

185. (Cyclophan-Metall)-Komplexe: Synthese und Kristallstruktur von ([3.3]Paracyclophan)gallium(I)-tetrabromgallat(III)

von Hubert Schmidbaur*, Wolfgang Bublak, Brigitte Huber und Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching

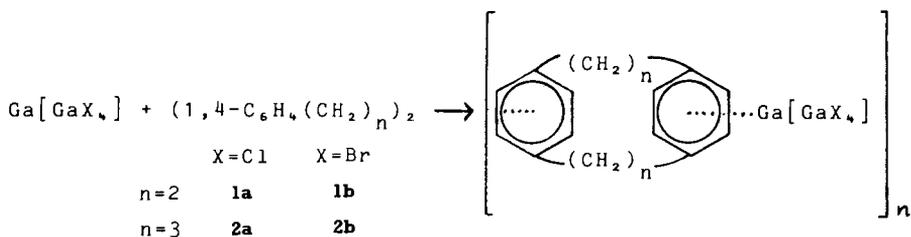
(21.VII.86)

Cyclophane-Metal Complexes: Synthesis and Crystal Structure of ([3.3]Paracyclophane)gallium(I) Tetrabromogallate(III)

[3.3]Paracyclophane forms 1:1 complexes **2a** and **2b** with both $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ and $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$. The crystalline products obtained from toluene solution at room temperature are much less sensitive to air and moisture than most other arene complexes of Ga(I). Solubilities in standard organic solvents are very low, suggesting coordination polymers. The X-ray diffraction analysis of **2b** confirms the presence of a two-dimensional network. Both aromatic rings of each cyclophane molecule are η^6 -coordinated from the outer side to Ga(I)-atoms. The position of these metal cations is 2.75 Å above the ring centres. The arene rings are parallel within each cyclophane, but tilted by 48.5° with respect to those of the neighbouring cyclophane. The coordination sphere of the Ga(I) centres is completed by two Br-atoms of two GaBr_4^- anions, which link the Ga(I) cations to give $\cdots\text{Ga}[\text{GaBr}_4]\text{Ga}[\text{GaBr}_4]\text{Ga}\cdots$ strands. The double interconnection of the Ga(I)-atoms gives rise to a two-dimensional sheet structure, which is thus different from the structure of the previously described $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ complex of [2.2]paracyclophane, where a three-dimensional network was observed.

Einleitung. – Unter den Übergangsmetall-Komplexen mit neutralen Aromaten kommt den Cyclophan-Verbindungen seit geraumer Zeit besonderes Interesse zu [1]. Nachdem in jüngster Zeit auch die Aren-Addukte an Hauptgruppen-Metalle wieder an Attraktivität gewinnen, lag es nahe, Cyclophan-Komplexe dieser Elemente ebenfalls in die Untersuchungen miteinzubeziehen. Insbesondere bei den neuartigen Derivaten der niederwertigen Metalle der 3. Hauptgruppe liessen sich neue Strukturprinzipien erwarten [2]. In ersten Arbeiten ist das leicht zugängliche [2.2]Paracyclophan [3] zum Einsatz gekommen, wobei sowohl mit $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ als auch mit $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ stabile Komplexe erhalten werden konnten [4].

Nach einer Röntgenstrukturanalyse des Bromids **1b** [4] koordiniert in diesen Verbindungen das Metall beidseitig von *aussen* an die Cyclophan-Moleküle und hat selbst ebenfalls zwei geneigt zueinander angeordnete aromatische Liganden. Der *Innenraum* des Cyclophans bleibt *unbesetzt*.



Es stellte sich die Aufgabe, die Cyclophan-Geometrie so zu verändern, dass das Ga(I)-Kation doch noch im Inneren des Kohlenwasserstoffs Platz finden kann. Die angestrebte η^{12} -Koordinationsart war beim nächstgrösseren symmetrischen Homologen zwar noch nicht zu erwarten, doch schien es lohnend, die Veränderungen zu verfolgen, die bei schrittweiser Verlängerung der Brücken zwischen den Aromaten eintreten. Nicht zuletzt war zu berücksichtigen, dass die Arene in den neuen Bis(aromaten)-Komplexen von Metallen der 3. Hauptgruppe bevorzugt geneigt zueinander angeordnet sind, was zu erheblichen Konsequenzen für den Kristallverband führt [2–6]. Aromaten in Übergangsmetall-Komplexen sind dagegen bevorzugt parallel gebunden [7].

Ergebnisse und Diskussionen. – *Herstellung.* Lösungen von [3.3]Paracyclophan in Benzol oder Toluol ergeben beim Versetzen mit einer äquimolaren oder überschüssigen Menge Ga[GaCl₄] oder Ga[GaBr₄] im selben Lösungsmittel (1:1)-Komplexe, die langsam in Form langer, farbloser Nadeln auskristallisieren. Dieser Vorgang kann durch ⁷¹Ga-NMR verfolgt werden: Mit dem Wachsen und Ausfallen der Kristalle nehmen die Ga(I)- und Ga(III)-Signale der Ga[GaX₄]-Lösung ab. Nach ca. 30 min bei Raumtemperatur wird keine ⁷¹Ga-Resonanz mehr beobachtet [6]. Die Bildung des Komplexes erfolgt demnach innerhalb der Erfassungsgrenze der Methode quantitativ. Hier zeigt sich eine Parallele zu den [2.2]Paracyclophan-Komplexen, die unter vergleichbaren Bedingungen zwar ebenfalls quantitativ, im Unterschied dazu aber rasch und mikrokristallin ausfallen. Verbindungen **2a** und **b** sind gegenüber Luftfeuchtigkeit wesentlich stabiler als Komplexe mit unverbrückten Arenen und lösen sich nur in siedendem Toluol unter teilweiser Verdrängung des Liganden durch das Solvens. In nicht-aromatischen Lösungsmitteln zersetzen sich die Komplexe; der Ligand geht in Lösung, zurück bleibt reines Ga[GaX₄]. Nucleophile Agenzien (z. B. THF, H₂O) verursachen Disproportionierung des einwertigen Galliums unter Verfärbung durch das entstehende elementare Gallium [8].

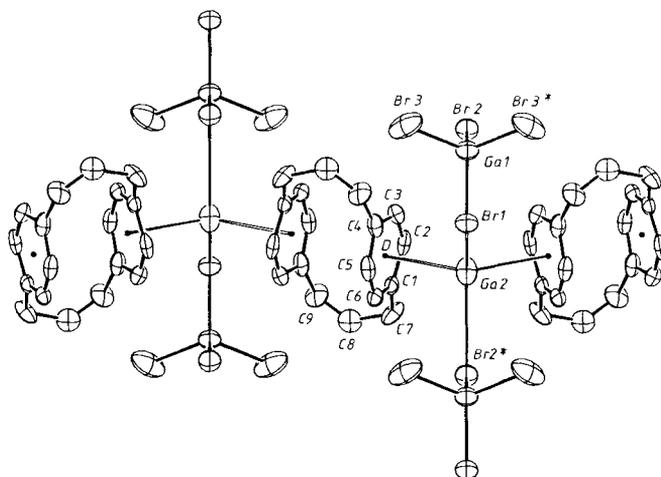


Fig. 1. Ausschnitt aus den (Paracyclophan-Ga(I)-Paracyclophan)-Strängen entlang der kristallographischen *b*-Achse in der Struktur von **2b** und Atomnumerierung. Die Mittelpunkte der Paracyclophan-Moleküle sind kristallographische Inversionszentren. Die Ga-Atome und Br(1), Br(2) liegen auf Spiegelebenen senkrecht zur Papierebene. (ORTEP; die Schwingungsellipsoide geben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

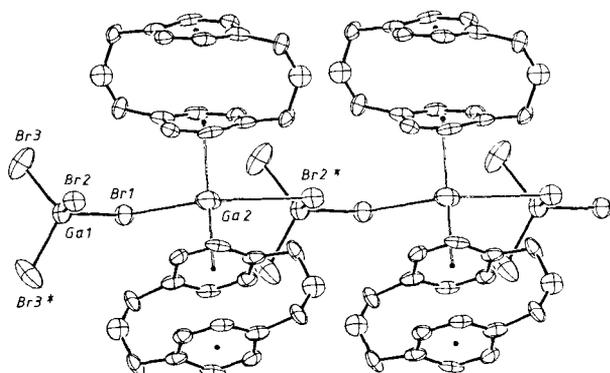


Fig. 2. Struktur der $(Ga(1)-GaBr_4-Ga(1))$ -Ketten in **2b**

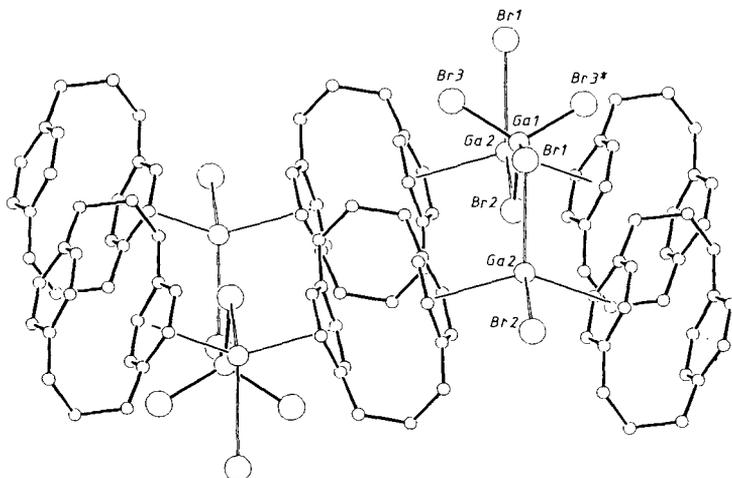


Fig. 3. Darstellung der Schichtenstruktur von **2b** (ORTEP, Atome mit willkürlichen Radien)

Strukturbestimmung. Die Röntgenstrukturanalyse von **2b** ergab keine verbrückte ‘Sandwich’-Struktur mit dem einwertigen Metall im Innenraum des Paracyclophans (η^{12}), sondern ein Koordinationspolymere (*Fig. 1–3*). Die Ga(1)-Zentren (Ga(2)) befinden sich auf kristallographischen Spiegelebenen und sind von aussen an zwei zentrosymmetrische [3.3]Paracyclophan-Moleküle gebunden. Der jeweils zweite Arenring der Cyclophane koordiniert dementsprechend mit einem weiteren Ga(1)-Atom. Die Ebenen der beiden Arenringe an Ga(2) schliessen einen Winkel von $48,5^\circ$ ein, was eine Zickzack-Kettenanordnung von Cyclophan und Ga(1) erzeugt (*Fig. 1*). Der $(Ga(2)-C)$ -Abstand variiert zwischen $3,02(1)$ und $3,19(1)$ Å, wobei der etwas längere Abstand zu den *ipso*-C-Atomen durch die Verzerrung der Benzol-Ringe durch die Cyclophan-Ringspannung zu einer Wannenform erklärt werden kann. Der Abstand zur besten Ebene durch alle sechs Aren-C-Atome beträgt $2,75$ Å, der Winkel zwischen der Normalen der Arenebene und der Verbindungslinie Ga(2)-Ringmitte (D) $1,5^\circ$. Die Metallatome sitzen demnach annähernd zentrisch, d. h. η^6 -koordiniert über den Aren-Ringen. Die Abnahme der Interaren-Abstände des Cyclophans in **2b** bezüglich des freien Liganden von $3,14/3,31$ Å auf

3,11(2)/3,28(2) Å deutet auf eine geringe Abnahme der inneren π -Elektronendichte und eine damit verbundene geringere Abstossung der aromatischen Systeme hin. Ergänzt wird die Koordinationssphäre des einwertigen Ga-Atoms durch zwei Br-Atome (Br(1) und Br(2*)), die von zwei GaBr_4^- -Anionen stammen. Die Abstände betragen 3,426(3) bzw. 3,475(3) Å und sind *ca.* 1 Å länger als die (Ga(III)-Br)-Abstände (vgl. *Tab. 2*).

Durch die beiden Br-Atome und die Mittelpunkte D der beiden koordinierten Arene werden am Ga(I) Winkel von 133,1(1) bzw. 134,2(1)° eingeschlossen, so dass das Metall eine stark verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie erhält. Jedes GaBr_4^- -Anion ist also über zwei seiner Br-Atome mit zwei Ga(I)-Zentren verknüpft, wodurch es zu einer Verbindung der oben beschriebenen Paracyclophan-Ga(I)-Paracyclophan Zickzack-Ketten kommt (*Fig. 1* und *2*). Da sich alle an eine (Ga(I)-Br-Ga(III))-Kette koordinierten Cyclophane auf der gleichen Seite der Kette befinden ('isotaktisch', *Fig. 2*), resultiert eine zweidimensional-polymere Schichtstruktur (*Fig. 3*). Dieser Tatbestand ist auch der augenfälligste Unterschied zur bereits beschriebenen Struktur des ([2.2]Paracyclophan · Ga[GaBr_4])-Komplexes **1b** [4], der ansonsten ein weitgehend ähnliches Koordinations- und Verknüpfungsprinzip wie **2b** aufweist. In **1b** befinden sich die an den (Ga(I)-Br-Ga(I))-Strängen koordinierten Arene abwechselnd oberhalb und unterhalb der Kette ('syndiotaktisch'), so dass es zur Ausbildung einer dreidimensional-verknüpften Raumnetzstruktur kommt [4]. Ein weiterer Unterschied liegt in der etwas anderen (Ga(I)-Ga(III))-Verknüpfung durch die (Brücken-Br)-Atome, da in **1b** jedes GaBr_4^- -Anion lediglich ein Br-Atom zur Verknüpfung bereitstellt, das dann gleichzeitig an zwei Ga(I)-Zentren koordiniert ist, also einen Brückenkopf zwischen Ga(III) und $2 \times \text{Ga(I)}$ bildet. Damit sind in **1b** die Ga(I)-Zentren einander wesentlich näher benachbart, was eine isotaktische Anordnung der voluminösen Cyclophane erschwert (Ga(I)-Ga(I) 6,585(5) Å in **1b**, aber 8,082(1) Å in **2b**).

In den Details der Cyclophan-Koordination an Ga(I) unterscheiden sich **1b** und **2b** nur geringfügig. Auf die grossen Ähnlichkeiten zu den Bis(aren)-Komplexen des Ga(I) mit nicht-verbrückten Aromaten wurde bereits hingewiesen [4]. Die polymeren Strukturen von **1b** und **2b** machen deren geringe Löslichkeit in unpolaren Solventien unmittelbar plausibel. Prinzipiell eröffnen sich dadurch Möglichkeiten zur selektiven und quantitativen Abtrennung von Ga(I) aus organischen Lösungsmitteln.

Darüber hinaus sollen demnächst die Leitfähigkeitseigenschaften der neuen Materialien überprüft werden. Insbesondere bei partieller Oxydation sind Halbleitereigenschaften oder sogar Elektronenleitung zu erwarten, da die eng benachbarten Aromaten- π -Systeme von Cyclophanen mit kurzen Alkandiyl-Brücken nicht als Isolatoren wirken [9].

Experimentelles. – Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Benzol und Toluol wurden über Na getrocknet und unter N_2 über Molekularsieb aufbewahrt. Ga-Metall war ein Geschenk der Siemens AG und der Preussag AG. [3.3]Paracyclophan wurde von M. W. Haenel (M.P.I. für Kohlenforschung, Mülheim a. d. R.) zur Verfügung gestellt. Ga[GaCl_4] und Ga[GaBr_4] wurden nach [8] hergestellt.

([3.3]Paracyclophan)gallium(I)-tetrachlorgallat(III) (**2a**). Eine Lsg. von 15,5 mg (66 μmol) [3.3]Paracyclophan in 4 ml Toluol wird langsam mit 18,6 mg Ga[GaCl_4] (66 μmol) in ebenfalls 4 ml Toluol bei RT. versetzt. Nach *ca.* 15 min beginnen Kristalle zu wachsen, die von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und i.V. getrocknet werden. Ausbeute: > 99%. Schmp. 96°. Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Ga}_2$: C 41,77, H 3,89, Cl 27,40; gef.: C 41,76, H 3,79, Cl 26,92.

([3.3]Paracyclophan)gallium(I)-tetrabromgallat (III) (**2b**). Synthese analog zu **2a**. Ausgangsmaterialien: 13,2 mg [3.3]Paracyclophan (56 μmol) in 4 ml Toluol; 25,7 mg Ga[GaBr₄] in 3 ml Toluol. Ausbeute: > 99%. Schmp. 186° (Zers.). Anal. ber. für C₁₈H₂₀Br₄Ga₂: C 31,09, H 2,90, Br 45,96; gef.: C 30,82, H 2,83, Br 45,90.

Röntgenstrukturanalyse von **2b**. Kristalldaten: C₁₈H₂₀Br₄Ga₂, $M_r = 695,41$, monoklin, $P2_1/m$ (Nr. 11), $a = 8,082(1)$, $b = 15,960(3)$, $c = 8,818(1)$ Å, $\beta = 107,18(1)^\circ$, $V = 1086,7$ Å³, $D_{\text{ber.}} = 2,125$ g cm⁻³ für $Z = 2$ bei 22°C, $F(000) = 660$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 97,6$ cm⁻¹.

Von einem unter Ar in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Einkristall von **2b** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer die integrierten Intensitäten von 4066 Reflexen vermessen ($\theta - 2\theta$ Scan, $\Delta\omega = 1,2 + 0,35 \tan\theta$, 'Scan'-Geschwindigkeit 1–10° min⁻¹, hkl -Bereich: $\pm 9, \pm 18, + 10$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0,595$, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator, Enraf-Nonius CAD4). Der Intensitätsverlauf dreier, periodisch gemessener Monitorreflexe (342, 080, 213) ergab eine annähernd lineare Abnahme von 6,7% während der Messzeit, die isotrop korrigiert wurde. Nach Lp- und empirischer Absorptionskorrektur (ψ -Scans von 7 Reflexen, rel. Transmission: 45,4–100%) und Mittelung der symmetrieäquivalenten Daten ($R_{\text{int.}} = 0,02$, SHELX-76) verblieben 1974 Strukturfaktoren, von denen 853 mit $F_0 \leq 4,0\sigma(F_0)$ als 'unbeobachtet' eingestuft und bei den weiteren Rechnungen nicht berücksichtigt wurden.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELX-76) gelöst und durch Fourier-Synthesen vervollständigt. Die Verfeinerung von 110 Parametern an 1121 Strukturfaktoren konvergierte bei $R = 0,051$, $R_w = 0,039$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$. Dabei wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, mit Ausnahme von C(8) der Propandiyil-Brücke des Cyclophanes, das isotrop in zwei Alternativen (70/30) verfeinert wurde. Die Aromaten-H-Atome (drei gefunden, eines berechnet) wurden als konstant in die Strukturfaktoren-Berechnung miteinbezogen

Tab. 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **2b**. $U_{\text{eq}} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Br(1)	-0,0462(2)	0,7500	1,0158(2)	0,045
Br(2)	-0,4568(2)	0,7500	0,6764(2)	0,047
Br(3)	-0,4401(2)	0,6307(1)	1,0519(2)	0,074
Ga(1)	-0,3479(2)	0,7500	0,9522(2)	0,043
Ga(2)	0,1223(3)	0,7500	0,7020(3)	0,057
C(1)	0,1614(15)	0,6038(6)	0,4771(16)	0,033
C(2)	-0,0126(17)	0,6275(6)	0,4326(13)	0,033
C(3)	-0,1229(15)	0,6126(8)	0,5281(17)	0,039
C(4)	-0,0649(17)	0,5723(6)	0,6725(15)	0,037
C(5)	0,1142(18)	0,5577(6)	0,7282(13)	0,036
C(6)	0,2229(13)	0,5721(6)	0,6338(15)	0,034
C(7)	0,2659(15)	0,6059(8)	0,3616(15)	0,036
C(9)	0,1858(16)	0,4581(8)	0,2355(16)	0,044
C(A8)	0,2915(55)	0,5231(31)	0,2951(53)	0,058
C(8)	0,1836(20)	0,5527(11)	0,2094(20)	0,039

Tab. 2. Wichtige Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] für **2b** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern (D = Zentrum der aromatischen Ringe der [3.3] Paracyclophane)

Ga(2)–C(1)	3,14(1)	D–Ga(2)–D*	134,2	Ga(2)–Br(1)	3,426(3)
Ga(2)–C(2)	3,02(1)	Br(1)–Ga(2)–Br(2*)	133,1(1)	Ga(2)–Br(2*)	3,475(3)
Ga(2)–C(3)	3,05(1)	Br(1)–Ga(1)–Br(2)	107,2(1)	Ga(1)–Br(1)	2,335(3)
Ga(2)–C(4)	3,19(1)	Br(1)–Ga(1)–Br(3)	109,9(1)	Ga(1)–Br(2)	2,329(3)
Ga(2)–C(5)	3,08(1)	Br(2)–Ga(1)–Br(3)	109,4(1)	Ga(1)–Br(3)	2,311(2)
Ga(2)–C(6)	3,06(1)	Br(3)–Ga(1)–Br(3*)	111,0(2)	Ga(2)···Ga(2)	8,082(1)
Ga(2)–D	2,76			Ga(1)···Ga(2)	4,926(5)
				Ga(1)···Ga(2*)	4,198(5)
				Ga(1)–Br(1)–Ga(2)	116,3(1)
				Ga(2)–Br(2*)–Ga(1*)	90,4(1)

($U_{\text{iso}} = 0,05 \text{ \AA}^2$); die PropandiyI-H-Atome wurden wegen der Fehlordnung nicht berücksichtigt (SHELX-76). Die letzte Differenz-Fourier-Synthese ergab Maxima (an Br) und Minima von $+0,85/-1,03 \text{ e/\AA}^3$. Weitere Angaben zu Messmethodik, Datenreduktion und Verfeinerung, sowie die Quellen der verwendeten Streukurven und benützten Programme finden sich in [10]. Vollständige Parameter- und Strukturfaktoren-Listen wurden hinterlegt¹⁾. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 Bindungsabstände und -winkel. Die Figuren 1–3 geben Ausschnitte aus der Struktur wieder.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt am Main, sowie von der *Siemens AG*, Erlangen, und der *Preussag AG*, Goslar.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Boekelheide, in 'Topics in Current Chemistry', Ed. F. L. Boschke, Springer-Verlag, Heidelberg, 1983, Vol. 113, S. 132 ff.
- [2] M. Uson-Finkenzyler, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., B* **1986**, *41*, 346; H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *ibid. Int. Ed.* **1985**, *24*, 893.
- [3] H. Hopf, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 471.
- [4] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **1986**, *5*, 1647.
- [5] C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 560; A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *26*, 2465; R. Benn, N. E. Blank, M. W. Haenel, J. Klein, A. R. Koray, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 45.
- [6] H. Schmidbaur, T. Zafiroopoulos, W. Bublak, P. Burkert, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., A* **1986**, *41*, 315.
- [7] M. Wolfsberg, C. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 837; R. Hoffmann, *ibid.* **1963**, *39*, 1397; P. Jutz, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757.
- [8] R. C. Carlston, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1532.
- [9] R. T. Swann, A. W. Hanson, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3324.
- [10] H. Schmidbaur, A. Schier, C. F. M. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 976.

¹⁾ Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52030, der Autoren und des Zeitschriftentats erfolgen.