4 $101.1(1)$, Ga1-N1-C10 $115.4(2)$, Ga1-N1-C14 $126.7(2)$, C10-N1-C14 $117.3(3)$, Ga1-N2-C19 $123.5(1)$, Ga1-N2-C23 $118.9(1)$, C19-N2-C23 $116.8(2)$

Die beiden GaN-Bindungslängen können im Rahmen der Standardabweichungen als gleich angesehen werden (Mittelwert: 191.1 pm). Gallium- und Kohlenstoff-Atome umgeben praktisch planar

die Stickstoff-Atome ($\Sigma \chi, \text{N1} = 359.4^\circ$, $\Sigma \chi, \text{N2} = 359.2^\circ$). Diese liegen nur um 7.2 bzw. 8.2 pm außerhalb der von diesen Gallium- und Kohlenstoff-Atomen aufgespannten Ebenen. Die NCC-Ebenen sind um 79.2 bzw. 115.7° gegenüber der N_2GaSi -Ebene verdreht und um 82.1° gegeneinander geneigt. Die beiden tmp-Ringe liegen trotz der sp^2 -hybridisierten Stickstoff-Atome in Sesselkonformation vor. Vergleichsdaten von monomeren Gallium-bis(amidin) fehlen. Die Bindungen in **4** sind aber um rund 5 pm länger als die terminalen Ga-N-Abstände in $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{GaCl}]_2$ ^[16] (185 bzw. 188 pm) und $[\text{tmpGaCl}(\mu\text{-OEt})_2]$ ^[16] (185.9 pm). Sie übertreffen auch die im monomeren $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[17] um 5.4 pm . Das sterisch anspruchsvoll substituierte Galliummonoamid $t\text{Bu}_2\text{Ga-N}(\text{SiPh}_3)t\text{Bu}$ ^[18] und das *N*-borylierte $\text{Et}_2\text{GaN}(t\text{Bu})\text{BMe}_2$ ^[1] zeigen mit 190.6 bzw. 193.7 pm vergleichbar lange Gallium-Stickstoff-Bindungen. Eigentlich sollte man, da in **4** und den beiden letztgenannten Verbindungen zwei sp^2 -hybridisierte Atome aneinander gebunden sind, verkürzte GaN-Bindungen erwarten.

Zusammenfassend bedeutet dies, daß π -Bindungsanteile in der GaN-Bindung – wenn überhaupt – nur eine untergeordnete Rolle spielen können. Die sterisch anspruchsvollen Reste stabilisieren kinetisch die monomere Struktur. Zusammen mit einer starken Verdrehung der Substituenten wird eine Aufweitung der Bindungen beobachtet. Kraftfeldrechnungen nach MM^+ ^[19] bestätigen, daß die Struktur von **4** weitgehend durch sterische Einflüsse diktiert wird. So wird die Gallium-Silicium-Bindungslänge von **4** nach diesem Rechenverfahren sehr gut wiedergegeben ($d_{\text{GaSi}} = 246.3\text{ pm}$). Im Modellsystem $(\text{H}_2\text{N})_2\text{GaSiMe}_3$ sollte der Gallium-Silicium-Abstand mit 243 pm deutlich näher an der Summe der Kovalenzradien liegen. Weitere Untersuchungen zu Verbindungen des Galliums mit schwereren Elementen der Gruppe 14 des Periodensystems sind im Gange.

Herrn Prof. H. Nöth sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Unterstützung. Wir danken ferner Frau D. Ewald für die Aufnahme von Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff oder Argon in Schlenkgefäßen durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet. $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ ^[20] und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-Li}(\text{THF})_3$ (**2**)^[7] wurden nach Literatur dargestellt. – NMR: Bruker ACP 200 und Jeol GSX270, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (TMS externer Standard). – IR: Nicolet FT IR Modell 6000, Nujol-Verreibung. – MS: Varian CH7.

Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)[tris(trimethylsilyl)silyl]gallium (**4**): Eine Suspension von 0.86 g (1.83 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{ THF}$ (**2**) in 25 ml Hexan wurde bei Raumtemp. unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0.70 g (1.83 mmol) tmp_2GaCl (**3**)^[9] in 5 ml Hexan versetzt, wobei sich das zunächst blaßgelbe Reaktionsgemenge bald intensiv gelb färbte. Nach Rühren über Nacht wurde der farblose Niederschlag abgefrittet und das leuchtend gelbe Filtrat auf etwa 5 ml eingengt. Bei -30°C fielen 0.62 g (**4**) (60%) in gelben Prismen aus; Schmp. $145-150^\circ\text{C}$ (Zers.). – $\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{GaN}_2\text{Si}_4$ (597.9): ber. C 54.24 , H 10.62 , N 4.69 ; gef. C 53.87 , H 10.46 , N 4.74 . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.43$ [27H , s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.41 [8H , m, $\beta\text{-CH}_2$], 1.51 [24H , s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.64 [4H , m, $\gamma\text{-CH}_2$]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.1$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 19.1 [$\gamma\text{-CH}_2$], 33.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 42.1 [$\beta\text{-CH}_2$], 55.4 [$\text{N}(\text{CMe}_2)$]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -7.6$ [SiMe_3], -115.3 [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$]. – MS (70 eV , ^{69}Ga , ^{28}Si), m/z (%): 596 (**3**) [M^+], 581 (**5**) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 456 (**100**) [$\text{M}^+ - \text{tmp}$]. – IR: intensivste Banden bei $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1243 , 836 .

Röntgenstrukturanalyse von 4^[21]: Ein Kristall von **4** wurde unter Argon in einem Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen. Die Daten

wurden bei 23°C mit einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius gesammelt (Mo-K α -Strahlung mit Graphit-Monochromator). – *Kristallparameter*: C₂₇H₆₃GaN₂Si₄ (597.9); Kristallgröße 0.3 × 0.5 × 0.7 mm; Raumgruppe triklin, P $\bar{1}$ (No. 2)^[22]; Zellkonstanten: *a* = 1143.6(4), *b* = 1193.3(2), *c* = 1620.3(5) pm, α = 68.93(2), β = 70.98(2), γ = 61.53(2)°, *V* = 1.7813(9) nm³; *Z* = 2; *d*_{rönt.} = 1.115 g/cm³; $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ = 0.924 mm⁻¹. – *Meßparameter*: ω -Scan, Scanbreite [°] 0.50 + 0.35tan Θ ; 2 θ -Meßbereich [°] 4–48; 5632 gemessene Reflexe $\pm h\pm kl$, davon 5419 mit *F* > 3 σ (*F*) beobachtete, unabhängige Reflexe; semiempirische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 86.65/99.97). – *Strukturrechnung*: Strukturlösung mit Direkten Methoden, Nichtwasserstoff-Atome anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome im „riding model“ mit *U* = 1.2 *U*_{eq} des zugehörigen Kohlenstoff-Atoms; *R* = 0.028, *wR* = 0.029 mit *w*⁻¹ = σ^2 (*F*); Verhältnis Daten:Parameter = 17.7:1; GOOF = 0.71; größtes Δ/σ = 0.000; größte Restelektronendichte 0.31 eÅ⁻³; Strukturverfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-PC-Programmpaket.

[1] I. Mitteilung: G. Linti, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[2] Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th ed., *Ga Organogallium Compounds*, Part I, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1987.

[3] L. Rösch, H. Neumann, *Angew. Chem.* 1980, 92, 62–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 55–56.

[4] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 1776–1777.

[5] E. Amberger, W. Stoeger, J. Hönlgschmid, *J. Organomet. Chem.* 1969, 18, 77–81.

[6] A. T. Weibel, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 8590–8591; A. T. Weibel, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* 1974, 74, 155–166.

[7] [7^a] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* 1968, 14, 91–101. – [7^b] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* 1982, 225, 1–3. – [7^c] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2694–2698.

[8] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 602–605.

[9] R. Frey, Diplomarbeit, Universität München, 1993.

[10] tmpH wurde durch seine ¹H- und ¹³C-NMR-Daten identifiziert. Das Silylgalliumhydroxid bildet ein farbloses Pulver, das ab 220°C unter Zersetzung schmilzt. Elementaranalyse und Massenspektrum liegen vor.

[11] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1983, 38, 1460–1465; S. Weber, Dissertation, Universität München, 1983.

[12] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* 1993, 105, 90–92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 121–123.

[13] Wir danken einem der Gutachter für den Hinweis auf die Zuordnung der entsprechenden Banden im Spektrum von Me₂Ga(THF)Si(SiMe₃)₃.

[14] G. Linti, unveröffentlichte Ergebnisse, 1993.

[15] V. Shomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 37–40; R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* 1985, 128, 21–28. Wir verwendeten folgende Kovalenzradien: 125 pm für Gallium und 118 pm für Silicium^[18].

[16] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Coord. Chem.* 1992, 26, 285–291.

[17] H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat, H. J. Wismar, *J. Organomet. Chem.* 1971, 33, 1–12; Struktur in: P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meeke, *Coord. Chem. Rev.* 1977, 24, 1–95.

[18] K. M. Waggoner, K. Ruhlandt-Senge, R. J. Wehmschulte, X. He, H. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2557–2561.

[19] Programmpaket *Hyperchem*, V 3.0, Autodesk, 1993.

[20] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* 1967, 8, 245–253.

[21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-390031, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[22] *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.