

Zur Chemie des Galliums, 6¹: Tris(trimethylsilyl)silylgallium(I) — eine experimentelle und theoretische Studie²

Gerald Linti

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstr. Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe, Germany

Eingegangen 1 Februar 1996; hergestellt 15 März 1996

Abstract

The gallium(I)tris(trimethylsilyl)silyl compound $\{\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_4$ (**1**) is obtained by reaction of Ga_2Cl_4 -2dioxane with $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ -3THF. The crystal structure of **1** reveals a tetramer with a nearly regular tetrahedral framework of gallium atoms. The gallium–gallium distances average 258.4 pm. Ab initio calculations on various substituted gallium tetrahedrons showed a greater stability of silyl-substituted cages compared with organyl substituted ones. Crystal data, with Mo K α radiation are as follows: $\{\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_4 \cdot \text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (**1**), $a, b = 1923.3(3)$ pm, $c = 2671.2(4)$ pm, $V = 9.881(3)$ nm³; tetragonal space group $P4/ncc$; $Z = 4$; 1513 ($I > 2\sigma(I)$) data; $R_I = 0.068$.

Zusammenfassung

Das Gallium(I)tris(trimethylsilyl)silyl-Derivat $\{\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_4$ (**1**) wird durch Umsetzung von Ga_2Cl_4 -2Dioxan mit $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ -3THF erhalten. Die Analyse der Kristallstruktur zeigt ein Tetramer mit einem nahezu regulären Gallium-Tetraeder-Gerüst. Der Mittelwert der Gallium–Gallium-Abstände beträgt 258.4 pm. Ab initio-Berechnungen verschiedener Gallium(I)-Verbindungen belegten eine erhöhte Stabilität von silyl-substituierten Clustern im Vergleich zu organyl-substituierten. Kristalldaten, mit Mo K α -Strahlung: $\{\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_4 \cdot \text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (**1**), $a, b = 1923.3(3)$ pm, $c = 2671.2(4)$ pm, $V = 9.881(3)$ nm³; tetragonal, Raumgruppe $P4/ncc$; $Z = 4$; 1513 ($I > 2\sigma(I)$) Daten; $R_I = 0.068$.

Keywords: Gallium silyl; Gallium(I) compounds; Ab initio; Silyl derivatives; Hypersilyl gallium

1. Einleitung

Gallium(III)organyle wurden eingehend untersucht. Die Chemie von Galliumsilylen ist dagegen weniger entwickelt. Erst in jüngster Zeit wurden einige Tris(trimethylsilyl)silyl-Derivate (= Hypersilyl) des dreiwertigen Galliums strukturell charakterisiert [2–4]. Beispiele von einwertigen Galliumverbindungen (außer Halogeniden [5]) beschränken sich auf wenige Organyl-derivate (für eine Übersicht siehe Lit. [6]). GaCp^+ ist ein flüchtiges monomeres Molekül [7]. Elektronenbeugungsuntersuchungen zeigten η^5 -Koordination des Cyclopentadienyl-Ringes [8]. Das element-homologe AlCp^+ , ebenfalls monomer in der Gasphase [9], bildet Tetramere im Kristall [10]. Andere Moleküle mit te-

traedrischem Gerüst aus Elementen der 13. Gruppe des Periodensystems sind $(^1\text{BuB})_4$ [11] und $[\text{MC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ($\text{M} = \text{Ga}$ [12], In [13]). Dieser Galliumcluster wurde als instabil bezüglich einer Dissoziation in Monomere beschrieben. Folglich konnte außer dem tetrameren Molekül im Kristall auch monomeres $\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3$ in der Gasphase strukturell untersucht werden [14]. Weiterhin wurde violettes $[\text{AlSi}(^1\text{Bu})_3]_4$ [15] aus Aluminium(I)chlorid-Lösungen und Natriumtri(t-butyl)silanid dargestellt und eine tetraedrische Struktur dafür vorgeschlagen [16]. Kürzlich wurde über das erste Cyclotrigallan als Dinatriumsalz berichtet. $(\text{RGA})_3\text{Na}_2$ ($\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$) bildete sich bei der Reduktion von RGA_2Cl_2 und besitzt ein trigonal bipyramidales Ga_3Na_2 Gerüst [17].

Verbindungen des zweiwertigen Galliums mit Gallium–Gallium-Bindung sind seit langem als Dioxanaddukte von Digalliumtetrahalogeniden [18] und als Hexahalogenodigallate [19] bekannt. Erst vor wenigen Jahren

¹ V. Mitteilung; siehe Lit. [1].

² Im Gedächtnis an Professor Hidemasa Takaya († 4. Oktober 1995).

wurden tetraorganyl- und tetra(amino)-substituierte Digallane $R_2Ga-GaR_2$ ($R = CH(SiMe_3)_2$ [20], 2,4,6-Trisopropylphenyl [21], 2,4-Bis(trimethylsilyl)-2,4-dicarba-*nido*-hexaborat(2-) [22], 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino (= tmp) [23]) untersucht.

Hier nutzen wir den Hypersilyl-Rest [24] um eine niedervalente Galliumverbindung zu stabilisieren. Dieser Substituent führte sich bereits bei der Synthese des Tetrakis(hypersilyl)dithallans [25] und des dimeren Dichlorobis(hypersilyl)digallans $[(Me_3Si)_3Si(Cl)Ga-Ga(Cl)Si(SiMe_3)_3]_2$ [26] erfolgreich in die Chemie niedervalenter Elemente der 13. Gruppe ein. Die experimentellen Untersuchungen werden von quantenchemischen Rechnungen auf hohem Niveau begleitet.

2. Reaktionen und Ergebnisse

Analog zur Darstellung des Gallium(I)alkyls $[GaC(SiMe_3)_3]_4$ [12] reagieren drei Äquivalente $(Me_3Si)_3SiLi \cdot 3THF$ (als Kokristallat mit $0.5(Me_3Si)_4Si$) mit $Ga_2Cl_4-2Dioxan$ (Gleichung (1)) unter Bildung tiefvioletter Lösungen. Aus diesen kristallisieren zuerst farblose Kristalle von $[(Me_3Si)_3Si]_2GaCl_2Li(THF)_2$ [2], dann $(Me_3Si)_4Si$. Das Auftreten des Bis(hypersilyl)gallates ist ein Hinweis auf eine Disproportionierung des zweiwertigen Galliums. Aus den aufkonzentrierten Mutterlaugen konnten folglich tiefviolette Rhomben des Gallium(I)silyls **1** (als Kokristallat mit $(Me_3Si)_4Si$) erhalten werden, die als dünne Plättchen lilablau durchscheinend sind. Bei Verwendung von reinem $(Me_3Si)_3SiLi \cdot 3THF$ wurden ebenfalls violette Lösungen erhalten, kristallines **1** war daraus aber nicht zu isolieren. Offensichtlich begünstigt der Einbau von $(Me_3Si)_4Si$ in das Kristallgitter die Kristallisation von **1**.

Das Massenspektrum (70eV, EI) von **1** zeigt den Molekülpeak des tetrameren Moleküls in mittlerer Intensität ($m/z = 1264$). Daraus wird ein Hypersilyl-Radikal abgespalten ($m/z = 1017$). Weitere wichtige Bruchstücke sind ein Kation mit drei Gallium-Atomen, $[(Me_3Si)_3Si]_2[(Me_3Si)_2Si]Ga_3^+$ ($m/z = 873$) und monomeres $[(Me_3Si)_3Si]Ga^+$ ($m/z = 316$).

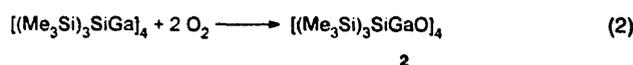
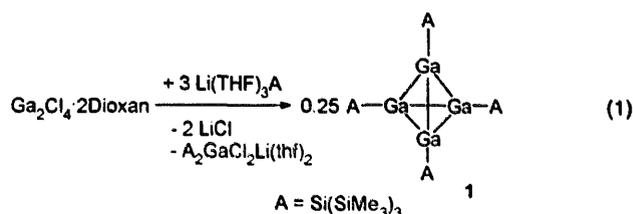
Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **1**

Ga(1)-Si(1)	240.6(2)	Ga(1)-Ga(1) ^a	256.7(2)
Ga(1)-Ga(1) ^b	258.7(2)	Ga(1)-Ga(1) ^c	259.2(2)
Si(1)-Si(2)	233.8(4)	Si(1)-Si(3)	233.8(4)
Si(1)-Si(4)	235.1(5)	Si-C (aver.)	186.7
Si(1)-Ga(1)-Ga(1) ^a	143.79(6)	Si(1)-Ga(1)-Ga(1) ^c	145.87(9)
Si(1)-Ga(1)-Ga(1) ^b	144.54(9)	Si(2)-Si(1)-Si(3)	110.3(2)
Si(2)-Si(1)-Si(4)	110.6(2)	Si(3)-Si(1)-Si(4)	111.2(2)
Ga(1) ^a -Ga(1)-Ga(1) ^b	60.38(5)	Si(2)-Si(1)-Ga(1)	109.0(2)
Ga(1) ^b -Ga(1)-Ga(1) ^c	59.43(4)	Si(3)-Si(1)-Ga(1)	107.5(1)
Ga(1) ^a -Ga(1)-Ga(1) ^c	60.19(5)	Si(4)-Si(1)-Ga(1)	108.1(2)

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: ^a $-x + 3/2, -y + 1/2, z$; ^b $y + 1/2, x - 1/2, -z + 1/2$; ^c $-y + 1, -x + 1, -z + 1/2$.

Zusätzlich wird $(Me_3Si)_4Si$ beobachtet. Das Gallium(I)-Silyl-Derivat ist weitgehend hydrolysestabil, auch gegenüber verdünnten Mineralsäuren, wurde aber durch Sauerstoff leicht zu **2** oxidiert (Gleichung (2)). Auch in Lösung (selbst bei Verdünnung unter $10^{-5} mol L^{-1}$) bleibt die typische violette Färbung des Tetraeders **1** erhalten. **1** unterscheidet sich somit in seiner Neigung zur Dissoziation deutlich von $[GaC(SiMe_3)_3]_4$. Offensichtlich müssen bei **1** stärkere Gallium-Gallium-Bindungen vorliegen.



3. Röntgenstrukturanalyse von $[(Me_3Si)_3SiGa]_4$ (**1**)

Die Verbindung $1 \cdot Si(SiMe_3)_4$ kristallisiert tetragonal, Raumgruppe $P4/ncc$ mit $Z = 4$. Der zur Datensammlung verwendete, sowie mehrere weitere untersuchte Kristalle wiesen die gleiche Zelle auf, allen gemeinsam war aber eine nur geringe Streuintensität, insbesondere für Reflexe mit hohen hkl bei $l = 2n$. **1** besteht aus fast idealen, hypersilylsubstituierten Gallium-Tetraedern, die kristallographische 4-Symmetrie besitzen (Abb. 1, Tabelle 1). Diese stellen nahezu kugelige Moleküle dar. Die Hypersilylreste schirmen das Tetraeder nach außen fast völlig ab. Aufgrund dieser hydrophoben 'Moleküloberfläche' ist verständlich, daß **1** weitgehend inert gegen Wasser ist. Zum anderen bilden diese 'Kugeln' eine lockere Packung im Kristall mit großen Lücken. Die geometrischen Zen-

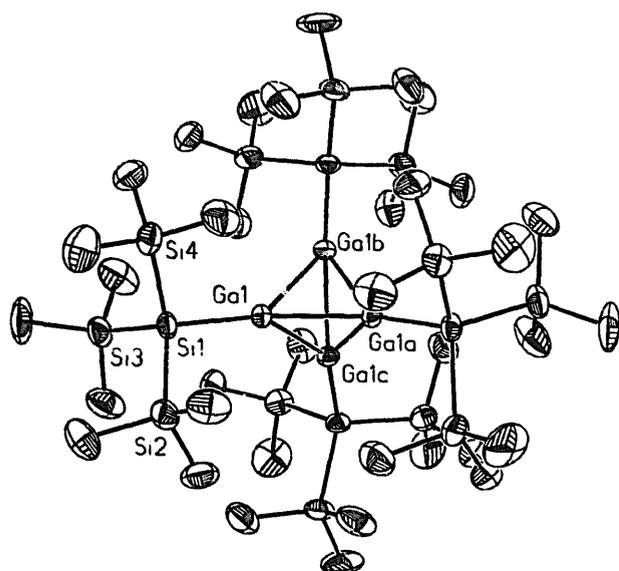


Fig. 1. Ansicht eines Moleküls von **1** (thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

tren der Gallium-Tetraeder bilden einen fast regulären Würfel mit acht Kanten von 1360 pm und vier kürzeren (1340 pm). In diesen sitzen die hochsymmetrisch fehlgeordneten Tetrakis(trimethylsilyl)silan-Moleküle (Abb. 2), die ebenfalls fast kugelige Gestalt haben. Über eine ähnliche Fehlordnung wurde für das Tetrakis(trimethylstannyl)methan berichtet [27].

Die einander sehr ähnlichen Gallium–Gallium-Abstände in **1** betragen im Mittel 258.4 pm. Dies ist rund 6 bis 10 pm länger als man von Tetraorganylidgallanen her kennt [20]. Verständlich wird dies, zum einen aufgrund der in diesem Molekül vorhandenen Ringspannung und der erhöhten Koordinationszahl der Gallium-Atome und zum anderen, da in diesem Clustermolekül für eine Beschreibung über 2c2c-Bindungen vier Elek-

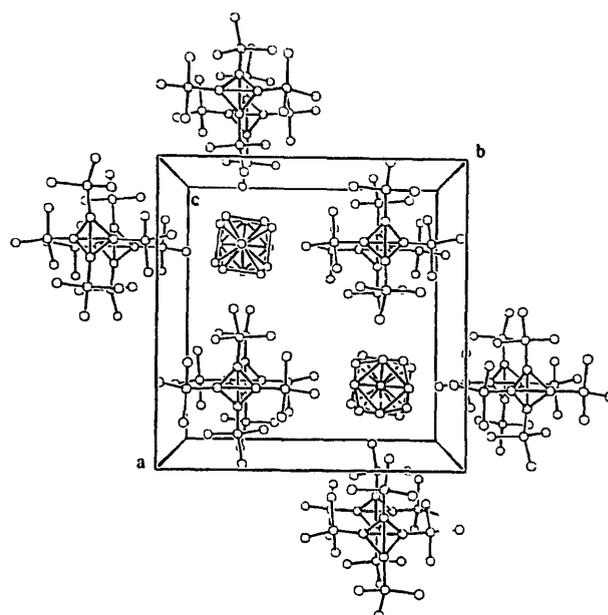


Fig. 2. Zellpackung von **1** · Si(SiMe₃)₃ entlang der *c*-Achse gesehen. Gezeigt sind nur die Gallium- und Silicium-Atome.

tronen fehlen. In der einzigen anderen bekannten tetraedrisch gebauten Gallium(I)-Verbindung, dem [GaC(SiMe₃)₃]₄ [12], werden sogar nochmals um 9 pm längere Gallium–Gallium-Abstände gefunden. Dies bestätigt die aus dem Dissoziationsverhalten abgeleiteten Unterschiede in den Gallium–Gallium-Bindungen. Als Erklärung dafür bietet sich auf den ersten Blick eine sterische Argumentation an. Der C(SiMe₃)₃-Rest ist erheblich raumerfüllender als sein Siliciumanaloges, der Hypersilylrest; eine Gallium–Kohlenstoff-Bindung ist ja um rund 40 pm kürzer als eine Gallium–Silicium-Bindung. Andererseits hat der Austausch eines Kohlenstoff- gegen ein Silicium Atom sicherlich auch Auswirkungen

Tabelle 2

Ergebnisse von ab initio(SCF)-Berechnungen an [RGa]_n (Basissatz: DZP, Bindungslängen in (pm))

R	n	Sy.	<i>d</i> _{Ga-R}	<i>d</i> _{Ga-Ga}	<i>E</i> _{SCF} (au)	<i>E</i> _{tetra} (kJ mol ⁻¹)
H	1	C ₁	167.2	—	-1923.743545	—
H	4	T _d	158.5	259.7	-7695.064181	-236
Me	1	C _{3v}	205.0	—	-1962.787408	—
Me	4	T _d	200.4	261.0	-7851.234817	-224
CMe ₃	1	C ₃	208.5	—	-2079.878160	—
CMe ₃	4	T	204.2	261.7	-8319.599772	-229
SiH ₃	1	C _{3v}	262.6	—	-2213.829459	—
SiH ₃	4	T _d	247.0	259.7	-8855.428542	-291
SiMe ₃	1	C ₃	262.2	—	-2330.956776	—
SiMe ₃	4	T	248.1	260.0	-9323.958800	-346
C(SiH ₃) ₃	1	C ₃	213.6	—	-2833.044232	—
C(SiH ₃) ₃	4	T	203.3	263.2	-11332.251519	-196
Si(SiH ₃) ₃	1	C ₃	262.7	—	-3084.086944	—
Si(SiH ₃) ₃	4	T	247.4	260.8	-12336.459708	-294
NH ₂	1	C _{2v}	186.3	—	-1978.814626	—
NH ₂	4	D _{2d}	184.6	266.6 262.0	-7915.285629	-71
NH ₂	4	D _{4h}	183.9	253.0	-7915.205789	+138

auf die elektronischen Eigenschaften dieser Substituenten. Für das sterische Argument spricht hier auch die Gallium–Silicium-Bindungslänge ($d_{\text{Ga-Si}} = 240.6(2) \text{ pm}$); diese entspricht der Summe der Kovalenzradien von Gallium und Silicium und ist ähnlich wie in $\text{Me}_2\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot \text{THF}$ ($d_{\text{Ga-Si}} = 241.1(3) \text{ pm}$) [4]. Die sperrig substituierten Silylgallane $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{GaCl}_2\text{Li}(\text{THF})_2$ ($d_{\text{Ga-Si}} = 243.9(5) \text{ pm}$) [2] und $\text{tmp}_2\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ($d_{\text{Ga-Si}} = 246.8(1) \text{ pm}$) [3] besitzen längere Gallium–Silicium-Bindungen. Auch die Bindungswinkel an Si(1) zeigen, daß 1 relativ frei von sterischen Spannungen ist. In 1 und $\text{Me}_2\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot \text{THF}$ weichen sie nur wenig vom Tetraederwinkel ab, in $\text{tmp}_2\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ jedoch variieren sie zwischen 115.8° und 101.1° .

4. Quantenchemische Untersuchungen an Galliumclustern Ga_4R_4

Um einen Einblick in die Bindungsverhältnisse in tetraedrisch gebauten Gallium(I)-Clustern des Typs Ga_4R_4 zu erhalten, wurde eine Reihe von Modellsystemen systematisch berechnet (Tabelle 2). Dabei ergab sich folgendes Bild: Nimmt man die Tetramerisierungsenergie, die sich für die Reaktion



berechnet, als Maß für die Stabilität der Cluster, sind diese bei allen untersuchten Substituenten R (R = H, Me, CMe_3 , SiH_3 , SiMe_3 , $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{C}(\text{SiH}_3)_3$ und NH_2) gegenüber einer Dissoziation in die monomeren Gallium(I)-Verbindungen begünstigt.

Dennoch findet man eine deutliche Abstufung. Die Tetramerisierungsenergien für die wasserstoff- und organylsubstituierten Gallane sind rund 100 kJ mol^{-1} kleiner als die von silylsubstituierten. Noch geringer fällt die Tetramerisierungsenergie für das Aminogallan aus. Doch darf dies nicht unbedingt als Instabilität des Clusters gedeutet werden, sondern wird eher durch die besondere Stabilisierung des monomeren GaNH_2 durch eine Gallium-Stickstoff- π -Bindung bedingt. Hier ist anzumerken, daß die Berücksichtigung der Elektro-

Tabelle 3

Ergebnisse von MP2-Berechnungen an Ga_4R_4 -Clustern (Bindungslängen in (pm))

	$d_{\text{Ga-Ga}}$	$d_{\text{Ga-R}}$	$E_{\text{tetra}}^{\text{MP2}} (\text{kJ mol}^{-1})$
Ga_4H_4	252.9	159.6	-556
Ga_4Me_4	255.5	198.4	-528
$\text{Ga}_4(\text{SiH}_3)_4$	254.5	242.3	-596
$\text{Ga}_4(\text{NH}_2)_4$	—	—	-300

nenkorrelation mit Hilfe von MP2-Rechnungen eine zusätzliche Stabilisierung der Cluster um 300 kJ mol^{-1} (230 bei NH_2) aufzeigt (Tabelle 3). Dies gilt auch für halogenidsubstituierte Gallium-Cluster [28]. Für tetramere Aluminiumverbindungen Al_4R_4 (R = Cp, H, SiR_3 , F, Cl) wurde diese zusätzliche Stabilisierung der Tetraeder gegenüber den Monomeren zu ca. 200 kJ mol^{-1} gefunden [16,29].

Betrachten wir vergleichend die drei verschiedenen Silylreste, erkennen wir eine besondere Stabilisierung des Tetraeders durch die SiMe_3 -Gruppe. Die zugehörige Tetramerisierungsenergie ist rund 50 kJ mol^{-1} größer als für R = SiH_3 und $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$. Umgekehrt fällt bei den Organylresten der $\text{C}(\text{SiH}_3)_3$ -Substituent durch eine besonders niedrige Tetramerisierungsenergie ins Auge. Wir können nun mit gutem Recht die Gruppen SiMe_3 , $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ und $\text{C}(\text{SiH}_3)_3$ als Modelle für die Si^iBu_3 -, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ - und $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Reste verwenden. So zeigen Rechnungen an homologen Aluminiumverbindungen [16], daß beim Übergang vom SiMe_3 - zum Si^iBu_3 -Rest nahezu keine Unterschiede in den Tetramerisierungsenergien mehr auftreten. Die quantenchemischen Ergebnisse decken sich mit dem Befund, daß Hypersilyl- und $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -substituierte Gallium-Cluster unterschiedliche Tendenzen zeigen, zu monomerisieren. Doch ist damit unsere Frage, ob dies elektronische oder sterische Gründe hat, nicht beantwortet.

In den monomeren Gallium(I)-Verbindungen sitzt das nichtbindende Elektronenpaar in einem totalsymmetrischen Orbital (Abb. 3). Bei Tetramerisierung zu einem tetraedrischen Cluster spalten die vier a_1 -

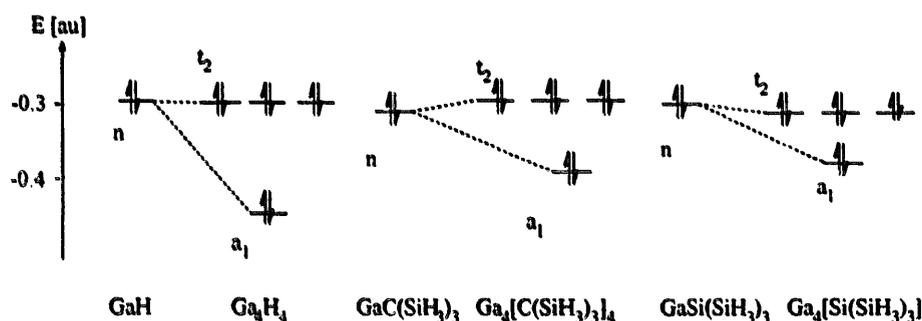


Fig. 3. Ausschnitt aus dem MO-Diagramm von Ga_4R_4 . Gezeigt sind nur die nichtbindenden Orbitale (n) der Monomeren und die a_1 - und t_2 -MOs der Tetrameren.

Molekülorbitale der Monomeren in ein a_1 -Orbital und drei entartete MOs auf (t_2), die die HOMOs dieser Moleküle bilden. Als LUMO fungieren zwei entartete Orbitale (e), die formal aus den ehemaligen unbesetzten π -Orbitalen der Monomeren hervorgehen. Dieses Bild ist vereinfacht, tatsächlich kann erst die Beimischung der ehemaligen unbesetzten π -Orbitale der Monomeren (e in C_{3v}) die eigentlich lockernden t_2 -Molekülorbitale zu bindenden absenken [30]. Dabei sind die t -Orbitale in den Organylderivaten Ga_4R_4 in ihren Orbitalenergien gegenüber dem n -Orbital in den monomeren Derivaten angehoben, bei den Silylverbindungen entsprechend ihrer höheren relativen Stabilität dagegen abgesenkt. Dies ist entscheidend für die Stabilität von M_4R_4 bezüglich 4 MR.

Die Gallium–Gallium-Abstände der Tetraeder Ga_4R_4 liegen zwischen 259.8 und 263.2 pm. Dabei weisen die Silylderivate kürzere Bindungen als die Organylverbindungen auf. Die längsten Bindungen besitzt dabei das $C(SiH_3)_3$ -substituierte Molekül. Während durch das $Si(SiH_3)_3$ -Modell die experimentellen Gallium–Gallium-Abstände im hypersilylsubstituierten **1** bis auf 2 pm genau reproduziert werden, sind die Abstände für $R = C(SiH_3)_3$ immer noch 6 pm kürzer als im $C(SiMe_3)_3$ -Derivat. In den nach MP2 optimierten Geometrien sind die Bindungslängen absolut kürzer; es ändert sich aber nichts an der relativen Aussage. Die Gallium–R-Abstände in den Monomeren sind erheblich länger als in den Tetrameren. Dies beruht auf dem s -Charakter des nichtbindenden Elektronenpaares und dem deshalb größeren Kovalenzradius des einwertigen, monokoordinierten Galliums.

Betrachtet man die Cluster mit Hilfe einer Roby–Davidson-Populationsanalyse [31], findet man für das Methylderivat eine 'shared electron number' (SEN) von 1.52 für die Kanten des Tetraeders und eine Drei-Zentren SEN von 0.43 für die Flächen. Im Silylderivat liegen beide Werte geringfügig höher, nämlich 1.57 und 0.47. Alternativ kann man auch die Nettoladung an den Gallium-Atomen betrachten, die im ersteren Fall 0.09, im letzteren nur 0.008 beträgt. Diese nur kleinen Unterschiede bedeuten aber eine Differenz von etwa 0.4 Elektronen, die im Falle des Silylderivats zusätzlich im Cluster zur Verfügung stehen. Nach den Wade-Regeln [32], die allerdings für Tetraeder nur bedingt gültig sind, benötigt ein stabiles *closo*-System aus n -Gerüstatomen $(n + 1)$ clusterbindende Elektronenpaare. In diesen Tetraedern stehen allerdings nur vier Elektronenpaare den fünf geforderten gegenüber; also eigentlich zu wenig. Demnach sollte eigentlich ein Dianion $[Ga_4R_4]^{2-}$ bei diesen Verbindungen erwartet werden. Für diese beiden zusätzlichen Elektronen müßte aber ein hochliegendes, entartetes e -Orbital besetzt werden. Bei qualitativer Betrachtung kann der größere +I-Effekt der Silylgruppen im Vergleich zu den Organylgruppen zumindest für einen Teil des Stabilitätsunterschieds verantwortlich

gemacht werden. Daß sich die experimentellen Gallium–Gallium-Bindungslängen in **1** und $\{GaC(SiMe_3)_3\}_4$ so sehr voneinander unterscheiden, muß aber zusätzliche sterische Gründe haben.

5. Schlußfolgerung

Der Hypersilyl-Rest ist eine sehr nützliche Gruppe, um niedervalente Verbindungen des Galliums zu stabilisieren. Nicht nur der sterische Anspruch dieses Substituenten, sondern gerade seine elektronischen Eigenschaften wirken sich 'clusterfreundlich' aus. Die vielversprechende Chemie der Clusterverbindung $\{GaSi(SiMe_3)_3\}_4$ ist Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

6. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in ausgeheizten Schlenkgefäßen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Argon aufbewahrt. 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker ACP200 Spektrometer mit C_6D_6 als Lösungsmittel. Massenspektren: Varian MAT711 mit direktem Einlaß.

6.1. Röntgenstrukturanalyse

Kristalle wurden unter einem Argonstrom aus dem Schlenkrohr in ein perfluoriertes Polyetheröl übergeführt. Ein geeigneter Kristall wurde auf die Spitze

Tabelle 4
Daten zur Kristallstrukturanalyse von $1 \cdot Si(SiMe_3)_3$

Formel	$C_{48}H_{144}Ga_4Si_{21}$
Molmasse	1590.4
Kristallgröße (mm ³)	$0.4 \times 0.4 \times 0.2$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4/ncc$
a, b (pm)	1923.3(3)
c (pm)	2671.2(4)
V (nm ³)	9.881(3)
Z	4
ρ (ber.) (g cm ⁻³)	1.069
μ (mm ⁻¹)	1.358
$F(000)$	3400
2θ max (°)	47
Gemessene Reflexe	6774 in hkl
Unabhängige Reflexe [R (int.)]	3664 (0.087)
Beobachtete Reflexe (4σ)	1513
Zahl der Variablen	193
Weighting scheme ^a x/y	0.0884/2.8499
GOOF	1.052
R ($F > 4\sigma(F)$)	0.068
wR_2	0.20
Größte Restelextronendichte ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.646

$$^a w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

eines Glasfadens montiert und direkt in den gekühlten Stickstoffstrom auf den Goniometerkopf gesetzt. Datensammlung bei 210K mit einem STOE STADI4 Diffraktometer (Mo K α Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator). Semi-empirische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.65/0.72). Zur Strukturlösung und -verfeinerung dienten Siemens SHELXTL(PC) und SHELXL93. Details zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 4. Die Kristallstruktur von **1** wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 nach der Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Methode verfeinert. Alle Nichtwasserstoff-Atome außer Si(7) bis Si(9) und den Kohlenstoff-Atomen im fehlgeordneten Tetrakis(trimethylsilyl)silan-Molekül wurden anisotrop verfeinert. Für Si(7) und Si(9) können zwei gesplittete Lagen verwendet werden. Den eigentlich T_d -symmetrischen $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Molekülen wird kristallographische vierzählige Symmetrie aufgezwungen, wodurch eine hohe Fehlordnung resultiert, die über ein einfaches gesplittetes Modell nur unzureichend beschrieben werden kann. Auch beim Versuch, die Struktur in $Pncc$ zu rechnen, wurde eine ähnliche Fehlordnung beobachtet. In der Tabelle werden die gemittelten Lagen mit großen U_j -Werten angegeben. Wasserstoff-Atome wurden auf berechneten Positionen im Reitermodell mit fixierten isotropen $U_H = 1.5U_C$ und einem C–H-Abstand von 96 pm in die Verfeinerung einbezogen. (Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Karlsruhe unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404967 angefordert werden.) Atomkoordinaten in Tabelle 5 zusammengestellt.

6.2. Quantenchemische Berechnungen

TURBOMOLE [33] auf IBM RISC6000 Workstations. Optimierte DZP Basissätze, die mit Standard-GTOs aus Huzinaga's Tabellen [34] folgendermaßen definiert sind: H [30]: (4s,1p)/[2,1], $\eta_p = 0.8$; C, N [30]: (8s,4p,1d)/[4,2,1], $\eta_s(\text{C}) = 0.80$, $\eta_s(\text{N}) = 1.00$; Si [30]: (11s,7p,1d)/[6,4,1], $\eta_s(\text{Si}) = 0.35$; Ga [35]: (14s,11p,5d,1d)/[8,6,2,1], $\eta_s = 0.21$.

MeLi, Li, GaCl₃, Ga (Chemetall), SiCl₄, Me₃SiCl (Merck) wurden verwendet, wie erhalten. Ga[GaCl₄] [36,37], Ga₂Cl₄-2Dioxan, (Me₃Si)₄Si [38] und (Me₃Si)₃SiLi(THF)₃ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

6.3. $\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}\}_2 \cdot \text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (**1**)

Eine Lösung von $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{THF})_2]_2 \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}\}$ (3.02 g, 4.74 mmol (Me₃Si)₃SiLi(THF)₃) in 50 mL Pentan wurde bei -78°C langsam zu einer gerührten Suspension von Ga₂Cl₄-2Dioxan (0.73 g, 1.60 mmol) in 30 mL Pentan zugetropft. Die Mischung

Tabelle 5

Ausgewählte Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $1 \cdot \text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$. U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ga(1)	7498.8(7)	1832.7(4)	2845.6(3)	44.7(3)
Si(1)	7482(2)	824(1)	3378(1)	53(6)
Si(2)	8368(2)	924(2)	3972(1)	73(10)
Si(3)	7669(2)	-149(2)	2870(1)	74(11)
Si(4)	6390(2)	772(2)	3771(1)	82(11)
C(1)	8129(7)	1565(8)	4479(4)	107(5)
C(2)	8555(8)	64(7)	4274(5)	149(7)
C(3)	9177(6)	1225(7)	3675(5)	105(4)
C(4)	8607(6)	-192(7)	2673(5)	114(5)
C(5)	7111(7)	-77(7)	2303(5)	129(6)
C(6)	7444(9)	-964(5)	3204(5)	143(6)
C(7)	6130(7)	1656(7)	3986(5)	105(4)
C(8)	6399(9)	179(8)	4323(5)	156(8)
C(9)	5721(6)	444(7)	3317(5)	115(5)
Si(5)	7500	-2500	5659(2)	82(2)
Si(6)	7500	-2500	4795(2)	98(2)
Si(7)	7551(12)	-1563(10)	6214(7)	197(10)
Si(8)	6450(6)	-3153(7)	5807(5)	58(3)
Si(9)	8387(17)	-3271(18)	5925(13)	281(23)

wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Filtration wurde eine violette Lösung erhalten, aus der $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{GaCl}_2\text{Li}(\text{THF})_2$ [**2**] in mehreren Fraktionen kristallisierte; Ausbeute: 0.43 g (67%). Es wurde durch seine Elementaranalyse und seine ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren identifiziert ($\delta^1\text{H} = 3.58$ (OCH₂), 1.39 (CH₂), 0.40 (SiMe₃); $\delta^{13}\text{C} = 68.1$ (OCH₂), 25.6 (CH₂), 4.0 (SiMe₃)), die mit denen einer unabhängig hergestellten Probe identisch waren. Nach Einengen der Lösung wurden (Me₃Si)₄Si sowie mehrere nicht charakterisierte Nebenprodukte isoliert. Schließlich kristallisierten aus der hochkonzentrierten, bereits öligen Mutterlauge dunkelviolette Platten von $1 \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$; Ausbeute: 0.27 g (42% bezogen auf eingesetztes Gallium).

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.46$ [s, 27H, GaSi(SiMe₃)₃], 0.26 [s, 9H, (Me₃Si)₄Si]; ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 4.4$ [GaSi(SiMe₃)₃], 2.8 [(Me₃Si)₄Si]. MS (70 eV, EI, ⁶⁹Ga): m/z (%) 1264 (7) [M]⁺, 1017 (22) [M - Si(SiMe₃)₃]⁺, 873 (20) [M - GaSi(SiMe₃)₃ - SiMe₃]⁺, 320 (34) [(Me₃Si)₄Si]⁺, 316 (15) [GaSi(SiMe₃)₃]⁺, 73 (100) [SiMe₃]⁺.

6.4. $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGaO}]_4$ (**2**)

Einige Kristalle von **1** (0.05 g, 0.01 mmol) wurden in einen mit trockenem Sauerstoff gefüllten Schlenk Kolben gegeben. Im Verlauf mehrerer Stunden wurden die Kristalle farblos, ohne ihre Form zu ändern. Das so erhaltene **2** war röntgenamorph. MS (70 eV, EI, ⁶⁹Ga): m/z (%) 1329 (100) [M + H]⁺, 1312 (10) [M - O]⁺, 1255 (70) [M - SiMe₃]⁺, 1081 (40) [M - Si(SiMe₃)₃]⁺.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Professor Dr. H. Nöth (Universität München) und Professor Dr. H. Schnöckel (Universität Karlsruhe) für ihre großzügige Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, C. Robl und M. Schmidt, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 487.
- [2] A.M. Arif, A.H. Cowley, T.M. Elkins und R.A. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 1776.
- [3] R. Frey, G. Linti und K. Polborn, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 101.
- [4] G. Linti, R. Frey, W. Köstler, H. Schwenk und H. Urban, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 561.
- [5] D. Loos, H. Schnöckel und D. Fenske, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1059.
- [6] H. Schnöckel und C. Dohmeier, *Angew. Chem.*, **108** (1996) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 129.
- [7] D. Loos und H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.*, **463** (1993) 37.
- [8] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H.V. Volden, D. Loos und H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.*, **48** (1994) 172.
- [9] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S.A. Shlykov, H.V. Volden, C. Dohmeier und H. Schnöckel, *Organometallics*, **14** (1995) 3116.
- [10] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke und H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 564.
- [11] (a) T. Davan und J.A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 250. (b) T. Mennekens, P. Paetzold, R. Boese und D. Bläser, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 173.
- [12] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh und W. Schwarz, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 1364.
- [13] (a) R.D. Schluter, A.H. Cowley, D.A. Atwood, R.A. Jones und J.L. Atwood, *J. Coord. Chem.*, **30** (1993) 25. (b) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh und U. Schütz, *J. Organomet. Chem.*, **493** (1995) C1.
- [14] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H.V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl und U. Schütz, *Organometallics*, **15** (1996) 1146.
- [15] N. Wiberg, in A.B. Bassingdale und P.P. Gaspar (Hrsg.), *Frontiers in Organosilicon Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1991, S. 263.
- [16] U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn und A. Schäfer, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 353.
- [17] X.W. Li, W.T. Pennington und G.H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 7578.
- [18] J.C. Beamish, R.W.H. Small und I.J. Worrall, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 220.
- [19] K.L. Brown und D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1843.
- [20] (a) W. Uhl, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1386. (b) W. Uhl, *Z. Naturforsch. Teil B:*, **43** (1988) 1113. (c) W. Uhl, M. Layh und T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.*, **364** (1989) 289. (d) W. Uhl, M. Layh und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, **368** (1989) 139.
- [21] X. He, R.A. Bartlett, M.M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B.E. Sturgeon und P.P. Power, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 717.
- [22] A.K. Saxena, H. Zhang, J.A. Maguire, N.S. Hosmane und A.H. Cowley, *Angew. Chem.*, **107** (1995) 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 332.
- [23] G. Linti, R. Frey und M. Schmidt, *Z. Naturforsch. Teil B:*, **49** (1994) 958.
- [24] (a) H. Gilman und C.L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **14** (1968) 91. (b) G. Gutekunst und A.G. Brook, *J. Organomet. Chem.*, **225** (1982) 1. (c) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick und D. Stalke, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 2694.
- [25] S. Henkel, K.-W. Klinkhammer und W. Schwarz, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33** (1994) 681.
- [26] G. Linti und W. Köstler, *Angew. Chem.*, **108** (1996) 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 550.
- [27] K.W. Klinkhammer, S. Kühner, B. Regelman und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, **496** (1995) 241.
- [28] U. Schneider, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, 1994.
- [29] R. Ahlrichs, M. Ehrig und H. Horn, *Chem. Phys. Lett.*, **183** (1991) 227.
- [30] R. Ahlrichs und H. Horn, unveröffentlicht, August 1991.
- [31] E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **46** (1967) 3320. R. Heinzmann und R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta*, **42** (1976) 33. K.R. Roby, *Mol. Phys.*, **27** (1974) 81.
- [32] K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 792. K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18** (1976) 1. R.E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18** (1976) 67.
- [33] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **162** (1989) 165.
- [34] S. Huzinaga, Technical Rep., *Approximate atomic functions*, 1971 (University of Alberta, Canada). S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [35] R. Ahlrichs und H. Horn, unveröffentlicht, Februar 1992.
- [36] G. Garton und H.M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4** (1957) 84.
- [37] H. Schmidbaur, U. Thewalt und T. Zafiropoulos, *Organometallics*, **2** (1983) 1550. H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 893, dort zitierte Literatur.
- [38] H. Gilman und C.L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **8** (1967) 245.