

Journal of Organometallic Chemistry, 122 (1976) 159-170
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Die Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_2\text{GaC}_5\text{H}_5$

K. Mertz, F. Zettler, H.D. Hausen und J. Weidlein*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
 D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

(Eingegangen den 14. September 1976)

Summary

Dimethyl(cyclopentadienyl)gallium, $(\text{CH}_3)_2\text{GaC}_5\text{H}_5$, crystallizes with monoclinic symmetry in space group $P2_1/c$; the cell dimensions are $a = 6.587(3)$, $b = 9.154(3)$, $c = 12.756(5)$ Å and $\beta = 113.20(3)^\circ$ with $Z = 4$. The structure was solved using heavy atom techniques and refined by least-squares techniques to give a value of $R = 0.046$ for the 1719 observed reflections.

The structure consists of chains of dimethylgallium-groups bridged by cyclopentadienyl rings along the b-axis. Each gallium atom has a distorted tetrahedral environment with Ga-methyl distances of 1.965 Å and Ga-Cp distances of 2.215 and 2.314 Å, respectively.

zusammenfassung

Dimethyl(cyclopentadienyl)gallium, $(\text{CH}_3)_2\text{GaC}_5\text{H}_5$, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 6,587(3)$, $b = 9,154(3)$, $c = 12,756$ Å, $\beta = 113,20(3)^\circ$ mit $Z = 4$. Die Struktur wurde aus Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen abgeleitet und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einem R-Wert von 0,046 bei 1719 beobachteten Reflexen verfeinert.

Die Struktur besteht aus Ketten von Dimethylgalliumgruppen, die entlang der b-Achse durch Cyclopentadienylringe verbrückt sind. Die Galliumatome befinden sich dabei in verzerrt tetraedrischer Umgebung mit Ga-Methylabständen von $1,965 \text{ \AA}$ und Ga-Cp-Abständen von $2,215$ bzw. $2,314 \text{ \AA}$.

Einleitung

Die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{GaCp}$ (Cp = C_5H_5) gelang erstmals Stadelhofer et al. [1], indem sie nach der Methode von Giannini und Cesca [2] Dimethylgalliumchlorid mit Natriumcyclopentadienid bei erhöhter Temperatur in Cyclohexan umsetzten.

Die schwingungsspektroskopischen und Kernresonanz-Untersuchungen [1,3] zur Unterscheidung zwischen einer monohapto (h_1)- oder einer polyhapto ($h_2/h_3/h_5$)-Bindung lassen zwar einen gewissen π -Anteil der Ga-Cp-Bindung vermuten, doch konnte (u. a. aufgrund der Assoziationstendenz der Verbindung auch in verdünnter Lösung) eine eindeutige Entscheidung nicht getroffen werden.

Experimentelles

Durch langsame Sublimation (65°C , $0,5 \text{ mm Hg}$) konnten von $(\text{CH}_3)_2\text{GaCp}$ farblose nadelige Kristalle erhalten werden. Wegen der besonderen Reaktionsfähigkeit der Substanz wurden die Kristalle unter Nujol ausgelesen und in einer Reinstickstoffatmosphäre in Glaskapillaren eingeschmolzen.

Die aus Dreh-, Präzessions- und Weissenbergaufnahmen gefundenen Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer (SIEMENS AED) verfeinert. Die systematischen Auslöschungen auf $h0l$ ($l = 2n+1$) und auf $0k0$ ($k = 2n+1$) führten eindeutig zur Raumgruppe $P2_1/c$.

Nach einiger Zeit zeigte der zunächst verwendete Kristall jedoch deutliche Schmelzerscheinungen ($F_p 69^\circ\text{C}$), so daß die Datensammlung bei tieferer Temperatur erfolgen mußte. An einem automatischen Vierkreisdiffraktometer $P\bar{1}$ der Firma

Syntex mit Tieftemperaturanlage Syntex LT-1 konnte dann ein neuer Kristall (Abmessungen 0,2 x 0,2 x 0,4 mm) bei -150°C vermessen werden. Die hierbei verfeinerten Gitterkonstanten sind den zuvor bei Raumtemperatur bestimmten gegenübergestellt. Die Messungen wurden mit MoK_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator und 2θ - ω -Scan durchgeführt. Sämtliche Reflexe bis zu einem Streuwinkel von $\theta_{\text{max}} = 30^{\circ}$ wurden erfaßt.

Kristalldaten:

$(\text{CH}_3)_2\text{GaC}_5\text{H}_5$; $M = 176,9$

monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$

| | 20°C | -150°C |
|----------------------|----------------------|------------------------|
| a (Å) | 6,591 (8) | 6,587 (3) |
| b (Å) | 9,218 (4) | 9,154 (3) |
| c (Å) | 12,970 (18) | 12,756 (5) |
| β (°) | 113,32 (13) | 113,20 (3) |
| V (Å) ³ | 723,63 | 706,96 |

$Z = 4$, $\rho_{\text{exp.}} = 1,55 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1,62 \text{ g/cm}^3$

Die Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe betrug 2060, von denen 1719 eine Intensität $>3\sigma$ aufwiesen. Zur Umrechnung der Intensitäten in Strukturfaktoren wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur angebracht, auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die weiteren Rechnungen wurden mit Hilfe des Programms "X-Ray 72" [4] auf der Rechenanlage CDC 6600 des Universitätsrechenzentrums Stuttgart durchgeführt. Zur Berechnung der Atomformfaktoren aus numerischen Hartree-Fock-Funktionen wurden die Koeffizienten von Cromer und Mann [5] verwendet.

Tabelle 1

Orts- und Temperaturparameter ($\times 10^4$) der Gallium- und Kohlenstoffatome. Der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben zu $\exp(-2\pi^2(U_1h^2a^* + U_2k^2b^* + U_3l^2c^* + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*))$.

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n).

| x | y | z | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₁₂ | U ₁₃ | U ₂₃ | |
|----|---------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------|
| Ga | 5813(1) | 7822(1) | 8705(1) | 160(4) | 110(4) | 184(4) | -3(2) | 67(2) | -6(2) |
| C1 | 8384(9) | 8158(6) | 10147(5) | 242(23) | 203(23) | 240(22) | -23(18) | 74(19) | 8(18) |
| C2 | 2693(7) | 7791(6) | 8484(4) | 221(20) | 154(18) | 277(22) | 16(18) | 126(17) | -16(19) |
| C3 | 6853(9) | 4920(5) | 8852(4) | 288(24) | 153(20) | 267(24) | 45(18) | 78(20) | -19(18) |
| C4 | 6658(8) | 5888(5) | 7913(4) | 207(21) | 138(18) | 286(22) | 4(16) | 126(18) | -30(17) |
| C5 | 4571(8) | 5614(5) | 7031(4) | 248(21) | 130(18) | 236(21) | 11(17) | 99(18) | -10(17) |
| C6 | 3476(8) | 4556(5) | 7427(4) | 215(21) | 114(18) | 292(23) | -11(15) | 129(18) | -55(17) |
| C7 | 4915(8) | 4171(5) | 8561(4) | 341(25) | 127(19) | 280(23) | 29(18) | 156(20) | 8(18) |

Strukturbestimmung

Der dreidimensionalen Patterson-Funktion ließen sich eindeutig nur die Atomkoordinaten der Galliumatome entnehmen. Eine Strukturfaktorenrechnung mit Verfeinerung des Skalenfaktors, der Atomparameter und eines allgemeinen isotropen Temperaturfaktors von $3,5 \text{ \AA}^2$ ergab einen R-Wert von 0,28. Durch sukzessive Fourier-Synthesen konnten die Positionen der beiden Methylkohlenstoffe sowie die fünf Kohlenstoffe des Cyclopentadienylrings ermittelt werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix führte mit (individuellen) isotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0,078$ ($R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$).

Aus einer mit diesen Daten gerechneten Differenz-Fourier-Synthese waren die Lagen aller Wasserstoffatome zu erkennen. Die abschließende Verfeinerung aller Atomkoordinaten, der anisotropen Temperaturfaktoren sowie der isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome führte in mehreren Zyklen zu einem R-Wert von $R = 0,046$.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung, d.h. die Orts- sowie die therm. Parameter, sind in den Tabellen 1 und 2 festgehalten.

Die Benennung der Atome ist der Abb. 1 zu entnehmen.

Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren ist von den Autoren auf Anfrage zu erhalten.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abb. 1 zeigt die Kristallstruktur von Dimethyl(cyclopentadienyl)gallium in einer Projektion auf die b-c-Ebene, Abb. 2 zeigt die monomere Einheit. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Abstände und Winkel wiedergegeben.

In Übereinstimmung mit einem für festes $(\text{CH}_3)_2\text{AlCp}$ gegebenen Strukturvorschlag [7] besteht Dimethyl(cyclopentadienyl)gallium im kristallinen Zustand aus parallelen Ketten von Dimethylgalliumgruppen, die entlang der b-Achse durch die

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^3$) und Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome.

Die Nummern der Wasserstoffatome beziehen sich auf die Kohlenstoffe an die sie gebunden sind.

(Standardabweichungen in Klammern bezogen auf die letzte(n) angegebene(n) Stelle(n)).

| | x | y | z | U |
|-----|---------|---------|---------|------|
| H11 | 816(15) | 880(10) | 1043(8) | 0,07 |
| H12 | 943(11) | 790(8) | 1006(6) | 0,04 |
| H13 | 845(10) | 750(7) | 1078(6) | 0,04 |
| H21 | 219(11) | 677(8) | 867(6) | 0,04 |
| H22 | 173(7) | 785(5) | 772(4) | 0,01 |
| H23 | 261(14) | 820(10) | 920(7) | 0,08 |
| H3 | 791(9) | 490(6) | 956(5) | 0,02 |
| H4 | 782(12) | 630(8) | 777(6) | 0,05 |
| H5 | 399(8) | 611(5) | 632(4) | 0,01 |
| H6 | 190(9) | 440(6) | 711(4) | 0,02 |
| H7 | 476(12) | 332(9) | 915(7) | 0,06 |

Cp-Ringe verknüpft sind. Dabei stehen die Atome innerhalb einer Kette durch die zweizählige Schraubenachse miteinander in Verbindung. Durch die Verbrückung erhält das Galliumatom eine Viererkoordination in verzerrt tetraedrischer Umgebung. Dabei betragen die Gallium-Methylkohlenstoff-Abstände 1,962 bzw. 1,972 Å und der Winkel zwischen Gallium und den Methylgruppen 127°. Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Größen im tetrameren Dimethylgalliumhydroxid (Ga-C 1,97 und C-Ga-C 133° bzw. 124,5°) [8], im dimeren $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O-Ga}(\text{CH}_3)_2]_2$ (Ga-C 1,97 und 1,961 Å und \sphericalangle C-Ga-C 126,7°) [9], im $[(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}_2]^-$ -Anion (Ga-C 1,975 und 1,985 Å und \sphericalangle C-Ga-C 125,3°) [10] oder im Bis-(dimethylgallium)oxalat (Ga-C 1,94 Å und \sphericalangle C-Ga-C 136°) [11]. Die beiden anderen Koordinationsstellen werden von den Ringkohlenstoffen C4 und C6' mit erheblich längeren Ga-C-Abständen

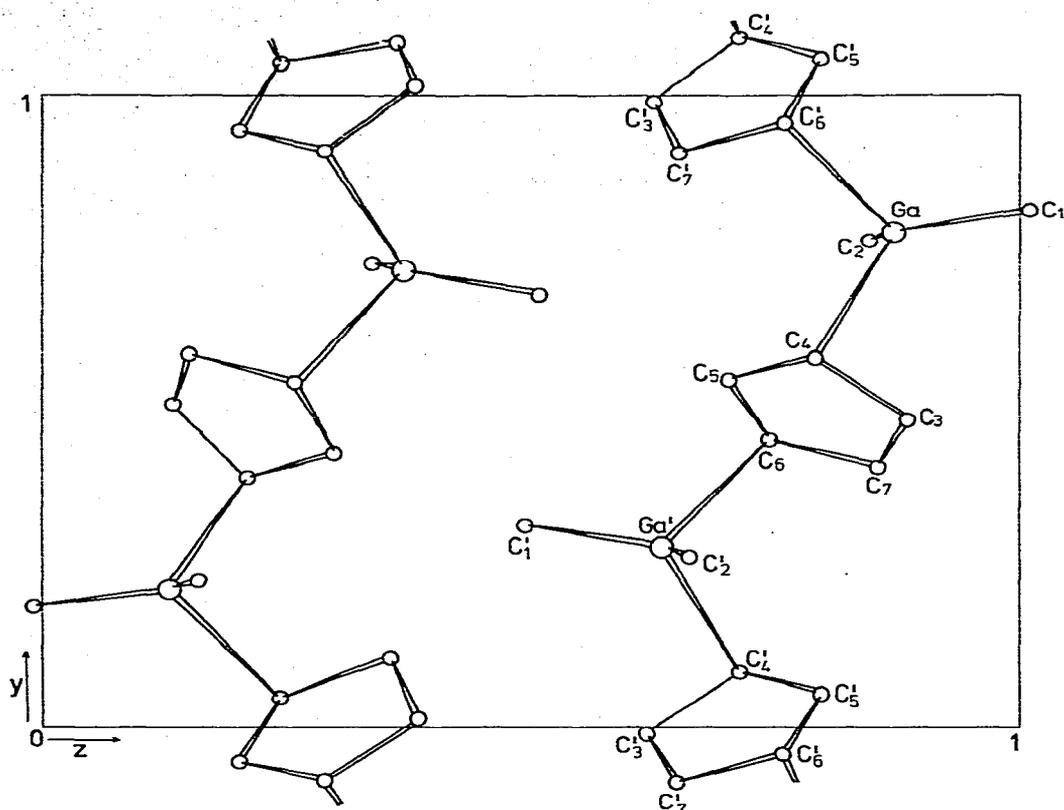


Abb. 1: Kristallstruktur von Dimethyl(cyclopentadienyl)-gallium. Projektion auf (011).

von 2,215 Å und 2,314 Å sowie einem Winkel von $96,6^\circ$ besetzt. Bruchstücke der genannten Ketten sind auch noch in Lösung enthalten: So wurde in Benzol oder in Cyclohexan konzentrationsabhängig ein Assoziationsgrad von 1,4 - 1,7 gefunden [1]. Die fünf Kohlenstoffe des Cyclopentadienylringes bilden einen nahezu planaren Fünfring. Der größte Abstand eines Atoms zu der durch die fünf Kohlenstoffatome gelegten besten Ebene beträgt weniger als 0,02 Å. Auch drei der fünf zum Ring gehörenden Wasserstoffatome liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit in dieser Ebene, während die Wasserstoffatome H4 und H6 deutlich unter bzw. oberhalb der Ebene liegen. Die Abstände der Atome von der

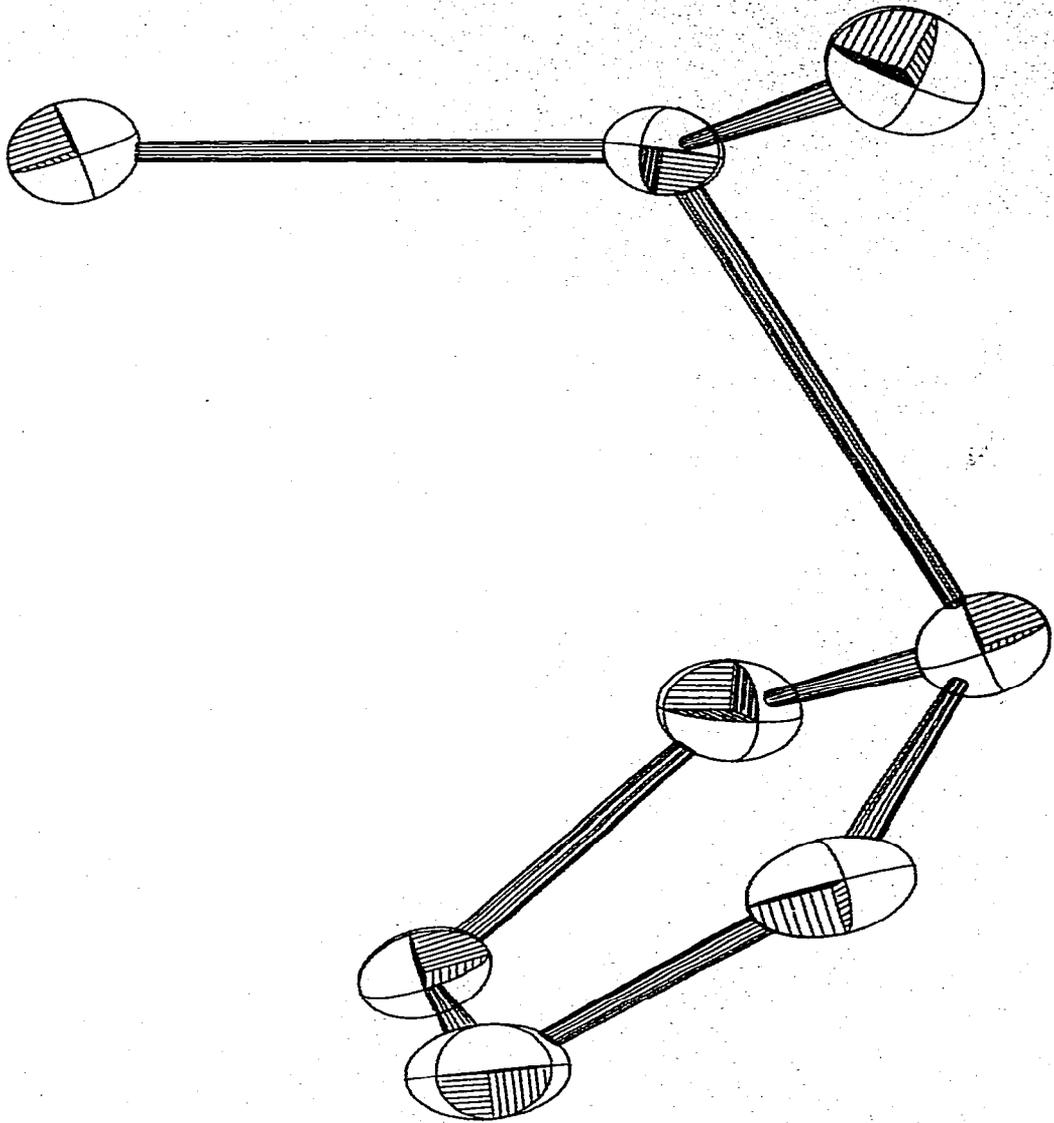


Abb. 2: Monomere Einheit. Die therm. Schwingungsellipsoide wurden mit Hilfe des Programms ORTEP [6] gezeichnet.

Tabelle 3

Die wichtigsten Abstände und Winkel

(In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimale Atome' sind erhalten aus \bar{x} , $1/2+y$, $1/2-z$)

| | | | |
|----------|----------|----------------|----------|
| Ga - C1 | 1,972(2) | C1 - Ga - C2 | 127,0(2) |
| Ga - C2 | 1,962(1) | C4 - Ga - C6' | 96,6(2) |
| Ga - C4 | 2,215(2) | C4 - Ga - C1 | 105,8(2) |
| Ga - C6' | 2,314(2) | C4 - Ga - C2 | 111,1(2) |
| Ga - C3 | 2,730(2) | C6'- Ga - C1 | 99,5(2) |
| Ga - C5' | 2,700(2) | C6'- Ga - C2 | 112,2(2) |
| C3 - C4 | 1,454(2) | Ga - C4 - H4 | 97,8 |
| C4 - C5 | 1,415(2) | Ga - C6' - H6' | 95,3 |
| C5 - C6 | 1,415(2) | C3 - C4 - C5 | 106,8(3) |
| C6 - C7 | 1,426(3) | C4 - C5 - C6 | 108,0(3) |
| C7 - C3 | 1,365(2) | C5 - C6 - C7 | 107,6(3) |
| C3 - H3 | 0,90 (2) | C6 - C7 - C3 | 109,2(3) |
| C4 - H4 | 0,93 (2) | C7 - C3 - C4 | 108,2(3) |
| C5 - H5 | 0,95 (2) | Ga - C4 - C5 | 99,5(3) |
| C6 - H6 | 0,97 (2) | Ga - C4 - C3 | 93,9(3) |
| C7 - H7 | 1,11 (3) | Ga - C4 - C6 | 100,5(2) |
| | | Ga - C4 - C7 | 97,6(2) |
| | | Ga - C6' - C5' | 89,5(3) |
| | | Ga - C6' - C7' | 104,3(3) |
| | | Ga - C6' - C4' | 98,4(2) |
| | | Ga - C6' - C3' | 103,0(2) |

besten Ebene, die mit der a-c-Ebene einen Winkel von 69° bildet, sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Abb. 3 zeigt die Bindungsverhältnisse am Ring.

Die kürzeste Bindung C3-C7 ($1,365 \text{ \AA}$) kann in erster Näherung als C-C-Doppelbindung, die längste Bindung C3-C4 ($1,454 \text{ \AA}$) als C-C-Einfachbindung angesehen werden (Werte für Butadien: $1,337$ bzw. $1,476 \text{ \AA}$). Die Bindungslängen C4-C5 und C5-C6 deuten auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem hin. Die

Tabelle 4

Abstände der Atome von einer besten Ebene durch den
Cyclopentadienylring

| | \AA | | \AA |
|----|--------------|----|--------------|
| C3 | -0,019 | H3 | 0,081 |
| C4 | 0,016 | H4 | -0,250 |
| C5 | -0,008 | H5 | 0,029 |
| C6 | -0,003 | H6 | 0,275 |
| C7 | 0,014 | H7 | 0,039 |

Die Gleichung der Ebene kann im direkten Raum ausgedrückt werden als $PX + QY + RZ = S$ mit

$$P = -3,827$$

$$Q = 6,634$$

$$R = 7,262$$

$$S = 7,089$$

unterschiedliche Länge der Bindungen C6-C7 und C3-C4 mag damit zu erklären sein, daß die Bindung Ga-C4 deutlich kürzer ist als die Bindung Ga-C6. Ganz ähnliche Verhältnisse findet man bei dem ebenfalls brückenbildenden Cyclopentadienylring im Tricyclopentadienylindium [12], wo die In-Cp-(Brücke)-Abstände ebenfalls 0,25 bzw. 0,35 \AA länger sind als die In-C-Abstände im Indiumtrimethyl [13] oder bei einer Vielzahl von Dimethylindiumderivaten [14].

Eine Mehrelektronenbindung über zwei bzw. drei Ringkohlenstoffatome, wie sie beispielsweise beim Tricyclopentadienyltitan [15] oder beim Dimethyl(cyclopentadienyl)aluminium im Gaszustand [7] beschrieben wurde, braucht nicht in Betracht gezogen zu werden, da die Abstände zu den nächsten Kohlenstoffatomen (Ga-C3 und Ga-C5') mit 2,73 bzw. 2,70 \AA für eine Bindung zu groß sind. Damit sind aber keine Aussagen über die Bindungsverhältnisse der im Dampf und in stark verdünnter Lösung monomeren Molekel möglich, für die mit Hilfe der spektroskopischen Daten ein polyhapto-Metall-Cp-Bindungsanteil ermittelt wurde [1,3].

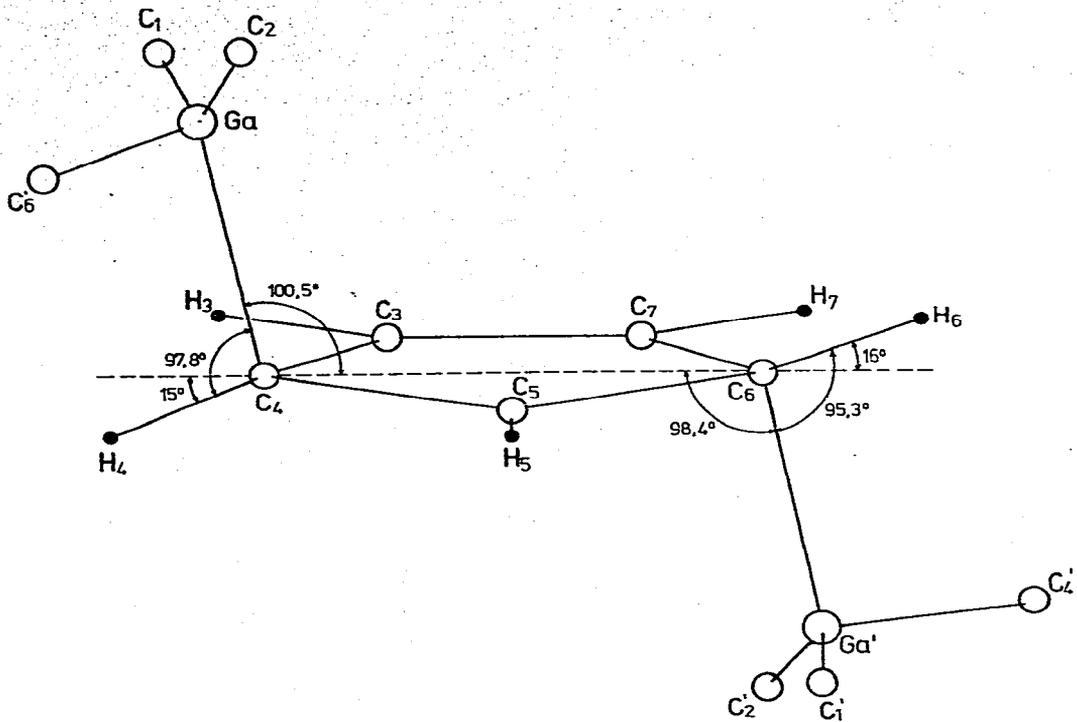


Abb. 3: Bindungsverhältnisse am Cyclopentadienyling.

Dank: Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung mit Personal- und Sachbeihilfen; besonders jedoch Herrn Dr. J.J. Stezowski, der eine Diffraktometermessung am hiesigen Institut für Organische Chemie ermöglichte.

Literatur

- [1] J.Stadelhofer, J.Weidlein, P.Fischer und A.Haaland, J. Organometal. Chem., 116(1976)55; s.dort weitere Lit.
- [2] U.Giannini und S.Cesca, Gazz. Chim.Ital., 91(1961)597.
- [3] P.Fischer, J.Stadelhofer und J.Weidlein, J.Organometal. Chem., 116(1976)65.

- [4] "X-Ray-System"; J.M.Stewart, et. al., Computer Science Center, University of Maryland, Version Juni 1972.
- [5] D.T.Cromer und J.B.Mann, Acta Cryst., A24(1968)321.
- [6] C.K.Johnson, ORTEP, Report ORNL 3794 Oak Ridge 1965.
- [7] D.A.Drew und A.Haaland, Acta Chem.Scand., 27(1973)3735.
- [8] G.Smith und J.L.Hoard, J.Amer.Chem.Soc., 81(1965)3907.
- [9] S.J.Rettig, A.Storr und J.Trotter, Canad.J.Chem., 53(1975)58.
- [10] W.Schwarz und H.J.Guder, unveröffentlicht.
- [11] H.D.Hausen, K.Mertz und J.Weidlein, J.Organometal.Chem., 67(1974)7.
- [12] F.W.B.Einstein, M.M.Gilbert und D.G.Tuck, Inorg.Chem., 11(1972)2832.
- [13] E.L.Amma und R.E.Rundle, J.Amer.Chem.Soc., 80(1958)4141.
- [14] H.D.Hausen, Habilitationsschrift Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- [15] R.A.Forder und K.Prout, Acta Cryst., B30(1974)491.