

Preliminary Communication

Galliumverbindungen mit dem 2-(N,N-Dimethylamino)ethylcyclopentadienyl-liganden

Peter Jutzi und Michael Bangel

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Mai 1994)

Abstract

The synthesis of cyclopentadienyl complexes containing the polydentate $C_5H_4CH_2CH_2NMe_2$ ligand and the Group 13 element gallium is described. The compounds $(C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)GaR_2$ (R = Br, Me, H) are obtained in good yields by salt elimination reactions. They show an additional intramolecular coordination of the nitrogen atom in the side chain. Monomeric structures, sufficient volatilities and well-behaved fragmentation make them potential candidates for MOCVD processes.

Key words: Gallium; Bridging ligands; Cyclopentadienyl; MOCVD

Cyclopentadienyl-Systeme mit einer zusätzlichen Donor-Funktion in der Seitenkette stehen augenblicklich im Mittelpunkt des Interesses. Unter anderem führen diese mehrzähligen Liganden durch intramolekulare Koordination zu interessanten Effekten bezüglich Struktur und Reaktivität. So sind in jüngster Zeit eine Vielzahl von Komplexen des $C_5H_4CH_2CH_2NMe_2$ -Liganden mit s-, p-, d- und f-Block-Elementen beschrieben worden [1–6]. Bei Bedarf tritt jeweils eine intramolekulare Koordination des Zentralatoms auf. Im folgenden wollen wir beispielhaft zeigen, daß in Verbindungen des difunktionellen $C_5H_4CH_2CH_2NMe_2$ -Liganden mit dem Gruppe-13-Element Gallium das Elektronendefizit des Metallzentrums durch intramolekulare Basenstabilisierung ausgeglichen wird.

Die Ausgangsverbindung 2-(N,N-Dimethylamino)ethylcyclopentadien 1 [3,7] wird nach Literaturangaben synthetisiert; durch geringfügige Modifikationen der Versuchsvorschriften [8] kann 1 ohne Einsatz des

hochtoxischen Lösevermittlers Hexamethylphosphorsäuretriamid in 80% Ausbeute gewonnen werden. Deprotonierung von 1 mit *n*-Butyllithium in Diethylether bzw. Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran führt in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkali-metall-Cyclopentadieniden. Durch Umsetzung des Lithium- bzw. Kaliumsalzes von 1 mit stöchiometrischen Mengen Gallium(III)bromid, Dimethylgalliumchlorid-Diethylether-Addukt [9] bzw. Monochlorgallan-Trime-thylamin-Addukt [10,11] gelangt man zu den neuen Verbindungen $(\eta^1: \eta^1-C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)GaR_2$ (2: R = Br, 3: R = Me, 4: R = H). Dabei konnte gezeigt werden, daß der Einsatz des Kaliumsalzes von 1 jeweils zu deutlich höheren Ausbeuten führt. Im Gegensatz zu den homologen Verbindungen $(\eta^1: \eta^1-C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)InMe_2$ und $(\eta^1: \eta^1-C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)AlH_2$ [1] sind 3 und 4 nicht durch thermische Methan- bzw. Wasserstoff-Eliminierung aus den entsprechenden Vorstufen ($Me_3Ga \cdot OEt_2$, $H_3Ga \cdot NMe_3$) und freiem Cyclopentadien 1 zugänglich. Die neuen Verbindungen 2–4 fallen in Form farbloser Feststoffe an, die kurzzeitig gegen Atmosphärien stabil sind. Sie sind durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalysen sowie im Fall von 3 und 4 durch Röntgenstrukturanalysen eindeutig charakterisiert worden. Aus Kernresonanz- und Röntgenstruktur-Daten läßt sich für 2–4 eine Basenkoordination der Dimethylamino-Funktion an das Galliumzentrum ableiten. Exemplarisch sind in Tabelle 1 1H -NMR-Daten aufgeführt.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der dem Stickstoffatom in der Seitenkette benachbarten Methyl- und Methylenprotonen von 2–4 mit denen von freiem 1, so zeigt sich ein signifikanter Tieffeld-Shift ($\Delta\delta$ -Werte von 0.22–0.55 ppm), der auf der intramolekularen Basenkoordination beruht. Dabei steht die Stärke der Tieffeld-Verschiebung in direktem Zusammenhang mit den elektronischen Einflüssen der Substituenten am Galliumzentrum, was mit dem Gang der Atomabstände (Ga–N und Ga–C(Cp)) in den Kristallstrukturen im Einklang steht. Mit der 1H -NMR-Spektroskopie steht somit eine einfache und effiziente Sonde für die Wechselwirkung der Dimethylaminofunktion mit dem Metallzentrum zur Verfügung. Die Verbindungen 2–4 sind in Lösung hoch dynamisch und zeigen das für Dialkyl(cyclopentadienyl)-Verbindungen von Gruppe-13-Elementen [12] typische fluktu-

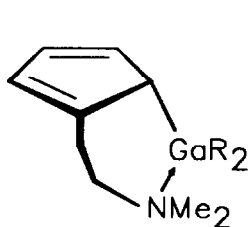
Correspondence to: Professor Dr. P. Jutzi.

TABELLE 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 2–4 (CDCl_3 ; Bruker AM 300, 300.1 MHz, ext. TMS)

Verbindung	δ (C_5H_4) (ppm)	δ (NCH_3); δ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$) (ppm)	δ (Ga–R) (ppm)
2	5.21 (s br, 2 H), 6.60–6.62 (m, 2 H)	2.75 (s, 6 H); 2.88–2.91 (m, 4 H)	
3	5.21–5.23 (m, 2 H), 6.33–6.35 (m, 2 H)	2.42 (s, 6 H); 2.62, 2.79 (2 t, 2×2 H, $J = 6.0$ Hz)	R = CH_3 –0.80 (s, 6 H)
4	5.23–5.25 (m, 2 H) 6.49–6.51 (m, 2 H)	2.54 (s, 6 H); 2.73, 2.85 (2 t, 2×2 H, $J = 5.8$ Hz)	R = H 3.85 (s br, 2 H)

ierende Verhalten. Diese Moleküldynamik führt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu zwei Paaren jeweils äquivalenter Cp-Ring-Protonen. Im Gegensatz dazu beobachtet man im Kristall unsymmetrische Strukturen (siehe Schema 1).

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß der $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Ligand durch intramolekulare Basenkoordination das Elektronendefizit galliumorganischer Verbindungen absättigt. So zeichnen sich die hier beschriebenen Verbindungen durch monomere Strukturen und gute Löslichkeit in organischen Solventien aus. Ob die Flüchtigkeit und das Fragmentierungsverhalten dieser Materialien für eine Verwendung in MOCVD-Prozessen geeignet ist, wird in laufenden Untersuchungen geklärt. In orientierenden Versuchen haben wir beobachtet, daß sich das Gallan 4 [13] in einem *hot-wall* MOCVD-Reaktor unterhalb von 500°C zu einer metallisch-glänzenden Gal-



Schema 1.

	R
2:	Br
3:	Me
4:	H

liumschicht und freiem Liganden 1 zersetzt. Des weiteren versuchen wir, 2–4 als Ausgangsverbindungen zur Darstellung monomerer III/V-Komplexe in 1:1- bzw. 1:2-Stöchiometrie zu nutzen.

Literatur und Noten

- [1] P. Jutzi, J. Dahlhaus und M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) C13.
- [2] J. Dahlhaus, M. Bangel und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, (1994) im Druck.
- [3] T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou und C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 31.
- [4] T.-F. Wang und Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 155.
- [5] W.A. Herrmann, R. Anwander, F.C. Munck und W. Scherer, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 331.
- [6] R. Anwander, W.A. Herrmann, W. Scherer und F.C. Munck, *J. Organomet. Chem.*, 462 (1993) 163.
- [7] W.S. Rees, Jr. und K.A. Dippel, *Org. Prep. Proc. Intl.*, 24 (1992) 527.
- [8] 2-*N,N*-Dimethylaminoethylchlorid wird durch Umkondensieren im Vakuum isoliert (96%). Nach Reaktionsführung und Aufarbeitung analog [7] wird das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Der viskose Destillationsrückstand wird unter Retro-Diels-Alder-Bedingungen destilliert (Gesamtausbeute an 1: (80%)).
- [9] G.E. Coates und J. Graham, *J. Chem. Soc.*, (1963) 233.
- [10] N.N. Greenwood und A. Storr, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3426.
- [11] Zur Darstellung von $\text{H}_2\text{GaCl} \cdot \text{NMe}_3$ wurde hier in Abwandlung von [10] $\text{H}_3\text{Ga} \cdot \text{NMe}_3$ mit einem halben Äquivalent HgCl_2 umgesetzt.
- [12] Für einen Überblick zur Moleküldynamik in Cyclopentadien-Systemen siehe: P. Jutzi, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 983 und dort zitierte Literatur.
- [13] 4 besitzt einen Sublimationspunkt von 50°C bei 0.01 mbar.